

**И. М. Кукулеско.**

Преподав. Київскаго Политехнич. Института.

# РУКОВОДСТВО

ПО

# Качественному анализу

для высшихъ учебныхъ заведеній.

---

Съ введеніемъ

(химическое равновѣсіе и іонная теорія)

Проф. Л. В. Писаржевскаго.



Книгоиздательство „Сотрудникъ“

Петербургъ—Кіевъ.

1910.

## Оглавление.

	Стр.
Введение . . . . .	1
1. Химическое равновѣсіе . . . . .	12
2. Теорія электролитической диссоціаціи . . . . .	37
<b>Задача качественного анализа. Мокрый и сухой анализъ . . . . .</b>	<b>38</b>
<b>Свойства, по которымъ опредѣляются элементы и ихъ соединенія . . . . .</b>	<b>39</b>
<b>Распределеніе элементовъ и ихъ соединеній на группы. . . . .</b>	<b>40</b>
<b>Приборы, посуда и манипуляціи . . . . .</b>	<b>47</b>
<b>Концентрація реактивовъ . . . . .</b>	<b>50</b>
<b>Какъ изучать качественный анализъ? . . . . .</b>	<b>51</b>
<b>Правила при занятіяхъ въ лабораторіи . . . . .</b>	<b>52</b>
<b>Періодическая система элементовъ . . . . .</b>	<b>53</b>
<b>Металлы и катионы.</b>	
<b>Реакціи металловъ и катионовъ 1-ой группы . . . . .</b>	<b>53</b>
Натрій . . . . .	54
Калій . . . . .	56
Аммоній. . . . .	59
Магній . . . . .	60
Таблица отношенія катионовъ 1-й группы къ наиболѣе употребительнымъ реактивамъ . . . . .	61
Общая характеристика металловъ 1-й группы . . . . .	62
Анализъ смѣси катионовъ 1-й группы . . . . .	62
Провѣрочные вопросы . . . . .	63
<b>Реакціи металловъ и катионовъ 2-ой группы . . . . .</b>	<b>64</b>
Кальцій . . . . .	65
Зрениій . . . . .	67
Зарій . . . . .	69
отношенія іоновъ 2-й группы къ наиболѣе употребительнымъ . . . . .	71
характеристика металловъ 2-й группы. . . . .	71
<b>А. . . . . смѣси катионовъ 1-ой и 2-ой группы. . . . .</b>	<b>71</b>
Провѣрочные вопросы на 2-ю группу . . . . .	74

	Стр
<b>Реакціи металловъ и катионовъ III-й группы . . . . .</b>	75
Желѣзо . . . . .	75
Алюминій . . . . .	83
Хромъ . . . . .	85
Хромовая кислота . . . . .	87
Цинкъ . . . . .	91
Марганецъ . . . . .	93
Никкель . . . . .	97
Кобальтъ . . . . .	99
Общая характеристика группы сѣрнистаго аммонія . . . . .	101
Таблица отношенія катионовъ группы сѣрнистаго аммонія къ наиболѣе употребительнымъ реактивамъ . . . . .	102, 103
<b>Анализъ смѣси металловъ (катионовъ) группы сѣрнистаго аммонія (3-ей гр.) . . . . .</b>	104
<b>Анализъ смѣси металловъ (катионовъ) 3-хъ группъ . . . . .</b>	108
Провѣрочные вопросы на 3-ю группу . . . . .	108
<b>Анализъ металловъ въ присутствіи фосфорной кислоты . . . . .</b>	110
<b>Общій ходъ анализа въ присутствіи фосфорной кислоты . . . . .</b>	112
Провѣрочные вопросы . . . . .	115
<b>Реакціи металловъ (катионовъ) IV группы (группа серебра и мѣди) . . . . .</b>	115
Серебро . . . . .	116
Свинецъ . . . . .	119
Ртуть закисная . . . . .	121
Ртуть окисная . . . . .	122
Мѣдь . . . . .	124
Кадмій . . . . .	127
Висмутъ . . . . .	128
Общая характеристика металловъ (катионовъ) IV группы . . . . .	129
Таблица отношенія катионовъ IV группы къ наиболѣе употреби- тельнымъ реактивамъ . . . . .	130
<b>Анализъ смѣси катионовъ 4-хъ группъ . . . . .</b>	131
Осажденіе сѣроводородомъ . . . . .	132
Провѣрочные вопросы на IV-ю группу . . . . .	134
<b>Реакціи металловъ (катионовъ) V-ой группы . . . . .</b>	135
Двувалентное олово . . . . .	136
Четырехвалентное олово . . . . .	135
Трехвалентная сурьма . . . . .	141
Пятивалентная сурьма . . . . .	142
Мышьякъ . . . . .	143
Отношеніе катионовъ металловъ 5-й гр. къ наиболѣе употре- бительнымъ реактивамъ . . . . .	143

Общая характеристика 5-й группы. . . . .	148
<b>Анализ смѣси катионовъ всѣхъ группъ</b> . . . . .	<b>148</b>
Провѣрочные вопросы на группу сульфосолей . . . . .	152

**Металлоиды.**

<b>I группа кислотъ</b> (гр. хлористаго барія) . . . . .	154
Сѣра и кислородныя кислоты, заключающія сѣру . . . . .	154
Сѣрнистая кислота . . . . .	155
Сѣрноватистая кислота . . . . .	156
Сѣрная кислота . . . . .	158
Угольная кислота . . . . .	159
Фосфоръ и фосфорныя кислоты . . . . .	161
Ортофосфорная кислота. . . . .	161
Борная кислота . . . . .	162
Кремневая кислота . . . . .	164
Фтористоводородная кислота . . . . .	168
Кремнефтористоводородная кислота . . . . .	169
Щавелевая кислота . . . . .	170
Хромовая и двухромовая кислота . . . . .	171
Мышьяковистая и мышьяковая кислота . . . . .	171
Общая характеристика 1-ой группы кислотъ . . . . .	173
Таблица важнѣйшихъ реакцій анионовъ 1-й гр. . . . .	174
<b>II группа кислотъ</b> . . . . .	175
Соляная кислота . . . . .	175
Бромистоводородная кислота . . . . .	178
Иодистоводородная кислота . . . . .	179
Открытіе галоидоводородныхъ кислотъ при совмѣстномъ присутствіи. . . . .	181
Синильная кислота . . . . .	183
Желѣзистосинеродистая и желѣзосинеродистая кислоты . . . . .	185
Сѣроводородъ . . . . .	186
Таблица главнѣйшихъ реакцій анионовъ 2-ой группы . . . . .	188
<b>III группа анионовъ</b> . . . . .	189
Азотистая кислота . . . . .	189
Азотная кислота . . . . .	191
Опредѣленіе азотной кислоты въ присутствіи азотистой . . . . .	192
Хлорноватая кислота . . . . .	193
Уксусная кислота . . . . .	194
Таблица важнѣйшихъ реакцій анионовъ 3-й группы . . . . .	196
Провѣрочные вопросы на кислоты . . . . .	197



Порядокъ изученія полного анализа веществъ (аніоновъ и катионовъ) . . . . .	197
---	-----

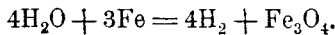
**Общій ходъ анализа (неорганическихъ) соединеній.**

<b>А. Вещество въ жидкомъ видѣ.</b> . . . . .	199
Предварительныя испытанія . . . . .	200
<b>В. Анализъ веществъ, растворимыхъ въ водѣ.</b> . . . . .	203
<b>С. Анализъ веществъ, растворимыхъ только въ кислотахъ</b> . . . . .	205
<b>Д. Анализъ металловъ и ихъ сплавовъ</b> . . . . .	206
<b>Е. Анализъ веществъ, нерастворимыхъ въ водѣ и кислотахъ</b> . . . . .	208
<b>Опредѣленіе катионовъ.</b> . . . . .	210
Анализъ осадковъ $\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbCl}_2$ . . . . .	211
Анализъ сульфоселей . . . . .	212
Анализъ сѣрнистыхъ соединеній 4-ой группы . . . . .	213
Отдѣленіе и анализъ катионовъ 3-ей гр. (въ отсутствіи $\text{PO}_4'''$ , $\text{C}_2\text{O}_4''$ и др.) . . . . .	214
Анализъ 1-ой, 2-ой и 3-ей гр., въ присутствіи $\text{PO}_4'''$ , $\text{C}_2\text{O}_4''$ , $\text{BO}_3'''$ , $\text{SiO}_3''$ , $\text{Fl}'$ , $\text{SO}_3''$ , $\text{S}_2\text{O}_3''$ . . . . .	216
Отдѣленіе 2-ой гр. отъ 1-ой . . . . .	219
Анализъ осадка: $\text{BaCO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ и $\text{SrCO}_3$ . . . . .	219
Опредѣленіе катионовъ 1-ой гр.: $\text{Mg}^{++}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ . . . . .	219
<b>Опредѣленіе аніоновъ.</b> Опредѣленіе катионовъ и исключеніе ряда кислотъ . . . . .	220
Опредѣленіе кислотъ и газовъ, выдѣляющихся при подкисленіи . . . . .	221
Приготовленіе раствора для открытія аніоновъ . . . . .	221
Открытіе аніоновъ 1-ой группы . . . . .	222
Открытіе аніоновъ 2-ой группы . . . . .	227
Открытіе аніоновъ 3-ей группы . . . . .	228
Провѣрочные вопросы на общій ходъ анализа смѣси веществъ . . . . .	230

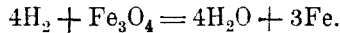
# Введение.

## 1. Химическое равновѣсіе.

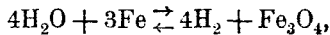
Дѣйствуя парами воды при высокой температурѣ на желѣзо, мы получимъ водородъ и окисель желѣза по уравненію:



Съ другой стороны, дѣйствуя водородомъ на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при *той же самой* температурѣ, можно получить пары воды и металлическое желѣзо по уравненію:



Такія реакціи называютъ *обратимыми* и пишутъ ихъ обыкновенно такъ:



ставя вмѣсто знака равенства двѣ обращенныя въ противоположныя стороны стрѣлки.

Это значитъ, что реакція можетъ протекать при *одной и той же температурѣ* какъ справа налѣво, такъ и обратно.

Разсмотримъ теперь простѣйшій случай обратимой реакціи съ точки зрѣнія понятія о скорости реакціи.

Возьмемъ реакцію:



т. е. обратимую реакцію такого типа, что вещество  $A$ , безъ взаимодействія съ другимъ веществомъ, превращается въ вещество  $B$ .

Разъ реакція обратима, то, значитъ, вещество  $B$  можетъ превращаться въ вещество  $A$  при той же температурѣ, при какой происходитъ превращеніе  $A$  въ  $B$ . Оба эти превращенія протекаютъ, конечно, каждое съ опредѣленной скоростью.

Скоростью реакціи мы называемъ отношеніе количества вещества, измѣнившагося въ опредѣленное время, къ этому времени, или проще, скоростью называютъ количество вещества, измѣнившагося въ единицу времени.

Скорость пропорциональна концентрации вещества или количеству вещества въ единицѣ объема. Принято измѣрять концентрацію вещества не граммами или фунтами, а граммолекулами. При этомъ за единицу объема принимаютъ литръ.

Положимъ, что концентрація раствора NaCl равна двумъ. Это значитъ, что въ одномъ литрѣ раствора находится 2 граммолекулы NaCl или  $(23 + 35.45) \times 2 = 116.9$  грамма. Если концентрація раствора NaCl равна 0.1, то это значитъ, что въ одномъ литрѣ раствора находится 0.1 граммолекулы NaCl или 5.845 грамма.

Пусть скорость превращенія *A* въ *B* такова, что въ одну секунду десятая часть имѣющагося на лицо количества *A* превращается въ *B*. Скорость же превращенія *B* въ *A* пусть будетъ такова, что въ одну секунду половина имѣющагося на лицо количества *B* превращается въ *A*.

Будемъ исходить изъ вещества *A*. Нагрѣемъ его до той температуры, при которой оно способно превращаться въ *B* (и обратно).

Если мы взяли одинъ граммъ *A*, то черезъ одну секунду 0.1 гр. *A* превратится въ *B*; отъ *A* останется 0.9 гр. и получится 0.1 гр. *B*.

Теперь у насъ осталось 0.9 гр. *A*; во вторую секунду превратится, значитъ, въ *B* десятая часть отъ 0.9 гр. *A*, т. е. 0.09 гр. Отъ *A* должно остаться 0.81 гр., и *B* получится еще 0.09 гр.

Такъ было бы, если бы *B* не превращалось въ *A*. Но какъ только у насъ къ концу первой секунды получилось 0.1 гр. *B*, сейчасъ же оно начнетъ превращаться въ *A*.

Скорость его превращенія такова, что въ одну секунду превращается въ *A* половина имѣющагося на лицо количества *B*.

Значитъ, къ концу второй секунды половина отъ одной десятой *B* или 0.05 гр. *B* превратится въ *A*.

Въ результатъ, къ концу второй секунды окажется  $(0.1 + 0.09 - 0.05)$  гр. или 0.14 гр. *B* и  $(0.9 - 0.09 + 0.05) = 0.86$  гр. *A*.

Разсуждая такимъ образомъ далѣе, мы получимъ слѣдующую таблицу:

Время въ секунд.	Исчезнетъ <i>A</i>	Осталось бы <i>A</i>	Получится <i>B</i>	Исчезнетъ <i>B</i>	Въ результатъ обоихъ превращеній останется <i>A</i>	Въ результатъ обоихъ превращеній останется <i>B</i>
0—1	0.1	0.9	0.1	—	0.9	0.1
1—2	0.09	0.81	0.09	0.05	0.86	0.14
2—3	0.086	0.774	0.086	0.07	0.844	0.156
3—4	0.0844	0.7596	0.0844	0.078	0.8376	0.1624
⋮						
⋮						

Какъ видно изъ двухъ послѣднихъ столбцовъ таблицы, въ результатѣ обоихъ превращеній постепенно уменьшается количество  $A$  и увеличивается количество  $B$ .

Во время дальнѣйшаго превращенія наступитъ, несомнѣнно, моментъ, когда получится такое количество  $B$ , положимъ  $b$ , и останется такое количество  $A$ , положимъ  $a$ , что

$$a/10 = b/2$$

т. е. десятая часть имѣющагося на лицо количества  $A$ , будетъ равна половинѣ имѣющагося на лицо количества  $B$ .

Теперь, значить, въ  $B$  будетъ превращаться такое же количество  $A$ , что и обратно.

Съ этого момента количества  $A$  и  $B$  болѣе уже не будутъ измѣняться.

Получится, слѣдовательно, такое состояніе, при которомъ какъ первоначальное вещество ( $A$ ), такъ и вновь образовавшееся вещество ( $B$ ) существуютъ одновременно въ опредѣленныхъ количествахъ и далѣе не измѣняются, пока внѣшнія условія (температура, давленіе) остаются неизмѣнными.

Такое состояніе называется *лимитическимъ равновѣсіемъ*.

То же самое будетъ и въ болѣе сложныхъ случаяхъ.

Предположимъ, что при реакціи между веществами  $A$  и  $B$  получаются вещества  $C$  и  $D$ , и что эта реакція обратима, т. е. вещества  $C$  и  $D$  при той же температурѣ могутъ между собою реагировать съ образованіемъ  $A$  и  $B$ .

Если мы возьмемъ опредѣленные количества  $A$  и  $B$  и приведемъ ихъ въ соприкосновеніе, то начнутъ получаться  $C$  и  $D$ . Какъ только получатся самыя незначительныя количества  $C$  и  $D$ , они сейчасъ же станутъ между собою реагировать, образуя  $A$  и  $B$ .

Слѣдовательно, возьмемъ ли мы  $A$  и  $B$  или  $C$  и  $D$ , все равно реакція не пойдетъ до конца ни въ ту, ни въ другую сторону.

Другими словами,  $A$  и  $B$  не смогутъ цѣликомъ превратиться въ  $C$  и  $D$  и обратно,— $C$  и  $D$  не превратятся нацѣло въ  $A$  и  $B$ .

И въ этомъ случаѣ (какъ и въ другихъ, еще болѣе сложныхъ) получится состояніе химическаго равновѣсія.

Состояніе равновѣсія управляется закономъ дѣйствующихъ массъ.

Для вывода этого закона мы разсмотримъ нѣкоторые случаи химическаго равновѣсія.

Остановимся сначала на диссоціаціи хлористаго аммонія

Если нагрѣвать хлористый аммоній, то онъ превращается въ паробразное состояніе, распдаясь отчасти на амміакъ и хлористый водородъ:



реакція эта обратима.

Разсмотримъ сначала реакцію слѣва направо, т. е. процессъ распада  
 денія  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ .

Возьмемъ нѣкоторое замкнутое пространство съ соответствующей  
 температурой. Введемъ туда нѣкоторое количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Температура  
 такова, что  $\text{NH}_4\text{Cl}$  превратится въ парообразное состояніе и начнетъ  
 распадаться на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ .

Скорость распадаенія будетъ пропорціональна числу молекулъ въ  
 единицѣ объема. Назовемъ скорость распадаенія буквой  $v$ .

Тогда:

$$v = K \cdot m,$$

гдѣ  $m$ —число частичекъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  въ единицѣ объема, а  $K$ —нѣкоторый ко-  
 эффициентъ пропорціональности, зависящій отъ природы вещества.

Если  $m = 1$ , т. е. въ единицѣ объема находится всего одна частица  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то  $v = K$ .

$K$ , слѣдовательно, представляетъ собою скорость распадаенія при  
 условіи:  $m = 1$ .

Чѣмъ больше будетъ число частичекъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  въ единицѣ объема,  
 тѣмъ больше будетъ концентрація  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , какими бы единицами мы ее  
 ни мѣрили.

Концентрація, значить, пропорціональна числу частичекъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . На-  
 зовемъ концентрацію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , буквой  $c$ ; если  $c$  пропорціонально  $m$ , то мы  
 можемъ написать:

$$v = K_1 \cdot c,$$

т. е.  $v$  пропорціонально  $c$  (числу граммолекулъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  въ литрѣ).

Если  $c$  равно 1, то  $v = K_1$ .

$K_1$ —коэффициентъ пропорціональности, постоянная для данной тем-  
 пературы величина представляетъ собою скорость для того случая, когда  
 концентрація равна единицѣ. Коэффициентъ этотъ называютъ коэффи-  
 циентомъ скорости или константой скорости реакціи.

Разсмотримъ теперь обратный процессъ—соединеніе  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  въ  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Введемъ въ нѣкоторое замкнутое пространство при той же темпе-  
 ратурѣ, что и раньше, нѣкоторое количество  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ .

Они сейчасъ же начнутъ соединяться, образуя  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Пусть у насъ въ единицѣ объема будетъ по одной частицѣ  $\text{NH}_3$  и  
 $\text{HCl}$ . Пусть при этихъ условіяхъ скорость процесса  $v_1$  равна:

$$v_1 = K_1'$$

Для того, чтобы этотъ процессъ протекалъ, необходимо, чтобы  
 частица  $\text{NH}_3$  столкнулась съ частицей  $\text{HCl}$ . Не при всякомъ столкновеніи  
 произойдетъ соединеніе въ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , но скорость его будетъ, понятно, про-  
 порціональна числу частичекъ въ единицѣ объема.

Когда у насъ одна частица  $\text{NH}_3$  и одна— $\text{HCl}$  въ единицѣ объема, то

$$v_1 = K_{II};$$

если  $\text{HCl}$  будетъ 2 частицы, то скорость будетъ вдвое больше:

$$v_1 = K_{II} \cdot 2;$$

если  $\text{HCl}$  будетъ  $n$  частичекъ, то

$$v_1 = K_{II} \cdot n.$$

Если теперь и  $\text{NH}_3$  будетъ не одна, а, скажемъ, 2 частицы, то:

$$v_1 = K_{II} \cdot n \cdot 2.$$

Если  $\text{NH}_3$  будетъ  $q$  частичекъ, то  $v_1$  будетъ въ  $q$  разъ больше:

$$v_1 = K_{II} \cdot n \cdot q.$$

Замѣняя и здѣсь  $n$  и  $q$  концентраціями  $c_{II}$  (для  $\text{NH}_3$ ) и  $c_I$  (для  $\text{HCl}$ ) получимъ:

$$v_1 = K' \cdot c_{II} \cdot c_I.$$

Какъ мы уже знаемъ, въ системѣ наступитъ равновѣсіе, когда скорости обоихъ противоположныхъ процессовъ станутъ равны.

Въ равновѣсіи значить:  $v = v_1$  и  $K_1 \cdot c = K' \cdot c_{II} \cdot c_I$ .

Напишемъ это равенство такъ:

$$\frac{K_1}{K'} = \frac{c_{II} \cdot c_I}{c}$$

$K_1$  и  $K'$  представляютъ собою постоянныя величины, зависящія отъ природы реагирующихъ веществъ.

Отношеніе ихъ, слѣдовательно, также постоянно. Обозначимъ его буквой  $K$ , тогда:

$$\frac{c_{II} \cdot c_I}{c} = K,$$

т. е. если  $c_{II}$ ,  $c_I$  и  $c$  представляютъ собою концентраціи  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  въ состояніи равновѣсія, то отношеніе произведенія концентраціи  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  къ концентраціи  $\text{NH}_4\text{Cl}$  должно быть всегда одной и той же постоянной величиной.

Положимъ, что  $c_{II} = 2$ ,  $c_I = 3$  и  $c = 4$ , тогда:

$$\frac{c_{II} \cdot c_I}{c} = \frac{2 \times 3}{4} = 1.5.$$

Константа этого процесса равна, значить,—1.5.

Впустимъ теперь въ наше замкнутое пространство, гдѣ находятся въ равновѣсіи всѣ эти вещества, нѣкоторое количество  $\text{NH}_3$ .

Впустимъ такое его количество, чтобы его концентрація  $c_1$  стала равной, скажемъ, 5-ти. Тогда:

$$\frac{c_{II} \cdot c_1}{c} = \frac{2 \cdot 5}{4} = 2.5.$$

Что теперь будетъ происходить въ нашей системѣ?

Въ ней сама по себѣ будетъ протекать такая реакція, которая поведетъ къ полученію прежней константы, равной 1.5.

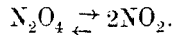
Для того, чтобы константа достигла своей величины (1.5), нужно, чтобы уменьшился числитель и увеличился знаменатель.

Числитель можетъ уменьшиться, только отъ уменьшенія  $c_{II}$  и  $c_1$ ; въ системѣ могутъ протекать только двѣ реакціи: разложение  $NH_4Cl$  и обратный процессъ—соединеніе  $NH_3$  съ  $HCl$  въ  $NH_4Cl$ . Послѣдній процессъ какъ разъ и ведетъ къ уменьшенію  $c_{II}$  и  $c_1$  и къ увеличенію  $c$ ; онъ, слѣдовательно, и будетъ протекать въ системѣ. Онъ будетъ протекать до тѣхъ поръ, пока  $c_{II}$ ,  $c_1$  и  $c$  не станутъ такими величинами, что:  $\frac{c_{II} \cdot c_1}{c}$  опять будетъ равно 1.5.

Если мы прибавимъ къ системѣ нѣкоторое количество  $NH_4Cl$ , и этимъ измѣнимъ величину константы, то реакція пойдетъ въ сторону образованія  $NH_3$  и  $HCl$ , опять-таки до тѣхъ поръ, пока указанное выше соотношеніе новыхъ концентрацій не станетъ равнымъ 1.5.

Мы видимъ на этомъ частномъ примѣрѣ, что выведенная нами законность даетъ возможность предсказать направленіе реакціи въ зависимости отъ того, какое изъ реагирующихъ веществъ мы прибавимъ къ находящейся въ равновѣсіи системѣ.

Разсмотримъ теперь другой примѣръ равновѣсія,—диссоціацію  $N_2O_4$ , протекающую по схемѣ:



Разсматривая этотъ процессъ слѣва направо (т. е. разложеніе одной частицы  $N_2O_4$  на 2 частицы  $NO_2$ ) мы можемъ по предыдущему написать:

$$v = K_1 \cdot c,$$

гдѣ  $c$ —концентрація  $N_2O_4$ .

Обратный процессъ—соединеніе двухъ частицъ  $NO_2$  въ одну  $N_2O_4$ —нѣсколько отличается отъ соединенія  $NH_3$  съ  $HCl$ .

Пусть у насъ въ единицѣ объема находятся двѣ частицы  $NO_2$ , и пусть скорость процесса  $v_1$  въ этомъ случаѣ равна  $K_{II}$ :

$$v_1 = K_{II}.$$

Что будетъ, если у насъ будетъ не 2 частицы  $NO_2$  въ единицѣ объема, а  $m$  частицъ.

Возьмемъ какую-нибудь одну частицу. Число толчковъ ея о другія частицы будетъ пропорціонально числу другихъ частицъ, т. е.  $m-1$ , или просто  $m$ , если  $m$  очень велико.

Если мы примемъ въ расчетъ не одну частицу, а двѣ, то число толчковъ ихъ о другія частицы будетъ вдвое больше, а, слѣдовательно, скорость соединенія будетъ пропорціональна  $2m$ .

Если принимать въ расчетъ 3, 4 и т. д. частицъ, то скорость будетъ пропорціональна  $3m$ ,  $4m$  и т. д. Для всѣхъ  $m$  частицъ число толчковъ между ними и скорость ихъ соединенія между собою будетъ въ  $m$  разъ больше, т. е. пропорціональна  $m \cdot m$ , и

$$v_1 = K_{II} \cdot m \cdot m \text{ или } v_1 = K_{II} \cdot m^2$$

отсюда:

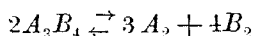
$$v_1 = K_{III} c_1^2$$

и въ состояннн равновѣсія  $v = v_1$

$$K_I \cdot c = K_{III} \cdot c_1^2 \text{ и}$$

$$\frac{c_1^2}{c} = K.$$

Разсуждая подобнымъ же образомъ, мы для обратимой реакціи:

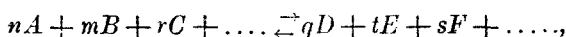


получимъ:

$$\frac{c_1^3 \times c_{II}^4}{c^2} = K,$$

гдѣ  $c_I$ ,  $c_1$  и  $c_{II}$  соотвѣтственно концентраціи веществъ:  $A_3B_4$ ,  $A_2$  и  $B_2$ .

Вообще, если мы имѣемъ:



при чемъ концентраціи  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  и  $F$  въ состояннн равновѣсія равны соотвѣтственно:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ , то

$$\frac{d^q \times e^t \times f^s \times \dots}{a^n \times b^m \times c^r \times \dots} = K.$$

Это—общая форма закона, управляющаго химическимъ равновѣсіемъ.

Концентраціи называютъ еще „дѣйствующими массами“. Отсюда и законъ этотъ называютъ „закономъ дѣйствующихъ массъ“.

Разсматривая этотъ законъ въ общей формѣ такъ, какъ мы разсматривали диссоціацію  $NH_4Cl$ , мы замѣтимъ, что увеличеніе концентраціи какого-либо изъ веществъ, стоящихъ справа знака обратимости ( $\rightleftharpoons$ ), заставляетъ реакцію протекать справа налѣво, уменьшеніе же концентраціи справа стоящихъ веществъ заставляетъ реакцію протекать слѣва направо.



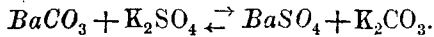
То же можно сказать и относительно уменьшения и увеличения концентрации веществъ, стоящихъ слѣва отъ знака обратимости.

Вообще можно сказать, что *увеличеніе концентрации какого-либо изъ веществъ, вызываетъ образованіе веществъ, стоящихъ по другую отъ него сторону знака обратимости, уменьшеніе же концентрации какого-либо изъ веществъ ведетъ къ образованію веществъ, стоящихъ по одну съ нимъ сторону отъ знака обратимости.*

Условія равновѣсія упрощаются, если находящіяся въ равновѣсіи вещества даютъ неоднородную систему, т. е., систему состоящую по крайней мѣрѣ изъ двухъ несмѣшивающихся частей.

Такова, напримѣръ, система, состоящая изъ твердаго и жидкаго веществъ.

Примѣромъ такой системы является реакція между растворомъ  $K_2SO_4$  и  $BaSO_4$  (нераствор. въ водѣ):



Это—обратимая реакція.  $BaSO_4$  и  $BaCO_3$ —нерастворимы въ водѣ,  $K_2SO_4$  и  $K_2CO_3$ —растворимы. Значитъ, получается равновѣсная система, состоящая изъ твердой фазы ( $BaSO_4 + BaCO_3$ ) и жидкой фазы (растворъ  $K_2SO_4 + K_2CO_3$ ).

Для такого случая Гульдбергъ и Ваге (1867 г.) открыли законъ, что *дѣйствующая масса твердаго вещества* (твердой фазы) *не зависитъ отъ его количества*, и является, слѣдовательно, величиной постоянной.

Обозначивъ концентрации:  $BaCO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $BaSO_4$  и  $K_2CO_3$  буквами:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  получимъ:

$$\frac{c \times d}{a \times b} = K_1$$

напишемъ равенство такъ:

$$\frac{d}{b} = K_1 \frac{a}{c}$$

такъ какъ  $a$  и  $c$  величины постоянныя, то мы можемъ  $K_1 \frac{a}{c}$  замѣнить постоянной  $K$  и написать:

$$\frac{d}{b} = K$$

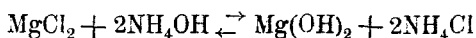
Лишь измѣненіе  $d$  и  $b$  вліяетъ на состояніе равновѣсія и заставляетъ реакцію протекать въ ту или иную сторону. Количества же  $BaSO_4$  и  $BaCO_3$  не вліяютъ на состояніе равновѣсія.

Имѣя, слѣдовательно, равновѣсную реакцію съ однимъ или нѣсколькими твердыми веществами, мы сразу же не пишемъ ихъ концентрации въ формулѣ закона дѣйствующихъ массъ, чѣмъ формула и выводы изъ нея значительно упрощаются.

Законъ дѣйствующихъ массъ имѣетъ большое значеніе для аналитической химіи.

Пояснимъ это примѣромъ. Разсмотримъ реакцію осажденія соли магнія амміакомъ.

Въ водномъ растворѣ амміака находится гидратъ окиси аммонія  $\text{NH}_4\text{OH}$ , обладающій свойствами основанія и реагирующій съ солями нѣкоторыхъ металловъ, какъ, напр., съ хлористымъ магниемъ по уравненію:



Реакція эта обратима. Если, слѣдовательно, къ раствору  $\text{MgCl}_2$  прилить растворъ  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то реакція слѣва направо не пойдетъ до конца, наступитъ состояніе равновѣсія; всѣ четыре вещества (взятые въ реакцію  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  и образовавшіеся при ихъ взаимодействіи  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ) будутъ существовать другъ возлѣ друга въ опредѣленныхъ количествахъ.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — нерастворимое въ водѣ вещество. Обозначивъ въ состояніи равновѣсія концентрации  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  буквами  $a$ ,  $b$  и  $c$ , мы можемъ написать:

$$\frac{c^2}{a \times b^2} = K$$

Можно ли сдѣлать такъ, чтобы реакція протекла, скажемъ, справа налѣво до конца и, если можно, то какъ это сдѣлать?

Отвѣтъ на это дастъ законъ дѣйствующихъ массъ.

Мы видѣли выше, что при увеличеніи концентраціи какого-либо изъ веществъ, стоящихъ по правую сторону знака обратимости, реакція начинается протекать въ сторону веществъ, стоящихъ слѣва отъ этого знака.

Если мы, слѣдовательно, увеличимъ концентрацію ( $c$ )  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то реакція пойдетъ въ сторону образованія хлористаго магнія и гидрата окиси аммонія.

Она будетъ протекать въ этомъ направленіи до тѣхъ поръ, пока концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  станутъ равными, скажемъ:  $d$ ,  $e$  и  $f$ , такъ что

$$\frac{d^2}{e \times f^2} = K.$$

Когда концентрации достигнутъ этихъ величинъ, дальнѣйшее измѣненіе прекратится. Прибавимъ къ системѣ вновь нѣкоторое количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Реакція опять пойдетъ въ сторону образованія  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  и опять до тѣхъ поръ, пока концентрации реагирующихъ веществъ не достигнутъ такихъ величинъ, что вышеприведенное ихъ соотношеніе станетъ равнымъ  $K$ , и т. д.

До каких же поръ новое прибавленіе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  будетъ вызывать протеканіе реакціи справа налѣво? До тѣхъ поръ, пока будетъ налицо нѣкоторое количество  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; когда оно все исчезнетъ, то новое прибавленіе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  не вызоветъ уже протеканія реакціи справа налѣво, ибо хлористому аммонію не съ чѣмъ будетъ реагировать.

Оказывается, значитъ, что прибавленіемъ хлористаго аммонія можно заставить все имѣющееся въ состояніи равновѣсія количество  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , (а вмѣстѣ съ нимъ и то количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , которое было въ состояніи равновѣсія) перейти въ  $\text{MgCl}_2$  (и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Реакція, слѣдовательно, пойдетъ до конца справа налѣво. Останется только прибавленный избытокъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

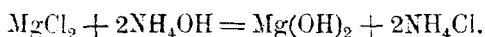
Если къ нашему первоначальному раствору  $\text{MgCl}_2$  прибавить заранѣе такой же точно избытокъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и потомъ прилить то же, что и раньше, количество раствора  $\text{NH}_3$ , то гидрата окиси магнія не получится вовсе.

Этимъ объясняется то обстоятельство, что въ присутствіи достаточнаго количества  $\text{NH}_4\text{Cl}$  хлористый магній не осаждается амміакомъ, т. е. при этомъ не получается осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Зная концентрацію раствора  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , можно на основаніи закона дѣйствующихъ массъ вычислить, какое количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нужно прибавить, чтобы не произошло осажденія  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Положимъ, что у насъ при смѣшеніи раствора  $\text{MgCl}_2$  съ растворомъ  $\text{NH}_4\text{OH}$  получится литръ раствора, въ которомъ въ моментъ смѣшенія концентрація  $\text{MgCl}_2$  будетъ равна 0·1 граммолекулы, а концентрація  $\text{NH}_4\text{OH}$ —0·2 граммолекулы.

Реакція протекаетъ по уравненію:



Положимъ, что равновѣсіе наступитъ тогда, когда 0·01 граммолекулы  $\text{MgCl}_2$  перейдетъ въ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Первоначальная концентрація  $\text{MgCl}_2$  была равна 0·1 граммолекулы. Значитъ, въ состояніи равновѣсія останется 0·1 — 0·01 = 0·09 граммолекулы  $\text{MgCl}_2$ . Изъ уравненія видно, что при переходѣ одной граммолекулы  $\text{MgCl}_2$  въ одну граммолекулу  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  исчезаютъ 2 граммолекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ , превращаясь, соотвѣтственно, въ 2 граммолекулы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Если у насъ въ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  перешло 0·01-граммолекулы  $\text{MgCl}_2$ , то, значитъ, въ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  перешло 0·02 граммолекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; соотвѣтственно получилось: 0·02 граммолекулы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и осталось 0·2 — 0·02 = 0·18 граммолекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Слѣдовательно въ состояніи равновѣсія:

$$\text{Концентрація } \text{MgCl}_2 = 0\cdot09.$$

$$.. \quad \text{NH}_4\text{OH} = 0\cdot18.$$

$$.. \quad \text{NH}_4\text{Cl} = 0\cdot02.$$

Зная это, мы можемъ вычислить числовую величину константы нашего равновѣсія; она равна:

$$\frac{0.02^2}{0.09 \times 0.18^2} = 0.137.$$

Мы хотимъ сдѣлать такъ, чтобы реакція вовсе не пошла слѣва направо. Для этого, мы видѣли, нужно прибавить заранѣе къ раствору  $MgCl_2$  опредѣленное количество  $NH_4Cl$ .

Вычислимъ это количество.

Первоначальная концентрація  $MgCl_2$  равна 0.1 граммоллекулы. Положимъ, мы прибавили столько  $NH_4Cl$ , что лишь 0.00001 граммоллекулы  $MgCl_2$  перейдетъ въ  $Mg(OH)_2$ . Останется  $MgCl_2$  въ концентраціи равной 0.09999. Практически это число равно 0.1, т. е., другими словами, мы можемъ считать, что у насъ  $MgCl_2$  совсѣмъ не перешелъ въ  $Mg(OH)_2$ .

Теперь мы рѣшимъ такую задачу: какова должна быть въ состояніи равновѣсія концентрація хлористаго аммонія, чтобы концентрація  $MgCl_2$  въ этомъ равновѣсіи была равна 0.09999 граммоллекуламъ.

Если (при прибавленіи  $NH_4Cl$ ) только 0.00001 граммоллекулъ  $MgCl_2$  перешло въ  $Mg(OH)_2$ , то, соотвѣтственно, 0.00002 граммол.  $NH_4OH$  перешло въ  $NH_4Cl$ ; осталось  $NH_4OH$ : 0.2 — 0.00002 = 0.19998 граммол.  $NH_4OH$  и получилось  $NH_4Cl$  — 0.00002 граммоллекулы.

Скажемъ, что мы прибавили заранѣе къ раствору  $MgCl_2$  хлористый аммоній въ порошокъ. Онъ растворится. Мы взяли такое его количество, чтобы по смѣшеніи съ растворомъ  $NH_4OH$  въ литрѣ раствора оказалось  $X$  граммол.  $NH_4Cl$ .

Другими словами, концентрація его въ моментъ смѣшенія равна  $X$  граммоллекуль.

Значить, въ состояніи равновѣсія

концентрація  $MgCl_2 = 0.09999$  гр. мол., или 0.1 гр. мол.

„  $NH_4OH = 0.19998$  гр. мол., или 0.2 гр. мол.

„  $NH_4Cl = (X + 0.00002)$  гр. мол., или  $X$  гр. мол.

и

$$\frac{X^2}{0.1 \times 0.2^2} = 0.137$$

отсюда  $X = 0.0234$

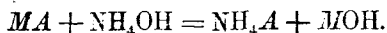
Слѣдовательно, концентрація прибавленнаго заранѣе  $NH_4Cl$  должна быть равна 0.0234 гр. мол.

Значить, къ литру нашего раствора нужно прибавить 0.0234 гр.-молекулы  $NH_4Cl$ , если константа равновѣсія равна 0.137.

Грамммолекула  $\text{NH}_4\text{Cl} = 14 + 4 + 35.45 = 53.45$  гр.

Значитъ, нужно прибавить:  $53.45 \times 0.0234$  т. е. 1.25 грамма.

Положимъ, что у насъ былъ растворъ  $\text{MgCl}_2$  и соли какого-нибудь другого металла  $M$  и кислоты  $HA$  т. е.  $MA$ . Положимъ далѣе, что соль эта осаждается  $\text{NH}_4\text{OH}$  до конца, т. е. и въ присутствіи избытка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по уравненію



Пользуясь этимъ, мы сможемъ отдѣлить металлъ  $M$  отъ  $\text{Mg}$ , вычисливъ на основаніи закона дѣйствующихъ массъ то количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , которое необходимо прибавить, чтобы удержать въ растворѣ  $\text{Mg}$  при прибавленіи  $\text{NH}_4\text{OH}$ , необходимаго для осажденія  $M$  изъ его соли  $MA$ .

Тогда у насъ въ осадкѣ получится  $M$  въ видѣ  $\text{MOH}$ , а  $\text{Mg}$  останется въ растворѣ въ видѣ  $\text{MgCl}_2$ .

Отфильтровавъ растворъ отъ осадка, мы сможемъ отдѣльно изслѣдовать какъ осадокъ, такъ и растворъ, что очень важно при анализѣ.

Если неизвѣстна константа равновѣсія, скажемъ, нашего равновѣсія, то можно поступить такъ:

Можно къ небольшому количеству раствора  $\text{MgCl}_2$  прибавить избытокъ раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а затѣмъ прибавлять постепенно растворъ хлористаго аммонія до растворенія осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Отсюда легко рассчитать, какое его количество нужно прибавить ко всему имѣющемуся у насъ раствору  $\text{MgCl}_2$ , чтобы не получилось осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Если, положимъ, мы взяли 2 куб. сант. раств.  $\text{MgCl}_2$  и для растворенія образовавшагося отъ дѣйствія  $\text{NH}_4\text{OH}$  осадка пришлось прибавить 1 куб. сант. раствора, то на весь нашъ растворъ  $\text{MgCl}_2$ , если его 100 куб. сант., нужно прибавить заранѣе 50 к. сант. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

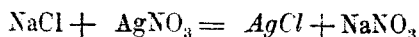
Въ дальнѣйшемъ мы не разъ еще встрѣтимся съ примѣненіемъ при анализѣ закона дѣйствующихъ массъ.

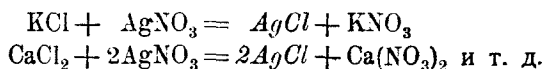
Тогда его значеніе для аналитической химіи станетъ еще болѣе яснымъ.

## 2. Теорія электролитической диссоціаціи.

При рассмотрѣніи различнаго рода реакцій между растворами солей, кислотъ и оснований, сразу бросается въ глаза одна особенность этихъ реакцій.

Если мы прибавимъ къ раствору какой-нибудь соли соляной кислоты растворъ серебряной соли азотной кислоты, то сейчасъ же образуется бѣлый творожистый осадокъ хлористаго серебра:





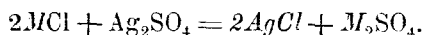
Тотъ же самый осадокъ получается при прибавленіи раствора  $\text{AgNO}_3$  къ раствору  $\text{HCl}$ :



Несмотря на то, что хлоръ входитъ здѣсь въ составъ различныхъ соединений, онъ одинаковымъ образомъ реагируетъ съ растворомъ  $\text{AgNO}_3$ .

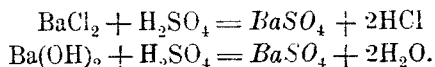
Соединенный съ хлоромъ элементъ не вліяетъ на его способность образовывать осадокъ хлористаго серебра.

Если вмѣсто  $\text{AgNO}_3$  мы возьмемъ растворъ другой соли серебра, напр.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , то также при взаимодействіи послѣдняго съ растворомъ соляной кислоты или ея солей получается осадокъ  $\text{AgCl}$ :

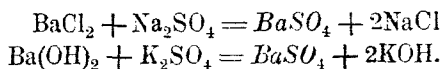


Значить, кислотный остатокъ, соединенный съ серебромъ, также не вліяетъ на его способность реагировать съ хлоромъ указанныхъ соединений. Разъ встрѣчаются въ растворѣ серебро въ видѣ своей соли и хлоръ въ видѣ кислотнаго остатка какой-нибудь соли,—они образуютъ осадокъ хлористаго серебра *независимо* отъ другихъ составныхъ частей взятыхъ въ реакцію ихъ соединений.

Если мы, далѣе, прильемъ къ раствору  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  растворъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то получимъ бѣлый порошкообразный осадокъ баріевой соли сѣрной кислоты:



Тотъ же осадокъ получается, если подѣйствовать на указанные соединения барія растворомъ какой-нибудь соли сѣрной кислоты:

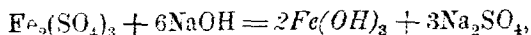


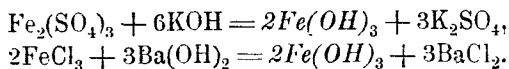
И здѣсь наблюдается то же, что и раньше.

Разъ въ растворѣ встрѣчаются гидроксидъ барія или какая-нибудь его соль съ сѣрной кислотой или какой-либо ея солью,—сейчасъ же образуется осадокъ  $\text{BaSO}_4$ .

Барій основанія или баріевой соли и группа  $\text{SO}_4$  сѣрной кислоты или ея соли, встрѣчаясь въ растворѣ, образуютъ осадокъ  $\text{BaSO}_4$  *независимо* отъ того, съ чѣмъ соединены барій и группа  $\text{SO}_4$ .

Далѣе, если мы подѣйствуемъ на растворъ соли трехвалентнаго желѣза растворомъ основанія, то получимъ осадокъ гидроксида трехвалентнаго желѣза:





Разъ въ растворѣ встрѣчаются желѣзо въ видѣ соли какой-либо кислоты и гидроксилъ основанія,—они соединяются въ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  *независимо* отъ того, съ чѣмъ они соединены во взятыхъ для реакціи соли и основаній.

Выходить, значить, что составныя части солей, кислотъ и основаній реагируютъ въ растворахъ независимо другъ отъ друга.

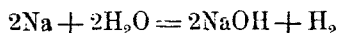
Въ этомъ и заключается характерная особенность реакцій названныхъ соединенийъ.

Какъ выводъ изъ такой независимости реакцій является предположеніе, что эти составныя части солей, кислотъ и основаній и существуютъ въ растворахъ какъ отдѣльныя, независимыя другъ отъ друга группы.

Хлористый натрій, по этому предположенію, долженъ существовать въ растворѣ въ видѣ  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$ , сѣрная кислота—въ видѣ  $2\text{H}$  и  $\text{SO}_4$ , ѣдкій натръ—въ видѣ  $\text{Na}$  и  $\text{OH}$  и т. д.

Такое предположеніе, на первый взглядъ, кажется противорѣчающимъ свойствамъ указанныхъ веществъ и группъ.

Такъ, напр., группа  $\text{SO}_4$  не встрѣчается въ свободномъ состояніи. Металлъ натрій, какъ извѣстно, реагируетъ съ водой по схемѣ:



Если мы предположимъ, что хлористый натрій распадается въ растворѣ на  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$ , то  $\text{Na}$  долженъ вступить во взаимодѣйствіе съ водой образуя  $\text{NaOH}$ ; растворъ долженъ, значить, стать щелочнымъ; затѣмъ, въ растворѣ находится еще и хлоръ; онъ долженъ дать съ  $\text{NaOH}$  натріеву соль хлорноватистой кислоты.

Растворъ  $\text{NaCl}$  долженъ быть, слѣдовательно, щелочнымъ, заключать  $\text{NaOCl}$  и  $\text{Cl}$  и обладать, поѣтому, соотвѣтствующими реакціями.

Между тѣмъ въ растворѣ  $\text{NaCl}$  ничего подобнаго не наблюдается.

Какъ согласовать это съ тѣмъ выводомъ, который вытекаетъ изъ разсмотрѣнія реакцій солей кислотъ и основаній?

Очевидно, ихъ составныя части находятся въ растворѣ въ какомъ-то особомъ состояніи.

Чтобы понять, въ чемъ тутъ дѣло, разсмотримъ внимательно явленіе электролиза солей, кислотъ и основаній.

Растворы этихъ соединенийъ являются проводниками электричества, они, какъ говорятъ, проводятъ токъ, сами при этомъ разлагаясь на свои составныя части.

Явленіе такого разложенія этихъ соединенийъ называютъ *электролизомъ*, а такія соединения—*электролитами*.

Проводя токъ, электролиты разлагаются какъ разъ на тѣ составныя части, которыя въ растворахъ реагируютъ независимо другъ отъ друга.

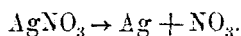
Соединимъ проволоки, идущіе отъ батареи, съ платиновыми пластинками и опустимъ эти пластинки (электроды) въ растворъ серебряной соли азотной кислоты.

Черезъ растворъ пойдетъ, какъ говорятъ, электрической токъ.

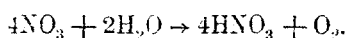
Наблюдая это явленіе, мы замѣтимъ, что на отрицательномъ электродѣ будетъ осаждаться металлическое серебро, а на положительномъ электродѣ будетъ выдѣляться кислородъ.

Изслѣдованіе жидкости возлѣ электродовъ покажетъ намъ, что на положительномъ полюсѣ образовалась кромѣ кислорода еще азотная кислота.

Объясненіе этому явленію можно найти, предположивъ, что подъ вліяніемъ электрическихъ зарядовъ электродовъ молекула  $\text{AgNO}_3$  распадается по схемѣ:



Затѣмъ серебро притягивается отрицательнымъ электродомъ и осаждается на немъ, а группа  $\text{NO}_3$ , неспособная существовать въ свободномъ состояніи, идетъ къ положительному электроду и реагируетъ здѣсь съ водой по схемѣ:



Отсюда понятно появленіе на положительномъ электродѣ кислорода и азотной кислоты.

Если противоположно заряженные электроды дѣйствуютъ на  $\text{AgNO}_3$  разлагающимъ образомъ, то остается предположить, что  $\text{Ag}$  и  $\text{NO}_3$  обладают равными и противоположными электрическими зарядами, взаимно нейтрализующими другъ друга. Если серебро обладает положительнымъ зарядомъ, то оно будетъ притягиваться отрицательнымъ электродомъ, — группа  $\text{NO}_3$ , обладающая отрицательнымъ зарядомъ, будетъ притягиваться положительнымъ электродомъ. Въ результатѣ, при достаточной электродвижущей силѣ батареи, произойдетъ разрывъ частицы  $\text{AgNO}_3$  на двѣ части: на положительно заряженный атомъ  $\text{Ag}$  (*ионъ серебра*) и на отрицательно заряженную группу  $\text{NO}_3$  (*ионъ  $\text{NO}_3$* ). Первый ионъ направится къ противоположно ему заряженному, т. е. къ отрицательному электроду (*катоде*), второй ионъ направится къ положительному электроду (*аноду*). Ионъ, движущійся къ катоду, называютъ *катіономъ*, другой ионъ — *аніономъ*.

При соприкосновеніи съ катодомъ зарядъ катіона серебра нейтрализуется противоположнымъ зарядомъ катода и серебряный катіонъ  $\text{Ag}^+$  превращается въ обыкновенное серебро, въ атомъ серебра  $\text{Ag}$ , который и осаждается на катодѣ.

Аніонъ при соприкосновеніи съ анодомъ также переходитъ въ другое состояніе:  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3$ .



Не обладающая зарядомъ группа  $\text{NO}_3$  не можетъ существовать въ свободномъ состояніи и реагируетъ съ находящейся у анода водой, образуя азотную кислоту и кислородъ по вышеприведенной схемѣ.

Если мы будемъ подвергать электролизу растворъ  $\text{NaCl}$ , то по сдѣланному предположенію онъ долженъ разложиться на катионъ  $\text{Na}^+$  и анионъ  $\text{Cl}^-$ . Послѣдній, коснувшись анода, превратится въ газъ—хлоръ. Первый, коснувшись катода, превратится въ обыкновенный натрій.

Послѣдній долженъ реагировать съ водой, образуя водородъ и  $\text{NaOH}$ . И, дѣйствительно, на катодѣ выдѣляется при электролизѣ водородъ и образуется ѣдкій натръ, на анодѣ же появляется хлоръ.

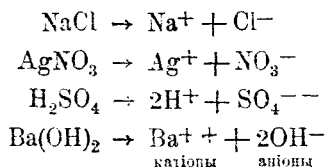
Если бы дѣло происходило такъ, какъ мы предположили, то разложение молекулъ электролита можно было бы наблюдать только тогда, когда электродвижущая сила батареи достаточна для преодоленія взаимнаго притяженія обладающихъ противоположными зарядами частей молекулы.

Оказалось, однако, что при нѣкоторыхъ условіяхъ достаточно ничтожной электродвижущей силы для разложения электролита.

Это явленіе заставляетъ предположить, что молекулы электролита при раствореніи сами по себѣ распадаются, хотя отчасти, на катионы и анионы.

Такое представленіе положено въ основу теоріи электролитической диссоціаціи (іонной теоріи), развитой въ 1887 году Аррениусомъ.

По этой теоріи соли, кислоты и основанія при раствореніи распадаются на обладающія равными и противоположными зарядами части: катионы и анионы. Напр.,



Обладающій электрическимъ зарядомъ атомъ натрія долженъ сильно отличаться по свойствамъ отъ обыкновеннаго атома натрія.

Металлическій натрій и іонъ натрія представляютъ собою различныя вещества, правильнѣе сказать различныя состоянія (вродѣ аллотропическихъ видоизмѣненій) одного и того же вещества. Іонъ натрія неспособенъ вступать во взаимодействіе съ водой, металлическій же натрій легко вытѣсняетъ изъ послѣдней водородъ.

Іонъ водорода совершенно отличается отъ обыкновеннаго водорода—газа. Водородный іонъ представляетъ собою необходимую составную часть кислоты.

Его присутствіемъ обуславливается кислый вкусъ кислотъ, ихъ способность окрашивать лакмусъ въ красный цвѣтъ и реагировать съ ме-

таллами. Газообразный водородъ не обладаетъ этими свойствами. Онъ мало растворимъ въ водѣ, іонъ же водорода встрѣчается только въ растворахъ.

Іонъ хлора также отличается отъ газа-хлора, онъ не обладаетъ ни цвѣтомъ, ни характернымъ для газообразнаго хлора запахомъ, ни бѣлящими свойствами послѣдняго и встрѣчается только въ растворахъ.

Разсмотрѣвъ явленія электролиза, мы пришли къ тому же выводу, къ какому привело насъ изученіе реакцій солей, кислотъ и оснований.

Только теперь выводъ нашъ полнѣе:

*Соли, кислоты и основанія распадаются при раствореніи на обладающія равными и противоположными зарядами части.*

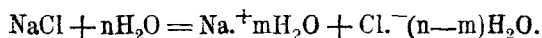
*Существуя въ растворѣ какъ отдѣльныя, самостоятельныя единицы, эти части—катионы и анионы—обладаютъ независимыми другъ отъ друга реакціями.*

*Катионы и анионы отличаются по своимъ свойствамъ отъ соответствующихъ имъ атомовъ и группъ, не обладающихъ электрическими зарядами.*

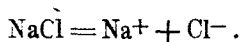
Къ сказанному слѣдуетъ добавить, что растворитель не играетъ роль только среды, въ которой происходитъ процессъ распадѣнія электролита на іоны.

При распадѣніи на іоны происходитъ соединеніе послѣднихъ съ молекулами растворителя.

Если возьмемъ какъ примѣръ раствореніе хлористаго натрія въ водѣ, то этотъ процессъ долженъ происходить по уравненію:

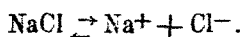


Это будетъ уравненіе распадѣнія на іоны въ полномъ видѣ. Обыкновенно, такія уравненія пишутъ сокращенно:



Остается еще отвѣтить на такой вопросъ: почему катионы и анионы, обладая противоположными зарядами, не притягиваютъ другъ друга и не соединяются въ соответствующія молекулы?

Отвѣтъ будетъ очень простъ. Они соединяются. При раствореніи, какъ только образовалось нѣсколько анионовъ и катионовъ, становится возможнымъ ихъ соединеніе. Они и начинаютъ соединяться въ молекулы. Въ то же время растворяющіяся и растворенныя уже молекулы продолжаютъ распадаться на іоны. Оба эти процесса протекаютъ одновременно. Другими словами, процессъ распадѣнія на іоны это—обратимый процессъ, ведущій, значить, къ состоянію равновѣсія, т. е. распадѣніе на іоны не будетъ итти до конца:



Значитъ, къ процессамъ распаденія на іоны приложимъ законъ дѣйствующихъ массъ.

Обозначивъ буквами  $a$ ,  $b$  и  $c$  концентрации (въ состояніи равновѣсія)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , получимъ

$$\frac{b \times c}{a} = K.$$

$K$  называютъ въ данномъ случаѣ *константой электролитической диссоціаціи* или просто *константой диссоціаціи*.

При распаденіи  $\text{NaCl}$  на іоны получается на каждый іонъ натрія—іонъ хлора, другими словами  $b = c$  и

$$\frac{b \times c}{a} = \frac{b^2}{a} = K.$$

Степень распаденія на іоны, или степень электролитической диссоціаціи увеличивается съ разбавленіемъ раствора.

Это является непосредственнымъ выводомъ изъ закона дѣйствующихъ массъ.

Положимъ, что въ вышеприведенномъ уравненіи  $a = 2$ ,  $b = 4$ ; тогда

$$K = \frac{b^2}{a} = \frac{4^2}{2} = 8.$$

Положимъ теперь, что мы разбавили нашъ растворъ въ десять разъ. Теперь концентрации  $\text{NaCl}$  и каждого изъ іоновъ будутъ въ десять разъ меньше, т. е.  $a = 0.2$ ,  $b = 0.4$  и

$$K = \frac{b^2}{a} = \frac{0.4^2}{0.2} = 0.8.$$

Теперь по закону дѣйствующихъ массъ должна протекать въ растворѣ такая реакція, которая поведетъ къ прежней величинѣ  $K$ .

Для увеличенія  $K$  отъ 0.8 до 8 нужно, чтобы увеличился числитель, т. е. концентрація свободныхъ іоновъ— $b$ . Другими словами нѣкоторая часть молекулъ  $\text{NaCl}$  разложится на іоны.

Разложеніе будетъ идти до тѣхъ поръ, пока концентрации  $\text{NaCl}$  и іоновъ не достигнутъ нѣкоторыхъ величинъ, скажемъ,  $d$  и  $e$  такъ, что

$$\frac{e^2}{d} = 8.$$

При очень большихъ разбавленіяхъ остается въ растворѣ ничтожное количество неразложенныхъ молекулъ, или электролитъ практически цѣликомъ разложится на свои іоны.

Степень диссоціаціи измѣряютъ, опредѣляя электропроводность растворовъ электролита, т. е. выраженную въ опредѣленныхъ единицахъ способность проводить электрической токъ.

Здѣсь, конечно, не мѣсто останавливаться на описаніи подобныхъ опредѣленій. Чтобы дать нѣкоторое понятіе объ этомъ, мы скажемъ вкратцѣ такъ. Изъ предыдущаго ясно слѣдующее.

Чѣмъ больше въ растворѣ электролита свободныхъ іоновъ, тѣмъ легче идетъ такъ называемое разложеніе его подъ вліяніемъ электрическаго тока. Тѣмъ больше, значитъ, будетъ его способность проводить токъ,—его электропроводность.

Положимъ у насъ литръ раствора  $\text{NaCl}$ , въ которомъ растворено 100 молекулъ  $\text{NaCl}$ . Положимъ, что 20 молекулъ распались на іоны. Такимъ образомъ, въ литрѣ нашего раствора находится 80 неразложенныхъ молекулъ  $\text{NaCl}$ , 20 іоновъ натрія и 20 іоновъ хлора.

Возьмемъ полъ-литра этого раствора и смѣшаемъ его съ полулитромъ воды. Тогда у насъ въ литрѣ этого новаго раствора будетъ 40 молекулъ  $\text{NaCl}$ , 10 іоновъ натрія и 10 іоновъ хлора.

Положимъ, далѣе, что при такомъ разбавленіи раствора еще 20 молекулъ  $\text{NaCl}$  распадется на соотвѣтствующие іоны.

Тогда въ литрѣ раствора будетъ: 20 молекулъ  $\text{NaCl}$ , 30 іоновъ натрія и 30 іоновъ хлора, т. е., въ концѣ концовъ, при такихъ условіяхъ, возрастетъ число свободныхъ іоновъ въ литрѣ. Пропорціоально должна возрасти электропроводность раствора.

Если мы сравнимъ электропроводность эквивалентныхъ растворовъ соляной кислоты и уксусной, то увидимъ, что электропроводность послѣдней значительно меньше.

Въ растворахъ соляной кислоты, уже при умѣренномъ сравнительно разбавленіи, почти нѣтъ неразложившихся молекулъ  $\text{HCl}$ .

Въ растворѣ, содержащемъ 0.1 граммэквивалента  $\text{HCl}$  въ литрѣ, остается 10% молекулъ  $\text{HCl}$ .

Можно считать, что въ такомъ растворѣ всѣ молекулы  $\text{HCl}$  распались на іоны.

Если окажется, что электропроводность раствора уксусной кислоты, содержащаго 0.1 граммэквивалента въ одномъ литрѣ, будетъ въ сто разъ меньше электропроводности соотвѣтствующаго раствора  $\text{HCl}$ , то это значитъ, что лишь сотая часть молекулъ уксусной кислоты распалась на іоны.

Въ дальнѣйшемъ, при примѣненіи теоріи электролитической диссоціи къ аналитическимъ реакціямъ, необходимо будетъ знать степени диссоціи наиболѣе употребительныхъ электролитовъ.

Поэтому, мы приводимъ здѣсь взятую изъ учебника Бетгера таблицу степеней диссоціи.

		Число эквивалентовъ въ 1 литръ.	
		0·1 эквив.	2 эквив.
<b>1. Кислоты.</b>			
Соляная кислота	HCl также HBr и HI . . . . .	90%	66%
Азотная	" HNO <sub>3</sub> . . . . .	90	68
Сѣрная	" H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	60	50
Щавелевая	" H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	34	—
Сѣрнистая	" H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	20	—
Фосфорная	" H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	13	—
Мышьяковая	" H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> . . . . .	11	—
Плавиковая	" HF . . . . .	9	—
Уксусная	" HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	1·3	0·2
Угльная	" H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0·12	—
Сѣроводор.	" H <sub>2</sub> S . . . . .	0·05	—
Синильная	" HCN . . . . .	0·01	—
<b>2. Основанія.</b>			
Ѣдкое кали и Ѣдкій натръ,	KOH и NaOH . . . . .	86	63
Ѣдкій баритъ,	Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .	75	—
Гидроокись аммонія,	NH <sub>4</sub> OH . . . . .	1·5	0·2
<b>3. Соли.</b>			
Типа	KNO <sub>3</sub> . . . . .	86	—
"	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	72	—
"	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	72	—
"	MgSO <sub>4</sub> . . . . .	45	—
<b>Исключенія.</b>			
	CdCl <sub>2</sub> . . . . .	4·7	—
	HgCl <sub>2</sub> . . . . .	0·01	—

Эта таблица требуетъ нѣкоторыхъ поясненій.

Вспомнимъ прежде всего, что называется эквивалентнымъ вѣсомъ кислоты, основанія и соли.

Эквивалентнымъ вѣсомъ или просто эквивалентомъ кислоты и соли мы называемъ частное отъ дѣленія ея молекулярнаго вѣса на сумму валентностей входящихъ въ составъ ея молекулы анионовъ. Напр., эквивалентъ  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ , эквивалентъ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \frac{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}{2}$  и т. д.

Эквивалентомъ основанія мы называемъ частное отъ дѣленія его молекулярнаго вѣса на валентность его катиона.

Напр., эквивалентъ  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \frac{\text{Ba}(\text{OH})_2}{2}$ . Катионъ Ba двувалентенъ, такъ какъ соединенъ съ двумя одновалентными гидроксидами.

Выраженный въ граммахъ эквивалентный вѣсъ называется грамм-эквивалентомъ.

Въ таблицѣ подъ рубрикой соляная кислота мы видимъ, что при концентраціи, равной 0.1 граммэквивалента, степень диссоціаціи равна 90%.

Это значитъ, что изъ каждыхъ ста молекулъ HCl девяносто распались на іоны, а 10 остались въ видѣ неразложенныхъ молекулъ.

При той же концентраціи степень диссоціаціи HCN = 0.01%.

Это значитъ, что изъ каждыхъ 10000 молекулъ HCN лишь одна распалась на іоны, и 9999 остались въ видѣ неразложенныхъ молекулъ.

Изъ таблицы видно, что сильныя кислоты, какъ HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, и сильныя основанія, какъ NaOH, KOH, въ сильной степени распадаются на іоны. Лишь незначительная часть ихъ молекулъ находится въ неразложенномъ состояніи. То же относится почти ко всѣмъ солямъ.

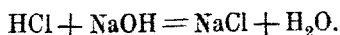
Для того, чтобы научиться писать уравненія на языкѣ іонной теоріи, мы остановимся на нѣсколькихъ реакціяхъ.

Прежде всего разберемъ процессъ нейтрализаціи сильной кислоты сильнымъ основаніемъ.

Процессъ образованія соли въ растворѣ при взаимодействіи между растворами кислоты и основанія сопровождается выдѣленіемъ тепла.

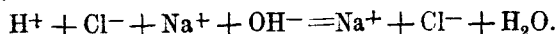
Если во взаимодействіи вступаютъ сильная кислота и сильное основаніе, то на одинъ граммэквивалентъ образующейся соли всегда выдѣляется почти одно и то же количество тепла, равное приблизительно 13.700 калорій.

Напишемъ уравненіе нейтрализаціи какой-либо сильной кислоты ка-кимъ-нибудь сильнымъ основаніемъ, напр.:



Предположимъ, что реакція протекаетъ въ разбавленныхъ растворахъ. Пусть разбавленіе будетъ таково, что  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaCl}$  цѣликомъ распались на іоны.

Тогда уравненіе нейтрализаціи на языкѣ іонной теоріи мы должны написать такъ:

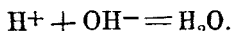


Что говорить намъ это уравненіе?

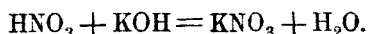
Оно говоритъ, что находившіеся въ растворѣ водородные іоны соединились съ гидроксильными, образовавъ частицу  $\text{H}_2\text{O}$ . Іоны же натрія и хлора не претерпѣли никакого измѣненія.

Съ ними ничего не произошло. Весь процессъ нейтрализаціи сводится здѣсь къ образованію частицъ воды изъ водородныхъ и гидроксильныхъ іоновъ.

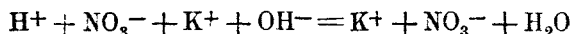
Чтобы изобразить уравненіемъ сущность этого процесса, намъ не нужно вовсе писать тѣхъ іоновъ, которые въ этомъ процессѣ не участвуютъ ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  находятся по обѣ стороны знака равенства, и мы имѣемъ право ихъ зачеркнуть, какъ подобные члены). И мы напишемъ его просто такъ:



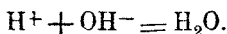
Возьмемъ другую сильную кислоту и другое сильное основаніе:



Сдѣлавъ то же предположеніе, что и раньше, мы напишемъ:



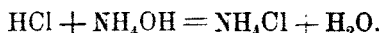
или опять:



Значитъ, въ разбавленныхъ растворахъ процессъ нейтрализаціи сильной кислоты сильнымъ основаніемъ сводится на процессъ образованія молекулъ воды изъ водородныхъ и гидроксильныхъ іоновъ.

Понятно тогда, что и тепловой эффектъ реакціи долженъ быть всегда одинъ и тотъ же, независимо отъ природы взятыхъ въ реакцію сильной кислоты и сильнаго основанія.

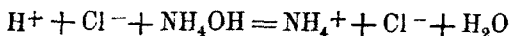
Разберемъ теперь процессъ нейтрализаціи сильной кислоты слабымъ основаніемъ, напр :



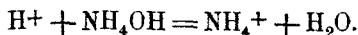
Въ сравненіи съ  $\text{HCl}$  можно считать  $\text{NH}_4\text{OH}$  совсѣмъ не диссоціированнымъ (смотри таблицу).

Для простоты разсужденія мы сдѣлаемъ предположеніе, что при нашихъ условіяхъ  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  диссоціированы вполне, а  $\text{NH}_4\text{OH}$  совсѣмъ не диссоціированъ.

Тогда мы должны написать уравнение процесса такъ:

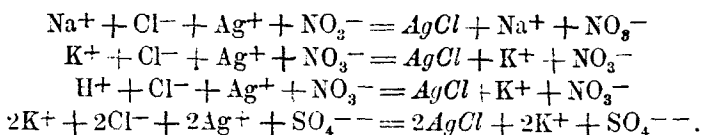


или



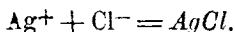
Здѣсь процессъ нейтрализаціи не таковъ уже, какъ раньше. Поэтому и тепловой эффектъ его долженъ быть иной, что и наблюдается въ дѣйствительности.

Напишемъ теперь на языкѣ іонной теоріи тѣ процессы, которые мы разбирали въ началѣ главы. Сначала—процессъ осажденія  $\text{AgCl}$ , сдѣлавъ предположеніе, что участвующія въ реакціи растворенныя вещества цѣликомъ диссоціированы на іоны:



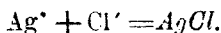
Во всѣхъ этихъ реакціяхъ процессъ сводится къ образованію осадка  $\text{AgCl}$  изъ іоновъ  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ag}^+$ .

Поэтому всѣ эти уравненія можно обобщить, написавъ просто:



Для удобства вмѣсто знака  $+$  для обозначенія положительнаго заряда можно ставить точку  $\cdot$  и вмѣсто минуса  $-$  запятую  $'$ .

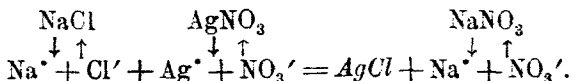
Тогда можно написать:



Дальше мы всюду будемъ употреблять этотъ способъ обозначенія заряда іона.

Можно ли писать только-что приведенное уравненіе въ такомъ упрощенномъ видѣ, если участвующія въ реакціи вещества не цѣликомъ и въ различной степени диссоціированы?

Можно, такъ какъ дѣло въ концѣ концовъ сводится къ тому же уравненію. Напишемъ такъ:



Іоны хлористаго натрія находятся въ равновѣсіи съ неразложенными молекулами  $\text{NaCl}$ , іоны  $\text{Ag}^\cdot$  и  $\text{NO}_3'$  съ  $\text{AgNO}_3$ . Процессъ и тутъ будетъ состоять въ исчезновеніи іоновъ  $\text{Cl}'$  и  $\text{Ag}^\cdot$ , удаляющихся изъ раствора въ видѣ осадка  $\text{AgCl}$ . Уменьшеніе концентраціи іона хлора

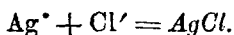


вызываетъ образованіе веществъ, стоящихъ по одну съ нимъ сторону отъ знака обратимости (смотри главу о равновѣсіи), т. е. вызоветъ дальнѣйшее разложеніе молекулъ  $\text{NaCl}$ . Точно такъ же исчезновеніе іона  $\text{Ag}^+$  вызоветъ дальнѣйшее разложеніе молекулъ  $\text{AgNO}_3$ . Вновь образовавшіеся іоны  $\text{Cl}'$  и  $\text{Ag}^+$  сейчасъ же уйдутъ изъ раствора, образовавъ  $\text{AgCl}$ .

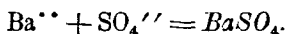
Вновь  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgNO}_3$  разложатся и т. д. вплоть до полного превращенія всего хлора и серебра въ  $\text{AgCl}$ .

По мѣрѣ распада  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgNO}_3$  образуются наряду съ  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}'$  также и іоны  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3'$ . Если при данной концентраціи  $\text{NaNO}_3$  диссоціируетъ лишь отчасти, то нѣкоторая часть іоновъ  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3'$  перейдетъ въ  $\text{NaNO}_3$ , что и изображено въ правой части уравненія.

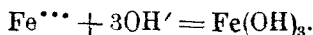
Въ концѣ концовъ и здѣсь сущность процесса выражается упрощеннымъ уравненіемъ:



Всѣ разобранныя нами вначалѣ реакціи осажденія солей барія и его основанія сѣрной кислотой и ея солями сводятся къ соединенію катионовъ барія съ аніонами  $\text{SO}_4''$  въ осадокъ баріевой соли сѣрной кислоты:



Реакціи между солями трехвалентнаго желѣза и различными основаніями сводятся къ соединенію катионовъ желѣза съ гидроксил-аніонами въ осадокъ окиси желѣза:



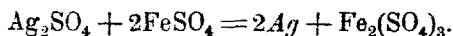
Мы видимъ сразу, что іонная теорія въ значительной степени упрощаетъ изображеніе процессовъ между солями, кислотами и основаніями и отгѣняетъ характерную особенность этихъ процессовъ—независимость реакцій составныхъ частей электролитовъ.

Реакціи въ растворахъ электролитовъ сводятся на реакціи катионовъ и аніоновъ. Эти реакціи могутъ быть самаго разнообразнаго характера.

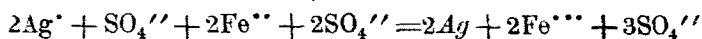
Приведенныя реакціи сводились къ образованію осадковъ путемъ соединенія катионовъ съ аніонами.

Приведемъ еще одну реакцію другого типа.

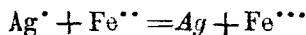
Растворъ серебряной соли какой-нибудь кислоты реагируетъ съ растворомъ желѣзнаго купороса съ образованіемъ металлическаго серебра и соли окиси желѣза:



Припоминая вышесказанное, мы можемъ написать:

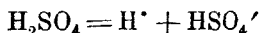


или просто:

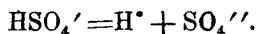


Слѣдовательно, съ точки зрѣнія іонной теоріи, процессъ состоитъ въ томъ, что іонъ двувалентнаго желѣза, обладающій двумя положительными зарядами, отнимаетъ такой же зарядъ у іона серебра. При этомъ онъ переходитъ въ іонъ трехвалентнаго желѣза, обладающій тремя положительными зарядами, а іонъ серебра, теряя свой зарядъ, переходитъ въ металлическое серебро.

Распаденіе электролитовъ на іоны также бываетъ различнаго рода. Такъ, напр., сѣрная кислота диссоціируетъ сначала по схемѣ:



и затѣмъ:

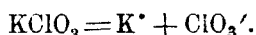


Ионная теорія очень просто объясняетъ многія явленія изъ области аналитической химіи.

На нѣкоторыхъ изъ нихъ мы и остановимся сейчасъ, чтобы вполнѣ, такъ сказать, освоиться съ этой теоріей и ея примѣненіемъ въ области аналитической химіи.

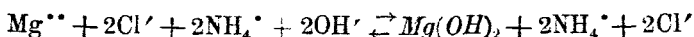
1. Калиевая соль хлорноватой кислоты  $\text{KClO}_3$  содержитъ въ своемъ составѣ хлоръ; но при смѣшеніи ея раствора съ растворомъ, содержащимъ іонъ серебра, не получается осадка  $\text{AgCl}$ .

Съ точки зрѣнія іонной теоріи такъ и должно быть.  $\text{KClO}_3$ , какъ соль кислоты  $\text{HClO}_3$  распадается на іоны:

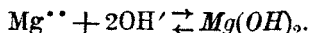


Въ ея растворѣ, значитъ, нѣтъ іона хлора, а потому она и не должна давать осадка съ іономъ серебра.

2. Обратимый процессъ осажденія гидроокиси магнія гидроокисью аммонія по іонной теоріи изображается такъ:



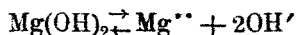
или



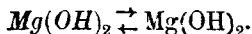
Разсмотримъ этотъ процессъ слѣдующимъ образомъ.

Представимъ себѣ, что мы внесли порошокъ гидроокиси магнія въ чистую воду. Гидроокись магнія очень трудно растворима въ водѣ, но все же немного растворима. Незначительное количество ея перейдетъ, значитъ, въ растворъ.

Растворъ получится очень разбавленный. Поэтому, почти всѣ растворившіяся молекулы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  диссоціируютъ:



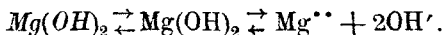
Съ другой стороны, растворъ будетъ насыщеннымъ по отноше-  
нію къ гидроокиси магнія. Значить, между порошкомъ гидроокиси маг-  
нія и ея растворомъ установится равновѣсіе:



Если, не обращая вниманія на іонизацію, назовемъ концентрацію  
насыщенного раствора  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  буквой  $a$ , то можемъ написать для по-  
слѣдняго равновѣсія:

$$K = a.$$

Соединяя оба этихъ равновѣсныхъ уравненія вмѣстѣ, мы напишемъ:



Обозначая здѣсь концентрацію неразложенныхъ, находящихся въ рас-  
творѣ молекулъ буквой  $b$ , концентрацію  $\text{Mg}^{**}$  —  $c$  и  $\text{OH}'$  —  $d$ , получимъ

$$K_{\text{II}} = b.$$

и

$$K_{\text{I}} = \frac{c \times d^2}{b} \quad \text{или} \quad K_{\text{I}} = \frac{c \times d^2}{K_{\text{II}}}$$

отсюда

$$K_{\text{I}} K_{\text{II}} = c \times d^2$$

или

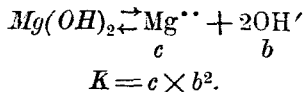
$$K = c \times d^2$$

Значить, для равновѣсія:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{**} + 2\text{OH}'$  постоянная равно-  
вѣсія въ насыщенномъ растворѣ будетъ равна произведенію концен-  
траціи іона магнія на квадратъ концентраціи гидроксильнаго іона.

Здѣсь концентрація каждаго іона представляетъ собою его раство-  
римость, и произведеніе это называютъ *произведеніемъ растворимости*.

Величина эта имѣетъ большое значеніе для выясненія реакцій не-  
растворимыхъ или, правильнѣе, трудно растворимыхъ веществъ, какъ  
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  и т. д.

Сейчасъ мы это увидимъ на примѣрѣ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Напишемъ опять  
наше уравненіе:



Если мы какимъ-нибудь образомъ увеличимъ концентрацію  $\text{OH}'$ -  
іоновъ, т. е.  $b$ , то, по закону дѣйствующихъ массъ, реакція пойдетъ въ  
сторону образованія осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; если уменьшимъ  $b$ , то реакція пой-  
детъ въ обратную сторону, т. е.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  будетъ растворяться.

$K$  представляетъ собою нѣкоторую опредѣленную величину, поло-  
жимъ 0.0002. Увеличивая  $b$ , мы увеличиваемъ произведеніе  $c \times b^2$ ; оно

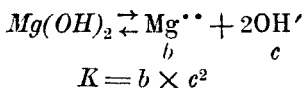
становится больше 0.0002, и реакція тогда идетъ въ сторону образова-  
нія и выдѣленія осадка  $Mg(OH)_2$ . Уменьшая  $b$ , мы уменьшаемъ произ-  
ведение растворимости  $c \times b^2$ ; оно становится меньше 0.0002, и реакція  
протекаетъ такъ, что осадокъ растворяется.

*Значитъ, когда произведение концентрацій іоновъ (въ соответствующихъ степеняхъ) становится больше произведенія растворимости, происходитъ выдѣленіе осадка; когда произведение концентрацій іоновъ дѣлается меньше произведенія растворимости, происходитъ раствореніе осадка.*

Это общее правило, регулирующее реакціи всѣхъ трудно-раствори-  
мыхъ веществъ.

Возвращаясь къ осажденію  $Mg(OH)_2$  гидроксью аммонія, мы бу-  
демъ наблюдать слѣдующее явленіе:

Если мы къ нашему раствору, гдѣ



прибавимъ іоновъ  $NH_4^+$  (въ видѣ какой-нибудь аммонійной соли), то  
іоны эти будутъ соединяться съ  $OH'$ -іонами въ  $NH_4OH$ ; будетъ это  
происходить потому, что  $NH_4Cl$  хорошо распадается на іоны, степень же  
диссоціаціи  $NH_4OH$  очень мала (смотри таблицу).

Въ результатъ уменьшится  $c$ , произведение концентрацій  $OH'$ -и  $Mg^{**}$ -  
іоновъ станетъ меньше произведенія растворимости и осадокъ  $Mg(OH)_2$   
станетъ растворяться. Прибавивъ достаточное количество  $NH_4^+$ -іоновъ,  
мы весь осадокъ  $Mg(OH)_2$  переведемъ въ растворъ.

Если мы, съ другой стороны, прибавимъ къ нашему раствору рас-  
творъ  $NH_4OH$ , то мы увеличимъ немного  $c$ , ибо гидроксью аммонія въ  
растворѣ очень мало диссоціирована. Въ этомъ случаѣ отъ увеличенія  
произведенія концентрацій  $OH'$  и  $Mg^{**}$  произойдетъ выдѣленіе осадка,  
но въ небольшой степени, такъ какъ степень диссоціаціи  $NH_4OH$  очень  
мала, а произведение растворимости гидроксиси магнія сравнительно до-  
вольно велико.

Чтобы его превысить нужна, слѣдовательно, довольно значитель-  
ная концентрація гидроксильныхъ іоновъ; нужно прибавить очень кон-  
центрированный растворъ гидроксиси аммонія. Да и это мало поможетъ,  
такъ какъ съ увеличеніемъ концентраціи гидроксиси аммонія сильно  
уменьшается ея степень диссоціаціи.

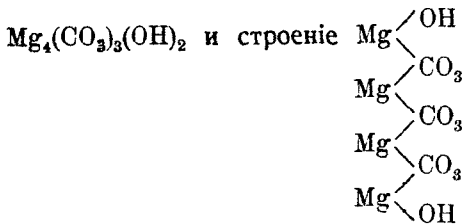
Значитъ растворяющее дѣйствіе  $NH_4^+$ -іоновъ аммонійной соли зна-  
чительно превышаетъ осаждающее дѣйствіе гидроксильныхъ іоновъ  
 $NH_4OH$ .

Въ результатъ, въ присутствіи достаточнаго количества аммонійной  
соли никакимъ избыткомъ амміака нельзя осадить  $Mg(OH)_2$ .

То же разсужденіе можно приложить и къ явленію неосажденія

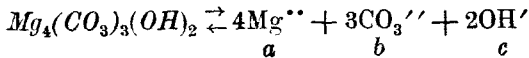
углекислаго магнезія углекислымъ аммоніемъ въ присутствіи хлористаго аммонія.

Углекислая соль магнезія—это основная соль: она имѣеть составъ



Она представляетъ собою трудно растворимый въ водѣ осадокъ.

Припоминая сказанное объ отношеніи гидроокиси магнезія къ водѣ, мы можемъ написать:



и произведеніе растворимости:

$$K = a^4 \times b^3 \times c^2.$$

Прибавленіе аммонійныхъ іоновъ— $NH_4^*$  (въ видѣ ихъ соли) повлечетъ за собою уменьшеніе  $c$ .

Произведеніе концентраціи іоновъ (въ соотвѣтствующихъ, конечно, степеняхъ) станетъ меньше произведенія растворимости, и осадокъ начнетъ растворяться.

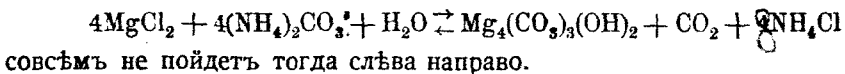
При достаточномъ количествѣ прибавленныхъ іоновъ  $NH_4^*$  онъ весь растворится.

Здѣсь произведеніе растворимости также довольно велико.

Прибавленіе углекислаго аммонія и амміака увеличить, конечно, нѣсколько  $b$  и  $c$ , и повлечетъ за собой небольшое выдѣленіе осадка.

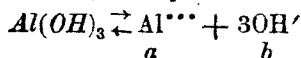
Однако растворяющее дѣйствіе  $NH_4^*$ -іоновъ будетъ и здѣсь больше, а потому, прибавивъ заранѣе къ соли магнезія избытокъ хорошо диссоціированной соли аммонія, мы вовсе не получимъ осадка отъ прибавленія углекислаго аммонія и амміака.

Реакція:



Если произведеніе растворимости трудно-растворимаго вещества очень невелико, тогда будетъ наблюдаться обратное явленіе.

Такъ, напр., произведеніе растворимости гидроокиси алюминія.



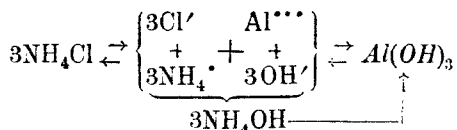
$$K = a \times b^3$$

очень невелико.  $Al(OH)_3$  почти совершенно нерастворимъ.

Въ этомъ случаѣ незначительное, сравнительно, прибавленіе іоновъ  $\text{OH}'$  даетъ произведеніе концентрацій іоновъ, значительно превышающее произведеніе растворимости.

Значить, незначительное количество избыточныхъ  $\text{OH}'$ -іоновъ поведетъ къ выдѣленію осадка.

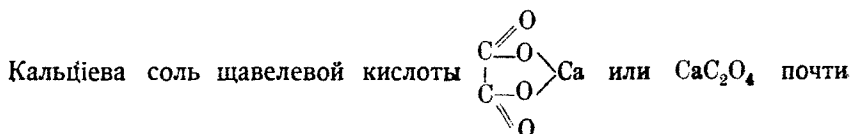
Здѣсь, слѣдовательно, прибавленіе и такого мало диссоціированнаго основанія, какъ  $\text{NH}_4\text{OH}$ , легко поведетъ за собою выдѣленіе осадка даже въ присутствіи избытка аммонійныхъ іоновъ (какой-нибудь аммонійной соли).



Аммонійные іоны  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , заставляющіе іоны  $\text{OH}'$  переходить въ недиссоціированныя молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ , дѣйствуютъ растворяющимъ образомъ на осадокъ  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Но небольшого количества остающихся въ растворѣ  $\text{OH}'$ -іоновъ достаточно для того, чтобы произведеніе концентрации  $\text{Al}$ -іона на кубъ концентрации  $\text{OH}'$ -іона превышало произведеніе растворимости  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , такъ послѣднее ничтожно мало. Поэтому реакція протекаетъ въ сторону выдѣленія осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

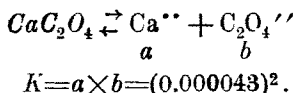
Въ случаѣ же  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  реакція протекаетъ въ противоположную сторону,—въ сторону растворенія осадка, такъ какъ произведеніе растворимости его сравнительно велико.

Разберемъ теперь съ точки зрѣнія іонной теоріи сущность процесса растворенія нерастворимыхъ осадковъ въ кислотахъ.



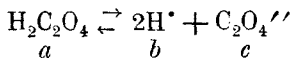
нерастворима въ водѣ, но легко растворяется въ сильныхъ кислотахъ.

Произведеніе растворимости этой соли равно:



Если мы обольемъ эту соль растворомъ соляной кислоты, то прибавимъ, значить, большое количество водородныхъ іоновъ (степень диссоціаціи  $\text{HCl}$  въ растворѣ, содержащемъ 0.1 граммэквив. ея, равна 90%). Степень же диссоціаціи щавелевой кислоты такой же концентраціи равна 34%. Іоны  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ , встрѣчаясь въ растворѣ съ водородными іонами, будутъ соединяться въ молекулы  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Такъ какъ степень диссоціаціи соляной кислоты очень велика (въ прибавленномъ растворѣ концентрація водородныхъ іоновъ равна  $\frac{90 \times 0.1}{100} = 0.09$ ), то въ уравненіи диссоціаціи щавелевой кислоты

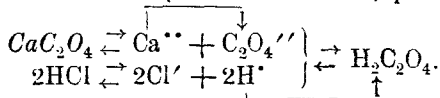


$$K = \frac{b^2 \times c}{a}$$

концентрація  $c$  очень сильно уменьшится, станетъ значительно меньше 0.000043 (см. выше).

Отъ этого произведеііе концентраціи  $\text{Ca}$ - и  $\text{C}_2\text{O}_4$ -іоновъ станетъ значительно меньше произведеіія растворимости кальціевой соли щавелевой кислоты.

Въ результатѣ, слѣдовательно, эта соль будетъ растворяться и, при достаточномъ количествѣ прибавленной  $\text{HCl}$ , растворится вся:



Посмотримъ теперь, какъ будетъ дѣйствовать на нашу соль уксусная кислота.

Степень диссоціаціи раствора уксусной кислоты, содержащаго 0.1 гр.-экв. послѣдней въ литрѣ равна 1.3%, т. е. концентрація водородныхъ іоновъ равна 0.0013.

Представимъ себѣ теперь, что уксусная кислота вытѣснила бы все же всю щавелевую изъ ея соли. Тогда концентрація щавелевой кислоты въ нашемъ растворѣ стала бы равной 0.1.

Ея степень диссоціаціи равна 34%. Значитъ, въ полученномъ ея растворѣ была бы концентрація водородныхъ іоновъ, равная  $\frac{34 \times 0.1}{100} \times 2 = 0.068$  (смотри уравненіе диссоціаціи  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ).

Теперь въ полученномъ растворѣ находится довольно много аніоновъ уксусной кислоты, принадлежащихъ кальціевой ея соли; соли обыкновенно хорошо диссоціированы. Если уксусная кисл. вытѣснила всю щавелевую, то въ растворѣ будетъ 0.1 гр.-экв. кальціевой соли уксусной кислоты. Положимъ, что она диссоціирована лишь на 50%. Значитъ, въ растворѣ находится 0.05 грамманіоновъ уксусной кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ ).

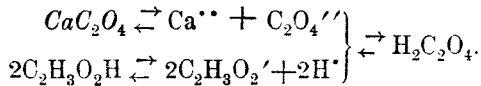
Ея степень диссоціаціи пусть будетъ вдвое больше, чѣмъ для 0.1-раствора ея, т. е. 2.6%.

Ея аніоны, встрѣчаясь въ растворѣ съ водородными іонами щавелевой кислоты, будутъ давать недиссоціированныя частицы уксусной ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$ ).

Если ея степень диссоціаціи 2·6%, а концентрація ея аніоновъ 0·05, то  $100 - 2·6 = 97·4\%$  ихъ превратится въ недиссоціированныя молекулы; соотвѣтственно исчезнетъ изъ раствора  $\frac{0·05 \cdot 97·4}{100}$  ея аніоновъ и водородныхъ іоновъ щавелевой, т. е. 0·0487 послѣднихъ.

Останется водородныхъ іоновъ  $0·068 - 0·0487 = 0·0193$ .

Въ результатъ концентрація водородныхъ іоновъ щавелевой уменьшится:



Это поведетъ за собой дальнѣйшее распаденіе на іоны  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , увеличеніе, слѣдовательно, концентраціи  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ -іоновъ и выпаденіе, поэтому, осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

Совсѣмъ иначе будетъ съ соляной кислотой.

Когда соляная кислота вытѣснитъ щавелевую изъ ея кальціевой соли, то полученная щавелевая будетъ имѣть концентрацію водородныхъ іоновъ, также равную 0·068 (см. выше); концентрація же іоновъ для эквивалентнаго раствора  $\text{HCl}$  равна 0·09 (см. выше); слѣдовательно, имѣющіеся въ растворѣ свободные іоны  $\text{Cl}'$  въ очень малой степени соединятся съ водородными іонами щавелевой. Въ свободномъ состояніи останется не менѣе 90% (степень диссоціаціи  $\text{HCl}$ ) отъ 0·068, или 0·0612 водородныхъ іоновъ щавелевой.

Прибавимъ теперь избытокъ  $\text{HCl}$ . Столько ея, чтобы въ моментъ нашего разсужденія (когда вся щавелевая вытѣснена) концентрація  $\text{HCl}$  равнялась 0·1; тогда концентрація ея іоновъ = 0·09; общая концентрація водородныхъ іоновъ въ этотъ моментъ будетъ  $0·09 + 0·068 = 0·158$ <sup>1)</sup>.

Отъ этого, конечно, нѣкоторая часть водородныхъ іоновъ соединится съ  $\text{Cl}'$  въ молекулы  $\text{HCl}$ . Если мы предположимъ, что 0·08 гр. іоновъ  $\text{Cl}'$  и  $\text{H}^+$  превратятся въ  $\text{HCl}$ , то и тогда общая концентрація  $\text{H}^+$ -іоновъ будетъ 0·078, т. е. больше возможной для даннаго случая концентраціи водородныхъ іоновъ щавелевой кислоты (0·068), и нѣкоторая часть ихъ, поэтому, соединится съ  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ -іонами въ молекулы щавелевой кислоты, что, какъ мы уже знаемъ, поведетъ за собою дальнѣйшее раствореніе осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

На самомъ дѣлѣ, конечно, въ молекулы  $\text{HCl}$  перейдетъ много меньшее количество  $\text{H}^+$ -іоновъ.

<sup>1)</sup> Общая концентрація будетъ меньше, ибо присутствіе іоновъ водорода  $\text{HCl}$  повизитъ концентрацію такихъ же іоновъ щавелевой. Но мы дѣлали предположеніе (для насъ невыгодное), что пониженія не произойдетъ.



Въ растворѣ HCl, содерж. 0.1 гр.-экв. въ литрѣ, будутъ концентрации:

$$\begin{array}{ccc} \text{HCl} & \rightleftharpoons & \text{H}^{\cdot} + \text{Cl}' \\ 0.01 & & 0.09 \quad 0.09 \end{array}$$

и

$$K = \frac{0.09^2}{0.01} = 0.081.$$

Если бы отъ дѣйствія избыточныхъ H<sup>·</sup>-іоновъ щавелевой въ HCl перешло дѣйствительно 0.08 хлорныхъ и водородныхъ іоновъ, то получились бы концентрации:

$$\begin{array}{l} \text{HCl} \text{ --- } 0.09 \\ \text{Cl}' \text{ --- } 0.01 \\ \text{H}^{\cdot} \text{ --- } 0.078 \end{array}$$

и

$$\frac{\text{Cl}' \times \text{H}^{\cdot}}{\text{HCl}} = \frac{0.01 \times 0.078}{0.09} = 0.0087.$$

И тогда должно было бы произойти обратное расщепленіе HCl на ея іоны до тѣхъ поръ, пока получились бы такія концентрации, что ихъ соответствующее отношеніе увеличилось бы до величины константы диссоціаціи HCl, т. е. до 0.081.

Значить, въ дѣйствительности, въ растворѣ останется больше водородныхъ іоновъ, и большее число ихъ соединится съ C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>''-іонами въ молекулы щавелевой.

Другими словами, очень легко пойдетъ дальнѣйшее раствореніе осадка CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

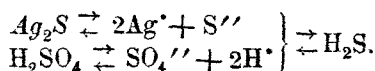
Изъ всего вышесказаннаго вытекаетъ, что *трудно-растворимая соль какой-нибудь кислоты растворяется въ другой кислотѣ, если степень іонной диссоціаціи послѣдней больше, чѣмъ первой кислоты.*

Однако, нѣкоторыя трудно-растворимыя соли мало-диссоціированныхъ кислотъ не растворяются даже въ сильно-диссоціированныхъ кислотахъ.

Такъ, напр., сѣроводородная кислота гораздо менѣе диссоціирована, чѣмъ сѣрная, однако сѣрнистое серебро не растворяется (практически) въ растворѣ сѣрной кислоты.

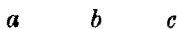
Зависитъ это отъ того, что растворимость въ водѣ сѣрнистаго серебра крайне мала. Въ литрѣ воды растворяется всего 0.0000008 гр.-молекулы Ag<sub>2</sub>S (тогда какъ CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> раствор. въ литрѣ—0.000043, т. е. въ 54 раза больше).

Напишемъ теперь, какъ и прежде, относящіяся сюда реакціи:



Здѣсь произведеніе растворимости  $\text{Ag}_2\text{S}$  такъ ничтожно, что концентрація  $\text{S}''$ -іона исчезающе мала.

Степень диссоціаціи  $\text{H}_2\text{S}$  очень мала сама по себѣ; въ присутствіи большого количества  $\text{H}^+$ -іоновъ сѣрной кислоты она будетъ еще меньше, другими словами, въ равновѣсіи:  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}''$ ,



гдѣ

$$K = \frac{b^2 \times c}{a}$$

$c$  въ присутствіи избытка іоновъ  $\text{H}^+$  будетъ очень мала.

Но меньше нѣкоторой, хотя и очень малой величины, она быть не можетъ, иначе не образуется молекулъ  $\text{H}_2\text{S}$  или  $a$  будетъ почти равно нулю.

Благодаря ничтожной растворимости  $\text{Ag}_2\text{S}$  концентрація  $\text{S}''$ -іоновъ (полученныхъ отъ распадаія растворившихся молекулъ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) меньше концентраціи этихъ іоновъ, соответствующей сѣрководородному равновѣсію въ данныхъ условіяхъ.

Поэтому вовсе не образуется молекулъ  $\text{H}_2\text{S}$ , и  $\text{Ag}_2\text{S}$  не растворяется въ сѣрной кислотѣ.

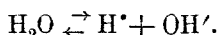
Правильнѣе сказать—образуется такъ мало  $\text{H}_2\text{S}$ , что происходитъ практически незамѣтное раствореніе  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Отсюда вытекаетъ общее правило:

*Очень трудно растворимыя въ водѣ соли не растворяются даже въ сильно диссоціированныхъ кислотахъ.*

Теперь намъ остается еще разобрать явленіе гидролиза, имѣющее важное значеніе для аналитической химіи.

Чистая вода, хотя и въ ничтожной степени, распадается на іоны



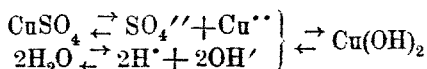
Въ литрѣ чистой воды находится одна десятимлліонная грамміона водорода и такая же часть грамміона гидроксила.

Значитъ, диссоціація чистой воды чрезвычайно мала.

Однако, благодаря этой диссоціаціи вода дѣйствуетъ на нѣкоторыя соли разлагающимъ образомъ.

Такъ, растворъ мѣднаго купороса въ водѣ обладаетъ кислотной реакціей, значитъ, содержитъ достаточное количество водородныхъ іоновъ.

Здѣсь происходитъ слѣдующая реакція:



Въ растворѣ встрѣчаются іоны  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{OH}'$ . Они соединяются въ молекулы чрезвычайно слабо диссоціированнаго основанія  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Отъ этого

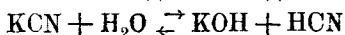
уменьшается концентрація гидроксильныхъ іоновъ, и новыя молекулы воды начинаютъ распадаться на свои іоны. Въ результатѣ въ растворѣ будутъ накапливаться водородные іоны.

Одновременно здѣсь (всѣ виды реакціи обратимы) начнетъ происходить превращеніе  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  въ  $\text{CuSO}_4$  и воду, т. е. распаденіе  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  на іоны  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{OH}'$  и переходъ  $\text{OH}'$ -іоновъ въ  $\text{H}_2\text{O}$ .

Черезъ нѣкоторое время наступитъ состояніе равновѣсія. Если въ моментъ равновѣсія, въ результатѣ этихъ противоположныхъ реакцій, окажется достаточное количество водородныхъ іоновъ и сравнительно небольшое количество гидроксильныхъ іоновъ, то растворъ будетъ кислымъ.

Растворъ ціанистаго калия окрашиваетъ лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ.

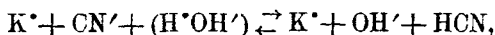
Это опять-таки является слѣдствіемъ дѣйствія іоновъ воды:



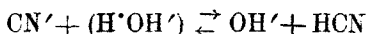
Калиева соль синильной кислоты довольно сильно (какъ всякая соль) диссоціирована, такъ же и  $\text{KOH}$ ; степень же диссоціаціи  $\text{HCN}$  очень мала (0.01% въ въ растворѣ, содержащ. 0.1 гр.-экв.  $\text{HCN}$ ).

Для простоты разсужденія примемъ, что по сравненію съ  $\text{KCN}$  и  $\text{KOH}$  степень диссоціаціи  $\text{HCN}$  равна нулю.

Тогда



или



Воду мы пишемъ такъ, чтобы обозначить этимъ ея незначительную степень диссоціаціи.

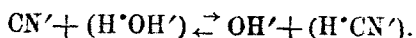
Изъ послѣдняго уравненія ясно видно, что процессъ состоитъ въ соединеніи  $\text{CN}'$ -іоновъ соли съ  $\text{H}'$ -іонами воды въ недиссоціированныя молекулы  $\text{HCN}$ .

Это поведетъ за собою дальнѣйшее распаденіе  $\text{H}_2\text{O}$  на іоны и дальнѣйшее образованіе  $\text{HCN}$ .

Въ результатѣ, въ растворѣ будетъ ничтожное количество  $\text{H}'$ -іоновъ (только то, какое принадлежитъ водѣ) и сравнительно большое количество  $\text{OH}'$ -іоновъ.

Поэтому растворъ станетъ щелочнымъ, такъ какъ щелочная реакція обусловлена присутствіемъ гидроксильныхъ іоновъ.

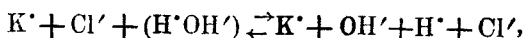
На дѣлѣ степень диссоціаціи  $\text{HCN}$  не равна, конечно, нулю. Поэтому нужно писать:



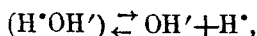
Значитъ, реакція обратима. Въ состояніи равновѣсія число гидроксильныхъ іоновъ должно значительно превышать число водородныхъ іоновъ (воды и  $\text{HCN}$ ), чтобы проявилась щелочная реакція.

А когда это будетъ? Когда у насъ будетъ соль сильнаго основанія и слабой кислоты.

Если мы возьмемъ соль сильнаго основанія и сильной кислоты, напр., KCl, то



или



ибо можно принять (для простоты), что KCl, KOH и HCl одинаково диссоциированы.

Въ конечномъ результатѣ процессъ сведется на диссоціацію чистой воды. Значитъ, вправо онъ пойдетъ въ чрезвычайно ничтожной степени.

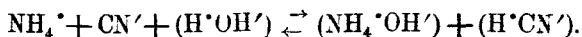
Другими словами, такая соль вовсе не будетъ разлагаться водой.

Такое дѣйствіе воды на соли называется *гидролизомъ* солей.

Гидролизъ, значитъ, возможенъ тогда, когда у насъ соль сильнаго основанія и слабой кислоты или слабого основанія и сильной кислоты.

Въ первомъ случаѣ растворъ становится щелочнымъ, во второмъ—кислымъ.

Легче всего, понятно, будутъ подвергаться гидролизу соли слабыхъ оснований и слабыхъ кислотъ, напр., ціанистый аммоній  $NH_4CN$ :



Здѣсь дѣйствуетъ съ одной стороны стремленіе  $NH_4^{\cdot}$ - и  $OH^{\cdot}$ -іоновъ переходить въ  $NH_4OH$ , съ другой стороны—стремленіе  $H^{\cdot}$ - и  $CN^{\cdot}$ -іоновъ соединиться въ HCN.

Такъ какъ степень диссоціаціи мало диссоциированнаго  $NH_4OH$  все же больше степени диссоціаціи HCN, то растворъ долженъ быть щелочнымъ, но преобладаніе гидроксильныхъ іоновъ будетъ сравнительно невелико, абсолютное число ихъ въ растворѣ будетъ тоже невелико, и въ результатѣ лакмусъ не окрасится ни въ красный, ни въ синій цвѣтъ.

Гидролитическое расщепленіе солей водой зависитъ, слѣдовательно, отъ диссоціаціи воды.

Если бы она не была диссоциирована, то, съ точки зрѣнія іонной теоріи, не существовало бы и явленія гидролиза.

Въ наиболѣ сильной степени гидролизу подвергается соль слабого основанія и слабой кислоты.

Совсѣмъ не подвергается гидролизу (при обычныхъ условіяхъ) соль сильной кислоты и сильнаго основанія.

Среднее положеніе между этими двумя типами солей занимаютъ соли слабыхъ кислотъ съ сильными основаниями и сильныхъ кислотъ со слабыми основаниями.

Они сильно окрашивают лакмусъ въ тотъ или иной цвѣтъ. Соли же перваго и втораго типа нейтральны по отношенію къ лакмусу.

Гидролизъ увеличивается съ повышеніемъ температуры.

Въ приведенномъ очеркѣ подробно разобраны главнѣйшія приложенія іонной теоріи къ аналитической химіи.

Съ дальнѣйшими ея приложеніями читатель встрѣтится уже при разборѣ различныхъ реакцій въ соотвѣтствующихъ мѣстахъ этой книги.

*Л. Писаржевскій.*

---

## Задача качественного анализа. Мокрый и сухой анализъ

Отдѣлъ химіи — качественный анализъ даетъ методы и приемы для опредѣленія тѣхъ элементовъ и ихъ соединений, которые входятъ въ составъ данного вещества.

Такъ, путемъ качественного анализа можно опредѣлить:

*a)* Изъ *какихъ элементовъ* состоитъ данное вещество; напр., что поваренная соль состоитъ изъ натрія и хлора ( $\text{NaCl}$ ).

*b)* Изъ *какихъ группъ элементовъ* состоитъ вещество; напр., что сѣрнистый аммоній состоитъ изъ группъ  $\text{NH}_4$  и  $\text{SO}_4$ .

*c)* Какой *валентности* элементы въ веществѣ; напр., заключается ли въ веществѣ двувалентное желѣзо ( $\text{FeCl}_2$ ) или трехвалентное ( $\text{FeCl}_3$ ), одновалентная ртуть ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) или двувалентная ( $\text{HgCl}_2$ ) и т. д.

*d)* Изъ *какихъ сложныхъ веществъ* состоитъ вещество; напр., что кристаллы мѣднаго купороса состоитъ изъ  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  или, что вещество состоитъ изъ смѣси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FePO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$  (последняя задача не всегда выполнима).

Въ задачу качественного анализа также входитъ *приблизительное опредѣленіе относительныхъ количествъ* составныхъ частей вещества.

Опредѣленіе состава веществъ можно вести, производя различныя испытанія надъ веществомъ, взятымъ въ сухомъ видѣ. Такой анализъ называется *сухимъ*. Такъ, напр., если смѣшать немного азотнокислой ртути съ содой и смѣсь прокалить въ пробиркѣ (рис. 1), то на болѣе холодныхъ мѣстахъ пробирки въ *C* появляется налѣтъ ртути. Такъ опредѣляется ртуть *сухимъ путемъ*. Если ту же соль ртути растворить въ



Рис. 1. Возгонка ртути.

водѣ и въ этотъ растворъ опустить на нѣкоторое время мѣдную пластинку или монету, то на мѣди выдѣляется ртуть. Такое опредѣленіе состава веществъ, когда для анализа они предварительно переводятся въ растворъ, называется **мокрымъ анализомъ** или **анализомъ мокрымъ путемъ**.

Въ настоящемъ руководствѣ излагается система анализа мокрымъ путемъ, немногія же реакціи анализа сухимъ путемъ приводятся только какъ вспомогательныя.

## Свойства, по которымъ опредѣляются элементы и ихъ соединенія.

Элементы и ихъ соединенія могутъ быть опредѣлены и отличены другъ отъ друга по ихъ *физическимъ* и *химическимъ* свойствамъ.

**Физическія свойства.** Сюда относятся: *a)* физическое состояніе вещества (твердое, жидкое и газообразное); *b)* цвѣтъ, блескъ; *c)* окрашиваніе пламени, свѣтимость при накаливаніи; *d)* способность плавиться при накаливаніи и улетучиваться; *e)* твердость, хрупкость, вязкость, кристаллическое состояніе и т. д.

Сюда же отнесемъ: *g)* растворимость въ водѣ и *г)* запахъ, вкусъ, и вызываемыя веществомъ осязательныя ощущенія.

Такъ, напр., сѣра легко опредѣляется по желтоватому цвѣту, хрупкости, способности плавиться, кипѣть и перегоняться; сѣроводородъ легко опредѣляется по запаху тухлыхъ яицъ; свинецъ можетъ быть опредѣленъ по синеватосѣрому цвѣту (въ свѣжемъ разрѣзѣ), по способности сплющиваться отъ удара (ковокъ) и писать (мяжокъ), по плавкости и т. д.

Но въ большинствѣ случаевъ по физическимъ свойствамъ вещества невозможно сдѣлать заключеніе о его составѣ; тогда опредѣляютъ **химическія свойства** вещества.

Съ этой цѣлью на изслѣдуемое вещество дѣйствуютъ различными химическими соединеніями. При этомъ вызываются тѣ или другія *химическія измѣненія* или *реакціи* и могутъ образоваться новыя вещества, которыя легко узнать по ихъ характернымъ физическимъ свойствамъ; а по образовавшимся веществамъ можно судить о томъ, что входило въ составъ анализируемаго вещества.

Такъ, напр., если возьмемъ кусочекъ сѣрнистаго желѣза, то по внѣшнему виду, т. е. по его физическимъ свойствамъ мы не опредѣлимъ его состава; въ такомъ случаѣ мы пробуемъ растворить его въ водѣ (для анализа мокрымъ путемъ); въ водѣ сѣрнистое желѣзо не растворяется; тогда пробуемъ растворить его въ соляной кислотѣ; въ соляной

кислотъ сѣрнистое желѣзо растворяется, при чемъ выдѣляется газъ (химическое измѣненіе), въ которомъ по запаху легко узнать сѣроводородъ. По выдѣленію сѣроводорода можно заключить о присутствіи въ анализируемомъ веществѣ кислотнаго остатка сѣроводорода. Если далѣе къ образовавшемуся раствору прилить раствора *красной соли Гмелина*, то появится характерный *синій осадокъ*, по которому безошибочно можно судить о присутствіи въ растворѣ *желѣза* и при томъ *двувалентнаго*. Слѣдовательно, анализируемое вещество состоитъ изъ двувалентнаго желѣза и сѣры и представляетъ собой соединеніе  $FeS$  (сѣрнистое желѣзо).

Такія химическія соединенія, которыя вызываютъ тѣ или другія реакціи и измѣненія, указывающія на составъ вещества, называются **реактивами** или **реагентами**.

Въ послѣднихъ реакціяхъ реактивами взяты были *соляная кислота* и *красная соль Гмелина*.

Такіе реактивы, которые служатъ для открытія только опредѣленныхъ элементовъ или ихъ соединеній называются **характерными** или **спеціальными реактивами**.

Такъ, красная соль Гмелина является спеціальнымъ реактивомъ для двувалентнаго желѣза.

---

## Распределеніе элементовъ и ихъ соединеній на группы.

Для опредѣленія отдѣльныхъ элементовъ или ихъ соединеній могутъ быть примѣнены спеціальныя реактивы далеко не всегда, а чаще всего только въ отсутствіи цѣлага ряда другихъ элементовъ (или ихъ соединеній). Въ виду этого при анализѣ мокрымъ путемъ вещество растворяютъ въ томъ или другомъ растворителѣ (водѣ или кислотѣ), и затѣмъ послѣдовательно приливаютъ къ нему такъ наз. **групповые реактивы**, которые осаждаютъ и отдѣляютъ одни элементы отъ другихъ по **группамъ** \*). Послѣ этого каждая группа анализируется отдѣльно; при чемъ въ каждой группѣ также часто приходится отдѣлять одни элементы отъ другихъ, для того, чтобы возможно было примѣненіе спеціальныхъ реактивовъ. Такимъ образомъ, группы могутъ быть разбиты на **подгруппы**.

---

\*) Эти *аналитическія группы* имѣютъ мало общаго съ группами періодической системы элементовъ Менделѣева (см. стр. 52); въ послѣдней элементы разбиты на 9 группъ на основаніи совокупности всѣхъ свойствъ элементовъ, въ химическомъ же анализѣ, элементы распределены на группы только на основаніи немногихъ свойствъ: осаждаемости или изъ раствора тѣмъ или другимъ групповымъ реактивомъ.



Къ групповымъ реактивамъ относятся: *спроводородъ* —  $H_2S$ , *спристый аммоній* —  $(NH_4)_2S$ , *углекислый аммоній* —  $(NH_4)_2CO_3$  и *многоспристый аммоній* —  $(NH_4)_2S_n$ .

<p>Если пропустить сѣроводородъ черезъ подкисленный растворъ, въ которомъ содержатся соли: K, Na, <math>NH_4</math>, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Cr, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, Ag, Pb, Hg, Cu, Bi, Cd, Sn, Sb, As,</p>				
<p>то въ растворѣ останутся: K, Na, <math>NH_4</math>, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Fe, Cr, Zn, Mn, Ni, Co.</p> <p>Приливъ къ отфильтрованному раствору <math>(NH_4)_2S</math>, получимъ:</p>		<p>а въ осадкѣ: <math>Ag_2S</math>, <math>PbS</math>, <math>HgS</math>, <math>CuS</math>, <math>CdS</math>, <math>Bi_2S_3</math>, <math>SnS</math>, <math>Sb_2S_3</math>, <math>As_2S_3</math>.</p> <p>Приливъ къ отфильтрованному осадку <math>(NH_4)_2S_n</math>, получимъ:</p>		
<p>Въ растворѣ: K, Na, <math>NH_4</math>, Ba, Sr, Ca, Mg. Приливъ къ раствору <math>(NH_4)_2CO_3</math>, получимъ:</p>	<p>Въ осадкѣ: <math>Al(OH)_3</math>, <math>Cr(OH)_3</math>, <math>FeS</math>, <math>ZnS</math>, <math>MnS</math>, <math>NiS</math>, и <math>CoS</math>.</p>	<p>Въ осадкѣ: <math>Ag_2S</math>, <math>PbS</math>, <math>HgS</math>, <math>Bi_2S_3</math>, <math>CuS</math>, <math>CdS</math>,</p>	<p>Въ растворѣ сульфосоли: <math>(NH_4)_2 SnS_3</math>, <math>(NH_4)_3 AsS_4</math>, <math>(NH_4)_3 SbS_4</math>.</p>	
<p>Въ растворѣ: K, Na, <math>NH_4</math>, Mg.</p>	<p>Въ осадкѣ: <math>BaCO_3</math>, <math>CaCO_3</math>, <math>SrCO_3</math>.</p>			
I группа.	II группа.	III группа.	IV группа.	V группа.
Группа щелочныхъ металловъ.	Группа углекислаго аммонія.	Группа сѣрнистаго аммонія.	Группа селенбра и мѣди.	Группа сульфосолей.

### Приборы, посуда и манипуляціи.

**Газовая горѣлка Бунзена.** Для осуществленія химическихъ реакцій часто требуется нагрѣваніе. Источникомъ теплоты для этой цѣли можетъ быть горѣние свѣтильнаго газа, производимое при помощи газовой горѣлки Бунзена (рис. 2), въ которую свѣтильный газъ входитъ черезъ боковую трубку въ рожекъ *AT*, гдѣ смѣшивается съ воздухомъ, входящимъ туда же черезъ отверстія *O, O'*. Подымающаяся вверхъ смѣсь газа съ воздухомъ загорается у отверстія горѣлки, при чемъ образуется сплывающее пламя (рис. 3), въ которомъ можно различить внутренній конусъ, состоящій изъ негорящей еще смѣси газа съ воздухомъ и имѣющій невысокую температуру, и наружный конусъ, состоящій изъ сгорающаго газа съ очень высокой температурой. Наивысшая температура пламени (около  $2300^\circ$ ) достигается около точки *b*. При недостаточномъ притокѣ воздуха черезъ отверстія *O, O'* надъ внутреннимъ конусомъ появляется свѣтящійся язычекъ. Этотъ язычекъ заключаетъ наваленныя, негорѣвшія еще частички угля, способныя отнимать кислородъ въ соприкосновеніи съ окислами, и поэтому является *возстановительною* частью пламени.

Наружный конус богат кислородомъ, способнымъ окислить введенныя въ пламя вещества, и поэтому является *окислительною* частью пламени.

Окислительную часть пламени съ высшей температурой является *c*, съ болѣе низкой *e* (если не свѣтится). Возстановительную часть пламени съ болѣе высокой температурой является граница между внутреннимъ и вѣшнимъ конусомъ *d*. Летучія вещества для наблюденія производимой ими окраски пламени вводятъ въ основаніе пламени *a*.

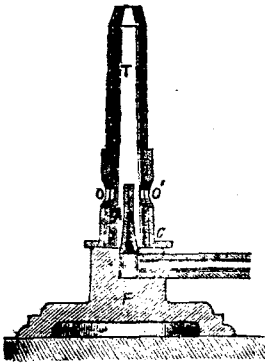


Рис. 2. Горѣлка Бунзена (въ разрѣзѣ).

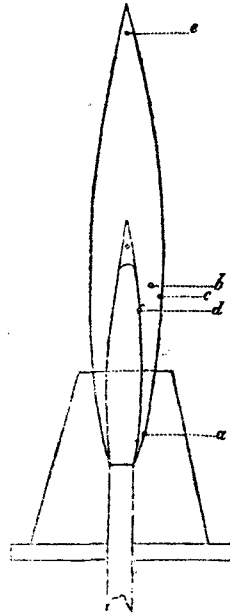


Рис. 3.

Если отверстие *O* закрыть и такимъ образомъ прекратить доступъ воздуха въ горѣлку, то всё пламя становится свѣтящимъ отъ накаленныхъ частичекъ угля.

Нагрѣваніе всегда слѣдуетъ вести на безсвѣтномъ пламени, такъ какъ свѣтящее пламя обладаетъ менѣе высокой температурой и кромѣ того выдѣляетъ на нагрѣваемомъ тѣлѣ копоть.

Чтобы зажечь газовую горѣлку, открываютъ газовый кранъ, соединенный съ трубкой *b* каучуковой трубкой, и, подождавъ нѣсколько секундъ, пока газъ будетъ выходить изъ горѣлки достаточной струей, зажигаютъ. Если газъ зажечь слишкомъ рано или при недостаточномъ притоки газу, пламя проскакиваетъ внутрь рожка, выдѣляя копоть, распространяя непріятный запахъ (ацетилену) и накаляя рожокъ. Въ этихъ случаяхъ необходимо прекратить горѣніе, охладить трубку и тогда уже снова зажечь.

Для полученія болѣе высокихъ температуръ, необходимыхъ при сплавленіи веществъ, сплавнаніи стекла и т. п. пользуются *напальной газовой лампой* (рис. 4), въ которую черезъ *a* входить свѣтящій газъ, а черезъ *b* воздухъ, вдвухъ особый мѣхомъ (рис. 5). Притокъ газа и воздуха регулируется кранами *c* и *d*.

Нагрѣваніе жидкостей производится въ фарфоровой или стеклянной посудѣ (пробиркахъ, стаканахъ и колбахъ). Нагрѣваніе въ пробиркѣ производится на голомъ огнѣ, при чемъ пробирку лучше держать такъ, чтобы она только отъ времени до времени погружалась въ пламя и притомъ только въ той ея части, гдѣ находится жидкость

Колбы и стаканы всегда нагреваютъ, установивъ ихъ на сковородкѣ съ пескомъ (песчаная баня) или на мѣдной сѣткѣ, которая помѣщается на желѣзный треножникъ (рис. 6).

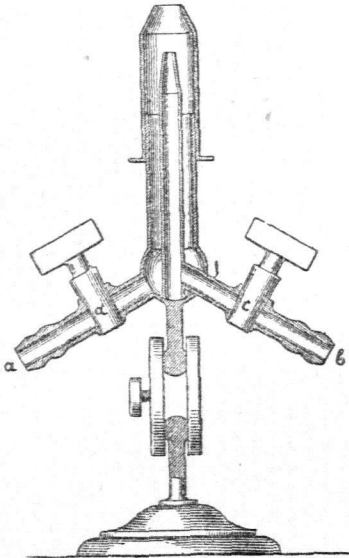


Рис. 4. Паяльная газовая лампа (въ разрѣзѣ).

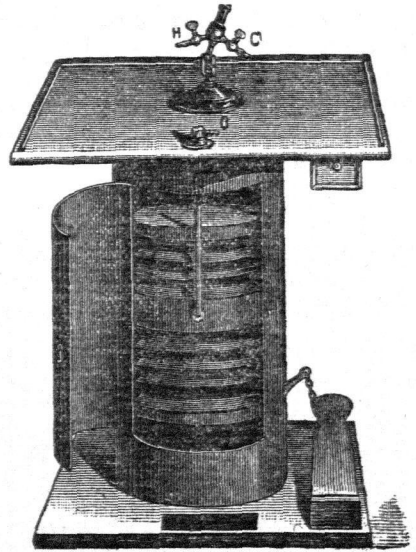


Рис. 5. Мѣхъ.

Выпариваніе т. е. удаленіе жидкости путемъ нагреванія или кипяченія лучше всего производить въ фарфоровой чашкѣ (рис. 7), установленной на треножникъ съ песчаной баней или мѣдной сѣткой. При выпариваніи не должно быть бурнаго кипѣнія жидкости и разбрызгиванія ея.

Выпариваніе различаютъ не до полного удаленія жидкости—для сгущенія раствора



Рис. 6. Выпариваніе въ фарфоровой чашкѣ.



Рис. 7. Фарфоровая чашка.

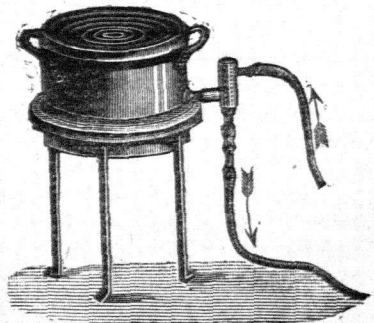


Рис. 8. Водяная баня.

и полное досуша. При выпариваніи досуша послѣ появленія осадка обыкновенно начинаются толчки и разбрасываніе содержимаго чашки. Этого можно избѣжать болѣе слабымъ подогреваніемъ и постояннымъ помѣшиваніемъ осадка стеклянной палочкой или же выпариваніемъ на *водной банѣ* (рис. 8). При выпариваніи на водной банѣ часто при достаточномъ сгущеніи растворъ покрывается кристаллической корой, препятствующей дальнѣйшему выпариванію. Въ такомъ случаѣ кору надо пробить стеклянной палочкой и перемѣшать съ растворомъ.

**Прокаливаниемъ** называется сильное нагрѣваніе твердаго вещества для удаленія улетучивающихся при этомъ частей (напр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Прокаливаніе можно производить въ фарфоровой чашкѣ, помѣщенной на песчаной банѣ или въ тиглѣ (рис. 9). Эту операцию необходимо производить въ вытяжномъ шкапу.

**Сплавленіемъ** называется превращеніе смѣси твердыхъ веществъ въ жидкое состояніе, производимое путемъ очень сильнаго накаливанія вещества, помѣщеннаго въ *фарфоровомъ* или *латиновомъ тиглѣ на голомъ огнѣ*. Тигель помѣщается въ особомъ треугольничкѣ (рис. 10), который устанавливается на треножникѣ (рис. 6). Превращеніе вещества въ спокойную не вспучивающуюся жидкость указываетъ на конецъ сплавленія.

Для сниманія еще горячаго тигля и приподыманія его крышки пользуются желѣзными щипцами (рис. 11).



Рис. 9.  
Фарфоровый тигель.

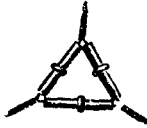


Рис. 10. Треугольничекъ для установки тигля при прокаливаніи на голомъ огнѣ.

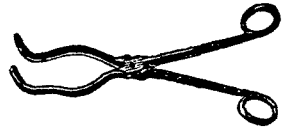
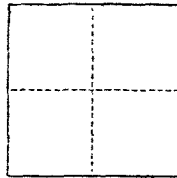


Рис. 11.  
Желѣзные щипцы.

**Фильтрованіе.** Фильтрованіемъ называется отдѣленіе жидкости отъ находящихся въ ней твердыхъ веществъ (мути или осадка) пропусканіемъ ея черезъ *пористыя тѣла* или *фильтры* (напр., черезъ фильтровальную бумагу). При этомъ жидкость проходитъ черезъ поры фильтра, а осадокъ и муть остаются на фильтрѣ. Фильтръ изъ фильтровальной бумаги готовятъ слѣдующимъ образомъ: квадратный листъ бумаги складываютъ вчетверо (рис. 12а) и свободные края обрѣзываютъ пояницами такъ,

чтобы образовалось  $\frac{1}{4}$  круга (b), а при развертываніи листа полный правильный кругъ; затѣмъ, раздвинувъ 3 слоя въ одну сторону, а четвертый въ другую, образуютъ конусъ c, который вставляютъ въ стеклянную воронку (рис. 12с), смачиваютъ дистиллированной водой и пальцемъ прижимаютъ къ стѣнкѣ воронки. Фильтръ долженъ быть обрѣзанъ такъ, чтобы его края были нѣсколько ниже краевъ воронки.

Для правильнаго обрѣзванія фильтра примѣняются особые жестяные шаблоны. Описанный фильтръ называется *гладкимъ*. Кромѣ гладкаго фильтра въ тѣхъ случаяхъ когда требуется быстрое фильтрованіе, примѣняется еще фильтръ *складчатый*. Для полученія складчатаго фильтра листокъ фильтровальной



a.

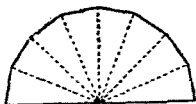


b.

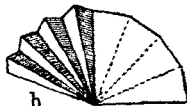


c.

Рис. 12. Приготовленіе гладкаго фильтра.



a.



b.



c.

Рис. 13. Приготовленіе складчатаго фильтра.

бумаги складываютъ вдвое и затѣмъ наподобіе вѣера образуютъ 8 складокъ (рис. 13). Обрѣзавъ свободные края, фильтръ вставляютъ въ воронку и смачиваютъ водой.

На мокрый фильтр сливают сперва жидкость, а потом и осадок, пользуясь для этого *стеклянной палочкой*, как указано на рис. 14. Жидкость, проходящая через фильтр (*фильтрат*) не должна быть мутной, въ противномъ случаѣ ее снова фильтруютъ черезъ тотъ же фильтр, или же черезъ *двойной фильтр*, который состоитъ изъ двухъ гладкихъ фильтровъ, вставленныхъ другъ въ друга такъ, чтобы 3 слоя одного фильтра приходились надъ однимъ другого.

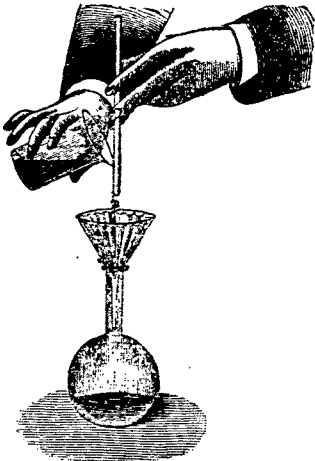


Рис. 14. Сливаніе фильтруемой жидкости на фильтр при помощи стеклянной палочки.

Для фильтрованія слѣдуетъ имѣть запасъ готовыхъ фильтровъ.

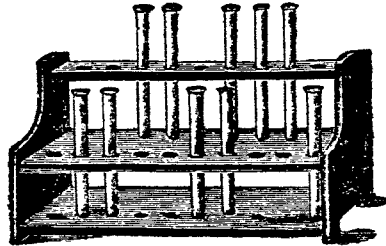


Рис. 15. Деревянный штативъ съ пробирками.

**Посуда для реакціи.** Химическія реакціи мокрымъ путемъ производятся обыкновенно въ особыхъ тонкостѣнныхъ стеклянныхъ трубочкахъ—*пробиркахъ* (рис. 15). Пробирки передъ опытомъ должны быть совершенно чисты и промыты дистиллированной водой; ихъ удобно чистить гусинымъ перомъ или особой волосной щеткой (рис. 16). Для опытовъ пробирки стоятъ наготовѣ въ особомъ деревянномъ

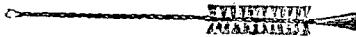


Рис. 16. Волосная щетка для промыванія пробирокъ.



Рис. 17. Держалка для пробирокъ (деревянная).

штативѣ (рис. 15). При нагрѣваніи пробирку держать непосредственно рукой или же при помощи особыхъ металлическихъ или деревянныхъ держалокъ (рис. 17). Ихъ можно замѣнить зажимами, примѣяемыми для прикрѣпленія бѣлья къ веревкѣ.

При реакціяхъ осажденія и растворенія, когда требуется посуда большихъ размѣровъ примѣняются колбы (рис. 18) и химическіе стаканы (рис. 19).

Для пользованія дистиллированной водой примѣняется *промывалка* (рис. 20). Чтобы возможно было направлять изъ промывалки струю воды въ разныя стороны, къ загнутой внизъ трубкѣ промывалки при помощи каучука присоединяютъ еще короткую оттянутую стеклянную *трубочку*.



Рис. 18. Колба.



Рис. 19. Стаканчикъ.

При составленіи необходимых для химических опытов приборовъ, хотя бы и очень простых, требуется прежде всего умѣніе обращаться съ пробками и стекломъ.

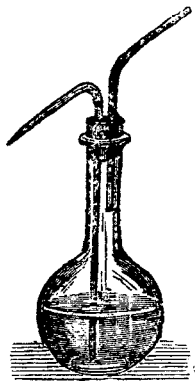


Рис. 20. Промывалка для дистиллированной воды.

Пробки для химическихъ опытовъ применяются резиновые и корковые. Корковые пробки слѣдуетъ выбирать такъ называемыя бархатныя, не ломающіяся и безъ большой позадвѣтости. Пробку подбираютъ такъ, чтобы ея поперечникъ былъ нѣсколько больше поперечника того отверстия, въ которое она будетъ вставлена. Передъ примѣненіемъ пробку разминаютъ желѣзнымъ зажимомъ (рис. 21) или просто ногой (подошвой сапога,



Рис. 21. Желѣзный зажимъ для разминанія пробокъ.

предварительно обернувъ пробку бумагой). Размятая пробка должна съ нѣкоторымъ затрудненіемъ входить въ закрываемое отверстіе, такъ какъ въ противномъ случаѣ газы и пары будутъ пробиваться между пробкой и стѣнкой сосуда.

Размятую пробку, если требуется вставить въ нее стеклянную трубку, просверливаютъ особыми пробочными сверлами (рис. 22). Пробочныя сверла представляютъ собой латунныя трубки, одинъ конецъ которыхъ имѣетъ рѣзущіе края. При сверленіи въ лѣвой рукѣ держатъ пробку, а правой, вращая сверломъ и не особенно сильно надавливая имъ на пробку, продѣлываютъ каналъ такъ, чтобы у концовъ канала пробка не была обломана. Сверло надо подбирать чуть уже той трубки, которая будетъ вставлена въ просверливаемый каналъ. Вставленная въ пробку трубка должна плотно прилегать къ пробкѣ. Большія, не подходящія къ данному отверстию пробки обрѣзываютъ острымъ ножомъ и затѣмъ сглаживаютъ напильникомъ. Пробка, вставленная въ то или другое отверстіе, не должна входить въ него пѣликомъ, а нѣкоторая часть ея (не меньше  $\frac{1}{3}$ ) должна оставаться внѣ отверстія (рис. 20).



Рис. 22.

Наборъ сверлъ въ пробку.

Стеклянные трубки.—Подобравъ стеклянную трубку требуемаго діаметра, ее надо разрѣзать, если она длиннѣе, чѣмъ требуется. Для разрѣзыванія узкія стеклянная трубка надпиливаютъ слегка острымъ краемъ напильника въ поперечномъ къ длинѣ трубки направленіи въ томъ мѣстѣ, гдѣ необходимо произвести разрѣзъ и затѣмъ, держа пальцами трубку у надпиленнаго мѣста (рис. 23), разламываютъ ее; если поперечникъ трубки великъ, то трубку надпиливаютъ кругомъ въ видѣ кольца и за-

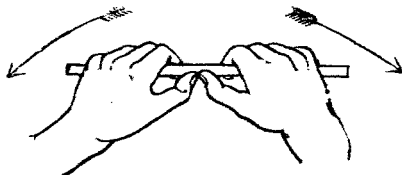


Рис. 23. Разламываніе стеклянныхъ трубокъ.

тѣмъ къ проведенной бороздкѣ прикладываютъ конецъ раскаленнаго угля или стекла; при этомъ обыкновенно трубки растрескиваются по бороздкѣ.

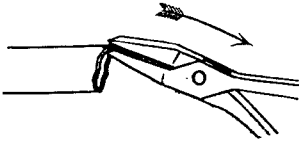


Рис. 24. Выравниваніе краевъ стеклянной трубки.

Если край трубки при изломѣ получился неровный, то, проведя напильникомъ бороздку по желаемой линіи излома, лишніе края отдѣляютъ прикосновеніемъ раскаленнымъ стекломъ къ бороздкѣ или обламываютъ плоскогубцами (рис. 24). Отрѣзавъ трубку, края ея оплавливаютъ на горѣлкѣ такъ, чтобы они округлились и не были острыми.

Если трубка нечиста, то ее очищаютъ, протирая проволокой сквозь трубку кусочекъ ваты. Для сгибанія трубокъ мѣсто сгиба держатъ въ томъ или иномъ пламени, все время вращая трубку; когда стекло размягчится, трубку держать за одинъ конецъ,

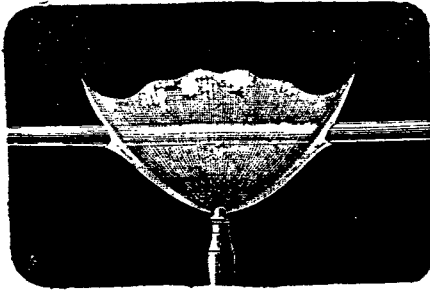


Рис. 25. Сгибаніе стеклянныхъ трубокъ въ плоскомъ пламени газоваго рожка.

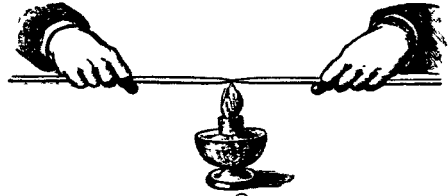


Рис. 26. Суженіе и вытягиваніе трубки.

предоставляя другому опускаться подъ вліяніемъ собственной тяжести до образованія требуемаго угла. Для сгибанія трубокъ лучше всего служитъ плоское свѣтящее пламя газоваго рожка (рис. 25). При отсут-

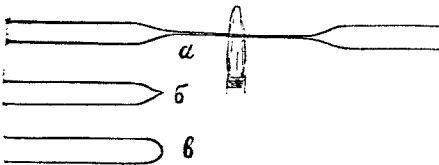


Рис. 27. Запаяваніе трубки.

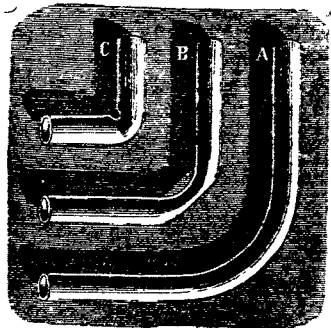


Рис. 28. Стеклянные трубки: А—хорошо согнутая, В и С—плохо согнутыя.

ствія газа слѣдуетъ для этой цѣли устроить плоское пламя въ спиртовой лампѣ.

Обыкновенно примѣняютъ легкоплавкія трубки. Въ нѣкоторыхъ же случаяхъ, когда опытъ требуетъ высотой температуры, примѣняются трубки кугоплавкія.

Для запаиванія трубку сперва оттягиваютъ (рис. 26), затѣмъ отдѣляютъ ее у начала оттянутой части. Расплавивъ при быстромъ вращеніи отдѣленный конецъ такъ, чтобы отверстіе его закрылось, ртомъ вдвуютъ въ трубку воздухъ въ такой мѣрѣ, чтобы дно трубки приняло форму полушарія (рис. 27).

Прочная, хорошо согнутая трубка имѣетъ форму *A* (рис. 28), плохо согнутая, ломкія—форму *B* и *C*.

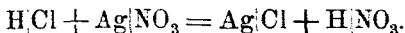
Если трубку требуется сузить, то ее, все время вращая, размягчаютъ въ пламени горѣлки и затѣмъ вытягиваютъ до требуемаго діаметра.

## Концентрація реактивовъ.

Для производства нижеописанныхъ реакцій необходимо имѣть готовые растворы реактивовъ. Производящій опыты долженъ знать, сколько надо прилить того или другого реактива, чтобы реакція пошла въ желаемомъ направленіи; поэтому растворы должны быть *опредѣленной концентраціи*.

Такъ какъ химическія реакціи протекаютъ между эквивалентными количествами веществъ (напр.  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ), то удобнѣе готовить растворы такъ, чтобы въ одинаковыхъ объемахъ ихъ содержались такія количества соединений, которые относятся между собой, какъ ихъ эквивалентные вѣса (см. стр. 21). Смѣшавъ равные объемы такихъ растворовъ, можно быть увѣреннымъ, что всѣ (или почти всѣ) молекулы могутъ вступить въ химическую реакцію.

Такъ, напр., если въ 1 литрѣ раствора содержится хлористаго водорода 36,5 гр. (молекулярный вѣсъ  $\text{HCl}$ ), а въ другомъ литрѣ содержится азотнокислаго серебра 170 гр. (молек. вѣсъ  $\text{AgNO}_3$ ), то при смѣшеніи этихъ двухъ литровъ раствора или какихъ-нибудь меньшихъ равныхъ объемовъ его происходитъ полное замѣщеніе водорода серебромъ, согласно уравненію:



Растворы, заключающіе въ 1 литрѣ вѣсовое количество вещества, равное его граммъ-эквиваленту называются *нормальными*.

Для химическихъ реакцій готовятся по возможности реактивы нормальной концентраціи. Въ случаѣ же малой растворимости реактивовъ или ихъ дороговизны или же, когда необходимъ реактивъ большей концентраціи, готовятъ растворы въ литрѣ которыхъ содержится  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 2 и т. д. граммъ-эквивалента даннаго соединения. Въ лабораторіи Кіевскаго Политехническаго Института нормальные растворы отмѣчаются буквой *E*, остальные же  $\frac{1}{10} E$ ,  $\frac{1}{2} E$ ,  $2 E$  и т. д.



Таблица концентрации реактивных растворовъ.

Названіе раствореннаго вещества.	Химическая формула.	Количество вещества въ 1 литрѣ раствора.	Количество эквивалент. въ 1 литрѣ.
Соляная кисл. (концентрир.). . . .	HCl	около 370 гр. HCl (удѣльн. вѣса 1,189)	10 E
Сѣрная кисл. (концентрир.). . . .	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	около 1840 гр. при 15,5°С. (95° H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	36 E
Азотная кисл. (концентрир.). . . .	HNO <sub>3</sub>	около 1380 гр. (62—63% HNO <sub>3</sub> )	10 E
Соляная кисл. (разбавлен. . . . .	HCl	162 куб. с. концентрир. солян. к. (72,9 гр. HCl)	2 E
Сѣрная кисл. (разбавлен.). . . . .	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55,6 к. с. конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 гр.)	2 E
Азотная кисл. (разбавлен.). . . . .	HNO <sub>3</sub>	145 к. с. конц. HNO <sub>3</sub> (126 гр. HNO <sub>3</sub> )	2 E
Уксусная кисл. (разбавлен.). . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	120 гр. ледян. укс. кис.	2 E
Винная кисл. . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150 гр.	2 E
Амміакъ (концентр.).	NH <sub>4</sub> OH	27% NH <sub>3</sub> (уд. в. 0,905)	18 E
Амміакъ (разбавл.).	NH <sub>4</sub> OH	70 гр. NH <sub>3</sub> или 140 к. с. конц. NH <sub>4</sub> OH	2 E
Ѣдкое кали . . . . .	KOH	112,3 гр.	2 E
Ѣдкій натръ . . . . .	NaOH	80,1 гр.	2 E
Углекислый аммоній	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96 гр. (79 гр. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> растворяютъ въ 300 к. с. разбавл. NH <sub>4</sub> OH и разбавляютъ водой до литра	2 E
Хлористый аммоній	NH <sub>4</sub> Cl	107 гр.	2 E
Углекислый натрій .	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	286 гр. кристал. соды	2 E
Фосфорнокислый натрій . . . . .	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	119,4 гр.	E
Хлористый калий	KCl	74,5 гр.	E
Хлористый натрій .	NaCl	58,5 гр.	E
Уксуснокислый натрій . . . . .	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	136 гр.	E
Двухромовокислый калий . . . . .	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	49 гр. (эквивал. вычисленъ по отнош. къ хрому).	E

Названіе раствореннаго вещества.	Химическая формула.	Количество вещества въ 1 литрѣ раствора.	Количество эквивалент. въ 1 литрѣ.
Хлористый кальцій.	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	109,51 гр.	E
Хлористый барій .	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	122 гр.	E
Хлористый стронцій	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	133,2 гр.	E
Сѣрноокислый магній	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	123,2 гр.	E
Хлорное желѣзо . .	$\text{FeCl}_3$	54 гр.	E
Желѣзистосинеродистый калий . . .	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	105,7 гр.	E
Желѣзосинеродист. калий . . . . .	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	109 гр.	E
Хлористое олово .	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112,7 гр.	E
Азотнокислая ртуть (закись) . . . .	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	262,3 гр.	E
Азотнокислый кобальтъ . . . . .	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	145,6 гр.	E
Щавелевокислый аммоній . . . . .	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35,5 гр.	1/2 E
Квасцы (алюминіевы)	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	79 гр.	1/2 E
Хромовые квасцы .	$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	83,2 гр.	1/2 E
Сѣрноокислый цинкъ	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	72 гр.	1/2 E
Сѣрноокислый марганецъ . . . . .	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	55,9 гр.	1/2 E
Сѣрноокислый никель . . . . .	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70,2 гр.	1/2 E
Роданистый калий .	KCNS	48,6 гр.	1/2 E
Азотнокислый висмутъ . . . . .	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80,7 гр.	1/2 E
Хлорная ртуть . .	$\text{HgCl}_2$	67,8 гр.	1/2 E
Сѣрноватистоокислый натрій . . . . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	124 гр.	1/2 E
Цианистый калий . .	KCN	32,6 гр.	1/2 E
Іодистый калий . .	KJ	83 гр.	1/2 E
Бромистый натрій .	NaBr	69,5 гр.	1/2 E
Сѣрноокислая мѣдь .	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	62,4 гр.	1/2 E
Мышьяковокаліева соль . . . . .	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	30 гр.	1/2 E
Хлористая сурьма .	$\text{SbCl}_3$	37,7 гр.	1/2 E
Сѣрноокислый кадмій . . . . .	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	64 гр.	1/2 E

Название раствореннаго вещества.	Химическая формула.	Количество вещества въ 1 литрѣ раствора.	Количество эквивалент. въ 1 литрѣ.
Азотнокислое се-ребро . . . . .	$\text{AgNO}_3$	17 гр.	$\frac{1}{10}E$
Сѣроводородн. вода	$\text{H}_2\text{S}$	При $20^\circ$ около 4,4 гр. (около 3 об.).	$\frac{1}{4}E$
Уксуснокислый свинець . . . . .	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	190 гр.	E

### Какъ изучать качественный анализъ.

1. Прямая цѣль изученія качественного анализа—умѣнне опредѣлять составъ веществъ, не можетъ быть достигнута безъ основательнаго знакомства съ общей химіей. Поэтому, изучая анализъ той или другой группы элементовъ, слѣдуетъ знакомиться параллельно по руководству неорганической химіи со всѣми ихъ свойствами (а не только съ аналитическими, которыя указываются въ руководствахъ качеств. анал.).

2. Надо научиться объяснять реакціи теоретическими положеніями общей химіи. Въ особенности рекомендуется ознакомиться съ приложеніемъ закона *дѣйствующихъ массъ* и ученія объ *ионахъ* для объясненія аналитическихъ реакцій.

3. Всѣ реакціи, указанныя въ руководствахъ качественного анализа, непременно производить и наблюдать ихъ на личномъ опытѣ.

4. Всѣ реакціи умѣть выражать химическими уравненіями.

5. Производя реакціи (особенно так. наз. характерныя), слѣдуетъ имѣть въ виду *условія реакціи* и критически относиться къ нимъ, т. е. провѣрять на опытѣ необходимость этихъ условій.

6. Брать для реакцій растворы опредѣленныхъ концентрацій (эквивалентные и т. д.), чтобы по количеству осадковъ приучиться судить о приблизительномъ количествѣ аніоновъ или катионовъ въ растворѣ.

7. Запомнить сходство и отличіе по реакціямъ однихъ катионовъ или аніоновъ отъ другихъ, и отношеніе ихъ къ болѣе употребительнымъ въ анализѣ реактивамъ.

8. Изучивъ отдѣльныя реакціи той или другой группы катионовъ или аніоновъ, слѣдуетъ составить планъ анализа ихъ смѣси, затѣмъ составить самую смѣсь и проанализировать её.

9. Запомнить ту систему реакцій, при помощи которой осуществляется точное опредѣленіе того или другого элемента (ходъ анализа).

10. Для анализа брать небольшіе объемы жидкостей (10—15 куб. с.), такъ какъ большіе объемы усложняютъ работу: фильтрованіе, промываніе осадковъ и т. д.

11. При анализѣ относиться критически къ самимъ реактивамъ, провѣряя, не содержатъ ли они примѣсей, вредныхъ для данной реакціи, и даютъ ли они требуемая реакціи съ соответствующими аніонами и катионами.

12. Вести журналъ занятій, вписывая въ немъ всѣ реакціи и анализы, производимые въ лабораторіи *немедленно послѣ ихъ производства*.

---

### Правила при занятіяхъ въ лабораторіи.

1. Выпаривать въ вытяжныхъ шкапахъ, а не на открытыхъ столахъ жидкости, выдѣляющія при нагрѣваніи пары и газы, вредные для дыханія и имѣющіе неприятный запахъ (аммиакъ, сѣрнистый аммоній, сѣроводородъ, летучія кислоты, бромъ, и т. д.).

2. Всѣ операциі промыванія и осажденія сѣрнистымъ аммоніемъ и растворенія въ царской водкѣ производить въ вытяжномъ шкапу или въ сѣроводородной комнатѣ.

3. Прокаливаніе аммонійныхъ солей вести въ вытяжномъ шкапу.

4. Держать руки, столъ, посуду и склянки съ реактивами въ чистотѣ.

5. Не оставлять газовыхъ горѣлокъ горящими безъ надобности и тушить ихъ; тщательно прикручивая кранъ.

6. Не лить кислотъ въ раковины (для этого въ лабораторіяхъ имѣются особыя стеклянныя или глиняныя банки).

7. Обрывки фильтровъ, битое стекло и пр. бросать не въ раковины или на полъ, а въ особыя ящики.

8. Послѣ пользованія реактивы ставить на мѣсто.

9. При пользованіи твердыми реактивами изъ общихъ банокъ отсыпать необходимое количество вещества на чистую бумагу и банку ставить на мѣсто, закрывъ ее пробкой.

10. Не тратить безъ нужды избытка реактивовъ и не разсыпать ихъ, такъ какъ примѣняемая въ лабораторіяхъ химически-чистыя вещества очень дороги.

---

Периодическая система элементовъ.

Типы соединений.	Г Р У П П Ы.								
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Съ водородомъ или галоидами.	—	RX	RX <sub>2</sub>	RX <sub>3</sub>	RX <sub>4</sub>	RX <sub>3</sub>	RX <sub>2</sub>	RX	—
Съ кислородомъ.	—	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>
Рядъ 1		—	—	—	—	—	—	H 1	
— 2	He 4	Li 7,03	Be 9,1	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
— 3	Ne 20	Na 23	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31	S 32,06	Cl 35,45	
— 4	Ar 39,9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55	Fe 55,9 Co 59 Ni 58,7
— 5		Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75	Se 79,2	Br 79,96	
— 6	Kr 81,8	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96		Ru, Rh, Pd 101,7 103 106,5
— 7		Ag 107,93	Cd 112,4	In 114	Sn 119	Sb 120,2	Te 127,6	J 126,85	
— 8	X 128	Cs 133	Ba 137						
— 9									
— 10				Yb 173		Ta 183	W 184		Os 191 Ir 193 Pt 194,8
— 11		Au 197,2	Hg 200	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5			
— 12			Ra 225		Th 232,5		Ur 238,5		

## Реакції металловъ и катионовъ 1-ой группы.

Калій —  $K^+$ , натрій —  $Na^+$ , аммоній —  $NH_4^+$  и магній —  $Mg^{++}$ .

*Калій и натрій*, относятся къ одной (1-ой) группѣ Менделѣвской періодической системы элементовъ и поэтому весьма сходны между собой по многимъ свойствамъ: оба они мягкіе серебристобѣлые металлы, легко окисляющіеся съ образованіемъ *окисей* ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) и *перекисей* ( $K_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ) и разлагающіе воду съ образованіемъ *гидроокисей* ( $NaOH$ —ѣдкій натръ и  $KOH$ —ѣдкое кали).

Гидроокиси калія и натрія являются *сильными* (стр. 21) *одноатомными основаніями*; онѣ отличны растворяются въ водѣ, при чемъ ихъ растворы имѣютъ *щелочную реакцію*, т. е. окрашиваютъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ.

Большинство солей калія и натрія хорошо растворимо въ водѣ; водный растворъ этихъ солей имѣетъ среднюю реакцію за исключеніемъ солей слабыхъ кислотъ, каковы:  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $KCN$  и др., которыя имѣютъ реакцію щелочную.

При накаливаніи соли калія и натрія плавятся, не разлагаясь, а при очень высокиихъ температурахъ (выше  $1200^\circ$ ) отчасти улетучиваются.

Гидроокиси и соли калія и натрія въ водномъ растворѣ весьма сильно разложены на іоны (см. стр. 20);  $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$ ,  $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$  и т. д., при чемъ между концентраціями іоновъ и неіонизированными молекулами при данной температурѣ и разбавленіи устанавливается равновѣсіе, выражаемое уравненіями:  $C_{Na^+} \times C_{OH^-} = K \times C_{NaOH}$ ,  $C_{K^+} \times C_{Cl^-} = K_1 \times C_{KCl}$  и т. д., гдѣ *постоянныя диссоціаціи*  $K$ ,  $K_1$  и т. д. являются большими величинами (тѣмъ болѣе, чѣмъ больше разбавленіе).

**Нейтрализація.** ~~См. стр. 23.~~ Къ 2-мъ куб. сант. (рис 23) *двуномального* (см. стр. ѣдкаго натра прилейте понемногу соляной кислоты, помѣшивая растворъ стеклянной палочкой и дѣйствуя отъ времени до времени захваченной на концѣ палочки каплей смѣси на красную лакмусовую бумажку. Когда растворъ перестанетъ окрашивать бумажку въ синій цвѣтъ, попробуйте его дѣйствие на синюю лакмусовую бумажку; если она покраснѣетъ, т. е. если растворъ уже показываетъ кислую реакцію, то прибавляйте къ нему по каплѣ (на концѣ стеклянной палочки) ѣдкаго натра, пока растворъ не перестанетъ измѣнять цвѣта красной и синей лакмусовой бумажекъ, т. е. пока онъ не станетъ *нейтральнымъ*.



Рис. 23  
1 куб. сант

Химическое уравненіе реакціи:  $Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$ ; т. е. гидроксильные іоны соединяются съ іонами водорода, образуя неіонизированное (вѣрнѣе чрезвычайно мало іонизированное) соединеніе — воду

Іоны же натрія и хлора отчасти остаются въ томъ же состояніи, отчасти же образуютъ неіонизированный  $NaCl$ . При этомъ между концентраціями указанныхъ іоновъ и неіонизированныхъ молекулъ устанавливается равновѣсіе:

$$a) C_H \times C_{OH} = K \times C_{H_2O} \quad \text{и} \quad б) C_{Na^+} \times C_{Cl^-} = K_1 \times C_{NaCl}$$

Въ образовавшемся растворѣ концентраціи іоновъ водорода и гидроксила

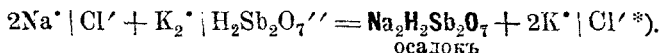
ничтожны и кромѣ того, одинаковы. Вотъ почему растворъ не измѣняетъ цвѣта лакмусовыхъ бумажекъ.

Если при пейтрализаціи двунормальнаго раствора ѣдкаго натра взята также дву- нормальная соляная кислота, то получится нормальный растворъ поваренной соли, съ которымъ можно предѣлать слѣдующій опытъ.

## Натрій.

Всѣ соли натрія за рѣдкими исключеніями хорошо растворимы въ водѣ, поэтому для опредѣленія натрія по *осажденію* его іоновъ имѣется только одинъ реактивъ кислый пиросурьмянокислый калий —  $K_2H_2Sb_2O_7$ .

**Спеціальная реакція на натрій.** \* *Опытъ 1.* Въ пробирку къ 1 куб. с. нормальнаго раствора соли натрія ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$  и т. д.) прилейте 2—3 куб. с. раствора пиросурьмянокислаго калия; затѣмъ, охлаждая смѣсь подъ краномъ струей холодной воды, погрузите въ растворъ стеклянную палочку и слегка трите ею о стѣнки пробирки; при этихъ условіяхъ изъ раствора выдѣляется *межкристиаллическій осадокъ кислопиросурьмянокислаго натрія*, образовавшагося согласно уравненію:



Обратите вниманіе на количество осадка, который образуется при выдѣленіи іоновъ натрія въ видѣ указанной соли изъ 1-го куб. с. раствора нормальной концентраціи.

Реакціи, служація для открытія того или другого элемента носятъ названіе **характерныхъ или спеціальныхъ реакцій** на данный элементъ; такъ описанная реакція іоновъ натрія съ  $K_2H_2Sb_2O_7$  является характерной или спеціальной реакціей на іоны натрія.

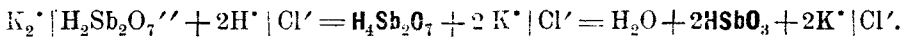
$Na_2H_2Sb_2O_7$  въ моментъ образованія присоединяетъ 6 частицъ *кристаллизаціонной* воды, поэтому осадокъ имѣетъ составъ:  $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$ .

\*) Формулы  $K_2^+ | H_2Sb_2O_7^{2-}$  и  $Mg^{2+} | Cl_2^-$  и т. п. и написанныя при ихъ помощи химическія уравненія введены, чтобы наглядно показать: а) *какія вещества* взяты для реакціи; б) *на какіе іоны* они разлагаются въ водномъ растворѣ; в) *какіли частями обмѣниваются* при реакціяхъ; д) *какія вещества и іоны* образуются послѣ реакціи. При этомъ въ заблужденіе можетъ ввести изображеніе нѣкоторыхъ іоновъ, напр.:  $K_2^+ | Cl_2^-$  и т. п., можно подумать, что это комплексные іоны съ однимъ зарядомъ; всякій разъ, когда является сомнѣніе, что изображаетъ данный химич. знакъ— комплексный іонъ или нѣсколько іоновъ, надо обратить вниманіе на другой іонъ, съ которымъ соединенъ данный: число зарядовъ положительныхъ должно равняться числу зарядовъ отрицательныхъ; поэтому, если молекула  $Mg^{2+} | Cl_2^-$ , распадается въ водномъ растворѣ на іонъ магнія, обладающій двумя положительными зарядами, то хлоръ образуетъ два іона, изъ которыхъ каждый имѣетъ по одному отрицательному заряду.

Какъ химическія реакціи вообще, такъ и спеціальныя реакціи протекаютъ въ желательномъ направленіи только при опредѣленныхъ **условіяхъ**, которыя поэтому должны быть соблюдаемы очень точно; условия спеціальной реакціи на натрій слѣдующія:

1. Растворъ соли натрія долженъ быть достаточно *концентрированный*, такъ какъ  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  все-таки нѣсколько растворимъ въ водѣ.

2. Растворъ соли натрія долженъ быть средній или слабо щелочной, но не кислый, такъ какъ  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  кислотами разлагается съ выдѣленіемъ аморфнаго осадка пиро — или метасурьмяной кислоты.

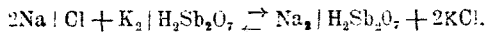


3. Необходимо слабое *потирание* стекляннoй палочкой о стѣнки пробирки, потому что пиросурьмянокислый натрій образуетъ *пересыщенный растворъ*, а отрывающіеся при треніи кусочки стекла вызываютъ болѣе быстрое образование кристалловъ изъ такого раствора. Болѣе быструю кристаллизацию вызываетъ также и взбалтываніе смѣси.

Сильнаго тренія стекляннoй палочкой слѣдуетъ избѣгать, такъ какъ образующіеся при этомъ порошкѣ стекла можетъ быть принять за пиросурьмянок. натрій.

Несмотря на соблюденіе указанныхъ условий въ присутствіи небольшихъ количествъ натрія осадка все-таки можетъ не появиться быстро; тогда пробирку со смѣсью закройте пробкой и оставьте на сутки: въ присутствіи натрія на стѣнкахъ пробирки обыкновенно появляются *блестящіе зернистые кристаллики*.

Въ реакціи пиросурьмянокислаго калия съ хлористымъ натріемъ (реакція объемнаго разложенія) въ зависимости отъ *массы* взятыхъ  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaCl}$ , т. е. въ зависимости отъ *числа ихъ молекулъ въ единицу объема*, образуются съ нѣкоторою *скоростью*  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  и  $\text{KCl}$ , которые въ свою очередь реагируютъ другъ съ другомъ также съ нѣкоторою скоростью, образуя первыя два соединенія. Эта реакція, слѣдов., *обратима*. Когда скорости прямой и обратной реакціи сравниваются, т. е. когда въ одно и то же время изъ первыхъ двухъ веществъ образуется столько молекулъ вторыхъ двухъ, сколько молекулъ послѣднихъ переходятъ въ первыя, то между указанными четырьмя веществами установится и *химическое равновѣсіе* (см. стр. 3):



Если въ этотъ растворъ съ установившимся равновѣсіемъ введемъ нѣкоторое количество  $\text{KCl}$ , то, согласно *закону дѣйствующихъ массъ* (стр. 8), равновѣсіе нарушится и реакція пойдетъ нѣтъ, если же введемъ новыя количества  $\text{NaCl}$ , то реакція пойдетъ далѣе направо. При достаточной концентраціи  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaCl}$  (какъ въ оп. 2) получается такое количество  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , которое вслѣдствіе малой растворимости выдѣляется изъ раствора въ видѣ осадка.

Съ точки зрѣнія ученія объ іонахъ реакція соли натрія съ пиросурьмянокислымъ калиемъ представляется такъ: въ растворѣ соль натрія (напр.  $\text{NaCl}$ ) болѣею частью разложена на іоны  $\text{Na} \cdot$  (катіоны) и  $\text{Cl}'$  (аніоны), точно такъ же пиросурьмянок. калий разложенъ на іоны:  $\text{K} \cdot$  (катіоны) и  $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  (аніоны); іоны натрія встрѣчаясь съ аніонами пиросурьмяной кислоты, при достаточной концентраціи об-



разуютъ кислый пиросурьмянок. натрій, который, какъ вещество мало растворимое, выдѣляется изъ раствора въ видѣ осадка. вмѣстѣ съ тѣмъ положительный электрическій зарядъ ионовъ натрія нейтрализуется отрицательнымъ электрическимъ зарядомъ анионовъ пиросурьмяной кислоты. Поэтому разсматриваемая реакція можетъ быть изображена и такъ:  $2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7'' = \text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ .

Сухая реакція на натрій по окрашиванію пламени \*). *Отвѣтъ* -2. Въ ушко платиновой проволоки (рис. 29), помѣстите кусочекъ соли натрія (лучше

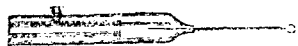


Рис. 29.



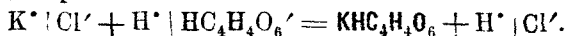
Рис. 30. Индиговая призма.

хлористой) или каплю ея раствора и внесите ушко въ болѣе горячую часть основанія пламени *a* (рис. 3); при этомъ хлористый натрій улетучивается и окрашиваетъ пламя въ желтый цвѣтъ; этотъ цвѣтъ не виденъ, если на пламя смотрѣть черезъ индиговую призму \*\*) (рис. 30).

## Калій.

Большинство солей калія хорошо растворимо въ водѣ. Къ немногимъ мало растворимымъ въ водѣ солямъ относится *кислый виннок. калій*— $\text{KH}|\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

Спеціальная реакція на калій. *Отвѣтъ* -3. Въ пробирку къ 1-му куб. с. нормальнаго раствора какой-нибудь соли калія (напр.  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и т. д.) прилейте избытокъ (2—3 куб. с.) концентрированнаго раствора (1:4) **винной кислоты** \*\*\*) и смѣсь охладите подъ краномъ струей холодной воды, потирая стѣнки пробирки стеклянной палочкой; при этомъ іоны калія и аніоны винной кислоты при достаточной концентрации образуютъ мало растворимый въ водѣ *кислый виннокислый калій*, который выдѣляется изъ раствора въ видѣ *кристаллическаго осадка*:



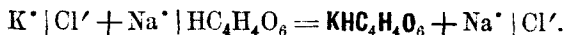
\*) Для подобныхъ реакцій примѣняется платиновая проволока около 1-го вершка длиной, одинъ коонецъ которой (рис. 29) загнуть колечкомъ (ушко), а другой впамять въ стеклянную трубочку. Передъ примѣненіемъ ушко промывается водой и прокаливается до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ окрашивать пламя.

\*\*) Индиговой призмой называется стеклянная призма, наполненная растворомъ индиго такой концентрации, чтобы сквозь него пламя было видно; она можетъ быть замѣнена обыкновенными примѣняемыми въ аптекахъ 4-хъ-гранными склянками.

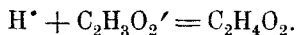
\*\*\*) Винная к.—двуосновная органическая кислота строения  $\text{COOH}-\text{CH}|\text{OH}-\text{CH}|\text{OH}-\text{COOH}$ ; водородъ, входящій въ составъ карбоксильной группы— $\text{COOH}$ , является кислотнымъ водородомъ. Какъ слабая кислота,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6|\text{H}_2$  въ малой степени разлагается на іоны:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}^+ + \text{H}^-$  (при маломъ разбавленіи водой) и  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6'' + 2\text{H}^-$  (при сильномъ разбавленіи водой).

Обратите вниманіе на количество осадка, который образуется изъ 1-го куб. с. нормального раствора іоновъ калия.

При этой реакціи, какъ видно изъ послѣдняго уравненія, образуются іоны водорода (соляная кислота), подъ вліяніемъ которыхъ реакція идетъ въ обратномъ направленіи и которые поэтому нѣсколько препятствуютъ выдѣленію осадка. Образование іоновъ водорода и вредное ихъ дѣйствіе на чувствительность реакціи устраняется примѣненіемъ **кислаго виннокислаго натрія** \*) вмѣсто винной кислоты.



Устраненіе свободныхъ іоновъ водорода достигается также приливаніемъ къ реагирующей смѣси раствора уксуснокислаго натрія— $Na_2C_2H_3O_2$ ; при этомъ аніоны уксусной к., соединяясь съ іонами водорода, образуютъ *слабую, очень мало ионизированную кислоту* (см. табл. стр. 20):



Такимъ образомъ связывается большая часть іоновъ водорода.

**Опытъ 4.** Съ полученнымъ въ предыдущемъ опытѣ осадкомъ продолжайте слѣдующія испытанія.

а) Осадокъ вмѣстѣ съ находящимся надъ нимъ растворомъ подогрейте; при этомъ осадокъ растворяется; затѣмъ растворъ охладите при потираніи стѣнокъ пробирки \*\*) стекляннoй палочкой: кристаллическій осадокъ снова появится.

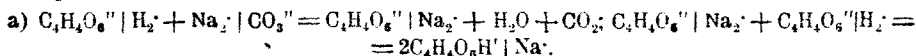
Эти явленія объясняются увеличеніемъ растворимости кислаго виннокислаго калия съ повышеніемъ температуры и уменьшеніемъ растворимости съ пониженіемъ ея. Такъ напр., въ 100 вѣс. частяхъ воды при 0° растворяется 0,37 гр.  $KHC_4H_4O_6$ , а при 100° до 6,1 грамма.

б) Сливъ растворъ съ осадка, послѣдній раздѣлите на 3 порціи и одну изъ нихъ облейте минеральной кислотой ( $HCl, HNO_3$  или  $H_2SO_4$ ), осадокъ растворится.

в) Къ другой порціи прилейте раствора ѣдкаго натра или калия; осадокъ растворится вслѣдствіе образованія хорошо растворимыхъ солей:  $C_4H_4O_6NaK$  или  $C_4H_4O_6K_2$ .

г) Третью часть осадка облейте большимъ количествомъ воды

\*) Для полученія раствора к. виннокислаго натрія берутъ 2 одинаковыхъ объема винной кислоты, одинъ изъ нихъ нейтрализуютъ содой и затѣмъ смѣшиваютъ съ другимъ объемомъ:



\*\*) Кислый виннокислый к. образуетъ пересыщенный растворъ; треніе стекляннoй палочкой вызываетъ кристаллизацію здѣсь по той же причинѣ, какъ при кристаллизаціи пиросурьмянокислаго натрія.

( $\frac{3}{4}$  пробирки), растворите при нагреваніи и затѣмъ охладите; осадокъ больше не появится, такъ какъ кислый виннок. калий и на холоду значительно растворимъ въ водѣ.

Отсюда вытекаютъ слѣдующія условія реакціи на калий при помощи винной кислоты:

1. Растворы соли калия и винной кислоты или виннокислаго натрія должны быть *концентрированные*.
2. Растворъ соли калия долженъ быть *нейтральный*.
3. Реакцію вести *на холоду*.

**Сухая реакція на калий по окрашиванію пламени** *Опытъ 5*. Въ ушко платиновой проволоки помѣстите кусочекъ хлористаго калия или каплю его раствора и внесите въ пламя: улетучиваясь подѣ влияніемъ высокой температуры, хлористый калий окрашиваетъ пламя въ красивый *фіолетовый цвѣтъ*, который виденъ, если разсматривать его черезъ индиговую призму (отличіе отъ натрія).

Кромѣ указанныхъ реакцій для открытія іоновъ калия примѣняются еще слѣдующіе реактивы:

4. Смѣсь концентрированнаго раствора *азотистокислаго натрія* съ небольшимъ количествомъ *соли кобальта* въ присутствіи уксусной к. и при нагреваніи даетъ съ іонами калия *желтый кристаллическій осадокъ*  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{KNO}_2$ . Реакція очень чувствительна. Объясненіе хода реакціи будетъ дано при описаніи реакцій кобальта.

5. *Платинохлористоводородная кислота*  $\text{—H}_2\text{PtCl}_6$  осаждаетъ іоны калия въ видѣ кристаллическаго осадка  $\text{—K}_2\text{PtCl}_6$ , почти нерастворимаго въ 75% спиртѣ и мало растворимаго въ водѣ.

6. *Кремнефтористоводородная кислота*  $\text{—H}_2\text{[SiF}_6\text{]}$  съ іонами калия образуетъ ирризирующій, студенистый, прозрачный малорастворимый въ водѣ осадокъ  $\text{—K}_2\text{SiF}_6$ .

7. *Хлорная кислота*  $\text{—H[ClO}_4\text{]}$  осаждаетъ іоны калия въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка  $\text{—KClO}_4$ .

8. Смѣсь нѣсколькихъ капель *азотнокислаго висмута* и двойного объема *сѣрнистокислаго натрія* въ присутствіи 10—15 куб. с. спирта изъ растворовъ солей калия осаждаетъ желтый осадокъ двойной соли  $\text{K}_3\text{[Bi(S}_2\text{O}_3)_3]$ .

9. *Пикриновая кислота*  $\text{—C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O[Н]}$  осаждаетъ кристаллическій желтоватый осадокъ пикриновокислаго калия  $\text{—C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$ .

**Гидролизъ углекислыхъ солей калия и натрія.** Водный растворъ углекислыхъ солей калия и натрія имѣетъ щелочную реакцію; это явленіе объясняется *гидролизомъ*, т. е. разложениемъ этихъ солей водой, которое надо понимать такъ: вода въ незначительной степени разлагается на іоны (H' и OH'), между концентраціями которыхъ и остальной массой воды устанавливается определенное равновѣсіе, выражаемое уравненіемъ:  $C_{\text{H}'} \cdot C_{\text{OH}'} = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ , гдѣ *K* очень малая величина. Вода, однако, не покаываетъ ни крѣпкой реакціи (реакція іоновъ водорода), ни щелочной (реакція OH'), такъ какъ концентрація и тѣхъ и другихъ іоновъ одинакова.

Если въ водѣ растворить соду, то она въ значительной степени разлагается на іоны:  $\text{Na}^+$  и  $\text{CO}_3^{--}$ . Всегда съ тѣмъ іоны угольной кислоты соединяются съ водородными іонами воды, образуя малоіонизированную угольную кислоту (какъ слабую к.); вследствие этого *уменьшается концентрація іоновъ водорода* и для сохраненія равновѣсія, выражаемаго вышеприведеннымъ уравненіемъ *увеличивается концен-*

*трація гидроксильныхъ іоновъ* (насчетъ разложенія воды), которые и показываютъ щелочную реакцію. Такъ же объясняется щелочная реакція калийныхъ и натріевыхъ солей всѣхъ слабыхъ кислотъ ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , KCN и т. п.).

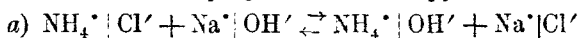
## Аммоній.

Въ свободномъ состояніи группа *аммонія*— $\text{NH}_4$  не получена, известны только ея амальгама, гидроокись и соли, въ которыхъ эта группа играетъ роль *одноатомнаго* металла.

Соли аммонія ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и т. д.) такъ же хорошо растворимы въ водѣ и диссоціированы въ водномъ растворѣ на іоны, какъ и соли калия и натрія.

*Гидроокись аммонія*— $\text{NH}_4\text{OH}$  (нашатырный спиртъ или водный растворъ амміака) является щелочью и, сравнительно съ  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , очень мало диссоціированъ на іоны:  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}'$ ; поэтому  $K$ , а также  $C_{\text{NH}_4}$  и  $C_{\text{OH}}$  очень малыя величины въ уравненіи:  $C_{\text{NH}_4} \times C_{\text{OH}} = K \times C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ ; величина  $C_{\text{OH}}$  еще болѣе уменьшается, если въ растворъ ввести новыя количества  $\text{NH}_4^+$ , прибавленіемъ, напр.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Опытъ 6.** Къ раствору соли аммонія (напр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) прилейте раствора *пѣнаго натра* или *известковаго молока* и смѣсь нагрѣйте; при этомъ выдѣляется амміакъ, образуясь согласно уравненіямъ:



b)  $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (гидроокись аммонія при нагрѣваніи диссоціруетъ на воду и амміакъ).

Выдѣляющийся амміакъ опредѣлите: a) по *запаху*,

b) по *посинѣнію* красной лакмусовой бумажки, поднесенной къ отверстию пробирки \*)

c) по образованію бѣлаго дыма, если къ отверстию пробирки поднести на стеклянной палочкѣ каплю конц. соляной кислоты (бѣлый дымъ состоитъ изъ мельчайшихъ частичекъ нашатыря, образовавшагося по уравненію  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

d) по *почернѣнію* бумажки, смоченной азотнокислой закисью ртути  $\text{HgNO}_3$  (образуется  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3 + \text{Hg}_2$ ).

**Опытъ 7.** Съ солью аммонія произведите ту же реакцію съ винной кислотой и при тѣхъ же условіяхъ какъ и съ солью калия (см. оп. 3); выдѣляется *кристаллическій осадокъ кислаго виннокислаго аммонія*. Поэтому для открытія калия въ присутствіи аммонія послѣдній долженъ быть удаленъ.

\*) Не касайтесь бумажкой стѣнокъ пробирки, чтобы не смочить бумажки, налитой въ пробирку щелочью.

**Опытъ 8.** Немного сухого нашатыря (или другой соли аммонія) прокалите въ сухой пробиркѣ; нашатырь при этомъ возгоняется и откладывается въ видѣ кристаллическаго слоя на болѣе холодныхъ стѣнкахъ пробирки.

Съ *тиросурьянокислымъ калиемъ* іоны аммонія даютъ *хлорсвидный осадокъ*.

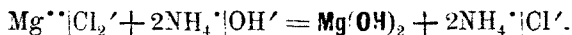
У. Для открытія ничтожныхъ количествъ аммонія (вѣрнѣе амміака) применяется *реактивъ Несслера*, представляющій растворъ двойной соли іодистаго калия и іодистой ртути— $K_2HgI_4$ , къ которой прибавленъ ѣдкій натръ. Реактивъ Несслера приливается къ испытуемому раствору, при чемъ въ присутствіи большихъ количествъ амміака или амміачныхъ солей получается бурый осадокъ (состава  $NH_2Hg_2OJ$ ), въ присутствіи же небольшихъ ихъ количествъ, появляется желтое окрашиваніе, черезъ нѣкоторое время переходящее въ оранжевое.

2. Съ  $H_2PtCl_6$  іоны аммонія также даютъ осадокъ, какъ и іоны калия.

## Магній.

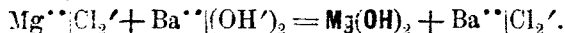
Магній серебристо-бѣлый металлъ; онъ медленно разлагаетъ воду, легко растворяется въ кислотахъ съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ солей ( $Mg + 2H^+Cl^- = Mg^{++}Cl_2^- + H_2$ ) и горитъ на воздухѣ, образуя окись магнія ( $MgO$ ). Окись магнія, смоченная водой скрашивается красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ; окись магнія, слѣдовательно, съ водой образуетъ гидроокись, которая, немного растворяясь въ водѣ, показываетъ щелочную реакцію. Магній всегда *двувалентенъ*.

**Отвѣтъ-9.** а) Къ раствору соли магнія \*) ( $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  и т. д.) прилейте амміака или ѣдкаго натра \*\*): іоны магнія, встрѣчаясь съ гидроксильными іонами образуютъ гидроокись магнія, которая очень мало растворима въ водѣ и поэтому выдѣляется изъ раствора (въ видѣ желатинознаго осадка):



б) Къ осадку гидроокиси магнія прилейте раствора нашатыря: осадокъ растворится. (О причинахъ растворимости  $Mg(OH)_2$  въ присутствіи  $NH_4Cl$  см. стр. 9 и 25).

Іоны магнія осаждаются въ видѣ гидроокисей также и *известковой или баритовой водой* \*\*\*)



\*) Для реакцій всегда слѣдуетъ брать небольшое количество раствора (около 1 куб. сант.).

\*\*) Чтобы не пестрить изложенія повтореніемъ слова „растворъ“, далѣе это слово будетъ часто выпускаться, и выраженія „прилить ѣдкаго натра, соды“ и т. д., надо понимать въ смыслѣ: прилить *раствора* ѣдкаго натра, соды и т. д.

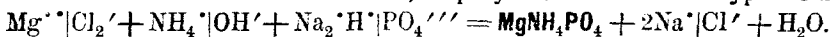
\*\*\*) Растворъ гашенной извести  $Ca(OH)_2$  или ѣдкаго барія— $Ba(OH)_2$  въ водѣ.

**Опытъ 10.** а) Ионы магнія осадите растворомъ соды; при этомъ выдѣляется бѣлый аморфный осадокъ основныхъ углекислыхъ солей магнія напр.— $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ .

б) Осадокъ основныхъ углекислыхъ солей магнія растворите прибавленіемъ къ нему нашатыря. Раствореніе осадка происходитъ по тѣмъ же причинамъ, какъ и  $Mg(OH)_2$  (см. стр. 9 и 25).

Ионы магнія осаждаются также и углекислымъ аммоніемъ; но при этомъ осажденіе получается неполное, такъ какъ вводимые іоны  $NH_4^+$  препятствуютъ осажденію.

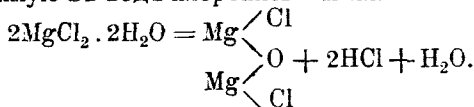
**Спеціальная реакція на магній.** *Опытъ 11.* Къ раствору соли магнія прилейте амміака, затѣмъ нашатыря для растворенія появившагося осадка гидроокиси магнія и нѣсколько капель раствора фосфорнокислаго натрія ( $Na_2HPO_4$ ); при этомъ выдѣляется мелко кристаллическій осадокъ фосфорнокислой аммонійно-магніевой соли, образующейся согласно уравненію:



**Примѣчаніе.** При данной реакціи нашатырь приливается только для растворенія образующагося отъ дѣйствія  $NH_4OH$  осадка  $Mg(OH)_2$ ; а амміакъ приливается для образованія двойной соли; образованіе же именно этой соли необходимо потому, что она отличается своимъ кристаллическимъ строеніемъ отъ другихъ фосфорнокислыхъ солей— $MgHPO_4$ ,  $BaHPO_4$ ,  $CaHPO_4$  и т. д.

**Опытъ 12.** Ионы магнія осадите фосфорнокислымъ натріемъ, обратите вниманіе на разницу между этимъ осадкомъ и предыдущимъ.

При прокаливаніи соли магнія претерпѣваютъ химическія измѣненія; такъ напр. хлористый магній  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$  при прокаливаніи, образуетъ нерастворимую въ водѣ хлорокись магнія:



**Таблица отношенія катионовъ 1-й группы къ наиболѣе употребительнымъ реактивамъ.**

Реактивы	$H_2S$ и $(NH_4)_2S$	$(NH_4)_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $NaOH$ , $NH_4OH$	$K_2H_2Sb_2O_7$	$C_4H_6O_6$	Окрашиваніе пламени			
Ионы:	Не осаждаютъ.	Не осаждаютъ						
$Na^+$						Осаждаетъ	Неосаждаётъ.	Желтый цвѣтъ.
$K^+$						Неосаждаётъ.	Осаждаетъ	Фиолетовый цвѣтъ.
$NH_4^+$						Осаждаетъ	Осаждаетъ	Не окрашиваетъ.
$Mg^{++}$						Осаждаютъ. (Не осаждаютъ въ присутств. іоновъ $NH_4^+$ )	Осаждаетъ	Неосаждаётъ.

## Общая характеристика металловъ 1-й группы:

Ионы металловъ 1-й группы не осаждаются створодородомъ, стрнстымъ и углекислымъ аммоніемъ (магній не осаждается углекислымъ аммоніемъ въ присутствіи іоновъ аммонія).

### Анализъ смѣси катионовъ 1-й группы\*).

Предполагая въ растворѣ катионы.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , анализъ смѣси ведите въ слѣдующемъ порядкѣ.

1. **Открытие  $\text{NH}_4$ .** Въ пробирку къ 1—2 куб. с. испытуемой смѣси прилейте ѣдкаго натра или известкового молока до щелочной реакціи; смѣсь подогрѣйте и въ то же время держите надъ стверстіемъ пробирки, не касаясь ея краевъ, красную лакмусовую бумажку; посинѣніе бумажки указываетъ на выдѣленіе изъ смѣси амміака и на присутствіе, слѣдовательно, въ ней аммонія.

Выдѣленіе амміака опредѣлите также по запаху и способамъ, указаннымъ въ опытѣ 6.

2. **Открытие  $\text{Mg}$ .** Къ 1—2 куб. с. испытуемой смѣси прилейте амміака, затѣмъ нашатыря до растворенія осадка (если онъ появился) и нѣсколько капель  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; появленіе бѣлаго мелкокристаллическаго осадка доказываетъ присутствіе въ растворѣ магнія.

3. **Удаленіе солей аммонія.** Если присутствуетъ аммоній, то растворъ выпарите до суха (см. стр. 42) и сухой остатокъ прокалите (стр. 43) до полного удаленія солей аммонія (пока не прекратится выдѣленіе бѣлаго дыма).

Если же аммонія нѣтъ, то операція прокаливанія не производится.

4. **Удаленіе магнія.** Въ присутствіи магнія къ прокаленному остатку или первоначальному раствору (если нѣтъ аммонія) прилейте баритовой воды, смѣсь прокипятите и отфильтруйте; въ осадкѣ (на фильтрѣ), останутся  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , а въ растворѣ іоны  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{Ba}$ .

Если магнія въ растворѣ нѣтъ, то дальнѣйшій анализъ ведите, начиная съ пункта 8.

5. Для удаленія барія, введеннаго въ анализируемый растворъ, по удаленіи магнія къ раствору прилейте сѣрнокислаго аммонія и прокипятите его, при этомъ осаждаются іоны барія въ видѣ сѣрнокислаго барія; смѣсь затѣмъ профильтруйте (см. стр. 43); на фильтрѣ останется  $\text{BaSO}_4$ .

6. Растворъ, прошедшій черезъ фильтръ (*фильтратъ*) и заключающій  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , выпарите до суха и снова прокалите до полного удаленія аммонійныхъ солей.

\*) Для изученія хода анализовъ катионовъ 1-й группы, приготовьте растворъ солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{MgCl}_2$  (анионы могутъ быть и другіе).

7. Сухой остатокъ растворите въ небольшомъ количествѣ воды (3—4 куб. с.) и профильтруйте для отдѣленія мути (пыль, обуглившіяся частички фильтра и т. д.).

8. **Открытие Na<sup>+</sup>.** Одну порцію раствора нейтрализуйте, если онъ кислый, ѣдкимъ калиемъ или поташомъ и продѣлайте реакцію на натрій съ  $K_2H_2Sb_2O_7$  (см. опытъ 1).

Появленіе непременно *кристаллическаго* осадка свидѣтельствуетъ о присутствіи Na<sup>+</sup>. (Иногда появляется аморфный осадокъ метасурьмяной кислоты).

9. **Открытие калия.** Другую порцію раствора нейтрализуйте содой, если онъ кислый и произведите реакцію на калий съ винной кислотой, какъ описано въ опытѣ 3.

Кромѣ того калий и натрій откройте по окрашиванію пламени (см. оп. 2 и оп. 5).

При одновременномъ присутствіи калия и натрія фіолетовый цвѣтъ пламени маскируется желтымъ цвѣтомъ; поэтому пламя слѣдуетъ разсматривать сквозь индиговую призму; при этомъ фіолетовую окраску пламени можно видѣть, такъ какъ растворъ индиго поглощаетъ желтые лучи и пропускаетъ фіолетовые.

### Провѣрочные вопросы.

**Калий. 1.** Какія главные условія реакціи образованія кислаго виннокислаго калия.

2. Вывести химическое уравненіе этой реакціи.

3. Какой характерный признакъ осадка к. виннок. калия.

4. Каково отношеніе к. виннокисл. калия къ горячей водѣ, къ большому количеству воды, къ кислотамъ и щелочамъ.

**Натрій. 5.** Вывести химическое уравненіе реакціи пиросурьмянок. калия съ солями натрія.

6. Главныя условія этой реакціи.

7. Характерный признакъ осадка пиросурьмянок. натрія.

8. Какъ дѣйствуютъ кислоты на пиросурьмянок. калий и натрій.

9. Какъ открыть калий и натрій при совместномъ присутствіи по окрашиванію пламени.

10. Почему при анализѣ недостаточно опредѣлить калий и натрій по окрашиванію пламени (2 причины).

**Аммоній. 11.** Какъ открыть аммоній въ испытуемомъ растворѣ (химич. уравненіе).

12. Почему при взаимодействіи соли аммонія съ щелочами реакція идетъ въ одномъ направленіи (до конца при нагреваніи и почти до конца на холоду).

13. Почему для открытія калия и натрія необходимо удаленіе солей аммонія и какъ онѣ удаляются.

**Магній. 14.** Какъ дѣйствуютъ амміакъ и углекислый аммоній на растворы солей магнія (химич. уравн.).

15. Какъ объясняется теоріей ионовъ и закономъ дѣйствующихъ массъ растворимость гидроксидъ магнія въ нашатырѣ.

16. Почему при опредѣленіи магнія къ испытуемому раствору кромѣ фосфонокислаго натрія приливается также: а) амміакъ и б) нашатырѣ.

17. Вывести химическое уравненіе спеціальной реакціи на магній.



18. Какой характерный признак фосфорноаммоніиомагніевой соли.

19. Почему передъ опредѣленіемъ натрія и калия необходимо удаленіе магнія.

20. Всели равно (и почему), калия растворимыя соли (хлористыя, азотнокислыя и т. д.) металловъ 1-й гр. будутъ взяты для вышеуказанныхъ реакцій.

21. Какъ объясняется закономъ дѣйствующихъ массъ и ученіемъ объ іонахъ:

а) Растворимость к. виннок. калия, фосфорнокислаго магнія и гидроокиси магнія въ кислотахъ.

б) Замѣна крѣпкихъ кислотъ слабыми при приливаніи къ первымъ раствору солей слабыхъ кислотъ (напр.  $\text{HCl} + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

с) Щелочная реакція щелочныхъ солей слабыхъ кислотъ (напр.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

22. Какъ вести анализъ смѣси іоновъ К, Na,  $\text{NH}_4$  и Mg.

## Реакціи металловъ и катионовъ II-й группы.

(гр. углекислаго аммонія или щелочноземельныхъ металловъ).

Кальцій— $\text{Ca}^{++}$ , Стронцій— $\text{Sr}^{++}$ , Барій— $\text{Ba}^{++}$

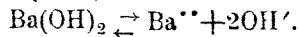
*Кальцій, стронцій и барій*, принадлежатъ къ одной группѣ (2-ой, см. стр. 52) Менделѣвской системы элементовъ, имѣютъ большое между собой сходство: а) всѣ *мягкіе серебристобѣлые металлы, разлагающіе воду* при обыкновенной температурѣ ( $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ );

б) всѣ *двувалентны*;

с) легко соединяются съ кислородомъ съ образованіемъ *окисей* ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) и *перекисей* ( $\text{BaO}_2$ ).

д) окиси легко соединяются съ водой, образуя *гидроокиси* —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; эти гидроокиси въ водѣ нѣсколько растворяются (лучше другихъ гидроокисъ барія), показывая въ водномъ растворѣ щелочную реакцію (почему и самые металлы носятъ названіе щелочноземельныхъ).

Перечисленныя гидроокиси—сильныя основанія, т. е. въ водномъ растворѣ они въ значительной степени разложены на іоны (почти какъ  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , см. табл. стр. 20):



е) *углекислыя* ( $\text{CaCO}_3$  и др.), *щавелевокислыя* ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и др.), *фосфорнокислыя* ( $\text{CaHPO}_4$  и др.) и *строннокислыя* ( $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$ ) соли ихъ *нерастворимы* или мало растворимы ( $\text{CaSO}_4$ ) въ водѣ.

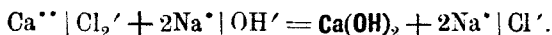
г) *хлористыя, азотнокислыя, и уксуснокислыя* соли ихъ хорошо растворимы въ водѣ.

Соли (какъ и гидроокиси) барія, стронція и кальція въ водныхъ растворахъ значительно іонизированы (см. табл. стр. 20).

Съ магніемъ указанные металлы сходны по нерастворимости въ водѣ фосфорнокислыхъ, углекислыхъ и щавелевокислыхъ солей; что же касается строннокислыхъ солей, то  $\text{MgSO}_4$  прекрасно растворяется въ водѣ въ отличіе отъ  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$ .

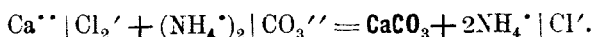
## Кальцій.

*Опытъ 12. а)* Къ раствору соли кальція (напр.,  $\text{CaCl}_2$ ) прилейте амміака, осадка не появится (если въ амміакѣ нѣтъ аніоновъ угольной к.); *б)* къ тому же раствору прилейте ѣдкаго натра или калия, появится бѣлый осадокъ гидроокиси кальція:



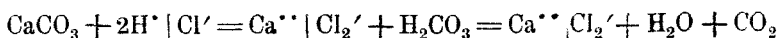
Въ первомъ случаѣ произведеніе концентрацій іоновъ кальція и гидроксила не достигаетъ произведенія растворимости ( $C_{\text{Ca}} \times C_{\text{он}} = K$ ), такъ какъ  $\text{NH}_4\text{OH}$  мало разложенъ на  $\text{NH}_4^{\cdot}$  и  $\text{OH}'$ , во 2-мъ случаѣ вслѣдствіе сильной іонизаціи  $\text{NaOH}$ . произведеніе концентраціи достигается и поэтому происходитъ выдѣленіе избытка іоновъ кальція и гидроксила въ видѣ осадка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

*Опытъ 13. а)* Ионы кальція осадите углекислымъ аммоніемъ, —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и смѣсь нагрѣйте до  $50 - 60^\circ$ , при этомъ выпавшій вначалѣ бѣлый аморфный осадокъ переходитъ, благодаря нагрѣванію въ *мелкокристаллическій*:



При этой реакціи произведеніе концентрацій іоновъ  $\text{Ca}^{**}$  и  $\text{CO}_3''$  достигаютъ произведенія растворимости углекислага кальція ( $C_{\text{Ca}} \times C_{\text{CO}_3} = K$ , гдѣ K очень малая величина) и поэтому избытокъ іоновъ  $\text{Ca}^{**}$  выдѣляется въ видѣ осадка  $\text{CaCO}_3$ .

*б)* Осадокъ углекислага кальція, облейте уксусной или соляной к., онъ тотчасъ же растворится съ шипѣніемъ (выдѣляется углекислый газъ):



(угольная к. разлагается на воду и углекислый газъ).

Углекислый аммоній осаждаетъ также и іоны *барія и стронція*. Реакція осажденія углекислымъ аммоніемъ является очень важной въ анализѣ, такъ какъ примѣняется для полного отдѣленія металловъ 2-ой гр. (Ba, Sr, Ca) отъ 1 ой гр. \*); производится эта реакція при слѣдующихъ условіяхъ, которыя должны быть соблюдаемы очень точно:

1. *Въ присутствіи амміака*, который переводитъ кислый углекислый аммоній въ средній (кислый углекислый аммоній не осаждаетъ указанныхъ іоновъ).

\*) Совершенно нерастворимыхъ въ водѣ соединеній нѣтъ, но многія вещества растворяются въ ней въ столь ничтожномъ количествѣ (какъ напр.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ), что ихъ присутствіе въ растворѣ нельзя открыть никакими реактивами. Поэтому мы считаемся съ ними какъ съ нерастворимыми (практически). Слѣдовательно,  $\text{Ca}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{CO}_3$  вполне отдѣлится отъ 1-й гр. нельзя; но остающіеся въ растворѣ ихъ слѣды не мѣшаютъ дальнѣйшимъ реакціямъ, такъ какъ они ничѣмъ не могутъ быть осаждены.

2. При нагревании, которое служит: а) для удаления могущей быть в растворѣ углекислоты, растворяющей  $\text{CaCO}_3$  и др.

б) для превращения карбаминовокислаго аммонія въ углекислый аммоній\*).

с) для превращения хлопьевиднаго осадка въ кристаллическій.

3) Въ отсутствіи кислотъ, препятствующихъ образованію осадка и очень большою количества солей аммонія, растворяющаго отчасти углекислый кальцій (а также углекислый барій и стронцій).

**Отвѣтъ 14.** а. Къ 1 куб. с. нормальнаго раствора соли кальція прилейте щавелевокислаго аммонія —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Присутствующими въ растворѣ іонами кальція и аніонами щавелевой к. достигается произведеніе растворимости ( $C_{\text{Ca}} \times C_{\text{C}_2\text{O}_4} = K$ ;  $K$ —очень малая величина; см. стр. 29), и изъ раствора выдѣляется избытокъ указанныхъ іоновъ въ видѣ мелкокристаллическаго осадка щавелевокислаго кальція, переходящаго при нагреваніи въ крупнокристаллическій. Растворимость щавелевок. кальція въ водѣ чрезвычайно мала, она становится еще меньше, если къ раствору прибавить нѣкоторый избытокъ  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Обратите вниманіе на количество осадка выдѣляющагося изъ 1 куб. с. нормальнаго раствора соли кальція.

б. Къ осадку прилейте уксусной к., осадокъ не растворится. Прилейте затѣмъ соляной или азотной к., осадокъ тотчасъ же растворится.

Такъ какъ введенные въ растворѣ іоны водорода (соляной или азотной к.) соединяются съ іонами  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ , образуя съ ними мало іонизированную щавелевую к., то произведеніе растворимости для  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  вслѣдствіе этого не достигается и осадокъ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  переходитъ въ растворѣ, стремясь къ достиженію указаннаго произведенія.

Что же касается уксусной к., то она, слабая кислота, іонизирована гораздо менѣе щавелевой к., (см. табл. стр. 20) и поэтому ея водородные іоны не могутъ связать аніоновъ щавелевой к. и такимъ образомъ служить причиной растворенія осадка.

Растворимость углекислаго кальція въ кислотахъ объясняется такъ же, какъ растворимость щавелевокислаго кальція: углекислый кальцій въ ничтожномъ количествѣ растворяется въ водѣ, образуя надъ осадкомъ насыщенный растворъ, въ которомъ  $\text{CaCO}_3$  разложенъ на іоны:  $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$ . Произведеніе концентраціи этихъ іоновъ въ насыщенномъ растворѣ представляютъ величину постоянную ( $K$ ), называемую произведеніемъ растворимости т. е.  $C_{\text{Ca}} \times C_{\text{CO}_3} = K$ ; при приливаніи къ такому раствору кислоты, водородные іоны ея соединяются съ аніонами  $\text{CO}_3^{--}$ , образуя чрезвычайно мало іонизированную  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; такимъ образомъ произведеніе растворимости для

\*) Продажный углекислый аммоній представляетъ собой смѣсь кислаго углекислаго аммонія ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), и карбаминовокислаго аммонія ( $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ ); кислый углекислый аммоній превращается въ средній приливаніемъ къ нему амміака ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ); карбаминовокислый аммоній при нагреваніи его раствора до  $60^\circ$ , также переходитъ въ средній углекислый аммоній:  $\begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{C} = \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \text{O} - \text{NH}_4 \end{array}$   $\begin{array}{c} \diagup \text{O} - \text{NH}_4 \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \text{O} - \text{NH}_4 \end{array}$

$\text{CaCO}_3$  не достигается, растворъ оказывается не насыщеннымъ имъ и осадокъ углекислаго кальція начинаетъ растворяться. Образующаяся угольная к. при достаточной концентрации начинаетъ разлагаться на воду и углекислый газъ, который выдѣляется изъ раствора. При достаточномъ количествѣ ионовъ водорода, весь осадокъ по указанной причинѣ переходитъ въ растворъ.

*Опытъ 15.* а) Къ раствору соли кальція прилейте разбавленной сѣрной к.; черезъ нѣсколько минутъ выдѣляется осадокъ  $\text{CaSO}_4$ . Изъ разбавленныхъ растворовъ осадокъ можетъ не появиться, такъ какъ  $\text{CaSO}_4$  значительно растворимъ въ водѣ (1 вѣс. ч. на 400 вѣс. ч.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

б) Къ раствору соли кальція прилейте избытокъ (2—3 объема) концентрированного раствора сѣрнокислаго аммонія (1 вѣс. ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на 4 в. ч. воды); осадка не появляется, такъ какъ получается въ растворѣ растворимая двойная соль— $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . (Отличіе отъ стронція, іоны котораго осаждаются сѣрнокислымъ аммоніемъ).

*Опытъ 16.* Іоны кальція осадите фосфорнокислымъ натріемъ; получается бѣлый аморфный осадокъ, растворимый въ кислотахъ; въ присутствіи  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  осадокъ также аморфный (отличіе отъ магнія).

*Опытъ 17.* Каплю раствора соли кальція внесите въ пламя; пламя окрашивается въ кирпичнокрасный цвѣтъ.

Замѣтимъ еще, что *іоны кальція не осаждаются двухромовокислымъ камнемъ* (отличіе отъ барія) и что *азотнокислый и хлористый кальцій растворимы въ абсолютномъ спиртъ*, равно какъ и въ смѣси равныхъ объемовъ спирта и эфира.

Іоны кальція могутъ быть также открыты такъ: къ испытуемому раствору приливается амміакъ (не содержащій  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) до сильно щелочной реакціи, затѣмъ смѣсь нагревается до кипѣнія и къ кипящему раствору приливается равный объемъ насыщеннаго раствора желѣзистосинеродистаго калия— $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , при этомъ выдѣляется бѣлый кристаллическій осадокъ желѣзистосинеродистаго кальція— $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . При достаточной концентрации іоны барія также осаждаются этимъ реактивомъ.

## Стронцій.

Стронцій весьма похожъ по свойствамъ на кальцій, поэтому его іоны:

1) Не осаждаются амміакомъ (не содержащимъ  $\text{CO}_3$ ) и осаждаются ѣдкимъ натромъ въ видѣ  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .

2) Осаждаются углекислымъ аммоніемъ въ видѣ  $\text{SrCO}_3$ .

3) Фосфорнокислымъ натріемъ въ видѣ осадка  $\text{SrHPO}_4$ .

4) Осаждаются щавелевокислымъ аммоніемъ въ видѣ  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ . Получающіеся при этомъ осадки всѣ бѣлаго цвѣта, и обладаютъ тѣми же свойствами, какъ и соответствующія соединенія кальція.

Напишите уравненія этихъ реакцій и провѣрьте на опытѣ, указанныя для соответствующихъ соединеній кальція свойства.

*Опытъ 18.* Къ раствору соли стронція прилейте равный объемъ *инсовой воды* (растворъ  $\text{CaSO}_4$ ): іоны стронція и аніоны сѣрной к. образуютъ мало растворимый сѣрнокислый стронцій (менѣе растворимый чѣмъ  $\text{CaSO}_4$ : 1 в. ч. на 7,000 ч. воды), который поэтому выдѣляется въ видѣ небольшого кристаллическаго осадка (мути); такъ какъ въ растворѣ немного  $\text{CaSO}_4$ , то и  $\text{SrSO}_4$  появляется также немного. Иногда осадокъ появляется черезъ нѣкоторое время (2—3 часа), быстрѣе при взбалтываніи смѣси и при нагрѣваніи.

Эта реакція *примѣняется для открытія стронція*, но только въ *отсутствіи барія*.

*Опытъ 19.* Къ 1 куб. с. нормальнаго раствора соли стронція прилейте сѣрнокислаго аммонія; появляющійся осадокъ сѣрнокислаго стронція не растворяется въ избыткѣ сѣрнокислаго аммонія (отличіе отъ кальція).

*Обратите вниманіе на количество осадка сѣрнокислаго стронція*, образующагося изъ 1 куб. с. нормальнаго раствора соли стронція.

**Отдѣленіе іоновъ кальція отъ стронція.** Реакція съ концентрированнымъ растворомъ сѣрнокислаго аммонія служитъ для отдѣленія іоновъ стронція отъ кальція и для опредѣленія послѣднихъ. Для этого къ раствору, содержащему іоны стронція и кальція приливается нѣсколько такихъ же объемовъ концентрированнаго раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , при этомъ осаждается  $\text{SrSO}_4$ , а  $\text{CaSO}_4$  остается въ растворѣ, который отфильтровывается черезъ 20—30 минутъ.

Если къ фильтрату прилить шавелевокислаго аммонія, то въ присутствіи кальція появляется осадокъ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Въ присутствіи стронція кальція этимъ реактивомъ отыскать нельзя, такъ какъ имъ осаждаются и іоны стронція въ видѣ  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ .

**Окрашиваніе пламени.** *Опытъ 20.* Крупинку сухой соли стронція (лучше  $\text{SrCl}_2$ ) или каплю ея раствора въ ушкѣ платиновой проволоки внесите въ пламя; получается характерное *карминовокрасное окрашиваніе* пламени.

Іоны стронція не осаждаются двухромовокислымъ калиемъ (отличіе отъ барія), но изъ концентрированныхъ растворовъ осаждается средними хромовокислыми солями (сходство съ баріемъ); образовавшійся при этомъ осадокъ  $\text{SrCrO}_4$  растворяется въ уксусной к. (отличіе отъ  $\text{BaCrO}_4$ ).

Отмѣтимъ еще, что *азотнокислый стронцій нерастворимъ въ абсолютномъ спиртѣ* (отличіе отъ кальція).

## Барій.

Барій по своимъ свойствамъ весьма похожъ на кальцій и стронцій и поэтому его іоны осаждаются:

1. *Бѣжимъ натромъ* въ видѣ бѣлаго осадка состава  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot (\text{NH}_4\text{OH}$  не осаждаеть).

2. *Углекислымъ аммоніемъ* въ видѣ  $\text{BaCO}_3$ .

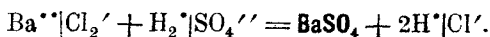
3. *Фосфорнокислымъ натромъ* въ видѣ  $\text{BaHPO}_4$ .

4. *Щавелевокислымъ аммоніемъ* въ видѣ  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ .

Всѣ получающіеся при этихъ реакціяхъ осадки въ общемъ обладаютъ тѣми же свойствами, какъ и соотвѣтствующія соединения стронція и кальція, съ слѣдующими только отличіями: 1)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  болѣе растворимъ въ водѣ, чѣмъ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и 2)  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  болѣе растворимъ въ водѣ, чѣмъ  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и растворяется въ уксусной кислотѣ при нагрѣваніи.

При обыкновенной температурѣ 1 вѣс. ч. щавелевок. барія растворяется въ 2590 ч. воды, 1 в. ч. щавелевок. стронція въ 12,000 и 1 в. ч. щавелевок. кальція въ 140,000 ч. воды.

*Опытъ 21.* Къ раствору соли барія прилейте сѣрной кислоты:

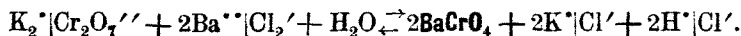


Появляющійся осадокъ сѣрнокислаго барія почти нерастворимъ въ водѣ (1 в. ч.  $\text{BaSO}_4$  на 833000 ч. воды) и кислотахъ, поэтому онъ образуется при дѣйствіи сѣрной кислоты или ея солей на самые разбавленные растворы солей барія.

Сѣрнокислый барій выдѣляется также въ видѣ небольшой мути при дѣйствіи на растворъ соли барія сѣрнокислаго стронція (въ приливаемомъ растворѣ сѣрнокислаго стронція мало іоновъ  $\text{SO}_4''$ , поэтому и  $\text{BaSO}_4$  выдѣляется немного).

Въ конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сѣрнокислый барій растворяется, образуя кислый сѣрнокислый барій:  $2\text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ .

~~Опытъ 22.~~ *а.* Къ 1 куб. с. нормального раствора соли барія ( $\text{BaCl}_2$ ) прилейте *двухромовокислаго калия*; появляется *желтый* осадокъ хромовокислаго барія (*Обратите вниманіе на количество осадка*):



Такъ какъ при этой реакціи образуются свободные іоны водорода, нѣсколько растворяющіе осадокъ и влияющіе на теченіе реакціи въ обратномъ направленіи, то къ смѣси прилейте еще уксуснокислаго натрія, аніоны котораго ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ), соединяясь съ іонами водорода, образуютъ мало ионизированную уксусную кислоту, не растворяющую хромовокислаго барія.

б) Къ осадку  $BaCrO_4$  прилейте уксусной кислоты, — осадокъ не растворится; затѣмъ прилейте азотной или соляной кислоты, — осадокъ быстро растворится.

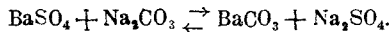
Реакція съ  $K_2Cr_2O_7$  служитъ для отдѣленія барія отъ стронція и кальція, хромовокислыя соли которыхъ легко растворимы въ водѣ (въ особенности въ водѣ подкисленной уксусной кислотой).

**Окрашивание пламени.** *Опытъ 23.* Немного сухой соли или каплю ея раствора ( $BaCl_2$ ) внесите въ пламя; пламя окрашивается въ *желтоватозеленый цвѣтъ* ( $BaSO_4$ , какъ нелетучая соль, пламени не окрашиваетъ).

\* Ионы барія осаждаются также изъ растворовъ *кремнефтористоводородной к.* —  $H_2SiF_6$  въ видѣ кристаллическаго бѣлаго осадка, состава —  $BaSiF_6$ .

Укажемъ еще на нерастворимость азотнокислаго барія въ спиртѣ (отличіе отъ кальція, сходство со стронціемъ).

Большинство соединений барія, стронція и кальція растворимо въ водѣ или въ кислотахъ. Къ нерастворимымъ или малорастворимымъ въ водѣ и кислотахъ относятся:  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  и  $CaSO_4$  и нѣкоторыя другія; для анализа такихъ соединений мокрымъ путемъ ихъ кипятятъ съ концентрированнымъ растворомъ соды при чемъ въ растворѣ образуется нѣкоторое количество  $Na_2SO_4$ , а въ осадкѣ соответствующее число молекулъ  $Ba(Sr \text{ или } Ca)CO_3$  согласно уравненію:



Чѣмъ больше будетъ взято  $Na_2CO_3$  тѣмъ больше образуется молекулъ  $Na_2SO_4$  согласно закону дѣйствующихъ массъ, т. е. тѣмъ болѣе реакція по приведенному уравненію пойдетъ направо. Черезъ нѣкоторое время между количествами молекулъ  $Na_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$  установится равновѣсіе (количества твердыхъ веществъ на равновѣсіе не вліяютъ; см. стр. 8) и образовавшееся количество  $BaCO_3$  и  $BaSO_4$  остаются неизмѣнными. Но если дать смѣси отстояться, растворъ  $Na_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$  слить съ осадка, къ осадку прилить новое количество раствора соды и смѣсь кипятить, то реакція снова пойдетъ въ указанномъ выше направленіи, пока не установится химическое равновѣсіе между концентраціями  $Na_2SO_4$  и  $Na_2CO_3$ . Такимъ образомъ постепенно можно превратить  $Ba(Sr, Ca)SO_4$  въ  $Ba(Sr, Ca)CO_3$ . При этомъ быстрѣе превращаются въ углекислыя соли  $SrSO_4$  и особенно  $CaSO_4$ , медленнѣе  $BaSO_4$ . О концѣ превращенія можно судить по тому, что порція раствора послѣ кипяченія съ содой не даетъ съ  $BaCl_2$  осадка нерастворимаго въ  $HCl$  или  $HNO_3$ .

Отфильтровавъ осадокъ углекислыхъ металловъ и промывъ ихъ водой, затѣмъ растворяютъ въ  $HCl$  и растворъ ( $BaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $CaCl_2$ ) анализируютъ, какъ указано далѣе.

Указанныя соединения переводятъ въ растворимыя также сплавленіемъ ихъ въ тиглѣ (см. стр. 43) съ углекислымъ калиемъ натріемъ ( $KNaCO_3$ ); реакція протекаетъ согласно вышеприведенному уравненію.

Послѣ сплавленія массу кипятятъ съ водой, нерастворимый осадокъ ( $BaCO_3$ ), промываютъ растворомъ соды и затѣмъ растворяютъ въ  $HCl$ .

Таблица отношенія іоновъ 2-й группы къ наиболѣе употребительнымъ реактивамъ.

Реактивы	$H_2S, (NH_4)_2S$ и $NH_4OH$	$Na_2HPO_4$	$Na_2CO_3$ $(NH_4)_2CO_3$	$H_2SO_4$	$K_2Cr_2O_7$	Окрашивание пламени	Растворимость въ спиртъ: $Me(NO_3)_2$   $MeCl_2$
Ионы:	Не осаждаются						
$Ca^{++}$		Осаждаются		Не осаждаются	Кирпично-красн. цв.	Растворяется	Растворяется
$Sr^{++}$		Осаждаются		Не осаждаются	Карминово-красн. цв.	Не растворяет.	Растворяется
$Ba^{++}$	Осаждаются			Осаждаются	Желтозел. цв.	Не растворяет.	Не растворяет.
Составъ осадковъ		$MeHPO_4^*$ , $MeCO_3$ , $MeSO_4$		$BaCrO_4$	Лучше окрашиваютъ $MeCl_2$ .		

### Общая характеристика металловъ 2-й группы.

(группы углекислаго аммонія).

*Металлы 2-й группы изъ растворовъ осаждаются углекислымъ аммоніемъ (отличіе отъ 1-й гр.) и не осаждаются сероводородомъ и сульфиднымъ аммоніемъ (отличіе отъ 3, 4 и 5 гр.).*

Для изученія на опытъ хода анализа смѣси катионовъ 1-й и 2-й гр., смѣшайте растворы солей:  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$  и  $BaCl_2$  и анализъ смѣси ведите, какъ указано въ слѣдующемъ параграфѣ (анионовъ сѣрной к., а также фосфорной, щавелевой и угольной вводить нельзя, такъ какъ появятся осадки  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  и т. д.).

### Анализъ смѣси катионовъ 1-й и 2-й группы.

Предполагая въ растворѣ катионы:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$ , для ихъ опредѣленія необходимо отдѣлить катионы 2-й гр. отъ катионовъ 1-й, такъ какъ характерныя реакціи металловъ 1-й группы не примѣнимы въ присутствіи въ растворѣ и металловъ 2-й группы. Отдѣленіе послѣднихъ производится съ помощью углекислаго аммонія, осаждающаго  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$  и  $CaCO_3$ .

1. **Опредѣленіе аммонія.** Такъ какъ для отдѣленія катионовъ 2-й гр. въ растворъ вводится аммоній въ видѣ углекислаго аммонія, то въ отдѣль-

\*)  $Me = Ba, Sr, Ca$ .



ной порціи анализируемаго раствора опредѣлите  $\text{NH}_4$  по опыту 6, прибавивъ щелочи до сильно щелочной реакціи.

2. **Отдѣленіе 1-й группы отъ 2-й.** а. При помощи лакмусовой бумажки испытайте *реакцію* раствора и нейтрализуйте амміакомъ, если растворъ кислый и соляной или уксусной к., если онъ щелочной. Въ пробирку къ 1—2 куб. с. нейтрализованнаго раствора прилейте: *нашатыря* для удержанія іоновъ магнія въ растворѣ, *амміака* (для нейтрализаціи кислаго углекислаго аммонія) и *углекислаго аммонія* и затѣмъ смѣсь подогрейте.

б. Въ случаѣ появленія осадка ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ ) тѣми же реактивами обработайте большую часть раствора (10—15 куб. с.) и смѣсь *нагрѣйте* (около 50—60°) до превращенія аморфнаго осадка въ *кристаллическій*. Осадку дайте отстояться и затѣмъ профильтруйте.

**Примѣчаніе:** въ присутствіи очень большого количества  $\text{NH}_4$ ; углекислый аммоній можетъ не осадить (или осадить не вполне) іоновъ 2-й гр.; въ такомъ случаѣ растворъ выпарите досуха, сухой остатокъ прокалите для удаленія солей аммонія, растворите въ водѣ, прибавивъ къ ней немного соляной к. (для растворенія могущей образоваться хлорокиси магнія) и растворъ анализируйте по п. 2.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда углекислый аммоній не образуетъ осадка, о присутствіи 2-й гр. можно судить потому, что растворъ образуетъ осадокъ или муть съ щавелевокислымъ аммоніемъ, а также (Ba и Sr) съ сѣрной к.

3. **Анализъ фильтрата** (іоновъ 1-й группы). Фильтратъ испытайте на *полноту осажденія*, прибавивъ къ нему еще немного углекислаго аммонія; въ случаѣ полноты осажденія фильтратъ анализируйте, какъ смѣсь іоновъ 1-й группы (см. стр. 62 начиная съ пункта 2-го); въ случаѣ же появленія мути, т. е. неполнаго осажденія съ фильтратомъ повторите операцию осажденія, описанную выше въ п. 2-мъ.

4. **Анализъ осадка** ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ ) *1-й способъ*. Промывъ осадокъ \*) на фильтрѣ водой для удаленія солей магнія, перенесите\*\*) его

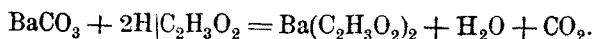
\*) **Промываніе осадковъ.** Этотъ осадокъ заключаетъ между своими частицами влѣдствіе смачиванія и капиллярности растворъ металловъ 1-й группы, который можно удалить многократнымъ *промываніемъ* осадка водой. Съ этой цѣлью въ фильтръ налейте воды настолько, чтобы она вполне покрывала осадокъ; когда вся вода стечетъ изъ фильтра, снова налейте воды второй и затѣмъ третій разъ. Для полноты промыванія, которая требуется при количественномъ анализѣ, осадки промываютъ до тѣхъ поръ, пока капля вытекающей изъ фильтра *промывной воды* при испареніи на шпатель или крышкѣ тигля не перестанетъ оставлять слѣдъ.

\*\*) **Сниманіе осадковъ съ фильтра.** Большія количества осадка можно перенести съ фильтра при помощи шпателя (рис. 31), меньшія же количества можно смыть струей дистиллированной воды, направленной изъ промывалки на фильтр, лежащій въ воронкѣ опрокинутой надъ стаканомъ (рис. 34).



Рис. 31. Роговой шпатель для собиранія осадковъ.

въ стаканчикъ и растворите \*) при помѣшиваніи въ возможно маломъ количествѣ уксусной кислоты:



5. **Опредѣленіе барія.** Къ отдѣльной порціи раствора (полученнаго по п. 4) прилейте *двухромовокислаго и уксуснокислаго натрія* (см. стр. 69); появленіе желтаго осадка  $\text{BaCrO}_4$  доказываетъ присутствіе въ растворѣ іоновъ барія \*\*). Въ такомъ случаѣ указанные реактивы прилейте ко всему раствору металловъ 2-й группы; образовавшійся осадокъ *отфильтруйте* и фильтратъ испытайте на полноту осажденія (желтоватый и красноватый цвѣтъ раствора, впрочемъ, показываетъ присутствіе избытка реактива, а слѣдовательно и полноту осажденія).

Если же при прибавленіи двухромовокислаго калия осадка не появилось, то анализъ смѣси ведите по пункту 7.

6. Послѣ отдѣленія барія, къ фильтрату прилейте амміака до щелочной реакціи и углекислаго аммонія для отдѣленія стронція и кальція отъ хромовой соли. Осадокъ отфильтруйте, растворите въ уксусной кислотѣ (въ возможно маломъ количествѣ) и нейтрализуйте амміакомъ.

**Обращайте вниманіе на количество осадковъ!**

7. **Опредѣленіе стронція.** Къ порціи оставшагося послѣ отдѣленія барія и хромовой соли раствора прилейте равный объемъ *инсовой воды*, и смѣсь взбалтывайте. Въ присутствіи іоновъ стронція появляется муть (сѣрноокислый стронцій). Если стронція нѣтъ, то опредѣленіе кальція ведите по п. 9 (осажденіемъ щавелевок. аммоніемъ), если же стронцій имѣется, то для открытія кальція необходимо удаленіе изъ раствора іоновъ стронція (т. к. стронцій также осаждается щавелевок. аммоніемъ).

8. **Выдѣленіе изъ раствора стронція.** Ко всей имѣющейся смѣси прилейте 2—3 объема концентрир. раствора сѣрнокислаго аммонія (1 в. ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на 4 в. ч. воды) и смѣсь взболтайте. При этомъ осаждаются іоны стронція въ видѣ  $\text{SrSO}_4$ , кальцій же остается въ растворѣ. Черезъ  $\frac{1}{2}$  часа осадокъ отфильтруйте и открытіе кальція ведите по п. 9.

**Провѣрочныя испытанія на стронцій.** Часть осадка  $\text{SrSO}_4$  обмотавшую фильтромъ помѣстите въ тигель и прокалите. При этомъ углеродъ фильтра отнимаетъ кислородъ сѣрнокислаго стронція, превращая его въ сѣрнистый  $\text{SrSO}_4 + 2\text{C} = \text{SrS} + 2\text{CO}_2$ . Прокаленный остатокъ смочите каплей соляной к. и, захвативъ часть его на плати-

---

\*) Осадки, легко растворимыя въ кислотахъ (каковы  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ ) можно растворять непосредственно на фильтрѣ; для этого, подставивъ подъ воронку стаканчикъ, на фильтръ наливаютъ требуемое количество кислоты; когда кислота стечетъ съ фильтра, то (если осадокъ не вполнѣ растворился) ее снова сливаютъ на фильтръ.

\*\*) Присутствіе іоновъ барія можетъ быть доказано реакціей съ растворомъ  $\text{SrSO}_4$  (см. стр. 69).

новую проволочку, внесите въ пламя; образовавшійся при дѣйствіи соляной к. хлористый стронцій ( $\text{SrS} + 2\text{HCl} = \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ), какъ болѣе летучая соль стронція окрашиваетъ пламя въ *карминовокрасный* цвѣтъ.

9. **Опредѣленіе кальція.** Послѣ отдѣленія стронція (или если его не было) къ фильтрату прилейте щавелевокислаго аммонія; въ присутствіи кальція появляется *кристаллическій осадокъ*  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Провѣрьте нерастворимость осадка въ уксусной к. и растворимость въ соляной.

## ✕ 2-ой способъ анализа осадка $\text{BaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ и $\text{CaCO}_3$ .

1. Промытые осадки углекислыхъ металловъ растворите въ небольшомъ количествѣ азотной кислоты и растворъ выпарите въ фарфоровой чашкѣ *досуха*.

2. Сухой остатокъ, состоящій изъ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  облейте приблизительно 10 куб. с. *безводнаго спирта* и смѣсь нагрѣйте при помѣшиваніи ея стеклянной палочкой, при этомъ растворяется только азотнокислый кальцій.

Смѣсь профильтруйте и остатокъ на фильтрѣ промывайте спиртомъ, пока капля фильтрующей жидкости не перестанетъ давать мути съ  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

На фильтрѣ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и слѣды  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

а) Осадокъ растворите въ водѣ и при помощи  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  осадите іоны барія и осадокъ отфильтруйте.

б) Къ фильтрату прилейте  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; іоны стронція осаждаются въ видѣ  $\text{SrSO}_4$ .

Въ фильтратѣ:

Спиртовый растворъ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Къ порціи раствора прилейте нѣсколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; въ присутствіи  $\text{Ca}$  появляется осадокъ  $\text{CaSO}_4$ .

Выпаривъ растворъ досуха, сухой остатокъ растворите въ водѣ и къ раствору прилейте  $(\text{NH}_4^*)_2\text{C}_2\text{O}_4^{**}$ ; выдѣлится осадокъ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

**Обращайте вниманіе на количество осадковъ!**

## Провѣрочные вопросы на 2-ю группу.

✕ Въ чемъ заключается общее отличіе катионовъ 2-й гр. отъ 1-й.

✕ Почему при отдѣленіи катионовъ 2-й гр. отъ 1-й кромѣ углекислаго аммонія требуется прибавленіе: а) амміака, б) нашатыря и с) нагрѣваніе.

✕ Какъ опредѣлить присутствіе іоновъ барія въ растворѣ и какъ ихъ выдѣлить изъ раствора (химич. ур.).

✕ Почему для опредѣленія стронція и кальція необходимо удаленіе іоновъ барія.

5. Какъ опредѣлить присутствіе въ растворѣ іоновъ стронція.

6. Какъ открыть кальцій въ присутствіи стронція и въ отсутствіи его.

7. Чѣмъ отличаются другъ отъ

друга по растворимости сѣрнокислыя соли барія, стронція и кальція.

8. Почему при опредѣленіи стронція гипсовой водой появляется незначительный осадокъ.

9. Какія соли барія, стронція и кальція растворимы въ водѣ и какія нерастворимы.

10. Почему ѣдкое кали и ѣдкій натръ осаждаютъ іоны Ва, Sr и Са въ видѣ гидроокисей, а амміакъ не осаждаеть.

11. Чѣмъ отличаются по окраскѣ пламени Ва, Sr и Са.

12. Почему для опредѣленія катионовъ 1-й гр. необходимо отдѣленіе 2-й гр.

13. Почему при общемъ ходѣ анализа аммоній открывается въ первоначальномъ растворѣ.

14. Выразить химическими уравненіями весь ходъ анализа 1 и 2-й гр., предполагая въ растворѣ хлористые металлы.

15. Какъ объясняется теоріей іоновъ и закономъ дѣйствующихъ массъ:

а) Осажденіе углекислымъ аммоніемъ іоновъ 2-й гр.

б) Раствореніе углекислыхъ металловъ въ кислотахъ.

с) Раствореніе  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaHPO}_4$  и др. осадковъ въ кислотахъ.

д) Растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  въ соляной к. и нерастворимость ихъ въ уксусной.

## Реакціи металловъ и катионовъ III группы.

(Группы сѣрнистаго аммонія).

Къ этой группѣ относятся металлы, іоны которыхъ осаждаются *сѣрнистымъ аммоніемъ* въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній и гидроокисей (отличіе отъ 1-й и 2-й группъ); это общее свойство объединяетъ въ данную группу слѣдующіе элементы: **жельзо, алюминій, хромъ, цинкъ, марганецъ, никкель и кобальтъ.**

Кромѣ того перечисленные элементы имѣютъ слѣдующія общія свойства: іоны ихъ осаждаются *углекислымъ натріемъ* (въ видѣ углекислыхъ основныхъ солей и гидроокисей), *фосфорнокислымъ натріемъ* (въ видѣ фосфорнокислыхъ солей), *ѣдкими щелочами* и *амміакомъ* (въ видѣ гидроокисей) и *ціанистымъ калиемъ* (въ видѣ ціанистыхъ соединеній). Характерно отношеніе многихъ элементовъ 3-й группы къ *амміаку* и *ціанистому калию*, съ которыми они образуютъ комплексныя соединенія, напр.,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ .

Отношеніе cadaго изъ іоновъ 3-й группы къ различнымъ реактивамъ видно изъ таблицы.

### Жельзо.

Жельзо серебристо-бѣлый металлъ, образующій окислы и соли *дву-*  
*валентнаго* или *закиснаго* жельза ( $\text{FeO}$ —закись жельза и  $\text{Fe} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$ —хлори-

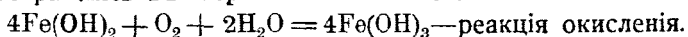
стое желѣзо) и *трехвалентнаго* или *окиснаго* желѣза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —окись желѣза и  $\text{Fe} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \\ \diagup \text{Cl} \end{matrix}$ —хлорное желѣзо).

Въ минеральныхъ кислотахъ желѣзо хорошо растворяется съ образованіемъ солей закиси желѣза, т. е. двувалентныхъ іоновъ и выдѣленіемъ водорода. Закисныя соединенія желѣза, т. е. соединенія двувалентнаго желѣза, легко переходятъ (окисляются) въ соединенія окиснаго или трехвалентнаго желѣза, и, наоборотъ, трехвалентное желѣзо можетъ быть переведено (возстановлено) въ двувалентное.

**Реакціи іоновъ и соединеній двувалентнаго желѣза.** *Опытъ 24. а.* Кусочекъ желѣзной проволоки растворите въ соляной или сѣрной кислотѣ (быстрѣе при нагрѣваніи). При этомъ желѣзо, растворяясь, переходитъ въ состояніе двувалентныхъ іоновъ, іоны же водорода, отдавая свои электрическіе заряды желѣзу, переходятъ въ свободный водородъ:  $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$  или  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{++} + \text{H}_2$ .

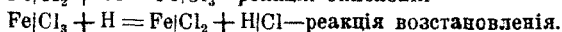
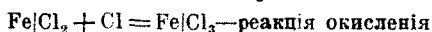
*б.* Къ порціи образовавшагося раствора іоновъ желѣза прилейте ѣдкаго натра; іоны желѣза, соединяясь съ іонами гидроксильными, образуютъ нерастворимый въ водѣ гидратъ закиси желѣза, который выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка.

*с.* Образовавшуюся смѣсь взболтайте съ воздухомъ; осадокъ бурѣетъ, превращаясь въ *гидратъ окиси желѣза*.



**Окисленіе и возстановленіе.** Реакціями *окисленія* прежде называли реакціи, сопровождавшіяся *присоединеніемъ* къ веществу *кислорода* ( $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ ); въ противоположность имъ реакціями *возстановленія* назывались такія, при которыхъ кислородъ отнимался отъ вещества; напр.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Впослѣдствіи къ *реакціямъ окисленія* стали относить всѣ тѣ, при которыхъ *валентность элементовъ увеличивается*, а къ *реакціямъ возстановленія*, тѣ реакціи, при которыхъ *валентность элементовъ уменьшается*:



Слѣдов., реакціи окисленія и возстановленія могутъ протекать и безъ участія кислорода. Послѣдняя реакція  $[4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3]$  называется реакціей окисленія не только потому, что къ молекулѣ  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  присоединился кислородъ, но, главнымъ образомъ, потому, что двувалентное желѣзо перешло въ трехвалентное.

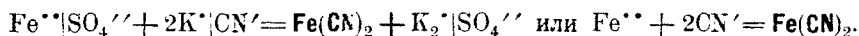
**Опытъ 25 а.** Къ раствору соли двувалентнаго желѣза прилейте сѣрнистаго аммонія— $(\text{NH}_4)_2\text{S}^*$ ; появляется *черный осадокъ* сѣрнистаго желѣза:  $\text{Fe}^{++}|\text{SO}_4^{--} + (\text{NH}_4^+)_2|\text{S}'' = \text{FeS} + (\text{NH}_4^+)_2|\text{SO}_4^{--}$  или  $\text{Fe}^{++} + \text{S}'' = \text{FeS}$ .

\*) Сѣрнистый аммоній готовится такъ: въ растворе амміака пропускаютъ до насыщенья его сѣроводородъ:  $\text{NH}_4|\text{OH} + \text{H}_2|\text{S} = \text{NH}_4|\text{HS} + \text{H}_2\text{O}$ . Затѣмъ къ смѣси приливаютъ равный объемъ амміака:  $\text{NH}_4|\text{HS} + \text{NH}_4|\text{OH} = (\text{NH}_4)_2|\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Хорошо приготовленный сѣрнистый аммоній не долженъ дать осадка съ іонами магнія и 2-й группы.

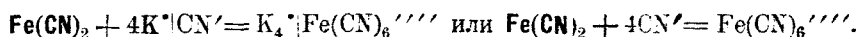
*b.* Къ осадку FeS прилейте соляной кислоты, осадокъ быстро растворяется съ выдѣленіемъ сѣроводорода, согласно уравненію:  $\text{FeS} + 2\text{H}^+|\text{Cl}' = \text{Fe}^{++}|\text{Cl}_2' + \text{H}_2\text{S}$  или  $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{S}$ .

Въ реакціи *a* послѣдняго опыта произведеніе концентрацій іоновъ желѣза и сѣры превысило произведеніе растворимости сѣрнистаго желѣза, поэтому послѣднее выдѣлялось изъ раствора до тѣхъ поръ, пока не было достигнуто произведеніе концентрацій, равное произведенію растворимости:  $C_{\text{Fe}} \times C_{\text{S}} = K$ . Когда въ реакціи *b*, была прилита сильно іонизированная соляная кислота, то ея водородные іоны образовали съ іонами сѣры неіонизированныя молекулы сѣроводорода, вслѣдствіе этого указанное произведеніе концентрацій стало меньше, и растворъ оказался ненасыщеннымъ сѣрнистымъ желѣзомъ; поэтому новыя молекулы FeS стали переходить въ растворъ, стремясь насытить его. Но такъ какъ іоновъ водорода было введено много, то образованіе неіонизированныхъ молекулъ H<sub>2</sub>S продолжалось, и растворъ все-таки оставался ненасыщеннымъ сѣрнистымъ желѣзомъ; съ другой стороны сѣродородъ, перешедшій за предѣлъ его растворимости въ водѣ, сталъ выдѣляться изъ раствора въ видѣ газа и поэтому массой своихъ іоновъ не могъ повліять на достиженіе указанного произведенія растворимости сѣрнистаго желѣза. Вслѣдствіе указанныхъ причинъ (слабой іонизаціи H<sub>2</sub>S и выдѣленія его изъ раствора) весь осадокъ сѣрнистаго желѣза и перешелъ въ растворъ. При условіяхъ даннаго опыта іонизація  $\text{H}_2\text{S}(C_{\text{H}}^2 \times C_{\text{S}} = K \times C_{\text{H}_2\text{S}})$  ослаблялась также, благодаря присутствію въ растворѣ большого количества іоновъ водорода (изъ HCl).

× ~~Опытъ~~ 26. *a.* Къ *нейтрализованному* раствору двувалентнаго желѣза прилейте ціанистаго калия: іоны желѣза осаждаются въ видѣ *буроватого осадка* ціанистаго желѣза:



*b.* Осадокъ ціанистаго желѣза растворите въ ціанистомъ калиѣ, приливая послѣдній по каплѣ (если растворъ получится мутный, отфильтруйте его); при этомъ въ растворѣ получается *комплексное соединеніе* ціанистаго калия съ ціанистымъ желѣзомъ—*желѣзистосинеродистый калий*:



*c.* Къ раствору  $\text{K}_4^+|\text{Fe}(\text{CN})_6$  прилейте ѣдкаго натра или сѣрнистаго аммонія; осадка не появится, такъ какъ въ растворѣ теперь уже нѣтъ іоновъ желѣза, а есть *комплексные іоны*  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ .

Желѣзистосинеродистый калий, выдѣляясь изъ раствора при выпариваніи его, образуетъ желтые кристаллы и носить еще названіе *желтой соли*.

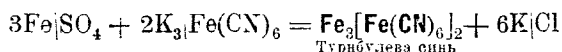
При пропусканіи хлора черезъ растворъ желтой соли (и вообще при ея окисленіи) она переходитъ въ *красную соль* (соль Гмелина):  $2\text{K}_4^+|\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{Cl}_2 = \text{K}_3^+|\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + 2\text{K}^+|\text{Cl}'$ .  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  можно разсматривать, какъ комплексное соединеніе  $3\text{KCN}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  (трехвалентное желѣзо), диссоциирующее въ растворѣ на іоны:  $3\text{K}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6''''$ .

Превращеніе  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  въ  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  относится къ реакціямъ окисленія, такъ какъ двувалентное желѣзо перешло въ трехвалентное, что становится яснымъ, если  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  разсматривать какъ соединеніе  $3\text{KCN}$  съ  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ ; вмѣстѣ съ тѣмъ число

зарядовъ аніона  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  понизилось съ 4-хъ на 3. Слѣдов. при окисленіи аніоновъ можетъ быть уменьшеніе числа отрицательныхъ зарядовъ.

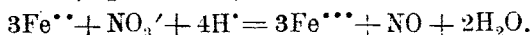
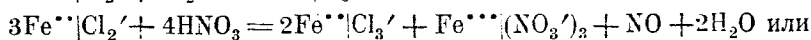
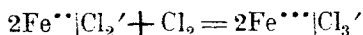
*Опытъ 27.* Къ раствору соли двувалентнаго желѣза прилейте полученный выше растворъ  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; получается *блѣдный осадокъ* (если въ растворѣ были даже слѣды трехвалентнаго желѣза, то осадокъ синеватый) желѣзистосинеродистаго желѣза  $[\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2]$ , быстро *синѣющій* вслѣдствіе окисленія закиснаго желѣза въ окисное.

**Спеціальная реакція на двувалентное желѣзо.** *Опытъ 28.* Къ раствору соли двувалентнаго желѣза прилейте *желѣзосинеродистаго калия* (красной соли); появляется нерастворимый не только въ водѣ, но и въ кислотахъ *синій осадокъ желѣзосинеродистаго желѣза* (**Турбулева синь**):

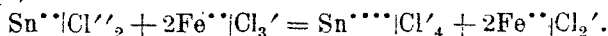


Этой реакціей открываются самыя незначительныя количества іоновъ двувалентнаго желѣза.

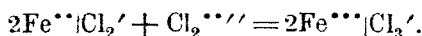
*Опытъ 29.* Къ нѣсколькимъ каплямъ раствора соли двувалентнаго желѣза прилейте хлорной или бромной воды \*) или же нѣсколько капель конц.  $\text{HNO}_3$  и смѣсь вскипятите; затѣмъ къ раствору прилейте красной соли; осадка не появится, такъ какъ при дѣйствіи указанныхъ окислителей двувалентное желѣзо окислилось въ трехвалентное, іоны котораго съ красной солью осадка не образуютъ.



При окисленіи катионовъ вмѣстѣ съ увеличеніемъ валентности увеличивается число ихъ положительныхъ зарядовъ, которое можетъ происходить насчетъ уменьшенія числа положительныхъ зарядовъ другихъ катионовъ, напр.,



Увеличеніе числа положительныхъ зарядовъ можетъ происходить также насчетъ электрически нейтральныхъ молекулъ, такъ, напр., образованіе положительныхъ и отрицательныхъ зарядовъ при реакціи окисленія двувалентнаго желѣза хлоромъ (оп. 29) можно представить такъ: нейтральная молекула ( $\text{Cl}_2$ ) несетъ 2 положительныхъ и 2 отрицательныхъ заряда (соотвѣтственно валентности хлора); окисляя желѣзо, молекула хлора два положительныхъ заряда отдаетъ іонамъ желѣза, сама же, оставаясь съ 2-мя отрицательными зарядами, образуетъ 2 аніона:

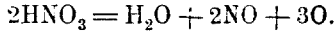


(Образованіе избытка положительныхъ и отрицательныхъ зарядовъ)

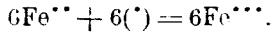
\*) Хлорной или бромной водой называется растворъ хлора или брома въ водѣ.

Реакцію окисленія двувалентнаго желѣза при помощи азотной кислоты можно представить такъ:

*a.* Разсматривая азотную кислоту, состоящей изъ воды и азотнаго ангидрида ( $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$ ) и зная, что при данной реакціи образуется окись азота, можно сдѣлать заключеніе, что 2 молекулы азотной кислоты отдають 3 атома кислорода по уравненію:



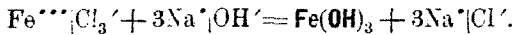
*b.* Эти три атома кислорода, соединяясь съ 6 іонами водорода (избытка азотной кислоты) образуютъ воду. Освободившіеся же 6 положительныхъ зарядовъ передаются іонамъ двувалентнаго желѣза:



Такимъ образомъ при этой реакціи увеличилась валентность желѣза (и число зарядовъ его іоновъ), но зато уменьшилась валентность азота (съ шести на два).

Реакціи осажденія іоновъ двувалентнаго желѣза другими реактивами указавы въ таблицѣ.

**Реакціи іоновъ трехвалентнаго желѣза. Опытъ 30.** *a.* Къ одному куб. сант. нормальнаго раствора іоновъ трехвалентнаго желѣза (напр.  $\text{FeCl}_3$ ) прилейте эквивалентное количество ѣдкаго натра или амміака; іоны желѣза, соединяясь съ гидроксилами щелочи, выдѣляются изъ раствора въ видѣ *краснобурого осадка шдрата окиси желѣза* (гидратъ закиси-бѣлаго цвѣта):



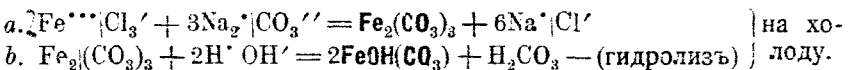
Обратите вниманіе на количество осадка.

*b.* Осадокъ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  растворите въ соляной кислотѣ.



Въ реакціи *b* іоны водорода (изъ  $\text{HCl}$ ) съ имѣющимся въ растворѣ незначительнымъ количествомъ гидроксильныхъ іоновъ [изъ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] образуютъ воду, вслѣдствіе этого, произведеніе растворимости гидроокиси желѣза ( $C_{\text{Fe}} \times C_{\text{OH}}^3 = K$ ) не достигается и растворъ не насыщенъ ею. Поэтому осадокъ переходитъ въ растворъ. Однако іоны водорода продолжаютъ образовывать воду съ входящими въ растворъ іонами  $\text{OH}$ . Такимъ образомъ при достаточномъ количествѣ іоновъ водорода, весь осадокъ растворяется, и реакція идетъ только въ одномъ направленіи:  $\text{OH}' + \text{H}' = \text{H}_2\text{O}$ .

**Опытъ 31.** Къ раствору соли окиснаго желѣза прилейте соды, — выдѣляется осадокъ *основной углекислой соли желѣза*, переходящей при нагрѣваніи въ *гидроокись желѣза*; теченіе реакціи формулами можно пояснить такъ:

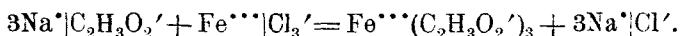




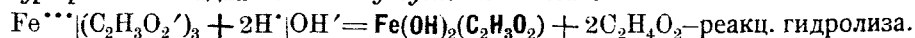
с.  $\text{Fe}^{***}\text{OH}'(\text{CO}_3'') + 2\text{H}'|\text{OH}' = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$  при нагрѣваніи (гидролизъ).

Аналогично протекають реакціи съ осажденіемъ гидроокиси желѣза при дѣйствиі на его іоны солей и другихъ *слабыхъ* кислотъ, т. е. кислотъ слабо ионизированныхъ, напр.,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и т. д. Во всѣхъ этихъ случаяхъ происходятъ явленія *гидролиза* (см. стр. 33).

*Опытъ 32. а.* Къ раствору соли трехвалентнаго желѣза прилейте уксуснокислаго натрія; появляется кровавокрасная окраска раствора, вслѣдствіе образованія *мало ионизированнаго уксуснокислаго желѣза* (двувалентное желѣзо этой окраски не даетъ).

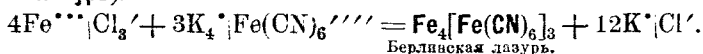


б. Образовавшійся растворъ прокипятите; при этомъ изъ раствора при достаточномъ количествѣ  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  выдѣляется *все желѣзо* въ видѣ *бурокраснаго* осадка *основной уксуснокислой соли*:



Двувалентное желѣзо при тѣхъ же условіяхъ не осаждается. Эта реакція примѣняется для отдѣленія іоновъ трехвалентнаго желѣза отъ другихъ іоновъ данной группы (кромѣ Al).

**Спеціальная реакція опредѣленія іоновъ трехвалентнаго желѣза.** *Опытъ 33.* Къ 1-му куб. сант. нормальнаго раствора іоновъ трехвалентнаго желѣза приливайте раствора *желтой соли* или *желѣзистосинеродистаго калия* ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), появляется синій осадокъ *желѣзистосинеродистаго желѣза*— (Берлинская лазурь):

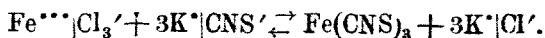


Обратите вниманіе на количество берлинской лазури, которая образуется изъ 1 куб. с. норм. раствора  $\text{Fe}^{***}$ . Эта реакція чрезвычайно *чувствительна*, такъ какъ ею можно открыть ничтожныя количества іоновъ желѣза въ растворѣ.

**Опредѣленіе чувствительности реакціи.** *Опытъ 34.* 1 куб. с. норм. раствора  $\text{FeCl}_3$  разбавьте 9 куб. с. воды; взболтайте смѣсь, 1 куб. с. ея перелейте въ другую пробирку и снова разбавьте 9 куб. с. воды; такимъ образомъ концентрація раствора будетъ доведена приблизительно до  $\frac{1}{1000}$  E (см. стр. 21 и 47); къ 1 куб. с. этого раствора прилейте  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; появляется еще замѣтный осадокъ или синяя окраска.

Реакція съ  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  отличаетъ трехвалентное желѣзо отъ двувалентнаго, такъ какъ послѣднее съ  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  даетъ бѣлый осадокъ, постепенно впрочемъ синѣющій, вслѣдствіе окисленія кислородомъ воздуха въ берлинскую лазурь.

*Опытъ 35. а.* Къ раствору  $\text{Fe}^{***}$  прилейте роданистаго калия ( $\text{K}^*|\text{CNS}'$ ); появляется *интенсивно красная* окраска, производимая *мало ионизированнымъ* роданистымъ желѣзомъ (отличіе отъ  $\text{Fe}^{**}$ , которое этой окраски не даетъ)



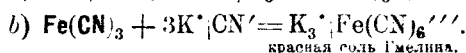
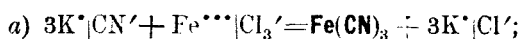
Эта реакція чрезвычайно чувствительна.

Провѣрьте ея чувствительность по способу, описанному при опытѣ 34.

При взбалтываніи образовавшейся при этомъ смѣси съ эфиромъ, всплывающій эфирный слой окрашивается въ красный цвѣтъ извлеченнымъ имъ роданистымъ желѣзомъ.

Опредѣленіе трехвалентнаго желѣза при помощи роданистаго калия не удается въ присутствіи  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  вслѣдствіе образованія растворимаго безцвѣтнаго соединенія  $\text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ , а также въ присутствіи азотной, азотистой, винной кислотъ и уксуснокислаго, фтористаго и нѣкоторыхъ другихъ солей калия или натрія.

**Опытъ 35.** Ионы трехвалентнаго желѣза осадите цианистымъ калиемъ, приливъ затѣмъ послѣдняго до растворенія осадка (при нагреваніи)!

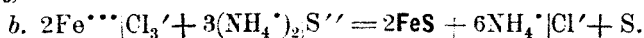


**Опытъ 37.** а Ионы трехвалентнаго желѣза осадите фосфорнокислымъ натріемъ:



б. Къ выдѣлившемуся бѣлому осадку  $\text{FePO}_4$  прилейте уксусной кислоты, осадокъ не растворяется (отличіе отъ фосфорныхъ  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$  и др.); прилейте соляной кислоты, осадокъ быстро растворится (образуются въ растворѣ ионы желѣза и неионизированная фосфорная к.).

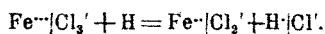
**Опытъ 38.** а. Къ раствору  $\text{Fe}^{+++}$  прилейте  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; осаждается черный осадокъ двуатомнаго сѣрнистаго желѣза— $\text{FeS}$  (вмѣсто ожидаемаго  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ );



$\text{FeS}$ , какъ указано выше, легко растворяется въ  $\text{HCl}$ , образуя ионы двувалентнаго желѣза; такимъ образомъ при помощи сѣрнистаго аммонія трехвалентные ионы желѣза могутъ быть возстановлены въ двувалентные.

Возстановленіе солей окиси желѣза въ соли замиси производится также сѣрководородомъ и водородомъ въ моментъ выдѣленія.

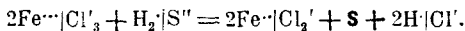
**Опытъ 39.** а) Къ раствору  $\text{FeCl}_3$  прилейте соляной к. и опустите въ смѣсь нѣсколько кусочковъ цинка; при этомъ водородъ въ моментъ выдѣленія возстановитъ ионы трехвалентнаго желѣза въ двувалентные, т. е. нейтральные атомы водорода будутъ отнимать по одному положительному заряду отъ ионовъ желѣза, сами переходя въ состояніе ионовъ:



б) Черезъ нѣкоторое время (около 1 часа) когда красноватожелтый цвѣтъ раствора  $\text{FeCl}_3$  исчезнетъ, къ нѣсколькимъ каплямъ раствора прилейте  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , появленіе синяго осадка доказываетъ образованіе двувалентныхъ ионовъ желѣза; если трехвалентное желѣзо возстановилось вполне, то растворъ не долженъ дать синяго осадка съ  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Кач. анал.

**Опытъ 40.** Къ раствору  $\text{FeCl}_3$  прилейте сѣроводородной воды; при этомъ красноватожелтый цвѣтъ раствора исчезаетъ или ослабляется и выдѣляется бѣлая муть сѣры. При этомъ іоны сѣры возстаиваютъ трехвалентные іоны желѣза въ двувалентные, отнимая отъ нихъ положительные заряды, которыми нейтрализуютъ свои отрицательные заряды.



*Возстановленіе катионовъ, слѣдов., сопровождается уменьшеніемъ числа положительныхъ зарядовъ.*

Остальныя, свойственныя іонамъ трехвалентнаго желѣза, реакціи указаны въ таблицѣ.

**Двойныя и комплексныя соли.** Молекулы нѣкоторыхъ солей, соединяясь другъ съ другомъ, образуютъ *опредѣленные химическія соединенія*, таковы, напр., *алюминіевыя квасцы*— $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , *соль Мора*  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Изъ растворовъ эти соединенія выдѣляются въ видѣ кристалловъ постояннаго состава, опредѣленной кристаллографической системы, цвѣта, твердости и т. д., т. е. эти соединенія въ твердомъ видѣ обладаютъ всеми признаками *опредѣленныхъ химическихъ соединеній* или *химическихъ индивидуумовъ*. Опасываемыя соединенія состоятъ изъ молекулъ *двухъ солей*, способны къ реакціямъ обмѣннаго разложенія и поэтому называются *двойными солями*.

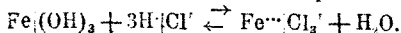
Двойныя соли въ водномъ растворѣ распадаются вполне или частью на составляющія ихъ молекулы, а послѣднія, въ свою очередь, распадаются на іоны и показываютъ всѣ свойственныя имъ реакціи. Такъ, напр., растворъ соли Мора ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) заключаетъ: отдѣльныя молекулы— $\text{FeSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и іоны  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ ; эти іоны можно открыть соответствующими реактивами.

Отъ двойныхъ солей отличается такъ наз. **комплексныя соли**, также образованныя изъ молекулъ двухъ солей, но не распадающіяся на эти молекулы въ водномъ растворѣ. Таковы, напр., *желтая кровяная соль*  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и *красная соль*  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_5$ ; въ нѣмъ водномъ растворѣ нельзя непосредственно открыть іоновъ желѣза (напр., при помощи  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{KOH}$  и т. д.) и синильной кислоты, такъ какъ онѣ въ водномъ растворѣ распадаются на іоны: *К* и *сложные или комплексныя іоны*— $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\cdot\cdot}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_5^{\cdot\cdot}$ , имѣющіе уже другія свойства.

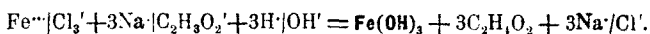
Многіе комплексныя іоны, впрочемъ, отчасти распадаются на іоны входящихъ въ ихъ составъ молекулъ. Поэтому нѣтъ рѣзкой границы между двойными и комплексными солями.

**Гидролизъ.** Среднія соли желѣза, какъ и всѣхъ тяжелыхъ металловъ въ водномъ растворѣ имѣютъ кислую реакцію. Кислая реакція, т. е. присутствіе іоновъ водорода въ растворѣ среднихъ солей объясняется такъ: въ растворѣ, напр.,  $\text{FeCl}_3$  должны быть іоны  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Cl}^-$  и незначительное количество образованныхъ водой  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , концентрація которыхъ опредѣляется уравненіемъ  $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = K \times C_{\text{H}_2\text{O}}$ . Но гидроксильные іоны, встрѣчаясь съ іонами желѣза, образуютъ малоіонизированныя молекулы гидроокиси желѣза; вслѣдствіе этого уменьшается концентрація гидроксильныхъ іоновъ и увеличивается концентрація іоновъ водорода (исчетъ молекулъ воды), которые и показываютъ кислую реакцію.

При нагреваніи раствора  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}\text{Cl}_3$  вслѣдствіе усиливающейся разложенія воды на іоны:  $\text{H}^+$  +  $\text{OH}^-$ , увеличивается концентрація гидроксильныхъ іоновъ настолько, что достигается произведеніе растворимости для гидроокиси желѣза, и послѣднее начинаетъ выдѣляться въ видѣ осадка до тѣхъ поръ, пока увеличивающаяся концентрація іоновъ водорода не будетъ вліять на обратное теченіе реакціи:



По тѣмъ же причинамъ уксуснокислое желѣзо (см. оп. 32) при кипяченіи разлагается водой на основную соль или даже (при продолжительномъ кипяченіи) на гидроксидъ желѣза и уксусную к. Но освобождающіеся при этомъ іоны водорода связываются съ аніонами уксусной к. въ мало іонизированную уксусную к. и такимъ образомъ не препятствуютъ реакціи протекать до конца:

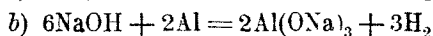
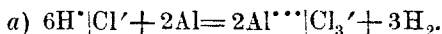


## А л ю м и н і й.

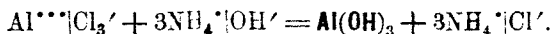
Алюминій серебристо-бѣлый легкій металлъ, легко растворяющійся въ кислотахъ соляной и сѣрной и щелочахъ и чрезвычайно трудно растворимый въ азотной к.

Алюминій всегда *трехвалентенъ*.

~~Опытъ 41.~~ Кусочекъ алюминіевой проволоки растворите въ соляной или сѣрной к., а другой въ ѣдкомъ натрѣ (быстрѣе при нагрѣваніи).



~~Опытъ 42.~~ а) Къ 1 куб. с. полунормального раствора соли алюминія прилейте амміака; выдѣляется бѣлый *желатинозный осадокъ гидроокиси алюминія*:



Осажденіе неполное, такъ какъ часть гидроокиси алюминія въ видѣ растворимаго видоизмѣненія (*гидрозоля*), образуетъ *коллоидальный растворъ*.

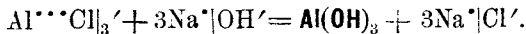
б) Чтобы превратить гидрозоль гидроокиси алюминія въ нерастворимое въ водѣ видоизмѣненіе (*гидрогель*), къ смѣси прилейте нашатыря и подогрейте; въ присутствіи іоновъ аммонія вся гидроокись алюминія выдѣлится изъ раствора. *Въ избытокъ амміака  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не растворяется.*

Обратите вниманіе на количество осадка.

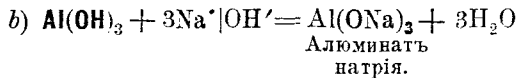
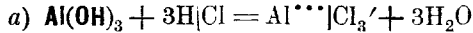
**Коллоидальныя вещества и ихъ растворы.** Коллоидальными веществами называются аморфныя вещества, существующія въ растворимыхъ въ водѣ видоизмѣненіяхъ (гидрозоли) и нерастворимыхъ (гидрогели); таковы клей, желатина, яичный бѣлокъ, гидроксидъ алюминія, кремневая кислота и др. Растворы этихъ веществъ, называемые коллоидальными, обладаютъ слѣдующими свойствами: 1) коллоидальныя вещества изъ своихъ растворовъ не диффундируютъ черезъ животныя перепонки. въ отличіе отъ веществъ кристаллическихъ (кристаллоидовъ); 2) Изъ коллоидальныхъ растворовъ можно выдѣлать вещество (свертываніе или коагуляція коллоида) прибавленіемъ нашатыря, соляной кислоты и другихъ электролитовъ. Коагуляція способствуетъ также и нагрѣванію; 3) Коллоидальные растворы, проходя черезъ фильтры, часто образуютъ муть; 4) при выпариваніи коллоидальныхъ растворовъ, коллоиды часто выдѣляются въ видѣ клеивидной или желатинозной массы, которая уже не растворяется въ водѣ вполне.

Коллоидальный растворъ разсматривается какъ смѣсь воды съ тончайшими механически взвѣшенными въ ней частицами коллоида.

**Отвѣтъ 43.** а) Къ раствору соли алюминія прибавьте ѣдкаго натра до появленія осадка гидроокиси алюминія:



б) Одну часть осадка гидроокиси алюминія растворите въ соляной к., а другую въ избыткѣ ѣдкаго натра:



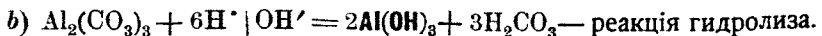
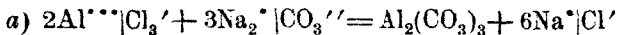
Въ реакціи а) гидроокись алюминія функционируетъ какъ основаніе, т. е. образуетъ гидроксильные іоны и съ кислотами даетъ соль и воду; въ реакціи б) гидроокись алюминія функционируетъ, какъ кислота, образуя іоны:  $\text{AlO}_3''' + 3\text{H}^+$ , при чемъ водородные іоны съ гидроксиломъ ѣдкаго натра образуютъ воду, а въ растворѣ остаются іоны:  $\text{Na}^+$  и  $\text{AlO}_3'''$ , которые при выпариваніи раствора выдѣляются въ видѣ соединенія  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  или  $\text{Al}(\text{ONa})_3$  или  $\text{NaAlO}_2$  — алюминатъ натрія.

в) Къ раствору алюмината, образовавшагося въ реакціи б, прилейте  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$  и смѣсь подогрѣйте. При этомъ выдѣляется гидроокись алюминія.

Выдѣленіе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  объясняется такъ: вслѣдствіе реакціи двойного обмѣна въ растворѣ образуется нѣкоторое количество алюмината аммонія  $[\text{Al}(\text{ONa}) + 3\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{ONH}_4)_3 + 3\text{NaCl}]$ , который разлагается водой съ образованіемъ гидроокисей:  $\text{Al}(\text{ONH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{OH}$  (гидролизъ).

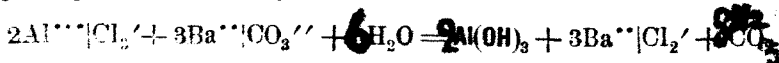
Растворимость гидроокиси алюминія въ щелочахъ и выдѣленіе ея изъ раствора нашатыремъ отличаетъ алюминій отъ другихъ металловъ 3-ей гр. Поэтому эта реакція можетъ служить *характерной реакціей на алюминій*.

~~Отвѣтъ 44.~~ Іоны алюминія осадите содой. Появляется осадокъ гидроокиси алюминія; реакція протекаетъ въ двѣ фазы:



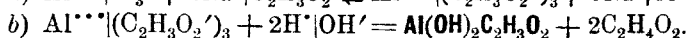
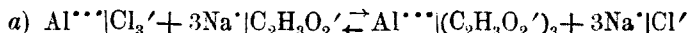
Въ присутствіи винной, лимонной и другихъ оксикислотъ, а также въ присутствіи сахаровъ, клѣтчатки и нѣкоторыхъ другихъ органическихъ соединеній, заключающихъ въ молекулѣ нѣсколько группъ  $\text{OH}$ , алюминій образуетъ съ ними комплексныя соединенія и поэтому не осаждается указанными реактивами ( $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Тотъ же осадокъ съ солями алюминія даетъ и углекислый барій, при чемъ полное осажденіе іоновъ алюминія происходитъ и на холоду (быстрѣе при взбалтываніи).



~~Отвѣтъ 45.~~ Къ соли алюминія прилейте уксуснокислаго натрія и смѣсь вскипятите; образующійся въ растворѣ уксуснокислый алюминій

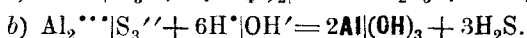
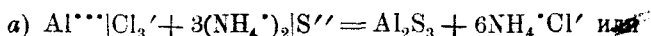
при кипячені разлагається водою съ образованіемъ осадка основной соли (сходство съ желѣзомъ).



~~Замѣтка 46.~~ Ионы алюминія осадите растворомъ фосфорнокислаго натрія; образуется бѣлый желатинозный осадокъ фосфорнокислаго алюминія.

Выведите химическое уравненіе реакціи и докажете на опытѣ нерастворимость образовавшагося осадка въ уксусной кислотѣ и растворимость въ соляной кислотѣ (сходство съ желѣзомъ, отличие отъ Ва, Sr и т. д.).

~~Замѣтка 47.~~ Ионы алюминія осадите сѣрнистымъ аммоніемъ. Выдѣляется бѣлый желатинозный осадокъ не сѣрнистаго алюминія, который можно было ожидать, а гидроокиси алюминія, образование которой можно объяснить такъ: вначалѣ образуется сѣрнистый алюминій, который въ моментъ образованія разлагается водою:



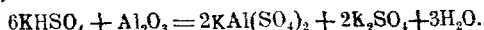
**Сухая реакція.** ~~Замѣтка 48.~~ Сухую соль алюминія или каплю его гидроокиси помѣстите въ маленькій кусочекъ фильтровальной бумаги, смочите её каплей азотной кислоты и азотнокислаго кобальта, бумажку вложите въ ушко платиновой проволоки и прокалите до полного сгоранія угля. При этомъ даже при слѣдахъ алюминія на проволоку остается синяя масса (Тенарова синь).

При накаливаніи гидроокись алюминія превращается въ окись:



Окись алюминія при накаливаніи сильно свѣтитъ.

Большинство солей и соединений алюминія растворяется въ водѣ или кислотахъ. Къ нерастворимымъ соединеніямъ относятся силикаты алюминія и окись алюминія. Для анализа мокрымъ путемъ силикаты сплавляются съ  $KNaCO_3$ , а окись алюминія съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ ( $KHSO_4$ ), при чемъ получаютъ алюминіевые квасцы:



Прочія свойственныя іонамъ алюминія реакціи см. таблицу.

## Хромъ.

**Хромъ.** Серебристо-бѣлый очень твердый металлъ кристаллическаго строенія, образующій окислы:

$CrO$   
Закись хрома.

$Cr_2O_3$   
Окись хрома.

$CrO_3$   
Трехокись хрома.

$Cr_2O_8$  и  $Cr_2O_9$   
Переокись хрома.

Закись и окись хрома—основные окислы, такъ какъ образуютъ основанія  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]$  и  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$  и соли ( $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ). Трехокись хрома—окисель кислотный, такъ какъ съ водой даетъ хромовую кислоту.

Въ разбавленныхъ соляной и сѣрной к. хромъ легко растворяется, азотная же кислота на него не дѣйствуетъ.

Перекиси хрома въ свободномъ состояннн неизвѣстны, получены только ихъ водные растворы, которые разсматриваются, какъ растворы надхромовыхъ кислотъ (см. стр. 91).

Соединенія закиснаго или двувалентнаго хрома непостоянны и очень легко переходятъ (окисляются) въ соединенія окиснаго или трехвалентнаго хрома.

Соли хрома всегда окрашены въ фіолетовый, зеленовато-фіолетовый или зеленый цвѣтъ. Хромовыя же кислоты и ихъ соли окрашены въ красные и желтые цвѣта.

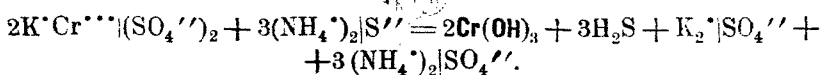
Изъ солей хрома наиболѣе примѣнима его двойная соль—*хромовые квасцы* ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), имѣющіе аналогичный съ алюминіевыми квасцами составъ и изоморфные съ ними.

**Опытъ 49.** а) Къ раствору хромовой соли (окисной) прилейте по капль избытокъ ѣдкаго натра или кали. Появляющійся вначалѣ сѣро-зеленый осадокъ *гидроокиси хрома* растворяется въ избыткѣ щелочи (сходство съ алюминіемъ), образуя зеленый растворъ *хромита*— $\text{Cr}(\text{O})(\text{Na})_3$ .

б) Растворъ хромита прокипятите, при этомъ хромитъ разлагается водой съ образованіемъ гидроокиси (отличіе отъ алюминія):  $\text{CrO}_3 \cdot \text{Na}_3 + 3\text{H}^+ \cdot \text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}^+ \cdot \text{OH}^-$ .

Амміакъ при кипяченіи также вполне осаждаетъ гидроокись хрома (на холоду осажденіе неполное).

**Опытъ 50.** Ионы хрома осадите сѣрнистымъ аммоніемъ; выдѣляется сѣрозеленый осадокъ *гидроокиси хрома*



Реакція протекаетъ такъ же, какъ и при алюминіи (см. опытъ 47). Въ видѣ гидроокиси осаждается также хромъ углекислымъ натріемъ, углекислымъ баріемъ и вообще солями слабыхъ кислотъ (сходство съ Fe и Al).

**Опытъ 51.** а) Ионы хрома осадите фосфорнокислымъ натріемъ, появляется *аморфный зеленоватый осадокъ*— $\text{CrPO}_4$ .



б) Осадокъ растворите въ уксусной кислотѣ и прокипятите; при нагрѣваннн  $\text{CrPO}_4$  снова осаждается.

в) Появившійся осадокъ растворите въ соляной кислотѣ.

*Сурьмоводородъ* не осаждаетъ изъ кислыхъ и нейтральныхъ растворовъ ионовъ хрома такъ же, какъ и алюминія и желѣза.

*Уксуснокислый натрій* не осаждаетъ ионовъ хрома ни на холоду, ни при кипяченіи (отличіе отъ алюминія и желѣза). Въ присутствіи же желѣза или алюминія, хромъ можетъ выдѣлиться вполнѣ въ видѣ осадка основной уксуснохромовой соли— $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Съ другой стороны въ присутствіи значительнаго количества хрома не осаждаются вмѣстѣ съ нимъ часть желѣза и алюминія при кипяченіи съ уксуснокислымъ натріемъ.

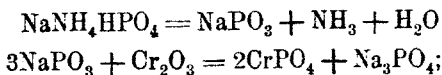
**Сухая реакція на хромъ.** ~~См. 38.~~ а) Къ соли хрома прилейте аміака и образовавшуюся гидроокись хрома отдѣлите декантацией или фильтрованіемъ.

б) Въ ушкѣ платиновой проволоки помѣстите кусочекъ буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или фосфорной соли ( $\text{NH}_4 \cdot \text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и расплавьте въ пламени.

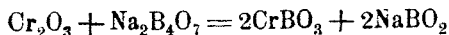
с) Набравъ немного гидроокиси хрома на сплавъ, смѣсь прокалите. Послѣ охлажденія сплава образуется изумруднозеленое стекло (перль), характерное для хрома.

Фосфорная соль и бора обладаютъ свойствомъ растворять при сплавленіи основные окислы металловъ (кислотныхъ окисловъ— $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и др. не растворяютъ), съ образованіемъ ихъ солей.

Такъ фосфорная соль при накаливаніи образуетъ метафосфорнокислый натрій, который съ окисью хрома образуетъ фосфорнокислый хромъ:



бура же при прокаливаніи теряетъ воду и даетъ соли ортоборной кислоты  $\text{CrBO}_3$

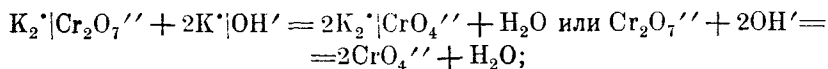


### Хромовая кислота.

Трехокись хрома или хромовый ангидридъ  $\text{CrO}_3$  представляетъ собой красныя иглы, которыя легко растворяются въ водѣ, сообщая ей оранжево-красный цвѣтъ; при этомъ въ водѣ образуется не хромовая ( $\text{H}_2 \cdot \text{CrO}_4$  ' ') кислота, а *двухромовая*— $\text{H}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$  ' '. Впрочемъ, какъ хромовая кислота, такъ и двухромовая въ свободномъ состояніи не получены. Соли же этихъ кислотъ извѣстны, хорошо кристаллизуются и окрашены въ желтый или красный цвѣтъ. Наибольше примѣнима въ химической практикѣ *двухромовокалиева соль*— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

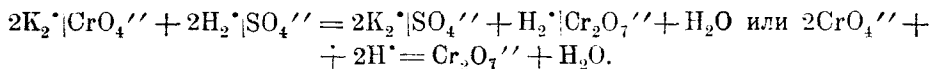
~~См. 38.~~ а) Къ раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  прилейте ѣдкаго натра или кали до щелочной реакціи, растворъ окрашивается въ желтый цвѣтъ:





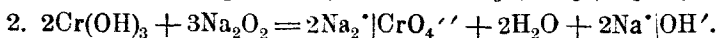
желтый цвѣтъ сообщаютъ раствору аніоны хромовой кислоты— $\text{CrO}_4''$ .

*b)* Къ раствору хромовокислаго калия прилейте кислоты. Растворъ принимаетъ прежній оранжевокрасный цвѣтъ; этотъ цвѣтъ сообщаютъ раствору аніоны двухромовой кислоты— $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ .



Хромовая кислота и ея соли могутъ быть получены изъ солей хрома ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и т. д.) окисленіемъ ихъ.

**Спеціальныя реакціи на хромъ.** *Отвѣтъ 54.* *a)* Къ 1-му куб. с.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора соли хрома\*) прилейте ѣдкаго натра, прибавьте щепоточку (на концѣ ножа) перекиси натрія ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) или пербората натрія ( $\text{NaBO}_3$ ) и смѣсь подогрейте до растворенія осадка. При этомъ растворъ окрашивается въ желтый цвѣтъ, такъ какъ происходитъ переходъ іоновъ хрома, сообщающихъ раствору фіолетовый или зеленый цвѣтъ, въ сложные аніоны ( $\text{CrO}_4''$ ) хромовой кислоты.

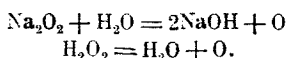


Такъ же протекаетъ реакція, если окислителемъ взять *перекись водорода* ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

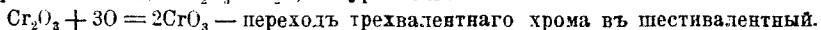
$$2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}.$$

Послѣдовательный ходъ этихъ реакцій окисленія слѣдующій:

1)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  выдѣляютъ кислородъ согласно уравненіямъ:



2) Этотъ кислородъ дѣйствуетъ на гидроксидъ хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , которую можно изобразить въ видѣ  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , по уравненію:



3) Хромовый же ангидридъ съ избыткомъ ѣдкаго натра образуетъ хромовокислый натрій  $2\text{NaOH} + \text{CrO}_3 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

*b)* Къ образовавшемуся раствору прилейте уксусной кислоты до кислой реакціи и уксуснокислаго свинца или хлористаго барія, появляются желтые осадки— $\text{PbCrO}_4$  или  $\text{BaCrO}_4$ .

Эти реакціи (*a* и *b*) являются очень чувствительными реакціями на хромъ и служатъ для открытія его, а реакція *b* и для отдѣленія.

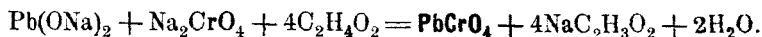
\*) Для этой реакціи неудобно примѣнять хромовые квасцы, такъ какъ при послѣдующемъ прибавленіи іоновъ барія или свинца образуется осадокъ  $\text{PbSO}_4$  или  $\text{BaSO}_4$  вмѣстѣ съ ихъ хромовокислыми солями.

При этой реакціи въ присутствіи іоновъ желѣза, марганца и др. появляются осадки гидроокисей [Fe(OH)<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>3</sub> и т. д.]. Поэтому, производя реакцію *a*, надо осадки отдѣлать фильтрованіемъ или декантацией и затѣмъ открывать іоны—CrO<sub>4</sub>'' прибавленіемъ іоновъ свинца или барія.

Окисленіе іоновъ хрома въ аніоны хромовой кислоты производится также перекисью свинца (PbO<sub>2</sub>) въ щелочномъ растворѣ, затѣмъ бромной водой, азотной кислотой и др. окислителями.

~~Отвѣтъ~~ 55. а) Къ 1-му куб. сант. 1/2 норм. раствора соли хрома прибавьте ѣдкаго натра (до растворенія появившагося осадка гидроокиси хрома) и щепоточку перекиси свинца и смѣсь вскипятите  $2\text{Cr}(\text{ONa})_2 + 3\text{PbO}_2 + 4\text{NaOH} = 3\text{Pb}(\text{ONa})_2 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , т. е. кислородъ PbO<sub>2</sub> окисляетъ іоны трехвалентнаго хрома въ шестивалентный хромъ, каковымъ онъ является въ аніонахъ—въ CrO<sub>4</sub>''.

б) Давъ смѣси отстояться, прозрачный растворъ слейте въ другую пробирку и прилейте къ нему уксусной кислоты до кислой реакціи; выдѣляется желтый осадокъ хромовокислаго свинца:

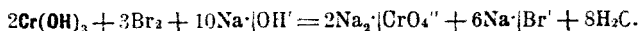


Эта реакція также примѣняется для открытія хрома.

Обратите вниманіе на количество осадка. Послѣдовательно реакція протекаетъ такъ:

- а)  $\text{PbO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ .
- б)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O} = 2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{CrO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- д)  $\text{Na}_2\text{PbO}_2 + 4\text{H}/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{Pb}/(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- е)  $\text{Pb}/(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Na}_2/\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4 + 2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

~~Отвѣтъ~~ 56. Къ гидроокиси хрома въ присутствіи избытка ѣдкаго натра прилейте бромной воды и смѣсь нагрейте. Реакція протекаетъ довольно медленно, при этомъ образуется хромокислый натрій, окрашивающій растворъ въ желтый цвѣтъ (окисленіе происходитъ на счетъ бромноватистоокислаго натрія:  $\text{NaOH} + \text{Br}_2 = \text{NaBrO} + \text{HBr}$ ).



Аналогично протекаетъ реакція при дѣйствіи хлорной воды или бѣлизной извести и при замѣвѣ ѣдкаго натра уксуснокислымъ.

Во всѣхъ реакціяхъ окисленія *трехвалентный* хромъ переходитъ въ



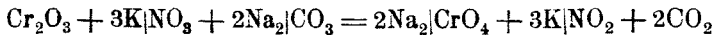
Валентность многихъ элементовъ, какъ видно изъ вышеперозсмотрѣнныхъ реакцій окисленія и возстановленія, непостоянна и можетъ увеличиваться и уменьшаться; къ элементамъ съ постоянной валентностью относятся *водородъ* (всегда одновалентенъ) и *кислородъ* (двувалентенъ). Валентность элементовъ опредѣляется или по числу зарядовъ, которые они несутъ въ состояніи іоновъ, или по числу атомовъ водорода, замѣщаемыхъ однимъ

атомомъ даннаго элемента, или по формѣ кислородныхъ соединеній; изъ формулъ, напр.,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3$  слѣдуетъ, что хромъ въ 1-мъ случаѣ трехвалентенъ, а во 2-мъ—шестивалентенъ. Валентность сложныхъ іоновъ можно вычислить, если считать валентность однихъ элементовъ *положительной* (водородъ и металлы), другихъ *отрицательной* (кислородъ) и третьихъ то положительной, то отрицательной, смотря потому, съ чѣмъ они соединены; такъ, напр., сѣра въ  $\text{H}_2\text{S}$ , отрицательно двувалентна, а въ  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  положительно 4 и 6-валентна. Во всѣхъ соединеніяхъ элементовъ (не іонахъ) сумма положительныхъ валентностей равняется суммѣ отрицательныхъ. Для опредѣленія валентности въ сложныхъ соединеніяхъ формулы послѣднихъ разбиваютъ на группы элементовъ, изъ которыхъ данное соединеніе составляется;  $\text{HNO}_3$ , напр., можно представить состоящей изъ  $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_5$ , изъ чего видно, что азотъ пятивалентенъ.

На основаніи сказаннаго можно вычислить, какова должна быть валентность сложнаго аніона. Валентность, напр., аніона  $\text{NO}_3'$  равняется: + 5 (валентн. азота) — 6 (вал. 3-хъ атомовъ кислорода) = — 1; валентность аніона  $\text{CrO}_4$ : + 6 (вал. хрома) — 8 (вал. 4-хъ ат. кислор.) = — 2; валентность  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ : + 12 (валент.  $\text{Cr}_2$ ) — 14 (вал.  $\text{O}_7$ ) = — 2.

Окисленіе хрома, т. е. переходъ трехвалентнаго хрома въ шестивалентный осуществляется также сухими реакціями сплавленія соединеній-трехвалентнаго хрома съ окислителями ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).

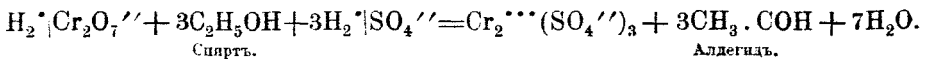
**Опытъ 57.** Немного окиси хрома или его соли смѣшайте съ содой и селитрой и сплавьте въ ушкѣ платиновой проволоки или въ тиглѣ. Получается желтый сплавъ, заключающій хромовокислый натрій или калий.



Эта сухая реакція также можетъ служить для открытія хрома. }

**Возстановленіе хромовой кислоты.** При реакціяхъ возстановленія хромъ изъ аніоновъ хромовой кислоты переходитъ въ іоны хрома, т. е. шестивалентный хромъ переходитъ въ трехвалентный.

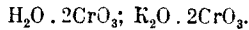
**Опытъ 58.** Къ двухромовокислому калию прилейте разбавленной сѣрной кислоты и спирта и смѣсь прокипятите. Цвѣтъ смѣси быстро измѣнится, переходя въ фіолетовый или зеленый, такъ какъ кислородъ аніона хромовой кислоты идетъ на окисленіе спирта, а хромъ превращается въ трехвалентный іонъ, окрашивающій растворъ въ указанные цвѣта.



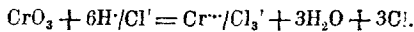
Точно такъ же возстановляютъ хромовую кислоту и другіе возстановители: водородъ въ моментъ выдѣленія,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , щавелевая кислота,  $\text{HJ}$  и т. д.

- a)  $K_2[Cr_2O_7] + 3H_2 + 4H_2[SO_4] = 2K \cdot Cr^{+++}(SO_4)_2 + 7H_2O$ ;  
 b)  $K_2[Cr_2O_7] + 4H_2[SO_4] + 3H_2S = 2K \cdot Cr^{+++}(SO_4)_2 + 3S + 7H_2O$ ;  
 c)  $K_2[Cr_2O_7] + 4H_2[SO_4] + 3CO_2 \cdot H_2 = 2K \cdot Cr^{+++}(SO_4)_2 + 7H_2O + 6CO_2$ ;  
 d)  $K_2[Cr_2O_7] + 14H[J](Cl, Br) = 2Cr^{+++}[J_3] + 2KJ + 7H_2O + 3J_2$ ;  
 e)  $K_2[Cr_2O_7] + 7H_2[SO_3] = 2K \cdot Cr^{+++}(SO_4)_2 + 4H_2O + 3H_2[SO_4]$ .

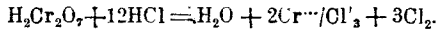
Для облегчения составления уравнения реакции восстановления анионов хромовой к. слѣд. разсматривать ее как ангидридъ, соединенный съ водой (или съ окислами металловъ):



Зная, во что превращается (окисляется) восстановитель ( $H_2S$  въ  $H_2O + S$ ,  $H_2SO_3$  въ  $H_2O + 2CO_2$  и т. д.) легко подсчитать сколько молекулъ восстановителя надо взять для восстановления одной или даннаго числа частицъ хромовога ангидрида:



Слѣдов. для  $H_2Cr_2O_7 = H_2O \cdot 2CrO_3$  потребуется 12HCl.



**Реакціи образования надхромовыхъ кислотъ.** *Опытъ 59.* Въ растворъ перекиси водорода \*)  $H_2O_2$  въ слабой сѣрной кислотѣ прилейте нѣсколько капель  $K_2Cr_2O_7$ . Растворъ окрашивается въ синий цвѣтъ образующимися надхромовыми кислотами. ( $HCrO_5$ ,  $H_3CrO_8$  и др.). Окраска довольно быстро исчезаетъ вслѣдствіе разложенія надхромовыхъ кислотъ съ выдѣленіемъ кислорода и двухромовой кислоты. Если же къ смѣси перекиси водорода и сѣрной кислоты сперва прилить 1—2 куб. с. эфира, затѣмъ прибавить каплю раствора  $K_2Cr_2O_7$ , и всю смѣсь взболтать, то образующіяся надхромовыя кислоты растворяются въ эфирѣ, который, всплывая, окрашивается въ красный синий цвѣтъ, нескорю исчезающій.

Реакція эта чрезвычайно чувствительна и открываетъ ничтожныя доли хромовой кислоты.

**Анализъ нерастворимыхъ въ водѣ и кислотахъ соединений хрома.** ( $Cr_2O_3$ ;  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , силикаты). Соединенія хрома сплавляются съ содой и селитрой, при чемъ хромъ образуетъ хромовощелочную соль, растворимую въ водѣ.

## Ц и н к ъ.

Цинкъ синевато-бѣлый металлъ—кристаллическаго строенія. Около  $200^\circ$  онъ становится настолько хрупкимъ, что можетъ быть истолченъ въ порошокъ; при  $433^\circ$  цинкъ плавится, а при  $950^\circ$  кипитъ и перегоняется, при чемъ въ пріемникѣ вмѣстѣ съ жидкимъ цинкомъ получается сѣрый порошокъ цинка (*цинковая пыль*).

Цинкъ элементъ двувалентный и относится ко 2-ой гр. Менделѣвской системы (вмѣстѣ съ Mg, Cd и Hg).

\*) Если подъ руками не имѣется перекиси водорода, то слабый растворъ ее можно получить, бросивъ щепоточку  $Na_2O_2$ ,  $NaBO_3$  (перборатъ натрія) или  $BaO_2$  въ разбавленную сѣрную кислоту и взболтавъ смѣсь.

При накаливании на воздухъ цинкъ образуетъ бѣлый порошокъ окиси цинка:  $Zn + O = ZnO$ .

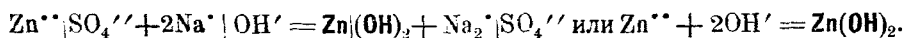
Цинкъ хорошо растворяется въ кислотахъ и щелочахъ.

~~Опытъ 60.~~ Въ пробирку съ сѣрной или соляной кислотой бросьте кусочекъ цинка или щепоточку цинковой пыли. Тотчасъ-же начинается выдѣленіе водорода, при чемъ цинкъ растворяется, переходя въ іоны и принимая электрическіе заряды водорода:

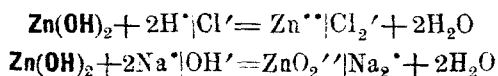


При выпаривании образовавшагося раствора выдѣляются кристаллы сѣрнокислаго цинка, соединеннаго съ кристаллизационной водой  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (цинковый купоросъ) и изоморфнаго съ  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

~~Опытъ 61.~~ а) Къ образовавшемуся раствору сѣрнокислаго цинка, прилейте ѣдкаго натра до появленія бѣлаго желатинознаго осадка гидроокиси цинка.

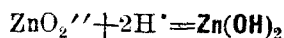


б) Часть осадка растворите прибавленіемъ соляной кислоты, а другую часть прибавленіемъ избытка ѣдкаго натра.



Такимъ образомъ, гидроокись цинка, какъ и алюминія имѣтъ свойства и основанія и кислоты.

с) Къ раствору цинката натрія прилейте понемногу соляной кислоты. При этомъ цинкатъ натрія разлагается, и появляется осадокъ гидроокиси цинка, который растворяется въ избыткѣ кислоты.



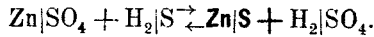
~~Опытъ 62.~~ Въ растворъ ѣдкаго натра насыпьте цинковой пыли и смѣсь подогрѣйте; начинается довольно быстрое выдѣленіе водорода и раствореніе цинка съ образованіемъ цинката:  $2NaOH + Zn = Zn(ONa)_2 + H_2$ .

~~Опытъ 63.~~ а) Къ порціи раствора цинката прилейте нашатыря или амміака, осадка не появляется (отличіе отъ алюминія.)

б) Къ другой порціи цинката прилейте  $H_2S$ —воды, появляется бѣлый осадокъ сѣрнистаго цинка— $ZnS$  (отличіе отъ алюминія).

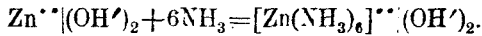
с) Осадокъ  $ZnS$  облейте уксусной кислотой, осадокъ не растворяется; облейте соляной кислотой, осадокъ растворится. (Объясните почему). Такой же осадокъ и съ тѣми же свойствами даетъ и *сѣрнистый аммоній* съ растворомъ солей цинка. Осажденіе неполное, т. к. образуется коллоидальный растворъ сѣрнистаго цинка. Для полноты осажденія требуется прибавленіе нашатыря.

~~Отметка~~ 64. а) Къ 1-му куб. с.  $\frac{1}{2}$ -норм. раствора соли цинка прилейте  $H_2S$ —воды; появляется осадокъ сѣрнистаго цинка, такъ какъ образующіеся при реакціи іоны водорода уменьшаютъ іонизацію  $H_2S$  и дѣлаютъ реакцію обратимой:

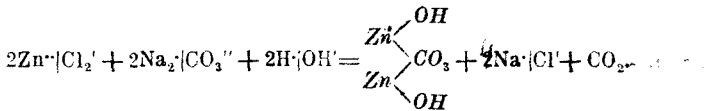


б) Къ смѣси соли цинка и сѣроводородной воды прилейте уксусно-кислаго натрія. Установившееся въ смѣси равновѣсіе нарушится, и реакція пойдетъ до конца въ сторону образования сѣрнистаго цинка, такъ какъ іоны водорода соединяются съ аніонами уксусной кислоты въ неіонизированную уксусную кислоту, нерастворяющую сѣрнистаго цинка.

~~Отметка~~ 65. Къ раствору соли цинка прилейте амміака и выдѣляющійся осадокъ гидроокиси цинка растворите въ избыткѣ амміака (отличіе отъ алюминія) или въ избыткѣ нашатыря (сходство съ магніемъ).



Сода осаждаетъ іоны цинка въ видѣ бѣлаго желатинознаго осадка основной углекислой соли цинка:



Такъ же дѣйствуютъ на соли цинка углекислый барій (*при нагреваніи*) и углекислый аммоній (въ избыткѣ  $(NH_4)_2CO_3$  осадокъ растворяется).

**Сухая реакція на цинкъ.** ~~Отметка~~ 66. Кусочекъ фильтровальной бумаги смочите растворомъ соли цинка и каплей азотнокобальтовой соли; высушивъ бумажку, сожгите её и прокалите до полного сгорания угля; остается зола зеленого цвѣта. (Ринманова зелень).

## Марганецъ.

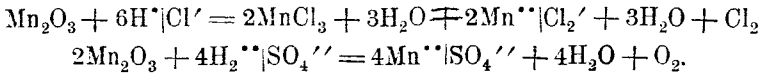
Марганецъ—сѣрвато-бѣлый, твердый металлъ; въ чистомъ видѣ онъ окисляется на воздухѣ, разлагаетъ воду и легко растворяется въ кислотахъ съ образованіемъ солей.

Валентность марганца разнообразна (2, 3, 4, 6, 7), какъ это видно изъ состава его окисловъ:

<b>MnO,</b>	<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,</b>	<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,</b>	<b>MnO<sub>2</sub>,</b>	<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.</b>
Закись марганца.	Окись марганца (разсматривается, какъ соединеніе MnO <sub>2</sub> .MnO).	Закись-окись марганца (разсматривается, какъ соединеніе MnO <sub>2</sub> .2MnO).	Перекись марганца.	(Въ свободномъ состояніи не получена; известна ея производная).	Марганцовый ангидридъ.

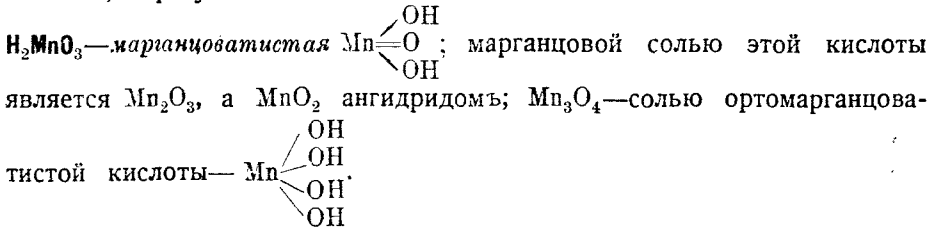
При раствореніи закиси марганца въ кислотахъ получаются соли двувалентнаго марганца; при раствореніи остальныхъ окисловъ въ со-

ляной кислотѣ выдѣляется хлоръ, а въ сѣрной кислотѣ выдѣляется кислородъ, но и въ томъ и въ другомъ случаѣ образуются соли двувалентнаго марганца, т. к.  $Mn^{+++}$  и  $Mn^{++++}$  легко переходятъ въ  $Mn^{++}$ .



Слѣдовательно, марганецъ только въ качествѣ двувалентнаго является *основнымъ элементомъ*.

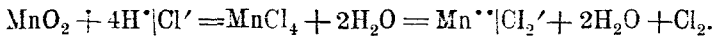
При повышеніи же атомности марганецъ приобретаетъ *кислотныя свойства*, образуя кислоты:



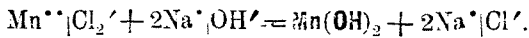
$H_2MnO_4$ —марганцовистая кислота. Въ свободномъ состояніи, а также въ растворѣ эта кислота не получена, извѣстны только ея соли.

$HMnO_4$ —марганцовая кислота ( $Mn_2O_7$  ея ангидридъ).

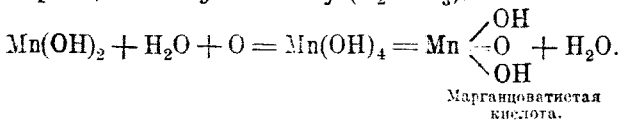
**Реакціи двувалентнаго марганца.** *Отытъ 67.* Кусочекъ перекиси марганца растворите при кипяченіи подъ тягой въ крѣпкой соляной кислотѣ. Прокипятивъ растворъ до полного удаленія хлора, разбавьте его водой (профильтруйте, если онъ мутный)



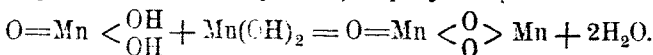
*Отытъ 68.* Къ порціи раствора соли марганца прилейте ѣдкаго натра; выдѣляется бѣлый гидратъ закиси марганца, нерастворимый въ избыткѣ щелочи (сходство съ желѣзомъ, отличіе отъ алюминія и цинка).



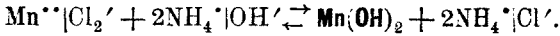
Этотъ осадокъ довольно быстро начинаетъ бурѣть (особенно при взбалтываніи его съ воздухомъ, съ перекисью натрія, перборатомъ натрія и другими окислителями); при этомъ гидратъ закиси марганца окисляется въ *марганцоватистую* кислоту ( $H_2MnO_3$ ):



Марганцоватистая к., образовавшись, тотчасъ же начинаетъ соединяться съ гидратомъ закиси марганца, образуя марганцовыя соли: напр.,



~~Опыт 69.~~ а) Къ раствору соли марганца прилейте амміака, при отсутствіи солей аммонія появляется осадокъ  $Mn(OH)_2$ ; осаждение марганца неполное, такъ какъ появляющіеся при реакціи іоны аммонія содѣйствуютъ растворенію гидрата закиси марганца. Реакція, слѣдовательно, обратима:



б) Прибавьте къ смѣси нашатыря; такъ какъ реакція обратима, то при этомъ осадокъ растворится (хотя и не вполне, потому что часть  $Mn(OH)_2$  успѣваетъ окислиться въ  $H_2MnO_3$ ).

Эта реакція даетъ возможность отдѣлить іоны марганца отъ іоновъ алюминія и цинка.

$Na_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  и  $BaCO_3$  (при нагрѣваніи) осаждаютъ изъ растворовъ солей марганца бѣлый осадокъ углекислаго марганца.

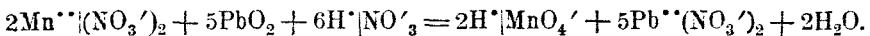
$Na_2HPO_4$  осаждаетъ іоны марганца въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка, растворимаго въ кислотахъ (также и въ уксусной).

**Спеціальная реакція на марганецъ съ  $PbO_2$  и  $HNO_3$ .** ~~Опыт 70.~~ Въ пробирку къ щепоточкѣ перекиси свинца прилейте крѣпкой азотной кислоты и нѣсколько капель разбавленнаго раствора соли марганца (не хлористой); смѣсь нагрѣйте и дайте ей отстояться. Растворъ окрашивается въ красноватофіолетовый цвѣтъ образовавшейся марганцовой кислотой (происходитъ окисленіе марганца кислородомъ перекиси свинца):

Реакцію можно представить протекающей въ слѣдующихъ фазахъ:

- 1)  $5PbO_2 + 10H^+[NO_3'] = 5Pb^{++}(NO_3')_2 + 5H_2O + 5O$ —выдѣленіе O изъ  $PbO_2$
- 2)  $2Mn^{++}(NO_3')_2 + 5O + 2H_2O = Mn_2O_7 + 4H^+[NO_3']$ —окисленіе  $Mn^{++}$  въ  $Mn^{+++}$
- 3)  $Mn_2O_7 + H_2O = 2H^+[MnO_4']$ —образованіе марганцовой к.

Складывая всѣ эти уравненія въ одно, получимъ:



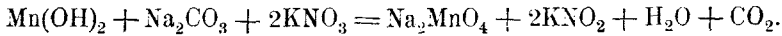
Эта спеціальная реакція на марганецъ чрезвычайно чувствительна, но для нея нельзя пользоваться хлористыми соединеніями марганца, такъ какъ образующіеся при реакціи  $HCl$  разрушаетъ марганцовую кислоту съ выдѣленіемъ хлора. Поэтому, если для реакціи имѣется  $MnCl_2$ , то нужно осадить ѣдкимъ натромъ гидратъ закиси марганца, растворить его въ  $HNO_3$  и уже съ образовавшимся растворомъ  $Mn(NO_3)_2$  продѣлать реакцію.

Впрочемъ эту реакцію можно успѣшно выполнить и съ  $MnCl_2$ , но только нужно долго кипятить смѣсь, чтобы вполне окислить іоны хлора и выдѣлить его изъ раствора.

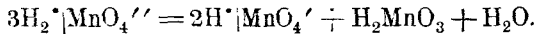
**Реакціи марганцовой и марганцовой кислоты.** *Опыт 71.* а) Полученный въ одномъ изъ предыдущихъ опытовъ гидратъ закиси марганца отфильтруйте и, просушивъ его прожатіемъ между листами фильтровальной бумаги, смѣшайте съ содой и селитрой или бертолетовой солью и смѣсь сплавьте въ ушкѣ платиновой проволоки или въ тиглѣ. Сплавъ



окрашивается въ зеленый цвѣтъ образовавшейся щелочной солью марганцовистой кислоты ( $\text{KNaMnO}_4$ ).



б) Если сплавъ растворить въ небольшомъ количествѣ воды, то по отстаиваніи мути получается темнозеленый растворъ марганцовистокислаго калия или натрія (при выпариваніи раствора могутъ быть получены кристаллы этихъ солей). Если затѣмъ образовавшійся растворъ подкислить сѣрной или азотной кислотой, то цвѣтъ измѣняется въ красноватофіолетовый вслѣдствіе образованія въ растворъ марганцовой кислоты: при подкисленіи  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  кислотой можно было бы ожидать образованія марганцовистой кислоты, но она не существуетъ ни въ свободномъ состояніи, ни въ растворѣ и въ моментъ образованія разлагается на марганцовую и марганцоватистую кислоту.



Вслѣдствіе такой перемѣны цвѣта марганцовистокалиева соль называется мнеральнымъ хамелеономъ).

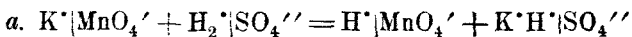
Такимъ образомъ іонъ  $\text{MnO}_4''$  окрашиваетъ растворъ въ темнозеленый цвѣтъ, а іонъ  $\text{MnO}_4'$  въ красноватофіолетовый.

Марганцовая кислота не получена въ чистомъ видѣ и существуетъ наподобіе хромовой, угольной и др. кислотъ только въ водномъ растворѣ; ангидридъ же  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  выдѣленъ въ чистомъ видѣ.

Изъ солей марганцовой кислоты большимъ примѣненіемъ пользуется прекрасно кристаллизующійся марганцовокислый калий— $\text{KMnO}_4$ .

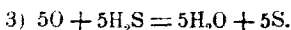
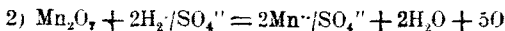
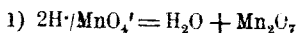
Какъ марганцовая кислота, такъ и ея соли являются сильными окислителями.

*Опытъ 72.* Къ раствору  $\text{KMnO}_4$  прилейте слабой сѣрной кислоты и сѣроводородной воды; происходитъ быстрое обезцвѣчиваніе раствора и выдѣленіе бѣлой мути сѣры:



Такимъ образомъ, марганецъ изъ 7-ми валентнаго (каковымъ онъ является въ  $\text{MnO}_4'$ ) превращается въ двувалентный катионъ.

Если марганцовую к. представить въ видѣ соединенія марганцоваго ангидрида съ водой, то послѣднюю реакцію можно разбить на слѣдующія фазы:

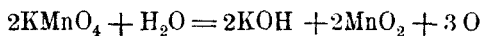


Складывая эти три уравненія въ одно, получимъ предыдущее (б).

Такимъ же образомъ марганцовая кислота обезцвѣчивается вслѣдствіе

возстановленія сѣрнистой, щавелевой кислотой, сѣрнистымъ аммоніемъ, галоидоводородными кислотами и др. соединениями \*).

Въ *щелочномъ* или *нейтральномъ раствороѣ* марганцовокислый калий при окисленіи выдѣляетъ перекись марганца, отдавая кислородъ согласно уравненію:



*Отвѣтъ 73.* Къ раствору  $\text{KMnO}_4$  прилейте спирта—смѣсь подогрейте, выдѣляется бурый осадокъ  $\text{MnO}_2$ .

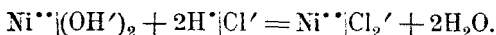
## Никкель.

Никкель серебристо-бѣлый тягучій металлъ, легко растворимый въ азотной кислотѣ и трудно растворимый въ соляной и сѣрной кислотѣ.

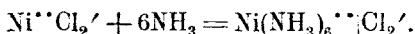
Извѣстны окислы никкеля:  $\text{NiO}$ —закись и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ —окись; никкель, слѣдовательно, элементъ дву- и трехвалентный; впрочемъ іоны никкеля только дивалентны.

*Отвѣтъ 74. а)* Къ 1-му куб. с.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора соли никкеля ( $\text{NiSO}_4$  или  $\text{NiCl}_2$ ) прилейте ѣдкаго натра въ избыткѣ; выдѣляется зеленоватый осадокъ гидрата закиси никкеля, нерастворимый въ избыткѣ реактива. (Обратите вниманіе на количество осадка).

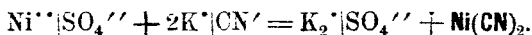
б) Осадокъ растворите въ соляной кислотѣ:



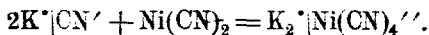
в) Іоны никкеля осадите амміакомъ и образовавшійся зеленый осадокъ гидрата никкеля растворите въ избыткѣ амміака; при этомъ въ растворѣ образуется комплексное соединеніе соли никкеля съ амміакомъ, которое окрашиваетъ растворъ въ синій цвѣтъ:



**Спеціальная реакція на никкель.** *Отвѣтъ 75. а)* Къ нѣсколькимъ каплямъ нейтральнаго раствора соли никкеля прилейте по каплямъ ціанистаго калия до появленія свѣтлозеленаго осадка ціанистаго никкеля.



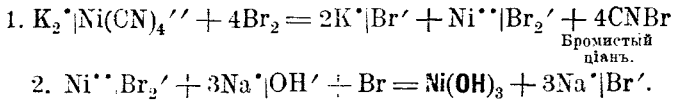
б) Затѣмъ при встряхиваніи смѣси прилейте къ ней по каплѣ до растворенія осадка ціанистаго калия, по возможности избѣгая избытка послѣдняго; при этомъ въ растворѣ получается комплексная соль никкель-синеродистаго калия, аналогичная  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и др.



\*) Винная кислота также окисляется марганцовой кислотой, поэтому нельзя открывать калий винной кислотой въ присутствіи іоновъ  $\text{MnO}_4$ .

Въ растворѣ этой соли содержатся іоны  $\text{Ni}(\text{CN})_4''$  и нѣтъ іоновъ  $\text{Ni}''$ , поэтому сѣрнистый аммоній изъ даннаго раствора не осаждаетъ никкеля; но эти комплексные іоны разлагаются при кипяченіи съ ѣдкимъ натромъ и бромной водой.

с) Къ раствору  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  (если растворъ съ мутью, профильтруйте его) прилейте немного натра и бромной воды и смѣсь нагрейте; тотчасъ же наступаетъ разложеніе іоновъ  $\text{Ni}(\text{CN})_4''$  съ выдѣленіемъ *чернаго аморфнаго осадка гидроокиси никкеля*.



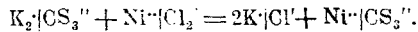
При этомъ, слѣдов., двувалентный никкель окисляется въ трехвалентный.

Эта реакція (а, б, с) на никкель очень чувствительна; *избытокъ цианистаго калия замедляетъ выдѣленіе  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ .*

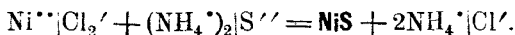
Углекислый натрій и аммоній осаждаетъ **бѣлый** осадокъ углекислаго никкеля (избытокъ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  растворяетъ осадокъ).

Фосфорнокислый натрій осаждаетъ яблочно-зеленый осадокъ  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

«Очень чувствительнымъ реактивомъ на никкель является тиуглекислый калий \*); капля раствора тиуглекислаго калия, прилитая къ раствору соли никкеля, окрашиваетъ его въ темнокрасный цвѣтъ:



*Отметка-76.* а) Іоны никкеля осадите сѣрнистымъ аммоніемъ, выдѣляется черный осадокъ сѣрнистаго никкеля:



б) Сливши растворъ, къ осадку прилейте разбавленной (2 норм.) соляной кислоты; осадокъ не растворится. Къ смѣси прилейте немного азотной кислоты и подогрейте, сѣрнистый никкель тотчасъ же растворится, оставляя сѣроватую или черную муть сѣры.

Сѣроводородъ не осаждаетъ никкеля изъ растворовъ солей минеральныхъ кислотъ, въ присутствіи же уксуснокислаго натрія осажденіе  $\text{NiS}$  происходитъ.

Замѣчательно, что разбавленныя минеральныя кислоты не растворяютъ сѣрнистаго никкеля, и вмѣстѣ съ тѣмъ препятствуютъ выдѣленію его изъ раствора сѣроводородомъ. Это обстоятельство можетъ быть объяснено тѣмъ, что сѣрнистый

---

\*) Для полученія  $\text{K}_2\text{CS}_2$  сперва готовятъ сѣрнистый калий такъ же, какъ и сѣрнистый аммоній и затѣмъ къ раствору  $\text{K}_2\text{S}$  приливаютъ сѣроуглеродъ ( $\text{CS}_2$ ) и взбалтываютъ  $\text{K}_2\text{S} + \text{CS}_2 = \text{K}_2\text{CS}_2$ .

никкель, выдѣлившись изъ раствора, превращается въ другое видоизмѣненіе, нерастворимое въ слабыхъ разбавленныхъ кислотахъ.

Сѣрнистый никкель часто образуетъ коллоидальный растворъ въ сѣрнистомъ аммоніи, который, проходя черезъ фильтръ, начинаетъ мутиться, выдѣляя часть сѣрнистаго никкеля. Чтобы выдѣлить весь сѣрнистый никкель, къ раствору приливаютъ уксусной кислоты до кислой реакціи и кипятятъ.

## Кобальтъ.

Кобальтъ блестящій бѣлый съ красноватымъ оттѣнкомъ металлъ, образующій окислы:

CoO—закись кобальта, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> окись и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> закись-окись.

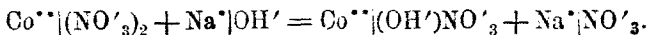
Кобальтъ легко растворяется въ азотной кислотѣ, труднѣе въ соляной и сѣрной, причемъ образуетъ въ растворѣ двувалентные іоны (за киснаго кобальта), окрашивающіе растворъ въ красноватый цвѣтъ.

Соли кобальта, заключающіе кристаллизационную воду, краснаго цвѣта, и въ этотъ же цвѣтъ окрашиваются ихъ водные растворы. Если же путемъ нагрѣванія удалить кристаллизационную воду, то соли кобальта синѣютъ.

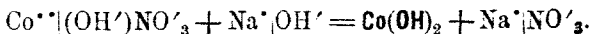
Іоны кобальта окрашиваютъ растворъ въ красный или розовый цвѣтъ, неіонизированныя же соли въ синій цвѣтъ.

*Отвѣтъ 77.* Къ раствору соли кобальта прилейте концентрированной соляной кислоты. Растворъ синѣетъ, такъ какъ введенные іоны хлора уменьшаютъ концентрацію іоновъ кобальта  $\left( \frac{C_{Co} \times C_{Cl}^2}{C_{CoCl_2}} = K \right)$  и увеличиваютъ концентрацію неіонизированнаго CoCl<sub>2</sub>. Посинѣніе розоваго раствора соли кобальта происходитъ также при нагрѣваніи его, потому что при этомъ ослабляется іонизація солей кобальта.

*Отвѣтъ 78. а)* Къ раствору соли кобальта прилейте ѣдкаго натра, выдѣляется синій осадокъ основной соли кобальта:



б) Образовавшуюся смѣсь подогрѣйте, осадокъ окрашивается въ розовато-красный цвѣтъ, вслѣдствіе перехода его въ гидратъ закиси кобальта:

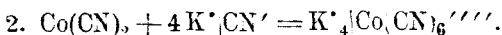
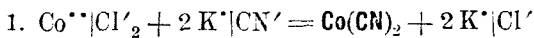


в) Къ осадку гидрата закиси кобальта прилейте бромной воды (или Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaBO<sub>3</sub>) и подогрѣйте, осадокъ чернѣетъ вслѣдствіе окисленія гидрата закиси кобальта въ гидратъ окиси (трехвалентнаго к.)

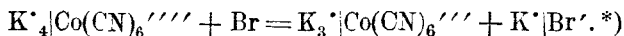


*Отвѣтъ 79.* Къ раствору соли кобальта прилейте амміака и появляющійся синій осадокъ основной соли растворите въ избыткѣ амміака или нашатыря; въ растворѣ образуются металлоамміачныя соединенія.

*Отвѣтъ 80. а)* Къ раствору соли кобальта прилейте (какъ въ опытѣ съ іонами никкеля) ціанистаго калия до появления осадка ціанистаго кобальта и затѣмъ по каплѣ до растворенія его; въ растворѣ образуются комплексные іоны— $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ , при чемъ первоначальный красный цвѣтъ раствора исчезаетъ, вслѣдствіе отсутствія свободныхъ іоновъ кобальта.

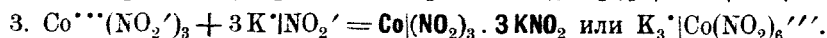
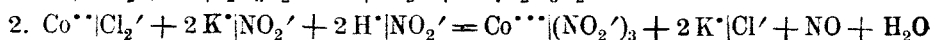
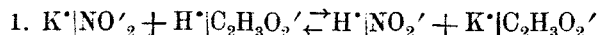


*б)* Къ образовавшемуся раствору прилейте NaOH и бромной воды и смѣсь прокипятите, осадка не появляется, какъ при соотвѣтствующей реакціи съ іонами никкеля, а происходитъ только превращеніе двухвалентнаго кобальта въ трехвалентный



$\text{K}_4^+|\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  и  $\text{K}_3^+|\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  аналогичны  $\text{K}_4^+|\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и  $\text{K}_3^+|\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , т. е.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , NaOH и др. реактивы не осаждаютъ изъ ихъ раствора кобальта и желѣза.

**Спеціальная реакція на кобальтъ.** *Отвѣтъ 81.* Къ 1-му куб. с. норм. раствора соли кобальта прилейте концентрированнаго раствора азотистокислаго калия ( $\text{KNO}_2$ ), крѣпкой уксусной кислоты и смѣсь подогрейте, при этомъ постепенно *выдѣляется желтый кристаллическій осадокъ кобальтоазотистокислаго калия* (обратите вниманіе на количество осадка).



Слѣдовательно, азотистая кислота, выдѣляемая изъ ея соли уксусной, окисляетъ двухвалентные іоны кобальта въ трехвалентные, которые затѣмъ входятъ въ составъ комплекснаго іона  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ .

Сѣрнистый аммоній осаждаетъ іоны кобальта такъ же, какъ и іоны никкеля, въ видѣ чернаго CoS, который не растворяется въ разбавленной соляной кислотѣ.

$\text{H}_2\text{S}$ —также не осаждаетъ іоновъ кобальта изъ растворовъ въ минеральныхъ кислотахъ, какъ и іоновъ никкеля (въ присутствіи достаточнаго количества уксуснокислаго натра осаждаетъ).

---

\*) Въ обыкновенныхъ соляхъ кобальтъ только двухвалентенъ, въ комплексныхъ соединеніяхъ (съ  $\text{NH}_3$ , KCN,  $\text{KNO}_2$ ) онъ можетъ быть и трехвалентнымъ.

◊ Концентрированный раствор роданистаго аммонія— $(\text{NH}_4\text{CNS})$  окрашиваетъ растворъ іоновъ кобальта въ синій цвѣтъ. При взбалтываніи смѣси съ амиловымъ спиртомъ, роданистый кобальтъ— $\text{Co}(\text{CNS})_2$  растворяется въ спиртѣ, всплывающемъ наверхъ и синяя окраска становится замѣтнѣе. Эта реакція открытія кобальта весьма чувствительна.

**Сухая реакція на кобальтъ.** *Отытъ 82.* Расплавленный шарикъ буры или фосфорной соли внесите въ растворъ соли кобальта или въ его гидратъ закиси, и затѣмъ въ пламя. Послѣ прокаливанія шарикъ окрашивается въ синій цвѣтъ (образованіе  $\text{CoNaPO}_4$  или  $\text{CoVO}_3$ ).

Никкель и кобальтъ отличаются отъ остальныхъ металловъ группы сѣрнистаго аммонія *нерастворимостью сѣрнистыхъ соединенийъ въ разбавленныхъ кислотахъ*; это свойство даетъ возможность отдѣлить никкель и кобальтъ отъ остальныхъ металловъ этой группы.

---

### Общая характеристика группы сѣрнистаго аммонія.

*Металлы (катіоны) этой группы осаждаются сѣрнистымъ аммоніемъ изъ среднихъ растворовъ или солей (отличіе отъ группы щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ) и не осаждаются стъводородомъ изъ кислотъ растворовъ (отличіе отъ остальныхъ группъ).*

Для изученія хода анализа металловъ 3-й гр. и ихъ отдѣленія отъ 1-й и 2-й гр. приготовьте растворъ смѣси солей  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  (или  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ) и смѣсь анализируйте какъ описано далѣе.

Таблица отношенія натионовъ группы сѣрнистаго аммонія къ болѣе употребительнымъ реактивамъ.

Ионы:	Al <sup>+++</sup>	Cr <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Mn <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup>	Co <sup>++</sup>	Ni <sup>++</sup>
Реактивы Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Бѣлый осад. Al(OH) <sub>3</sub>	Сѣрозел. осадокъ Cr(OH) <sub>3</sub>	Бѣл. осад. FeCO <sub>3</sub>	Бурый осад. Fe(OH)CO <sub>3</sub>	Бѣлый осад. MnCO <sub>3</sub>	Бѣлый осад. Zn <sub>9</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Фиолет. осад. основн. соли	Зелен. осад. основ. соли.
H <sub>2</sub> S	н	е	о с въ прис NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	а ж утствии осаждаетъ	д а	е т Въ присутствии	ь NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	осаждаетъ
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Бѣлый осад. Al(OH) <sub>3</sub>	Сѣрозел. ос. Cr(OH) <sub>3</sub>	Черный FeS	осадокъ	Розов. осад. MnS	Бѣлый осад. ZnS	Черные CoS	осадки NiS
NaOH или KOH	Осад. Al(OH) <sub>3</sub> растворим. въ изб. реакт.	Осад. Cr(OH) <sub>3</sub> растворим. въ изб. реакт. (На холоду)	Бѣлый бурѣющій ос. Fe(OH) <sub>2</sub>	Краснобурый осад. Fe(OH) <sub>3</sub>	Бѣлый бурѣ ющій осадокъ Mn(OH) <sub>2</sub>	Бѣлый осад. Zn(OH) <sub>2</sub> рас твор. въ NaOH	Синій, про кипяч. розов. осад. Co(OH) <sub>2</sub>	Зеленый осадокъ Ni(OH) <sub>2</sub>
NH <sub>4</sub> OH	Ос. Al(OH) <sub>3</sub> нераств. въ изб. реакт.	Ос. Cr(OH) <sub>3</sub> раствор. въ изб. реакт.	Бѣлый осад. Fe(OH) <sub>2</sub> нерастворимы въ избыткѣ NH <sub>4</sub> OH	Краснобур. ос. Fe(OH) <sub>3</sub> въ избыткѣ NH <sub>4</sub> OH	Ос. Mn(OH) <sub>2</sub> въ прис. бол. колич. NH <sub>4</sub> не осадл.	Осад. Zn(OH) <sub>2</sub> раствор. въ изб. NH <sub>4</sub> OH= Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Осадки, рас творимы въ избыткѣ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+++</sup>	творимы въ реактива: Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+++</sup> и Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+++</sup>
BaCO <sub>3</sub> на холоду	Осадокъ Al(OH) <sub>3</sub>	Осадокъ Cr(OH) <sub>3</sub>	Не осадл.	Осадокъ Fe(OH) <sub>3</sub>	Н е о	с а ж	д а е	т ь

$K_1CN$	Бѣлый желатинозный осадокъ	Зеленов. желатин. осадокъ	Желтобурый осадокъ $Fe(CN)_2$ раствор. въ изб. KCN: $K_4[Fe(CN)_6]$	Краснобур. осадокъ $Fe(CN)_3$ раствор. въ изб. KCN: $K_3[Fe(CN)_6]$	Буроватый осад. раств. въ изб. KCN: $K_4[Mn(CN)_6]$	Бѣлый осад. $Zn(CN)_2$ раствор. въ KCN: $K_2[Zn(CN)_4]$	Краснобур. осадокъ $Co(CN)_2$ раствор. въ KCN: $K_1Co(CN)_6$	Зеленоват. осад. $Ni(CN)_2$ раствор. въ KCN: $K_2Ni(CN)_4$
$K_4[Fe(CN)_6]$	Не осаждасть		Бѣлый сибѣющий осадокъ $Fe_2[Fe(CN)_6]$	Осадокъ Берлинской лазури $Fe_4[[Fe(CN)_6]_3]$	Бѣлый осад. $Mn_2Fe(CN)_6$	Бѣлый осад. $Zn_2Fe(CN)_6$	Зелен. осад. $Co_2Fe(CN)_6$	Зеленов. ос. $Ni_2Fe(CN)_6$
$K_3[Fe(CN)_6]$	Не осаждасть		Темносиній осадокъ турбулентной сини	Не осажд.	Бурый осад.	Свѣтложелт. осадокъ	Темнокрасн. осадокъ	Желтобур. осадокъ
$Na_nH[PO_4]$	Бѣлый осад. $AlPO_4$ нераств. въ уксусп. к. р а с е	Зелен. осад. $CrPO_4$ раствор. въ уксусп. к. т в о р и м ы	Бѣлый осад. $Fe_3(PO_4)_2$ раствор. въ уксусп. кисл. в ь	Бѣлый осад. $FePO_4$ нераств. въ уксусп. кисл. с о л я	Бѣлый осад. $MnHPO_4$ растворимый въ уксусп. кисл. н о й	Бѣлый осад. $ZnHPO_4$ растворимый въ кисл. к и с л о т ь	Фиолетовый осадокъ $Co_3(PO_4)_2$	Зеленый осадокъ $Ni_3(PO_4)_2$
$Na_2C_2H_3O_2$ при нагреваніи	Осаждаетъ $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$	Не осажд. (въ присут. Al и Fe осажд.)	Не осажд.	Осаждаетъ краснобур. ос. $Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$	Н е	о с а ж д а е т ь		
Окрашива-ніе шарика буры или фосф. соли	Не окрашиваетъ	Изумрудно-зеленый	Желтоват. пламени, въ бутылочно-	въ окислит. возстанов. зеленый	Аметистово-красн. въ окислят. пл. Въ возстап. не окрашив.	Не окрашив.	Синій	Красноват. въ окислит. и сѣрват. въ возстап. пламени.



## Анализ смѣси металловъ (катионовъ) группы сѣрнистаго аммонія.

1. **Опредѣленіе Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>.** Такъ какъ для осажденія катионовъ этой группы примѣняется сѣрнистый аммоній, который переводитъ трехвалентное желѣзо въ двувалентное, то для опредѣленія валентности имѣющихся въ растворѣ іоновъ желѣза прилейте: *а*) къ одной порціи первоначальнаго раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], появленіе турбулентной сини доказываетъ присутствіе въ растворѣ двувалентныхъ іоновъ желѣза (см. оп. 28). *б*) къ другой порціи прилейте K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], появленіе синяго осадка (берлинская лазурь) доказываетъ присутствіе въ растворѣ трехвалентныхъ іоновъ желѣза; появленіе же при этомъ бѣлаго осадка, быстро синѣющаго, доказываетъ отсутствіе Fe<sup>+++</sup> и присутствіе Fe<sup>++</sup>.

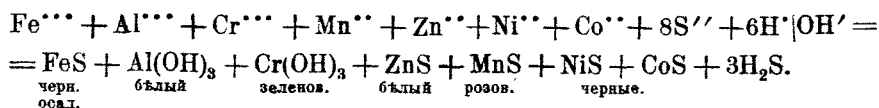
Присутствіе окиснаго желѣза можетъ быть также доказано при помощи K[CNS]. Къ этому реактиву прибѣгаютъ въ томъ случаѣ, если въ растворѣ имѣется окислитель (MnO<sub>4</sub><sup>''</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>''</sup> и др.) окисляющій K<sub>4</sub>[FeCN<sub>6</sub> въ K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>.

2. **Осажденіе сѣрнистымъ аммоніемъ.** Къ части раствора (20—25 куб. с.) прилейте: *а*) амміака (для нейтрализаціи) до появленія мути гидроокисей металловъ, *б*) нѣсколько куб. сант. нашатыря для выдѣленія изъ раствора могущихъ остаться въ немъ соединеній (гидрозолей, напр., ZnS и NiS см. оп. 63) и *с*) сѣрнистаго аммонія (около <sup>1</sup>/<sub>4</sub>—<sup>1</sup>/<sub>3</sub> объема осаждаемаго раствора).

3. Смѣсь подогрѣйте до 50°—60° при частомъ взбалтываніи; давъ затѣмъ осадку отстояться, черезъ 1—2 часа профильтруйте часть раствора и испытайте его при помощи (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S на полноту осажденія. Если осажденіе неполное, то къ смѣси прилейте еще сѣрнистаго аммонія.

4. Въ случаѣ полноты осажденія всю смѣсь профильтруйте и осадокъ на фильтрѣ промойте (4—5 разъ) дистиллированной водой, къ которой прибавлено немного NH<sub>4</sub>Cl (чтобы помѣшать превращенію сѣрнистыхъ соединеній въ растворимое состояніе—гидрозоли) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, (чтобы предохранить отъ окисленія сѣрнистыхъ металловъ въ сѣрно-кислые)\*).

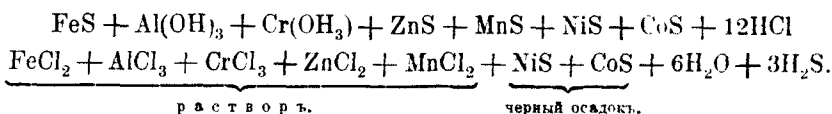
Въ осадкѣ могутъ быть сѣрнистые металлы и ихъ гидроокиси, образовавшіеся согласно уравненію:



5. **Раствореніе осадковъ.** Промытый осадокъ немедленно послѣ промыванія, чтобы не произошло окисленія NiS въ NiSO<sub>4</sub>, перенесите шпа-

\*) Чтобы ускорить промываніе, воронку съ фильтромъ и осадкомъ плотно вставляютъ въ пробку, закрывающую отверстіе склявки (рис. 32), изъ которой че-

телемъ въ фарфоровую чашку\*\*) облейте его разбавленной (двуно-  
рмальной) соляной кислотой и тщательно перемѣшайте (минуть 5—10).  
При этомъ не растворяются NiS и CoS (черный осадокъ), остальные же  
соединенія растворяются согласно уравненію \*\*\*)



6. Смѣсь профильтруйте и осадокъ на фильтрѣ промойте нѣсколько  
разъ водой (чтобы при этомъ NiS и CoS не окислялись въ NiSO<sub>4</sub> и  
CoSO<sub>4</sub>, воронку съ осадкомъ накройте стеклянной пластинкой, а къ про-  
мывающей жидкости прилейте немного H<sub>2</sub>S—воды). Осадокъ анализи-  
руйте по пункту 7, а фильтратъ по п. 8.

резъ трубку *a* при помощи водяного насоса (сосалки) извлекается воздухъ. Съ  
тою же цѣлью къ воронкѣ при помощи короткой каучуковой трубки прикрѣпляется  
трубка *a* (рис. 33). Въ 1-мъ и 2-мъ случаѣ подъ фильтромъ образуется разрѣженное

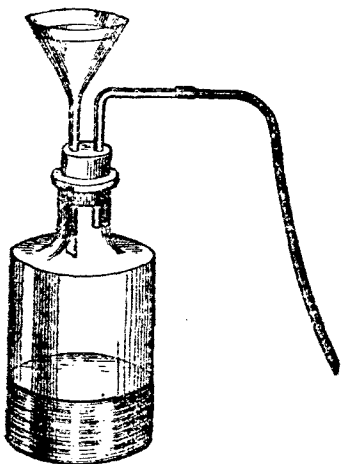


Рис. 32.



Рис. 33.

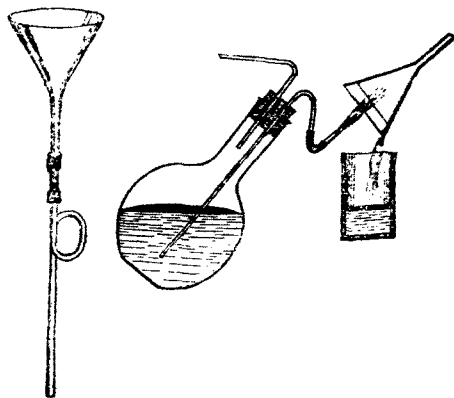


Рис. 34.

воздушное пространство, поэтому атмосферное давленіе быстрѣе прогоняетъ жид-  
кость черезъ поры фильтра и осадокъ.

\*\*) Остатки можно смыть съ фильтра струей воды, направленной изъ промыв-  
валки въ воронку съ фильтромъ, опрокинутую надъ чашкой (рис. 34).

\*\*\*) Вънѣшнихъ признаковъ полноты растворенія нѣтъ, поэтому отфильтруйте  
часть раствора и прибавьте къ нему немного соды; вскипаніе раствора доказываетъ  
присутствіе въ немъ достаточнаго количества кислоты для растворенія осадка.

7. Анализ осадка NiS и CoS. а) Промытый *черный* осадокъ въ котормъ можетъ быть NiS и CoS, перенесите въ фарфоровую чашку и растворите при нагрѣваніи въ *небольшомъ* (1—2 куб. с.) количествѣ конц. соляной кислоты или царской водки. Для удаленія кислоты растворъ выпарите досуха (осторожно, не прокалить! лучше выпаривать на водяной банѣ) и сухой остатокъ растворите въ нѣсколькихъ куб. сант. воды; въ растворѣ могутъ быть NiCl<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub>.

б) **Открытие кобальта.** Къ порціи раствора (1 куб. с.) прилейте концентрированного раствора KNO<sub>2</sub> и ледяной уксусной кислоты и смѣсь подогрѣйте (см. оп. 81). Въ присутствіи іоновъ кобальта черезъ нѣкоторое время выдѣляется *желтый, кристаллическій* осадокъ K<sub>3</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.

Для открытія кобальта произведите также пробу на окрашивание перла (оп. 82).

с) **Открытие никкеля.** Къ нѣсколькимъ каплямъ раствора (нейтрализовать ѣдкимъ натромъ, если онъ кислый) прилейте по *каналь* KCN до растворенія появившагося осадка, ѣдкаго натра и много бромной воды, смѣсь нагрѣйте; въ присутствіи никкеля выдѣляется *черный* осадокъ Ni(OH)<sub>2</sub>.

Чтобы можно было судить о приблизительномъ количествѣ никкеля въ растворѣ, къ той порціи раствора, изъ которой осажденъ кобальтъ, прилейте ѣдкаго натра до сильнощелочной реакціи, чтобы выдѣлить гидратъ закиси никкеля.

8. Анализъ фильтрата (1-ый способъ). Въ фильтратѣ могутъ быть: FeCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и кромѣ того HCl и H<sub>2</sub>S.

а) Прокипятите растворъ для удаленія H<sub>2</sub>S и выпариваніемъ (въ фарфоровой чашкѣ) сгустите его (выдѣляющуюся при этомъ сѣру отфильтруйте).

б) Опредѣлите присутствіе хрома по окрашиванію перла буры (оп. 55) или окисленіемъ его въ CrO<sub>4</sub>'', и образованіемъ желтаго осадка PbCrO<sub>4</sub> (оп. 55).

с) Къ раствору прилейте избытокъ NaOH (съ такимъ расчетомъ, чтобы гидроокиси алюминія и цинка могли раствориться въ немъ). Затѣмъ, если выше были открыты хромъ и желѣзо, то къ смѣси прибавьте бромной воды или Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — для окисленія гидроокиси хрома въ CrO<sub>4</sub>'', а Fe(OH)<sub>2</sub> въ Fe(OH)<sub>3</sub>, и смѣсь нагрѣвайте 5—10 минутъ при помѣшиваніи стеклянной палочкой (количество окислителей слѣдуетъ прибавлять въ зависимости отъ того, какое количество хрома и желѣза было открыто раньше). Если въ растворѣ хрома и желѣза не было открыто, то операція окисленія пропускается.

д) Давъ смѣси отстояться, отдѣлите растворъ отъ осадка *декантаціей*,\*) а затѣмъ осадокъ промойте на фильтрѣ водой.

Если растворъ оказался очень разбавленнымъ, то сгустите его выпариваніемъ.

---

\*) Декантація примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда осадокъ проходитъ черезъ фильтръ или же, когда (какъ въ данномъ случаѣ) фильтруемая жидкость дѣй-

Въ осадкѣ: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_3$ или $\text{H}_2\text{MnO}_3$ .	Въ растворѣ: $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ , $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ и $\text{NaOH}$
<p>1. Осадокъ растворите въ возможно маломъ избыткѣ соляной кислоты. Въ растворѣ могутъ быть <math>\text{FeCl}_3</math> и <math>\text{MnCl}_2</math>.</p> <p>2. <b>Опредѣленіе и отдѣленіе <math>\text{Fe}^{\dots}</math>.</b> Въ нѣсколькихъ капляхъ раствора при помощи <math>\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6</math> опредѣлите присутствіе желѣза. Если оно открыто, то для отдѣленія, а также для опредѣленія его приблизительнаго количества, ко всему раствору прилейте избытокъ <math>\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2</math> и смѣсь прокипятите (около 5 мин.); отфильтровавъ осадокъ основного уксуснокислаго желѣза, испытайте фильтратъ на полноту отдѣленія желѣза.</p> <p>Если отдѣленіе неполное, то прилейте <math>\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2</math> и снова кипятите растворъ.</p> <p>3. <b>Опредѣленіе <math>\text{Mn}^{\dots}</math>.</b> Отдѣливъ желѣзо, чтобы опредѣлить приблизительное количество <math>\text{Mn}</math>, къ раствору прилейте <math>\text{NaOH}</math>, выдѣляется <math>\text{Mn}(\text{OH})_2</math>. Часть осадка растворите въ <math>\text{HNO}_3</math> и нѣсколько капель раствора прокипятите съ <math>\text{PbO}_2</math> и <math>\text{HNO}_3</math>, въ присутствіи <math>\text{Mn}</math>, по отстаиваніи смѣси, растворъ окрашивается въ фіолетово-красный цвѣтъ образовавшейся <math>\text{HMnO}_4</math> (оп. 70).</p> <p>Присутствіе <math>\text{Mn}</math> можно провѣрить также сплавленіемъ <math>\text{Mn}(\text{OH})_2</math> съ <math>\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3</math> (по оп. 71).</p>	<p>1. <b>Опредѣленіе <math>\text{Al}^{\dots}</math>.</b> Къ раствору прилейте <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> и смѣсь прокипятите; появившійся осадокъ <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> отфильтруйте, обратите вниманіе на его количество, и произведите провѣрочныя реакціи по образованію тенаровой сини (оп. 48) и др.</p> <p>2. <b>Опредѣленіе <math>\text{CrO}_4^{\dots}</math>.</b> По отдѣленіи алюминія, если раньше былъ открытъ хромъ, къ фильтрату прилейте уксусной кислоты до кислой реакціи и хлористаго барія. Появляющійся осадокъ <math>\text{BaCrO}_4</math>, отфильтруйте, растворите въ <math>\text{HNO}_3</math> и продѣлайте провѣрочную реакцію по образованію надхромовой кислоты съ перекисью водорода (оп. 54).</p> <p>3. <b>Опредѣленіе <math>\text{Zn}^{\dots}</math>.</b> Если фильтратъ послѣ предыдущихъ операцій сильно разбавленъ, то <i>сгустите</i> его выпариваніемъ, <i>нейтрализуйте</i> амміакомъ, если онъ кислый, и затѣмъ прилейте къ нему <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> и <math>(\text{NH}_4)_2\text{S}</math>; въ присутствіи <math>\text{Zn}</math>, бѣлый осадокъ <math>\text{ZnS}</math>, осадокъ отфильтруйте, растворите въ <math>\text{HCl}</math>, растворъ прокипятите для удаленія <math>\text{H}_2\text{S}</math> и продѣлайте провѣрочныя реакціи образованія ринмановой зелени (оп. 66) и др.</p>

стнуеть на фильтръ. Для декантациі примѣняется сифонъ (рис. 35), который наполняютъ водою и опускаютъ короткимъ концомъ въ декантируемую жидкость, а длиннымъ концомъ въ сосудъ для собиранія этой жидкости. Обливъ осадокъ водою и снова отдѣливъ ее декантацией, можно промыть его

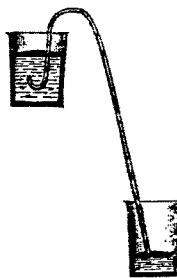


Рис. 35.

## Анализъ смѣси металловъ (катионовъ) 3-хъ группъ.

1. Въ отдѣльныхъ порціяхъ раствора произведите пробы: *a*) на аммоній (см. опытъ 6; прилейте достаточное количество щелочи) и *b*) на окись и закись желѣза.

2. Нейтрализуйте часть испытуемаго раствора (15—20 куб. с.) амміакомъ до появленія небольшой мути, прилейте къ нему нѣсколько куб. сант. нашатыря и затѣмъ сѣрнистаго аммонія (около  $\frac{1}{3}$  объема осаждаемаго раствора); смѣсь послѣ этого подогрѣйте при взбалтываніи и черезъ 1—2 часа профильтруйте часть смѣси; фильтратъ испытайте на полноту осажденія, и въ случаѣ полного осажденія профильтруйте всю смѣсь; осадокъ на фильтратѣ промойте вначалѣ водой смѣшанной съ небольшимъ количествомъ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а затѣмъ чистой водой и анализируйте по указанному выше способу (стр. 104, п. 5).

3. Фильтратъ же \*) кипятите до полного удаленія сѣрнистаго аммонія (о полнотѣ удаленія можно судить по запаху) и подѣ конецъ кипяченія для полного удаленія іоновъ сѣры прилейте къ раствору немного соляной кислоты до слабокислой реакціи. Если растворъ получился мутный (выдѣленіе сѣры), то профильтруйте его.

4. Кислый растворъ нейтрализуйте амміакомъ и анализируйте его, какъ указано на стр. 71 \*\*).

### Провѣрочные вопросы на 3-ю группу.

1. Въ чемъ заключается общее отличіе 3-ей группы отъ остальныхъ. (Общая характеристика группы).

Ж. Вывести химическія уравненія реакцій осажденія катионовъ 3-ей гр. сѣрнистымъ аммоніемъ.

3. Какого цвѣта осадки, образуемые сѣристымъ аммоніемъ съ іонами 3-й гр.

4. а) Какъ дѣйствуетъ на іоны 3-й гр.  $\text{NaOH}$  (или  $\text{KOH}$ ) въ эквивалентномъ количествѣ и въ избыткѣ (хим. ур.).

\*) Фильтратъ иногда получается темный, мутный, что служитъ признакомъ присутствія въ немъ сѣрнистаго никкеля (сѣрнистый никкель нѣсколько растворяется на фильтрѣ, образуя коллоидальный растворъ въ сѣристомъ аммоніи, а въ фильтратѣ снова частью выдѣляется); въ этихъ случаяхъ къ фильтрату приливайте уксусной кислоты до кислой реакціи, смѣсь прокипятите и осадокъ (сѣра и сѣрнистый никкель) отфильтруйте.

\*\*) Иногда углекислый аммоній не осаждаетъ изъ этого раствора іоновъ  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ca}$ , между тѣмъ какъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  осаждаетъ ихъ; это бываетъ въ присутствіи очень большихъ количествъ нашатыря (сходство съ магніемъ). Въ этихъ случаяхъ растворъ выпариваютъ до суха и прокалываютъ для удаленія  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , затѣмъ сухой остатокъ растворяютъ въ водѣ и нѣсколькихъ капляхъ соляной кислоты и послѣ этого анализируютъ какъ указано на стр. 72.

4) Какъ дѣйствуетъ  $\text{NH}_4\text{OH}$  при тѣхъ же условіяхъ.

5. Какъ перевести двувалентное желѣзо въ трехвалентное и обратно.

6. Что значить окислить элементъ и возстановить.

7. Указать характерныя реакціи открытія: а) двувалентнаго желѣза и б) трехвалентнаго (химич. уравненія).

8. Почему  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  не осаждаетъ желѣза изъ  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (и обратно).

9. Въ какой моментъ общаго хода анализа необходимо опредѣлять  $\text{Fe}^{++}$  и  $\text{Fe}^{+++}$  (и почему).

10. На какіе іоны разлагается гидроксидъ алюминія и какими реакціями подтверждается присутствіе тѣхъ или другихъ іоновъ.

11. Какъ объясняется выдѣленіе гидроксиды алюминія нашатыремъ изъ его алюмината.

12. Почему сѣрнистый аммоній осаждаетъ іоны алюминія въ видѣ гидроксиды, а не въ видѣ сѣрнистаго алюминія.

13. Какъ дѣйствуетъ на холоду и при нагреваніи уксуснокислый натрій на іоны желѣза и алюминія (химич. ур.).

14. Какъ отдѣлать іоны алюминія отъ желѣза.

15. Чѣмъ отличается хромъ отъ алюминія по дѣйствию на ихъ іоны бѣлаго натра.

16. а) Какъ окислить іоны хрома въ іоны хромовой кислоты и

б) Какъ возстановить іоны хромовой к. въ іоны хрома (химич. ур.).

17. Какъ окрашиваютъ растворъ іоны хрома и хромовой к.

18. Какъ открыть присутствіе іоновъ хрома (сухимъ и мокрымъ путемъ).

19. Какъ отдѣлать іоны хрома отъ желѣза и алюминія.

20. Какъ измѣняется по цвѣту и составу гидратъ закиси марганца отъ дѣвствія воздуха, перекиси натрія, пербората натрія и др. окислителей.

21. Какъ опредѣлить марганецъ мокрымъ и сухимъ путемъ.

22. Какъ окрашиваютъ водный растворъ іоны марганцовистой и марганцовой к.

23. Какъ дѣйствуетъ сѣрнистый аммоній и сѣроводородъ на іоны хромовой и марганцовой кислоты.

24. Почему для полнаго осажденія іоновъ цинка сѣроводородомъ требуется прибавленіе уксуснокислаго натрія къ нейтральному или кислому испытуемому раствору.

25. При какихъ условіяхъ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  вполне осаждаетъ іоны цинка.

26. Какъ опредѣлить іоны цинка и алюминія въ ихъ смѣси.

27. а) Какъ анализировать смѣсь іоновъ Al, Zn, Mn, Cr и Fe.

б) Какъ анализировать ту же смѣсь въ отсутствіи хрома.

28. Характерная реакція на никкель (химич. уравн.).

29. Какъ дѣйствуютъ на іоны кобальта реактивы, приливаемые для открытія никкеля (при тѣхъ же условіяхъ).

30. а) Реакція открытія кобальта (химическ. уравненіе).

б) Для чего при этой реакціи приливается уксусная к. (а не  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ ).

31. Какъ окрашиваютъ перль бурь кобальтъ и хромъ.

32. Какъ отдѣлать іоны никкеля и кобальта отъ остальныхъ іоновъ 3 гр.

33. Какъ окрашиваютъ растворъ іоны отдѣльныхъ элементовъ 3 группы.

34. Почему при осажденіи катионовъ 3-й группы сѣрнистымъ аммоніемъ требуется прибавленіе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагреваніе.

35. Какъ дѣйствуетъ сода на іоны 3-й группы.

36. Выразить химическими уравненіями весь ходъ анализа 3-й гр.

37. Почему среднія соли металловъ 3-й гр. имѣютъ въ водномъ растворѣ кислую реакцію.

38. Въ видѣ какихъ солей переходятъ въ растворъ  $\text{NiS}$  и  $\text{CoS}$  при раствореніи въ царской водкѣ.

39. Какъ измѣняются при прокаливаніи соли металловъ 3-й гр.

19. Чѣмъ отличаются двойныя соединения  $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$  отъ комплексныхъ (напр.  $K_3Fe(CN)_6$  и др.).

41. Какъ объясняется закономъ дѣйствующихъ массъ и іонной теоріей:  
а) Осаждение іоновъ 3-й гр. сѣрнистымъ

аммоніемъ. б) Растворимость  $FeS$ ,  $Al(OH)_3$  и т. д. въ кислотахъ и с) Нерастворимость  $CoS$  и  $NiS$  въ соляной к.

42. Какія измѣненія происходятъ съ элементами и іонами при ихъ окисленіи и восстановленіи.

### Анализъ металловъ въ присутствіи фосфорной кислоты.

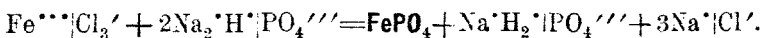
Если въ растворѣ смѣси металловъ заключаются аніоны фосфорной кислоты, а также цѣлый рядъ другихъ аніоновъ ( $C_2O_4^{''}$ ,  $BO_3^{'''}$ ,  $Fl'$ ,  $SiO_3^{''}$ ,  $SO_3^{''}$  и др.), то ходъ анализа предыдущихъ группъ нѣсколько измѣняется, такъ какъ при осажденіи сѣрнистымъ аммоніемъ въ осадкѣ могутъ оказаться и нерастворимые въ нейтральныхъ и щелочныхъ растворахъ фосфорнокислые барій, стронцій, кальцій и магній.

*Отвѣтъ 83:* а) Іоны барія, стронція, кальція или магнія осадите растворомъ фосфорнокислаго натрія и осадокъ растворите въ уксусной кислотѣ. Точно такъ же осадокъ этотъ растворяется и въ соляной кислотѣ.

б) Къ образовавшемуся раствору прилейте амміака или сѣрнистаго аммонія; вслѣдствіе нейтрализаціи раствора снова появляется осадокъ фосфорнокислаго металла (Ba, Sr, Ca или Mg). Точно такъ же относится къ уксусной, соляной кислотѣ и сѣрнистому аммонію и фосфорнокислый марганецъ, цинкъ и хромъ, какъ видно изъ слѣд. таблицы.

$CaHPO_4$	$SrHPO_4$	$BaHPO_4$	$MgHPO_4$	$Mn_3(PO_4)_2$	$Zn_3(PO_4)_2$	$CrPO_4$	$FePO_4$	$AlPO_4$
Растворимы въ уксусной кислотѣ.							Нерастворимы въ уксусной к.	
Растворимы въ минеральныхъ кислотахъ (HCl, HNO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).								
Осаждаются изъ растворовъ сѣрнистымъ аммоніемъ.								
Изъ уксуснокислыхъ растворовъ хлорное желѣзо выдѣляетъ іоны фосфорной кислоты въ видѣ $FePO_4$ .							При прибавленіи къ солянокислому раствору уксуснок. натрія выдѣляется $FePO_4$ и $AlPO_4$ .	

*Отвѣтъ 84:* а) Іоны желѣза осадите растворомъ фосфорнокислаго натрія; появляется желтоватобѣлый осадокъ фосфорнокислаго желѣза:



б) Къ осадку прилейте уксусной кислоты; осадокъ не растворится

(отличіе отъ Mg, Ba, Sr, Ca, Mn, Zn и Cr). Точно такъ же не растворяется въ уксусной к. и  $\text{AlPO}_4$ .

с) Осадокъ  $\text{FePO}_4$  и  $\text{AlPO}_4$  растворите въ соляной кислотѣ (или азотной и сѣрной).

д) Къ раствору фосфорнокислаго желѣза въ соляной кислотѣ прилейте уксуснокислаго натрія, появляется осадокъ фосфорнокислаго желѣза, такъ какъ при этомъ растворитель—соляная кислота замѣняется уксусной (т. е. іоны водорода соединяются съ аніонами уксусной к. въ неіонизированную уксусную к.).

*Опытъ 85.* а) Къ раствору фосфорнокислаго магнія и марганца или цинка въ соляной кислотѣ прилейте хлорнаго желѣза, осадка не появляется, такъ какъ  $\text{FePO}_4$  растворимо въ соляной кислотѣ.

б) Къ образовавшейся смѣси прилейте уксуснокислаго натрія, при этомъ вслѣдствіе замѣны соляной кислоты уксусной, выдѣляется осадокъ фосфорнокислаго желѣза.

Такимъ образомъ при помощи хлорнаго желѣза можно выдѣлить изъ раствора фосфорную кислоту, присутствіе же фосфорной к. въ растворѣ можно опредѣлить реакціей съ молибденовоокислымъ аммоніемъ— $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

**Открытіе фосфорной кислоты.** *Опытъ 86.* Къ 1 куб. с. норм. раствора фосфорнокислаго натрія прилейте 4—5 куб. с. молибденовой жидкости (растворъ молибденовоокислаго аммонія въ  $\text{HNO}_3$ ) и смѣсь подогрейте до  $40^\circ$ — $50^\circ$ . При этомъ сейчасъ же, а иногда только черезъ нѣкоторое время выдѣляется желтый кристаллическій осадокъ фосфорномолибденовоокислаго аммонія  $(\text{NH}_4)_3(\text{MoO}_3)_{12} \cdot \text{PO}_4$ . Реакція очень чувствительна.

**Выдѣленіе фосфорной кислоты изъ раствора.** *Опытъ 87.* а) Къ смѣси іоновъ  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  прилейте фосфорнокислаго натрія и осадокъ растворите въ соляной кислотѣ.

б) Чтобы изъ даннаго раствора удалить фосфорную кислоту при помощи хлорнаго желѣза, прилейте къ нему сперва уксуснокислаго натрія для поглощенія іоновъ водорода аніонами уксусной к.

с) Затѣмъ къ раствору прилейте по каплямъ хлорнаго желѣза, пока растворъ не приметъ слабой кровавокрасной окраски; при этомъ выдѣляется желтоватобѣлый осадокъ фосфорнокислаго желѣза, которое нерастворимо въ уксусной к. Въ тотъ моментъ, когда вся фосфорная кислота будетъ выдѣлена изъ раствора, іоны желѣза начинаютъ соединяться съ аніонами уксусной кислоты, и растворъ окрашивается въ кровавокрасный цвѣтъ образующимся уксуснокислымъ желѣзомъ. Появленіе этой окраски указываетъ, что хлорнаго желѣза прибавлено достаточно и что вся фосфорная кислота выдѣлена изъ раствора.



d) Чтобы выдѣлить изъ раствора также и прибавленный небольшой избытокъ ионовъ желѣза, растворъ прокипятите и профильтруйте.

e) Реакціей съ молибденовой жидкостью докажете полноту выдѣленія изъ раствора фосфорной кислоты.

### Общій ходъ анализа въ присутствіи фосфорной к. \*).

1. Вначалѣ продѣлайте обычные пробы: а) на аммоній, б) на окись желѣза и с) на закись желѣза.

2. Затѣмъ съ порціей раствора продѣлайте пробу на фосфорную кислоту съ молибденовокислымъ аммоніемъ при нагрѣваніи, появляется желтый кристаллическій осадокъ (немедленно въ присутствіи большого количества фосф. к. и черезъ нѣкоторое время въ присутствіи малаго количества фосфорной к.).

Анализъ въ присутствіи фосфорной к. можетъ быть произведенъ по 2-мъ способамъ.

1-й способъ 3. Далѣе къ раствору \*\*) прилейте амміака до появленія мути и сѣрнистаго аммонія, и черезъ нѣсколько часовъ отфильтруйте осадокъ, въ которомъ могутъ быть  $Mg(Ba, Sr, Ca) NH_4 PO_4$ ,  $Fe(Al, Cr, Mn, Zn) PO_4$ ,  $FeS$ ,  $ZnS$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $NiS$  и  $CoS$ .

4. Фильтратъ, послѣ отдѣленія осадка содержащій ионы  $K$ ,  $Na$ ,  $NH_4$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Ba$  и  $Sr$  анализируется въ обычномъ порядкѣ (см. стр. 71).

5. Осадокъ же растворите (такъ же какъ и при отсутствіи фосф. кислоты) въ разбавленной соляной кислотѣ, при чемъ не растворяются  $NiS$  и  $CoS$ ; осадокъ ихъ отфильтруйте и анализируйте обычнымъ путемъ какъ описано на стр. 106.

6. Фильтратъ послѣ отдѣленія  $NiS$  и  $CoS$  прокипятите до полного удаленія  $H_2S$ , затѣмъ прилейте къ нему при кипяченіи 1—2 куб. сант. дымящей азотной кислоты для окисленія закиснаго желѣза въ окисное (если желѣза нѣтъ въ растворѣ, то операція окисленія пропускается) и смѣсь профильтруйте, если она мутная (выдѣленіе сѣры).

7. Продѣлайте пробу на хромъ по окрашиванію перла буры и по окисленію его въ хромовую к. (см. оп. 52 и 59). Далѣе начинается отклоненіе отъ хода анализа безъ фосфорной кислоты, въ виду необходимости удаленія послѣдней изъ раствора.

\*) Для практическаго изученія хода анализа 3-хъ гр. съ фосфорн. к. приготовьте растворъ:  $Mg^{++} + Ca^{++}$  (или  $Ba, Sr$ )  $+ Zn^{++} + Al^{+++} + Na_2HPO_4$ ; если при этомъ появится осадокъ фосфорнок. солей, растворите его въ соляной к.

\*\*) Въ присутствіи фосфорной к. растворъ обязательно будетъ кислый, такъ какъ въ противномъ случаѣ фосфорныя соли были бы въ осадкѣ.

Послѣ удаленія  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  въ растворѣ могутъ быть:  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ .

8. а) Избытокъ соляной кислоты нейтрализуйте содой до появленія мути, муть растворите въ нѣсколькихъ капляхъ соляной к. и къ раствору прилейте ( $1/2$  его объема) уксуснокислаго натрія, чтобы соляную кислоту замѣнить уксусной, при этомъ можетъ появиться осадокъ  $\text{FePO}_4$  и  $\text{AlPO}_4$ , которые нерастворимы въ уксусной кислотѣ.

Если въ растворѣ было достаточно желѣза, то вся фосфорная кислота выдѣлится въ видѣ фосфорнокислаго желѣза и кромѣ того избытокъ іоновъ желѣза, соединившись съ аніонами уксусной кислоты, окрасить растворъ въ бурокрасный цвѣтъ.

б) Если окраска раствора не кровавокрасная, то прилейте къ нему по каплямъ хлорнаго желѣза (для осажденія аніоновъ фосфорной кислоты) до появленія указанной слабокрасной окраски.

в) Смѣсь прокипятите нѣсколько минутъ для осажденія избытка прилитаго хлорнаго желѣза въ видѣ основной соли. О полнотѣ осажденія желѣза можно судить потому, что по прекращеніи кипяченія и отстаиванія жидкости, растворъ надъ осадкомъ оказывается безцвѣтнымъ (въ противномъ случаѣ кипяченіе надо продолжать \*).

9. Осадокъ отфильтруйте и испытайте при помощи молибденовой жидкости на полноту удаленія фосфорной к. Если фосф. к. не вполне удалена, то, приливъ уксуснокислаго натрія и хлорнаго желѣза, снова прокипятите растворъ.

---

\*) Въ тѣхъ случаяхъ когда въ растворѣ содержится очень много окиснаго желѣза, растворъ при кипяченіи не обезцвѣчивается, остается мутнымъ и муть проходитъ черезъ фильтръ; это происходитъ влѣдетвіе того, что фосфорнокислое желѣзо растворяется въ присутствіи большого количества уксуснокислаго желѣза (окиснаго), образуя коллоидальный растворъ. Въ этихъ случаяхъ сперва окисное желѣзо восстанавливаютъ сѣроводородомъ въ закисное, и потомъ отдѣляютъ фосфорную кислоту вышеописаннымъ способомъ.

Въ осадкѣ:  $AlPO_4$ ,  
 $FePO_4$  и  $Al(OH)_2C_2H_3O_2$ ,  
 $Cr(OH)_2C_2H_3O_2$  и  
 $Fe(OH)_2C_2H_3O_2$ .

а) Въ присутствіи хрома къ осадку прилейте уксуснокислаго натрія и бромной воды и смѣсь прокипятите: хромъ при этомъ окислится въ хромовую кислоту, желѣзо и аммоній останутся въ осадкѣ. Осадокъ отфильтруйте и къ фильтрату прилейте  $BaCl_2$  или  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , для опредѣленія ионовъ  $Cr_2O_7^{--}$ . Если хрома нѣтъ, то операциі, описанныя въ пунктѣ а, пропускаются.

б) Къ осадку фосфорныхъ и уксуснокис. солей желѣза и алюминія прилейте ѣдкаго натра и, тщательно перемѣшавъ съ нимъ осадокъ, отдѣлите осадокъ отъ раствора фильтрованиемъ или лучше декантацией и къ раствору при нагрѣваніи прибавьте  $NH_4Cl$ , въ присутствіи алюминія выдѣляется желатинозный осадокъ его гидроокиси.

Въ растворѣ: *Mn, Zn, (Cr, Al, Fe), Ba, Sr, Ca, Mg.*

с) Растворъ нейтрализуйте амміакомъ и осадите сѣрнистымъ аммоніемъ при тѣхъ условіяхъ, какія описаны на стр. 104 и про-фильтруйте.

Въ осадкѣ:  $ZnS$ ,  
 $MnS$ , [а также  $Cr(OH)_3$ ,  
 $FeS$  и  $Al(OH)_3$ ].

(Желѣзо можетъ быть въ случаѣ, если оно было возстановлено, см. примѣчан. стр. 113).

д) Осадки анализируются, какъ описано на стр. 106.

Въ растворѣ: *Mg, Ba, Sr, Ca* и  $(NH_4)_2S$ .

ѳ) По удаленіи  $(NH_4)_2S$  растворъ анализируется какъ смѣсь металловъ группы углекислаго аммонія и щелочныхъ (см. стр. 62 и 71).

Кадія и натрія, бывшихъ въ первоначальномъ анализируемомъ растворѣ здѣсь не можетъ быть.

<sup>1)</sup> Хромъ почти вполне осаждается съ желѣзомъ при кипяченіи раствора съ уксуснокислымъ натромъ; но если хрома было много, то значительная часть его остается въ растворѣ и кромѣ того при этомъ удерживается въ растворѣ также и часть желѣза и алюминія.

Въ присутствіи большого количества хрома поэтому лучше вести анализъ по слѣдующему (2-му) способу.

**II-й способъ.** 1. Къ анализируемому раствору прилейте около 10 куб. с. конц.  $HNO_3$  и выпарите его почти досуха, не прокаливая сухого остатка, такъ какъ получаются при этомъ нерастворимые окиси металловъ. Затѣмъ къ сухому остатку прилейте еще 10 куб. с. конц.  $HNO_3$  и снова выпарите смѣсь почти досуха, чтобы замѣнить аніоны хлора аніонами азотной кислоты.

2. Приливъ далѣе еще 10 куб. с. конц.  $HNO_3$  и доведя смѣсь до слабого кипѣнія, бросайте въ нее маленькими кусочками станиоль. При этомъ олово подѣйствіемъ азотной к. образуетъ оловянную к., которая съ фосфорной кислотой даетъ соединеніе нерастворимое въ азотной кислотѣ.

Послѣ того какъ въ смѣсь будетъ брошено около 2—3 гр. ста-  
ніоля, смѣсь выпарите до небольшого объема, затѣмъ разбавьте сильно  
водой (50—100 куб. с.) и профильтруйте. Порцію раствора испытайте при  
помощи молибденовой жидкости на полноту удаленія фосфорной  
кисл. (если удаленіе неполное, то предыдущую операцію снова повторите).

3. Пропустивъ черезъ фильтратъ сѣроводородъ, чтобы осадить при-  
мѣси олова (Pb, Sn и др.), смѣсь профильтруйте, прокипятите для уда-  
ленія  $H_2S$  и снова профильтруйте. Если фильтратъ получается мутный  
то дайте ему отстояться (на сутки) и затѣмъ отдѣлите его отъ осадка  
декантаціей. Отдѣливъ такимъ образомъ фосфорную кислоту, растворъ  
анализируйте какъ смѣсь катионовъ 3-хъ группъ по стр. 108 и 104.

Этотъ способъ лучше примѣнять въ присутствіи хрома (который можно от-  
крыть предварительной реакціей окисленія въ  $CrO_4$  по оп. 55).

### Провѣрочные вопросы.

1. Почему въ присутствіи аніоновъ  
фосфорной кислоты осаждаются сѣрни-  
стымъ аммоніемъ и іоны 2-й гр. и магній.

2. Фосфорнокислые соли какихъ  
металловъ первыхъ трехъ группъ рас-  
творимы: а) *въ водѣ* б) *въ уксусной кис-  
лотѣ* и с) только въ соляной кислотѣ.

3. Въ присутствіи какихъ еще аніо-  
новъ ходъ анализа первыхъ трехъ  
группъ измѣняется вслѣдствіе осажде-  
нія сѣрнистымъ аммоніемъ Ba, Sr, Ca  
и Mg.

4. Съ какою цѣлью прибавляется  
къ раствору  $NaC_2H_3O_2$  передъ осажде-  
ніемъ  $PO_4$  хлорнымъ желѣзомъ.

5. По какимъ признакамъ можно  
судить, что хло. наго желѣза достаточно  
прибавлено для осажденія  $PO_4$ .

6. Съ какою цѣлью кипятятъ смѣсь  
послѣ осажденія  $PO_4$  іонами желѣза.

7. Какія соединенія и какихъ метал-  
ловъ могутъ быть въ осадкѣ послѣ осаж-  
денія  $PO_4$  и кипяченія смѣси, и какіе  
катионы могутъ быть въ растворѣ.

### Реакціи металловъ (катионовъ) IV гр. (Группа серебра и мѣди).

*Серебро—Ag, свинецъ—Pb, ртуть—Hg, висмутъ—Bi, медь—Cu и кад-  
мій—Cd.*

Всѣ катионы данной группы обладаютъ слѣдующими общими  
свойствами:

1. Осаждаются *сѣроводородомъ* и *сѣрнистымъ аммоніемъ* въ видѣ сѣр-  
нистыхъ соединеній какъ изъ нейтральныхъ, такъ и изъ кислыхъ рас-  
творовъ (отличіе отъ 3-й гр.).

Эти сѣрнистыя соединенія растворяются въ разбавленной азотной  
кислотѣ при нагрѣваніи, кромѣ  $HgS$ , которая растворяется въ царской  
водкѣ.

2. Съ *фосфорнокислымъ натріемъ* образуютъ осадки фосфорнокис-  
лыхъ солей, растворимыхъ въ  $HCl$  и  $HNO_3$  (сходство съ 3-й, 2-й гр. и Mg).

3. *Содой, углекислым аммоніемъ, щелочами и амміакомъ* осаждаются (соотвѣтственно взятому реактиву) въ видѣ углекислыхъ, основныхъ углекислыхъ солей и гидроокисей или окисей ( $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{HgO}$ ); при этомъ въ избыткѣ амміака растворяются  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , образуя комплексные катионы:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+|\text{OH}'$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}|\text{OH}'_2$  и  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}|\text{OH}'_2$ . Въ избыткѣ ѣдкаго натра или кали растворяется только  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  съ образованіемъ  $\text{PbO}_2^{--}|\text{Na}_2^+$ .

4. Осаждаются *цианистымъ калиемъ* въ видѣ цианистыхъ соединений  $[\text{AgCN}$ ,  $\text{Pb}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2]$  и гидроокиси  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ; нѣкоторыя цианистыя соединения растворяются въ избыткѣ  $\text{KCN}$  съ образованіемъ комплексныхъ соединений:  $\text{K}^+|\text{Ag}(\text{CN})_2'$ ,  $\text{K}_2^+|\text{Cd}(\text{CN})_4''$  и  $\text{K}_6^+|\text{Cu}_2(\text{CN})_6''''''$ .

Изъ реакцій, отличающихъ одни катионы отъ другихъ, отмѣтимъ:

1. *Сърная кислота* осаждаетъ іоны свинца и *одновалентной ртути*; остальныхъ катионовъ не осаждаетъ.

2. *Соляная кислота* осаждаетъ іоны серебра, *одновалентной ртути* и свинца ( $\text{Pb}^{++}$  не вполне) въ видѣ  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . При помощи соляной кислоты эти три катиона могутъ быть отдѣлены отъ остальныхъ катионовъ 4-й гр. (равно какъ и остальныхъ группъ). Поэтому катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$  и  $\text{Pb}^{++}$  могутъ быть отнесены къ отдѣльной *подгруппѣ* (I-й), которую назовемъ *подгруппой соляной кислоты или серебра*. Остальные катионы:  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$  отнесемъ къ 2-й *подгруппѣ*, которую назовемъ *подгруппой мѣди*.

Прочія реакціи, общія для катионовъ 4-ой группы и отличающія ихъ другъ отъ друга видны изъ таблицы (см. стр. 130).

I-я подгруппа (подгр. соляной кислоты или серебра).

### Серебро $\text{Ag}^+$

Серебро—блестящій бѣлый металлъ, хорошо растворимый въ азотной кислотѣ съ образованіемъ одновалентныхъ катионовъ. При выпариваніи такого раствора выдѣляются кристаллы азотнокислаго серебра (ляписа)— $\text{AgNO}_3$ .

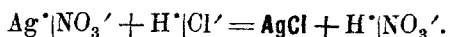
Серебро относится къ *благороднымъ* металламъ, такъ какъ оно не окисляется кислородомъ.

~~Отъ~~ 88. а) Кусочекъ серебра растворите при подогрѣваніи въ азотной кислотѣ.



б) Къ порціи образовавшагося раствора прилейте соляной кислоты, выдѣляется бѣлый творожистый осадокъ, который при продолжитель-

номъ стояніи на свѣту синѣеть, а затѣмъ чернѣеть вслѣдствіе разложенія на хлоръ и металлическое серебро.



с) Сливъ растворъ, къ осадку прилейте азотной кислоты: *ни въ концентрированной, ни въ слабой азотной кислотѣ хлористое серебро не растворяется.*

d) Къ осадку хлористаго серебра прилейте амміака, осадокъ растворится (образуется растворимое комплексное соединеніе  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ).

e) Къ порціи амміачнаго раствора хлористаго серебра прилейте азотной к. до кислой реакціи, снова выдѣляется хлористое серебро.

f) Къ другой порціи амміачнаго раствора хлористаго серебра прилейте іодистаго калия, выдѣляется желтое іодистое серебро, нерастворимое въ амміакѣ.

Реакціи (b—f) предыдущаго опыта являются *спеціальными* реакціями, служащими для открытія въ растворѣ іоновъ серебра (съ другой стороны при помощи азотнокислаго серебра открывається въ растворѣ соляная кислота).

Хлористое серебро растворимо также въ KCN,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и въ конц. соляной кислотѣ (въ небольшомъ количествѣ).

Хлористое серебро отчасти растворимо въ водѣ, причемъ произведеніе его растворимости представляетъ незначительную величину. Если прилить къ осадку AgCl раствора  $\text{NH}_3$ , KCN или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , то они образуютъ съ іонами серебра комплексныя соединенія, концентрація іоновъ серебра уменьшается, произведеніе растворимости не достигается и поэтому новыя количества осадка поступаютъ въ растворъ. При достаточномъ количествѣ упомянутыхъ веществъ всѣ іоны серебра войдутъ въ составъ комплекса, и весь осадокъ растворится.

По той же причинѣ хлористое серебро растворяется въ конц. HCl, но образующіеся комплексныя іоны непрочны, такъ какъ при разбавленіи раствора водой онъ мутится, выдѣляя AgCl.

Присутствіе іоновъ серебра въ водѣ видно изъ того, что если въ воду смачивающую хлористое серебро помѣстить цинкъ, то послѣдній вытѣснитъ все серебро въ видѣ свободнаго порошкообразнаго серебра:  $2\text{Ag}^+|\text{Cl}^- + \text{Zn} = \text{Zn}^+|\text{Cl}_2^- + 2\text{Ag}$  (выдѣленіе Ag быстрое въ присутствіи  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

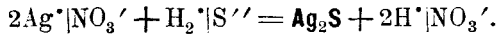
~~Опытъ 99.~~ а. Къ раствору ляписа прилейте немного натра или амміака, выдѣляется бурый осадокъ *оксида серебра*, нерастворимый въ избыткѣ реактива.



Эта реакція протекаетъ такъ: въ 1-ый моментъ образуется AgOH, которая въ моментъ образованія разлагается по уравненію  $2\text{AgOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Окись серебра, смоченная водой, окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ, т. е. имѣетъ щелочную реакцію; очевидно послѣдняя реакція обратима:  $2\text{Ag}^+|\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , и въ растворѣ остается нѣкоторое количество іоновъ серебра и гидроксидовъ.

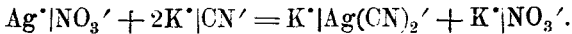
b. Осадокъ окиси серебра растворите въ амміакѣ (въ ѣдкомъ натрѣ не растворяется); при этомъ образуются комплексныя катионы  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+|\text{OH}^-$ .

**Отметъ 90.** Къ раствору  $\text{AgNO}_3$  прилейте  $\text{H}_2\text{S}$ —воды, выдѣляется черный осадокъ *сѣрнистаго серебра*, нерастворимаго въ кислотахъ на холоду (см. стр. 33).



Сѣрнистое серебро растворимо при нагрѣваніи въ азотной кислотѣ и нерастворимо въ  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и др.

**Отметъ 91.** Ионы серебра осадите цианистымъ калиемъ и появившійся бѣлый творожистый осадокъ растворите въ избыткѣ реактива



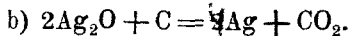
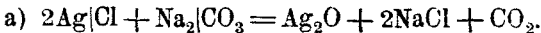
Эта комплексная соль, содержащая въ растворѣ кромѣ сложныхъ аніоновъ  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  и катионы  $\text{Ag}^+$ , примѣняется въ гальванопластикѣ для серебренія.

Всѣ комплексные ионы серебра отчасти разлагаются съ образованіемъ нѣкотораго количества ионовъ серебра; но концентрація послѣднихъ такъ мала, что, напр., ѣдимымъ натромъ или хлористымъ натріемъ они не осаждаются, такъ какъ не достигается при этомъ произведеніе растворимости хлористаго серебра, гидроокиси его и т. д.

Сѣроводородъ же осаждаетъ образующіеся ионы серебра, несмотря на незначительную концентрацію ихъ, такъ какъ произведеніе растворимости для сѣрнистаго серебра чрезвычайно незначительно.

Отношеніе ионовъ серебра къ другимъ реактивамъ (см. табл. стр. 130).

**Отметъ 92.** Отфильтруйте полученные выше осадки хлористаго серебра, высушите ихъ прожатіемъ въ фильтровальную бумагу, смѣшайте съ двумя объемами соды и смѣсь прокалите на углѣ при помощи паяльной трубки; на углѣ послѣ прокаливанія и растворенія соды остается блестящій шарикъ (королекъ) серебра. Реакціи происшедшія при этомъ могутъ быть выражены слѣд. уравненіемъ:



Паяльная трубка (рис. 36) представляетъ собой изогнутую подъ прямымъ угломъ трубку, длинное колено которой оканчивается муфштукомъ (*e*) для вдунанія воздуха, а короткое (*b*)—наконечникомъ съ узкимъ отверстіемъ для выхода воздуха. Она примѣняется для полученія высокой температуры, при чемъ пользуются пламенемъ свѣчи, или бунзеновской горѣлки, въ которую для данной цѣли еще вставляется трубка (*e*) съ сплюсненнымъ и скошеннымъ верхнимъ концомъ (рис. 37).

Помѣстивъ конецъ *b* въ пламя, равномерно вдвуютъ воздухъ черезъ муфштукъ (*e*). Пламя при этомъ отклоняется (рис. 38) и накаляетъ вещество, помѣщенное на углѣ въ специально приготовленномъ углубленіи. Если трубка *b* вставлена въ пламя на  $\frac{1}{3}$  его ширины, то получается синеватый язычекъ, богатый кислородомъ, способнымъ

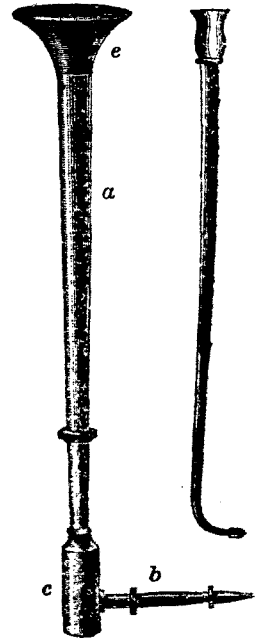


Рис. 36.  
Паяльная трубка.

окислять, и такое пламя называется окислительнымъ, если же наконечникъ только соприкасается съ пламенемъ, то получается свѣтящій язычекъ, богатый еще

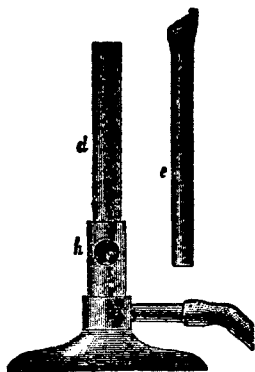


Рис. 37.

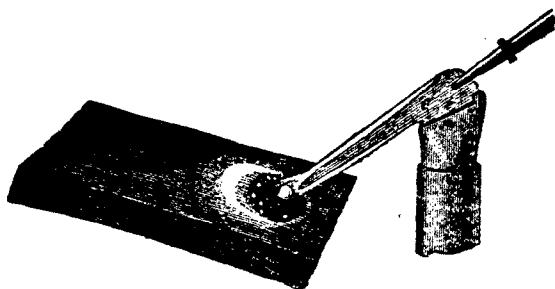


Рис. 38. Полученіе налета на углѣ.

несгорѣвшими частицами угля; такое пламя называется восстановительнымъ (отнимающимъ кислородъ).

**Анализъ нерастворимыхъ въ кислотахъ соединенийъ серебра.** Къ таковымъ относятся  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ ; ихъ смѣшиваютъ съ углекислымъ калиемъ-натріемъ ( $\text{KNaCO}_3$ ) и смѣсь сплавляютъ:  $2\text{Ag} | \text{Cl} + \text{KNa} | \text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{CO}_2$ , смѣсь затѣмъ кипятятъ съ водою, фильтруютъ, осадокъ на фильтрѣ растворяютъ въ азотной кислотѣ и іоны серебра открываютъ по опыту 88 (b-f).

### Свинець— $\text{Pb}^{++}$ и $\text{Pb}^{++++}$ .

Свинець—синевагоблѣый, блестящій въ свѣжемъ разрѣзѣ, мягкій металлъ, тускнѣющій на воздухѣ вслѣдствіе окисленія.

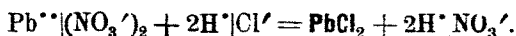
Съ кислородомъ свинець образуетъ окислы:  $\text{Pb}_2\text{O}$ —закись,  $\text{PbO}$ —окись (основной окисель),  $\text{PbO}_2$ —перекись (кислотный окисель) и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ —сурикъ, рассматриваемый какъ соединеніе окиси съ перекисью  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ .

Свинець элементъ *двувалентный* ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ) и *четыревалентный* ( $\text{PbCl}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ).

Хорошимъ растворителемъ для свинца является азотная кислота.

~~Опытъ 83.~~ Немного свинца, нарѣзаннаго стружками растворите при подогрѣваніи въ азотной кислотѣ. Въ растворѣ перейдетъ азотнокислая соль двуатомнаго свинца— $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

~~Опытъ 84.~~ а) Къ раствору свинцовой соли прилейте соляной к., появляется бѣлый осадокъ хлористаго свинца (осажденіе неполное):



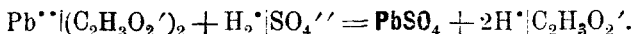
б) Растворъ съ осадкомъ вскипятите, осадокъ растворится, такъ какъ при повышеніи температуры растворимость  $\text{PbCl}_2$  въ водѣ сильно увеличивается (отличіе отъ  $\text{AgCl}$ ).



с) После растворения пробирку с раствором  $PbCl_2$  опустите в холодную воду; довольно быстро начинается выделение из раствора безцветных игольчатых кристаллов хлористого свинца (раствор сохраните для опыта с  $H_2S$ ).

Весь предыдущий опыт повторите, взяв вместо соляной к. иодистый калий; из горячего раствора иодистый свинец выделяется в виде красивых золотистых блесток.

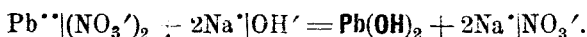
~~Опыт 95.~~ а) Ионы свинца (из 1-го куб. с. нормальн. раствора) осадите избытком слабой серной кислоты:



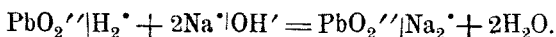
Обратите внимание на количество осадка.

б) Часть образовавшегося белого осадка  $PbSO_4$  растворите в уксуснокислом аммонии (отличие от  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  и  $CaSO_4$ ), а другую в фдком натрѣ (при нагревании).

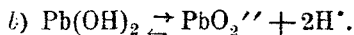
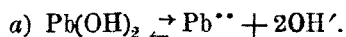
~~Опыт 96.~~ а) Ионы свинца осадите фдким натромъ:



б) Осадок  $Pb(OH)_2$  растворите в избытке фдкаго натра (сходство с  $Zn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  и др.).

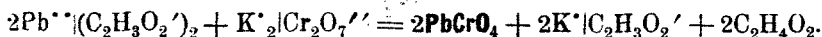


Осадок гидроокиси свинца растворяется также и в кислотах, слѣд.,  $Pb(OH)_2$  функционирует и как основание и как кислота, т. е., растворяясь (в незначительном количестве) в водѣ, онъ разлагается такъ, что образуются и гидроксильные ионы и водородные:



Аммиакъ также осаждает ионы свинца в виде гидроокиси, но в избытке аммиака эта гидроокись не растворяется.

~~Опыт 97.~~ а) Ионы свинца осадите раствором двуххромовокалиевой соли:



б) Выделившийся желтый осадок хромовокислого свинца растворите в фдком натрѣ.

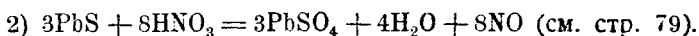
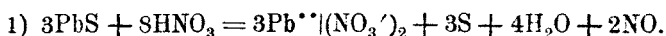
Ионы свинца, оставшагося в незначительном количестве в растворе хромовокислого свинца, переходят в присутствии фдкаго натра из  $PbO_2^+|Na_2^+$  (см. оп. 95 б.). Произведение растворимости хромовокислого свинца не достигается, благодаря удалению ионов свинца, и новые количества  $PbCrO_4$  переходят в раствор; таким образом при достаточном количестве фдкаго натра растворяется весь осадок.

с) Из раствора в фдком натрѣ снова выделите хромовокислый

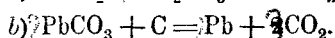
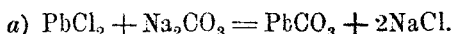
свинець подкисленіємъ раствора уксусной к., а затѣмъ растворите его азотной кислотой (выведите химическія ур. реакцій).

*Отвѣтъ 98.* а) Къ раствору хлористаго свинца прилейте равный объемъ сѣроводородной воды; вначалѣ появляется красноватый осадокъ состава  $PbCl_2 \cdot PbS$ , который постепенно переходитъ въ черный сѣрнистый свинець— $PbS$ .

б) Осадокъ сѣрнистаго свинца облейте азотной к. и смѣсь вскипятите; при этомъ  $PbS$  растворяется, выдѣляя сѣру и переходя въ азотно-кислую соль, отчасти же  $PbS$  окисляется азотной к. въ сѣрнокислый свинець:



*Отвѣтъ 99.* Соединеніе свинца (соль или окисель  $PbO_2$  и др.) смѣшайте съ содой и прокалите на углѣ при помощи паяльной трубки въ *возстановительномъ* пламени. При этомъ образуется въ углубленіи шарикъ свинца (королекъ), который пишетъ и сплющивается при ударѣ, на углѣ же вокругъ прокаливаемаго мѣста получается желтый налетъ окиси свинца.



Іоны свинца осаждаются также и слѣдующими реактивами.

✕ *Углекислая щелочи* осаждаютъ бѣлую аморфную основную соль углекислаго свинца— $Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3$ , немного растворимую въ избыткѣ  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  при кипяченіи (образованіе  $PbO_2 \cdot Na_2$ ).

✕ *Фосфорнокислый натрій* осаждаеть бѣлый аморфн. осадокъ фосфорнокислаго свинца  $Pb_3(PO_4)_2$ , нерастворимаго въ уксусной кислотѣ и растворимаго въ  $HNO_3$  и  $NaOH$ .

✕ *Ціанистый калий* осаждаеть аморфный бѣлый осадокъ ціанистаго свинца— $Pb(CN)_2$ , нерастворимаго въ избыткѣ реактива (отличіе отъ  $AgCN$ ).

✕ Желѣзо- и желѣзисто-синеродистыя щелочныя соли осаждаютъ іоны свинца въ видѣ бѣлыхъ осадковъ, растворимыхъ въ кислотахъ ( $HCl$  и  $HNO_3$ ).

## Ртуть.

Ртуть—жидкій металлъ, хорошо растворимый только въ азотной кислотѣ. При этомъ, если растворять ртуть медленно въ холодной азотной кислотѣ, то получается въ растворѣ азотнокислая соль *одновалентной* или *закисной ртути*— $Hg^*(NO_3')$ , если же растворять ртуть въ избыткѣ азотной кислоты и при нагрѣваніи, то получается азотнокислая соль *двувалентной* или *окисной ртути*— $Hg^{**}(NO_3')_2$ .

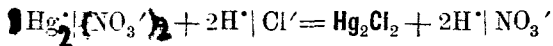
Кромѣ того ртуть растворяется въ царской водкѣ, съ образованіемъ двухлорид-

стой ртути  $\text{HgCl}_2$  (сулема) и концентрированной сѣрной кислотѣ съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида и образованіемъ сѣрнокислой ртути— $\text{HgSO}_4$ .

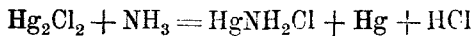
*Реакціи закисной* (одновалентной) *ртути*. ~~См. стр. 100~~. Къ раствору соли одновалентной ртути прилейте ѣдкаго натра, выдѣляется черный осадокъ закиси ртути:



**Спеціальная реакція на іоны одновалентной ртути.** ~~См. стр. 101~~. а. Іоны одновалентной ртути осадите соляной кислотой; выдѣляется *бѣлый аморфный осадокъ* хлористой ртути, нерастворимой ни въ кислотахъ, ни въ горячей водѣ (отличіе отъ  $\text{PbCl}_2$ )



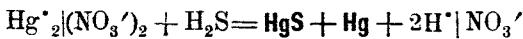
б) Сливъ съ осадка жидкость, прилейте къ осадку амміака, осадокъ въ амміакѣ не растворяется и *чернѣетъ* (отличіе отъ  $\text{AgCl}$ ), вслѣдствіе образованія смѣси *ртути аммоніа* и *порошка металлической ртути*.



в) Черный осадокъ растворите при подогреваніи въ азотной кислотѣ; въ растворѣ образуется  $\text{Hg}^{++} | (\text{NO}_3^-)_2$ .

Подобно хлористой ртути, въ водѣ и кислотахъ нерастворимы іодистая ртуть— $\text{Hg}_2\text{I}_2$  (зеленоватаго цвѣта) и бромистая ртуть  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ .

~~См. стр. 102~~. Іоны одновалентной ртути осадите сѣроводородомъ; выдѣляющійся черный осадокъ состоитъ изъ смѣси сѣрнистой (двуатомной) ртути и порошка металлической ртути. (Сѣрнистая одновалентная ртуть въ моментъ образованія разлагается:  $\text{HgS} + \text{Hg}$ ).



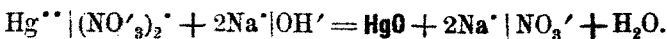
Іоны  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$  и  $\text{Hg}^+$  *выдѣляются изъ раствора смѣси металловъ всѣхъ группъ соляной кислотой* (свинець не вполнѣ) въ видѣ  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

## II-я подгруппа (подгруппа мѣди).

### Реакціи окисной ртути (двувалентной).

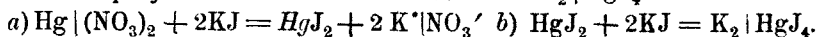
~~См. стр. 103~~. а. Каплю ртути растворите при нагрѣваніи въ конц.  $\text{HNO}_3$  и растворъ разбавьте водой.

б. Къ порціи образовавшагося раствора прилейте соляной кислоты; осадка не образуется, прилейте ѣдкаго натра, выдѣляется желтый осадокъ окиси ртути:



Здѣсь, какъ и при реакціи ѣдкаго натра съ іонами серебра, образуется гидроокись ртути, которая въ моментъ образованія теряетъ воду, превращаясь въ окись.

~~Отметъ 104.~~ Іоны ртути осадите іодистымъ калиемъ и появляющийся *красный* осадокъ іодистой ртути растворите въ избыткѣ іодистаго калия, при этомъ образуется комплексное соединеніе  $K_2 | HgJ_4$ :



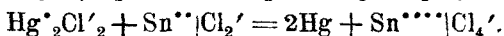
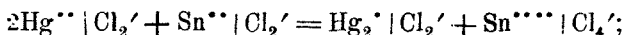
b) Къ  $K_2 | HgJ_4$  прилейте ѣдкаго натра до щелочной реакціи, такимъ образомъ, получите упомянутый выше (стр.) *реактивъ Несслера*. Каплю амміака разбавьте водой и прилейте къ нему реактива Несслера: тотчасъ-же появится желтое окрашиваніе или бурый осадокъ.

~~Отметъ 105.~~ Къ раствору сулемы ( $HgCl_2$ ) прилейте *амміака*, выдѣляется *бѣлый осадокъ* хлористаго меркураммонія.

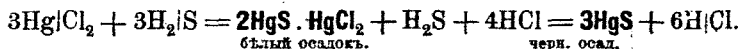


Соли окисной ртути, также какъ и закисной, легко возстановляются въ закисную и металлическую ртуть возстановителями  $SnCl_2$ ,  $FeSO_4$  и др.

~~Отметъ 106.~~ Къ раствору  $HgCl_2$  прилейте хлористаго олова ( $SnCl_2$ ) или желѣзнаго купороса ( $FeSO_4$ ), появляется *бѣлый осадокъ*  $Hg_2Cl_2$ , который при избыткѣ возстановителя чернѣетъ, образуя металлическую ртуть:



~~Отметъ 107.~~ Къ раствору двувалентной ртути прилейте  $H_2S$ —воды вначалѣ выдѣляется *бѣлый осадокъ* ( $2HgS \cdot HgCl_2$ ), который затѣмъ желтѣетъ, и наконецъ, чернѣетъ, превращаясь въ  $HgS$ .



$HgS$  не растворяется въ азотной кислотѣ (отличіе отъ сѣрнистыхъ соединеній всѣхъ остальныхъ металловъ этой гр.). Но при кипяченіи съ дымящей  $HNO_3$  окисляется въ  $HgSO_4$ . Царская водка легко растворяетъ  $HgS$ , превращая ее въ  $HgCl_2$ .

Растворяется также  $HgS$  въ концентрированномъ растворѣ  $K_2S$ , образуя  $K_2HgS_2$ .

**Выдѣленіе ртути мокрымъ путемъ.** ~~Отметъ 108.~~ Каплю раствора ртутной соли ( $Hg^+$  или  $Hg^{++}$ ) помѣстите на чистую мѣдную монету или пластинку и черезъ нѣсколько минутъ тщательно сотрите ее; на мѣди остается серебристобѣлое пятно выдѣлившейся ртути.

Такимъ образомъ выдѣляется ртуть *цинкомъ*, *железомъ* и др. металлами, причемъ эти металлы отнимаютъ электрическіе заряды іоновъ ртути, и послѣдняя переходитъ въ свободную ртуть:



По способности выдѣлять другъ друга изъ растворовъ металлы и водородъ располагаются въ слѣдующій рядъ, въ которомъ каждый предыдущій выдѣляется изъ раствора іоны каждаго послѣдующаго:

Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt.

**Выдѣленіе ртути сухимъ путемъ.** ~~Опытъ 109.~~ Какой-нибудь изъ полученныхъ выше осадковъ соединеній ртути смѣшайте съ содой, смѣсь разотрите въ ступкѣ и затѣмъ прокалите въ сухой трубчкѣ или пробиркѣ (рис. 1); на стѣнкахъ пробирки появятся капельки ртути.

Многія соединенія ртути улетучиваются (возгоняются) безъ разложения, поэтому въ послѣднемъ опытѣ на стѣнкахъ пробирки могутъ оказаться налеты: бѣлый ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), желтый ( $\text{HgJ}_2$ ) и др.

Двувалентные іоны ртути осаждаются также слѣдующими реактивами:

✕  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осаждастъ іоны ртути въ видѣ краснобураго осадка основной углекислой соли  $\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$ .

✕  $\text{K} \cdot \text{CN}$  осаждастъ изъ раствора  $\text{Hg}^{++}(\text{NO}_3)_2$  бѣлую цѣпанистую ртуть  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , растворимую въ избыткѣ воды, а также  $\text{K} \cdot \text{CN}$ . Изъ раствора  $\text{Hg}^{++}\text{Cl}_2$ , цѣпанистый калий осадка не даетъ, такъ какъ образуются растворимыя комплексныя соединенія  $\text{KCl} \cdot \text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KCN}$  и др.

Растворъ  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  весьма мало диссоціированъ на іоны, поэтому ртуть не осаждается ѣдкими щелочами и другими реактивами (іоновъ  $\text{Hg}^{++}$  столь мало, что произведеніе растворимости для  $\text{Hg}^{++}(\text{OH})_2$  не достигается); съводородъ же все-таки осаждастъ іоны ртути, такъ какъ произведеніе растворимости для  $\text{HgS}$  весьма мало ( $\text{C}_{\text{Hg}} \times \text{C}_{\text{S}} = K$ ).

✕  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  осаждастъ желтый осадокъ  $\text{HgCrO}_4$ , переходящій постепенно (быстрѣе при нагреваніи) въ основную красную соль.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , изъ растворовъ сулемы не осаждастъ ртути.

## Мѣдь.

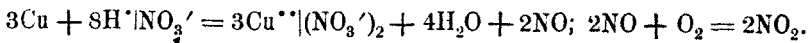
*Мѣдь*—металлъ краснаго цвѣта, при накаливаніи превращающійся въ окись ( $\text{CuO}$ ), а при раствореніи въ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  образующій соли *двувалентной* или *окисной мѣди* ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Въ соляной к. мѣдь не растворяется.

Растворы солей окисной мѣди синяго (цвѣтъ іоновъ мѣди) или зеленого цвѣта ( $\text{CuCl}_2$ ).

Извѣстны также соли и соединенія *одновалентной* или *закисной мѣди*:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (хлористая мѣдь),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ —гидратъ закиси мѣди,  $\text{Cu}_2\text{O}$ —закись мѣди,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ —цѣпанистая мѣдь и др. Соединенія закисной мѣди легко окисляются въ соединенія окиси, поэтому непостоянны; при нѣкоторыхъ реакціяхъ, какъ будетъ указано далѣе, наоборотъ, соли окисныя переходятъ въ закисныя.

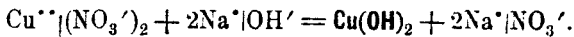
~~Опытъ 110.~~ а) Кусочекъ мѣди или монету растворите въ конц. азотной кислотѣ; при этомъ мѣдь переходитъ въ растворъ въ видѣ *двувалентныхъ іоновъ*, окрашивающихъ растворъ въ синій цвѣтъ, и выдѣ-

ляется окись азота (NO), переходящая на воздухъ въ бурые пары *дву-окиси азота*—NO<sub>2</sub>.

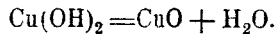


При раствореніи достаточнаго количества мѣди и охлажденіи раствора могутъ выдѣлиться кристаллы Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O.

~~Опытъ 111.~~ а) Къ раствору соли мѣди прилейте ѣдкаго натра до появленія *синяго осадка гидрата окиси мѣди*.

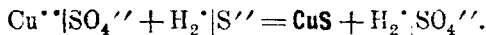


б) Смѣсь съ осадкомъ подогрейте, при этомъ гидроокись мѣди теряетъ гидратную воду, переходя въ окись:



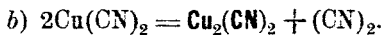
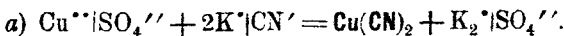
в) Окись мѣди растворите въ небольшомъ количествѣ концентр. соляной кислоты; образующаяся при этомъ хлорная мѣдь—CuCl<sub>2</sub>, окрашиваетъ растворъ въ зеленый цвѣтъ; разбавьте растворъ водой, зеленый цвѣтъ раствора переходитъ въ синий, такъ какъ вслѣдствіе разбавленія водой хлорная мѣдь распадается на іоны хлора и іоны двувалентной мѣди, а послѣдніе окрашиваютъ растворъ въ синий цвѣтъ.

~~Опытъ 112.~~ Къ 1-му куб. сант. 1/2 норм. раствора мѣдной соли прилейте немного HCl и 3—4 куб. с. сѣроводородной воды; появляется черный осадокъ сѣрнистой мѣди (обратите вниманіе на количество осадка):

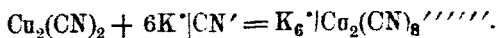


Прибавленіе при этой реакціи соляной (или другой) кислоты необходимо, такъ какъ безъ нея сѣрнистая мѣдь осаждается не вполне, образуя *коллоидальный растворъ*. Сѣрнистая мѣдь отчасти растворяется въ многосѣрнистомъ аммоніи и не растворяется въ сѣрнистомъ калиѣ (отличіе отъ HgS).

~~Опытъ 113.~~ а) Къ раствору соли мѣди прилейте цианистаго калия; при этомъ выдѣляется *желтая окисная цианистая мѣдь*, которая быстро теряетъ часть ціана, превращаясь въ *бѣлую цианистую мѣдь* (закисную):



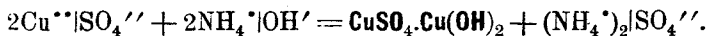
б) Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> растворите въ избыткѣ K<sup>+</sup>CN<sup>-</sup>, получается безцвѣтный растворъ комплексной соли мѣдистосинеродистаго калия, аналогичной K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>



Растворъ не имѣетъ синяго цвѣта, такъ какъ нѣтъ въ немъ іоновъ двувалентной мѣди.

При кипяченіи съ кислотами это комплексное соединеніе разлагается съ выдѣленіемъ синильной кислоты и образованіемъ іоновъ одновалентной мѣди.

**Спеціальная реакція на іоны мѣди.** *Опытъ 114.* а) Къ раствору соли мѣди прилейте амміака, появляется бѣлый осадокъ основной соли мѣди:



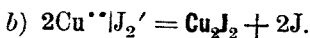
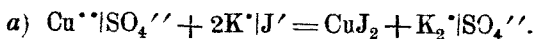
б) Осадокъ растворите въ избыткѣ амміака, при этомъ растворъ окрашивается въ *интенсивно синий цвѣтъ*, дающій возможность открывать въ растворѣ очень незначительныя количества мѣди и обусловливающійся образованіемъ изъ мѣди и амміака сложныхъ комплексныхъ іоновъ.



Комплексные іоны мѣди и амміака отчасти разлагаются съ образованіемъ свободныхъ іоновъ мѣди.

в) Къ образовавшемуся синему раствору прилейте ціанистаго калия, по каплѣ до обезцвѣчиванія его. Растворъ обезцвѣчивается, такъ какъ іоны мѣди входятъ въ составъ образующихся сложныхъ безцвѣтныхъ ионовъ —  $\text{Cu}(\text{CN})_8^{--}$  (см. оп. 113 б). Въ этомъ растворѣ іоновъ мѣди нѣтъ, поэтому она не осаждается вышеуказанными реактивами ( $\text{H}_2\text{S}$  и др.).

*Опытъ 115.* Къ раствору мѣднаго купороса прилейте іодистаго калия; образуется бѣлый осадокъ полуіодистой мѣди ( $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ), и растворъ окрашивается выдѣляющимся іодомъ въ красный цвѣтъ.



Такимъ образомъ двувалентная мѣдь восстанавливается въ одновалентную.

*Опытъ 116.* Въ раствору мѣднаго купороса опустите кусочекъ цинка или желѣза; довольно быстро, особенно при нагрѣваніи, начинается выдѣленіе мѣди, которая вначалѣ въ видѣ красного налета покрываетъ погруженный въ растворъ металлъ, а затѣмъ въ видѣ порошка падаетъ на дно пробирки.

При этомъ желѣзо переходитъ въ состояніе іоновъ, приобрѣтая электрическіе заряды, которые теблетъ мѣдь, перешедшая изъ состоявія іоновъ въ обыкновенную мѣдь:  $\text{Cu}^{++} + \text{Fe} = \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$ .

**Сухія реакціи на мѣдь.** *Опытъ 117.* Каплю раствора мѣднаго купороса въ ушкѣ платиновой проволоки внесите въ пламя, пламя окрасится въ *зеленый цвѣтъ*. Если же взять хлористой мѣди, то пламя окрасится въ *фіолетовый цвѣтъ*.

*Опытъ 118.* Расплавленный перлъ буры внесите въ растворъ соли

мѣди или въ ея гидратъ и затѣмъ въ окислительное пламя, перль окрашивается въ синій цвѣтъ (сходство съ Со).

Ионы мѣди осаждаются также слѣдующими реактивами:

1.  $K_4[Fe(CN)_6]$  осаждастъ аморфную краснобурую соль  $Cu_2Fe(CN)_6$ , нерастворимую въ слабыхъ кислотахъ.

$K[CNS]$  осаждастъ черную окисную соль  $Cu(CNS)_2$ , постепенно переходящую въ бѣлую соль закиси  $Cu_2(CNS)_2$ .

$Na_2CO_3$  осаждастъ голубую (переходящую въ зеленую) основную соль  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , которая при кипяченіи образуетъ черную окись мѣди  $CuO$  (осажденіе неполное).

## Кадмій.

Кадмій—серебристобѣлый металлъ, трудно растворимый въ соляной и сѣрной кислотѣ и легко растворимый въ азотной кислотѣ съ образованіемъ *двувалентныхъ* іоновъ.

При накаливаніи на воздухѣ кадмій окисляется въ буроватокрасную окись— $CdO$ .

Находясь въ одной (2-й) группѣ Менделѣвской системы элементовъ съ цинкомъ, кадмій имѣетъ многія сходныя съ нимъ реакціи.

~~См. 119.~~ а) Ионы кадмія осадите ѣдкимъ натромъ:  $Cd^{++}SO_4^{--} + 2Na^+OH^- = Cd(OH)_2 + Na_2^+SO_4^{--}$ .

Выдѣляющійся бѣлый аморфный осадокъ въ избыткѣ  $NaOH$  не растворяется (отличіе отъ  $Cu$ , сходство съ  $Pb$ ).

б. Гидроокись кадмія растворите въ  $NH_4OH$ . Въ растворѣ образуются сложные комплексныя іоны амміака и кадмія (сходство съ  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ni$  и др.).

~~См. 120.~~ а. Ионы кадмія (изъ 1 куб. с.  $1/2$  норм. раствора) осадите ціанистымъ калиемъ и выдѣляющійся осадокъ ціанистаго кадмія растворите въ избыткѣ  $K^+CN^-$ .



Ионы кадмія при дѣйствіи избытка  $K^+CN^-$  настолько исчезаютъ, переходя въ іоны  $Cd(CN)_4^{--}$ , что не осаждаются ѣдкимъ натромъ, амміакомъ и др.; однако комплексныя іоны  $Cd(CN)_4^{--}$  все-таки нѣсколько разлагаются съ образованіемъ свободныхъ іоновъ кадмія, которые осаждаются сѣроводородомъ (отличіе отъ  $Cu$ ).

б. Къ раствору  $K_2[Cd(CN)_4]$  прилейте  $H_2S$ —воды, появляется *желтый осадокъ стъристаго кадмія*— $CdS$ . Такой же желтый осадокъ, отличающій кадмій отъ остальныхъ металловъ 4-й группы появляется при дѣйствіи  $H_2S$  и на кислые растворы солей кадмія.

с. Къ осадку  $CdS$  прилейте азотной кислоты и смѣсь подогрейте: осадокъ растворяется.



**Опыт 121.** Смѣшайте соединеніе кадмія съ содой и прокалите смѣсь на углѣ при помощи паяльной трубки; на углѣ появляется красноватый налетъ.

### Висмутъ.

Висмутъ—блестящій бѣлый съ розоватымъ отливомъ, хрупкій металлъ кристаллическаго сложенія.

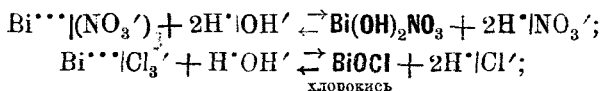
Хорошимъ растворителемъ для висмута является *азотная кислота*.

При накаливаніи на воздухѣ висмутъ образуетъ *тредокись*— $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; кромѣ того извѣстна еще *пятиокись* висмута— $\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

Висмутъ, слѣдовательно, *трех- и пятивалентенъ*.

Какъ металлическій висмутъ, такъ и его окислы при раствореніи въ кислотахъ образуютъ соли *трехвалентнаго* висмута:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  и др.

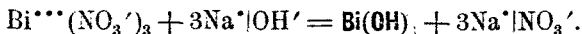
**Опыт 122.** а. Къ раствору висмутовой соли прилейте много воды, при этомъ соль разлагается водой съ выдѣленіемъ основной соли (гидролизъ).



реакція обратима, поэтому осажденіе іоновъ висмута неполное.

б. Къ осадку прилейте азотной или соляной кислоты: реакція пойдетъ въ обратномъ направленіи и осадокъ растворится въ присутствіи достаточной массы іоновъ водорода.

**Опыт 123.** Ионы висмута осадите ѣдкимъ натромъ, выдѣляется *бѣлый аморфный осадокъ гидрокиси висмута*, нерастворимый въ избыткѣ  $\text{NaOH}$  (сходство съ  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$ , отличие отъ  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ).

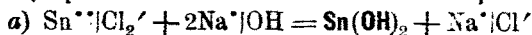


**Опыт 124.** Ионы висмута (изъ 1 куб. с.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора) осадите амміакомъ и къ выдѣлившемуся осадку основной соли прилейте избытка амміака, осадокъ не растворяется (отличіе отъ  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ , сходство съ  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$ ).

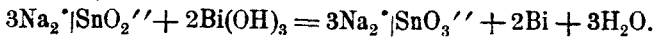
Амміакомъ можно вполнѣ выдѣлить висмутъ изъ раствора, и поэтому онъ примѣняется въ анализѣ для *отдѣленія висмута отъ мѣди и кадмія*.

**Спеціальная реакція отырытія висмута.** Висмутъ легко возстановляется изъ своихъ соединеній возстановителями.

**Опыт 125.** а. Къ раствору хлористаго олова  $\text{Sn}^{++}\text{Cl}_2$  прилейте ѣдкаго натра до растворенія выдѣляющагося вначалѣ осадка гидрата закиси олова (образованіе оловянистокислаго натрія или станнита натрія).



b. Къ образовавшемуся раствору стannита прилейте нѣсколько капель раствора висмутовой соли, при этомъ происходитъ осаждение гидроокиси висмута и восстановление его въ черный порошокъ металлическаго висмута, а оловянистоокислый натрій (станнить) окисляется въ оловянно-окислый (станнатъ).



Реакція протекаетъ при обыкновенной температурѣ. Нагрѣвать не слѣдуетъ, т. к. въ этомъ случаѣ выдѣляется часть олова въ видѣ закиси или даже металла.

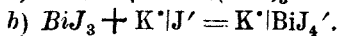
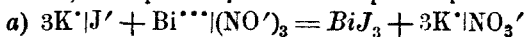
*Отметъ 126.* Ионы висмута осадите сѣроводородомъ, выдѣляется черный осадокъ— $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , нерастворимый въ разбавленныхъ кислотахъ на холоду и растворимый въ нихъ при нагрѣваніи.

*Отметъ 127.* Соединеніе висмута смѣшайте съ водой и прокалите на углѣ въ восстановительномъ пламени, при этомъ на углѣ получится желтоватый налетъ окиси висмута и хрупкій шарикъ висмута, который при ударѣ разбивается на мелкія части.

Ионы висмута осаждаются изъ растворовъ также и слѣд. реактивами:

1.  $\text{Na}_2 \cdot \text{[CO}_3 \text{]}''$  осаждаетъ основныя углекислыя соли напр.  $\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$ .

2.  $\text{K}'\text{[J]}'$  осаждаетъ черный осадокъ іодистаго висмута, который растворяется въ избыткѣ іодистаго калия съ образованіемъ комплекснаго соединенія, которое окрашиваетъ растворъ въ желтый цвѣтъ:



3.  $\text{K}'\text{[CN]}'$ , образуетъ  $\text{Bi}(\text{CN})_3$ , который въ моментъ образованія разлагается (гидролизъ) водой на  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  и  $\text{HCN}$ .

4.  $\text{Na}_2 \cdot \text{H}'\text{[PO}_4 \text{]}'''$  осаждаетъ бѣлый аморфный осадокъ фосфорнокислаго висмута  $\text{BiPO}_4$ , нерастворимаго въ разбавленной  $\text{HNO}_3$  и трудно-растворимаго въ  $\text{HCl}$ .

5.  $\text{K}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7''$  осаждаетъ желтый осадокъ хромовокислаго висмута— $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , растворимый въ  $\text{HNO}_3$  и нерастворимый въ  $\text{NaOH}$  (отличіе отъ  $\text{Pb}$ ).

**Общая характеристика металловъ (катионовъ) 4-й группы:** Ионы металловъ 4-й группы осаждаются изъ растворовъ въ минеральныхъ кислотахъ сѣроводородомъ (отличіе отъ 1-й, 2-й и 3-й группъ), образуя стъристыя соединенія, эти соединенія не растворяются въ многостъристомъ аммоніи— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  (отличіе отъ 5-й группы).

Металлы группы сѣроводорода могутъ быть раздѣлены на двѣ подгруппы: 1) къ первой подгруппѣ могутъ быть отнесены серебро, ртуть (одновалентная) и свинецъ, ионы которыхъ осаждаются соляной кислотой и 2) ко второй подгруппѣ относятся: мѣдь, ртуть окислая, висмутъ и кадмій, ионы которыхъ не осаждаются соляной кислотой.

Приготовьте растворъ  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeNO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{d}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ; въ случаѣ появленія осадка растворите его въ возможно маломъ избыткѣ  $\text{HNO}_3$  и смѣсь анализируйте, какъ описано далѣе.

Таблица отношенія катионовъ 4-й гр. въ наиболѣе употребительнымъ реактивамъ.

Реактивы:	HCl	H <sub>2</sub> S (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>n</sub>	KJ	KCN	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaOH NH <sub>4</sub> OH	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Катионы Ag <sup>+</sup>	Бѣлый осад. AgCl, раств. въ NH <sub>4</sub> OH, KCN и Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> S	Желтый осадокъ AgJ. Нераств. въ HNO <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> OH	Бѣлый осад. AgCN, раств. въ избыткѣ KCN	Бурокрасный осад. Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> раствор. въ HNO <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> OH	Осаждаютъ Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и Ag <sub>2</sub> O, растворим. въ NH <sub>4</sub> OH.	Желтый осадокъ Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .
Pb <sup>++</sup>	Бѣлый осад., раств. въ горяч. водѣ.	PbS	Желтый осадокъ PbJ <sub>2</sub>	Бѣлый осадокъ Pb(CN) <sub>2</sub> , нераст- воримый въ избыткѣ.	Желтый осад. PbCrO <sub>4</sub> , растворим. въ NaOH и HNO <sub>3</sub>	Осад. Pb(OH) <sub>2</sub> и Pb(OH) <sub>2</sub> . PbCO <sub>3</sub> , раствор. въ избыткѣ NaOH	Бѣлый осадокъ. Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , рас- творимый въ NaOH и HNO <sub>3</sub>
Hg <sup>+</sup>	Бѣлый осад. HgCl, чернѣющ. отъ NH <sub>4</sub> OH	HgS+Hg	Зелен. осад. Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	Осаждаетъ Hg; въ растворѣ Hg(CN) <sub>2</sub>	Красный осадокъ Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Осаждаютъ: Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =HgO+ +Hg+CO <sub>2</sub> и Hg <sub>2</sub> O и NH <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	Бѣлый осадокъ Hg <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Hg <sup>++</sup>	Не осаждаетъ	HgS (нераств. въ HNO <sub>3</sub> )	Красный осад., растворим. въ избыткѣ KJ	Не осажд. изъ раств. HgCl <sub>2</sub> ; изъ Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> осад. Hg(CN) <sub>2</sub>	Не осажд. изъ Hg <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> ; изъ Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> желто- бур. осад.	Осаждаютъ: основн. углек. соль, HgO и NH <sub>2</sub> HgCl	Не осажд. изъ HgCl <sub>2</sub> , изъ Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> бѣл. осадокъ
Cu <sup>++</sup>	Не осаждаетъ	CuS	Бурый осадокъ Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> +J <sub>2</sub>	Желтый осад. Cu(CN) <sub>2</sub> , перех. въ бѣл. Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> раствор. въ KCN	Не осаждаютъ	Осадокъ основн. углек. соли и гидроокисей, рас- твор. въ NH <sub>4</sub> OH	Голубой осад. Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Bi <sup>+++</sup>	Не осаждаетъ	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Черный осад. BiJ <sub>3</sub>	Бѣлый осад. Bi(OH) <sub>3</sub> (гидролизъ)	Желтый осад. (BiO) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Бѣлые осадки: основн. соли и гидроок. не расств. въ NH <sub>4</sub> OH и NaOH	Бѣлый осад. BiPO <sub>4</sub>
Cd <sup>++</sup>	Не осаждаетъ	Желтый осадокъ CdS	Не осаждаютъ	Бѣлый осадокъ, раствор. въ избыткѣ KCN	Не осаждаютъ	Бѣлые осадки основн. углек. соли и гидроок., раств. въ NH <sub>4</sub> OH	Бѣлый осад. Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

## Анализъ смѣси катионовъ 4-хъ группъ.

Имѣя въ растворѣ смѣсь катионовъ первыхъ 4-хъ группъ, анализъ ихъ ведите слѣдующимъ путемъ:

1. Въ отдѣльныхъ порціяхъ раствора произведите испытанія: а) на *аммоній* и б) на *окись* и *закись* желѣза.

Предварительное испытаніе на окись и закись желѣза необходимо въ виду того, что  $H_2S$  какъ и  $(NH_4)_2S$  возстановляютъ окись желѣза въ закись.

2. Къ отдѣльной порціи раствора прилейте соляной кислоты; если осадка не появится, то растворъ анализируйте по пункту 5, если же осадокъ появится, то прилейте соляной кислоты ко всей взятой для анализа порціи раствора (15—20 куб. с.) для отдѣленія іоновъ серебра, свинца и одновалентной ртути. Въ осадкѣ могутъ быть:  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$  и  $PbCl_2$ .

3. Осадокъ хлористыхъ металловъ *профильтруйте*, *промойте* холодной водой и анализъ ихъ ведите по пункту 4; фильтратъ же испытайте на *полноту осажденія*, приливъ къ нему еще соляной кислоты и въ случаѣ полноты осажденія анализируйте по п. 5

4. Анализъ осадковъ  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$  и  $PbCl_2$ .

а) Промытый осадокъ хлористыхъ металловъ смойте струей воды въ стаканчикъ или колбу, затѣмъ долейте воды до объема въ 20—30 куб. с., смѣсь вскипятите и *горячій* растворъ профильтруйте.

б. Въ фильтратъ: можетъ быть  $PbCl_2$ ; по охлажденіи раствора выдѣляются игольчатые кристаллы  $PbCl_2$ .

### Провѣрочныя реакціи:

1. Къ порціи раствора прилейте  $H_2SO_4$ , выдѣляется бѣлый осадокъ  $PbSO_4$ .

2. Растворивъ осадокъ  $PbCl_2$  въ водѣ при кипяченіи прилейте къ раствору  $KJ$ , выдѣляются красивые золотистые блестящие кристаллы  $PbJ_2$  (при охлажденіи).

3. Къ другой порціи раствора прилейте  $K_2Cr_2O_7$  и  $NaC_2H_3O_2$ ; выдѣляется желтый осадокъ  $PbCrO_4$  (растворите его въ  $NaOH$ )

На фильтрѣ могутъ быть  $AgCl$  и  $Hg_2Cl_2$ .

с. Осадки на фильтрѣ *промойте горячей водой* до удаленія остатковъ  $PbCl_2$ , (о полнотѣ промыванія можно судить потому, что капля раствора послѣ выпариванія не оставляетъ на крышкѣ тигля сухого остатка).

д. Послѣ промыванія осадокъ на фильтрѣ облейте *амміакомъ*, подставивъ подъ воронку пробирку.

При этомъ  $AgCl$  растворяется, и растворъ черезъ фильтръ проходитъ въ пробирку.

е. *Открытие Ag.* Къ порціи амміачнаго раствора прилейте азотной к. до кислой реакціи, выдѣл. *бѣлый осадокъ*  $AgCl$ .

Къ другой порціи прилейте  $KJ$ , выдѣляется желтый ос.  $AgI$ , нераств. въ  $NH_4OH$ .

Осадки  $PbCl_2$  и  $AgCl$  смѣшайте съ содой и прокалите на углѣ для получ. свободн. металла.

На фильтрѣ остается  $Hg_2Cl_2$ , *чернильный* отъ дѣйствія амміака (образованіе  $NH_2Hg_2Cl$ ).

ф. Черный осадокъ растворите въ царской водкѣ и растворъ нейтрализуйте содой.

1) къ порціи раствора прилейте  $KJ$ , выдѣляется красный осадокъ  $HgJ_2$ .

2) каплю раствора помѣстите на мѣдную пластинку; выдѣляется  $Hg$ .

## Осаждение сѣроводородомъ.

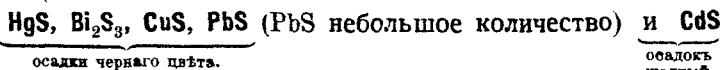


Рис. 39.

5. Отфильтровавъ  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , къ отдѣльной порціи фильтрата прилейте  $\text{H}_2\text{S}$ —воды. Отсутствие осадка показываетъ отсутствие іоновъ остальныхъ металловъ 4-й группы; въ этомъ случаѣ въ растворѣ открывайте металлы 3-й гр. Въ случаѣ же появленія осадка отъ дѣйствія  $\text{H}_2\text{S}$ , растворъ слейте въ колбу, снабженную плотнопригнутой пробкой и газопроводной трубкой какъ изображено на рис. 39 и пропустите черезъ него сѣроводородъ. Начавъ пропускание  $\text{H}_2\text{S}$ , пробку на некоторое время приподымите, чтобы вытѣснить сѣроводородомъ воздухъ изъ колбы. Пропустивъ черезъ растворъ сѣроводородъ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ, разбавьте его водой и снова пропустите  $\text{H}_2\text{S}$ ; черезъ  $\frac{1}{2}$  часа осажденіе можетъ быть оконченымъ. Чтобы убѣдиться въ окончаніи осажденія, часть смѣси профильтруйте и къ фильтрату прилейте сѣроводородной воды; отсутствие осадка доказываетъ полноту осажденія. Въ противномъ случаѣ осажденіе сѣроводородомъ надо продолжать.

Осажденіе сѣроводородомъ затрудняется присутствіемъ концентрированныхъ кислотъ (что можетъ быть устранено разбавленіемъ раствора водой), или присутствіемъ 6. или м. значительнаго количества азотной к., окисляющей  $\text{H}_2\text{S}$  съ выдѣленіемъ сѣры и окисловъ азота. Въ последнемъ случаѣ передъ осажденіемъ  $\text{H}_2\text{S}$ -омъ къ раствору прилейте концентрированной соляной кислоты и выпаривайте до не большого объема, (если растворъ все-таки еще чувствительно пахнетъ азотной кислотой, то снова прилейте конц. соляной к. и повторите операцію выпариванія съ  $\text{HCl}$ ); затѣмъ къ раствору прилейте  $\text{H}_2\text{S}$ —воды и осаждайте сѣроводородомъ.

6. а) Убѣдившись въ полнотѣ осажденія, смѣсь профильтруйте. Въ осадкѣ могутъ быть:



б) Осадки промойте водой, прибавивъ къ ней  $\text{H}_2\text{S}$ —воды (чтобы помѣшать окисленію сѣрнистыхъ металловъ, напр.  $\text{CuS} + 2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4$ ), и анализируйте по пункту 7.

в) Растворъ, въ которомъ остается смѣсь катионовъ 1, 2, 3 гр. и  $\text{H}_2\text{S}$  анализируется какъ смѣсь катионовъ этихъ группъ, т. е. опредѣляется присутствие въ растворѣ фосфорной кислоты, затѣмъ растворъ нейтрализуется амміакомъ (при чемъ образующійся при нейтрализаціи сѣрнистый аммоній осаждастъ часть катионовъ 3-й группы), затѣмъ осаждается сѣрнистымъ аммоніемъ и т. д. (см. стр. 108).

7. Анализъ  $\text{HgS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbS}$  и  $\text{CdS}$ . а) Осадки, промытые на фильтрѣ (4—5 разъ) для полнаго удаленія металловъ другихъ группъ, перенесите въ фарфоровую чашку, облейте азотной к. (уд. в. 1,2) и смѣсь

кипятите въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ. При этомъ не растворяется:  $\text{HgS}$  (черный осадокъ),  $\text{PbSO}_4$  (бѣлый осадокъ, могущій образоваться вслѣдствіе окисленія  $\text{PbS}$ , азотной к.) и сѣра, образующаяся при раствореніи сѣрнистыхъ металловъ азотной к.; остальные металлы растворяются, переходя въ азотнокислыя соли.

b) Смѣсь затѣмъ профильтруйте.

На фильтрѣ могутъ быть  $\text{HgS}$  (черн. осад.),  $\text{PbSO}_4$  и S.

Осадокъ промойте водой, перенесите въ фарфоровую чашку, растворите при нагрѣваніи въ *небольшомъ* объемѣ царской водки (при этомъ выдѣляется сѣра) и выпарите досуха на водяной банѣ.

#### Провѣрочныя реакціи.

1) Часть сухого остатка ( $\text{HgCl}_2$ ) смѣшайте съ содой и прокалите въ сухой трубчкѣ; на стѣнкахъ трубки получаютъ капельки  $\text{Hg}$ .

2) Другую часть сухого остатка растворите при нагрѣваніи въ водѣ и къ порціи раствора прилейте  $\text{KJ}$ , появляется красный осадокъ  $\text{HgJ}_2$ , растворимый въ избыткѣ  $\text{KJ}$ .

3) Каплю раствора помѣстите на мѣдную пластинку, выдѣляется  $\text{Hg}$ .

Въ фильтратѣ:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

a) Къ раствору прилейте разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , въ присутствіи свинца бѣлый осадокъ  $\text{PbSO}_4$ ; смѣсь выпарите до небольшого объема и профильтруйте.

b) Къ фильтрату прилейте амміака до сильно щелочной реакціи, въ присутствіи висмута появляется бѣлый аморфный осадокъ (или муть)  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ .

Въ присутствіи же *мѣди*, кромѣ того растворъ окрашивается въ *синій цвѣтъ*.

c) Смѣсь съ осадкомъ профильтруйте.

Осадокъ  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  промойте водой и растворите въ нѣсколькихъ капляхъ конц.  $\text{HCl}$ .

#### Провѣр. реакція.

Къ раствору  $\text{SnCl}_2$  прилейте ѣдкаго натра до растворенія  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и нѣсколько капель  $\text{BiCl}_3$ .

Выдѣляется черный осадокъ— $\text{Bi}$ .

Въ растворѣ  $\text{Cu}$  и  $\text{Cd}$ . Въ присутствіи *мѣди* (синій цвѣтъ) къ раствору прилейте до обезцвѣчиванія цианистаго каля и затѣмъ  $\text{H}_2\text{S}$ —воды. Въ присутствіи\*) кадмія желтый осадокъ— $\text{CdS}$ .

Если *мѣди* нѣтъ, то  $\text{H}_2\text{S}$  прибавляется безъ обработки раствора цианистымъ калиемъ.

\*) О количествѣ *мѣди* можно судить или по интенсивности окраски амміачнаго раствора или по количеству  $\text{Cu}_2\text{S}$ , которое получается, если по удаленіи кадмія разрушить соляной к. комплексное цианистое соединеніе *мѣди* и затѣмъ черезъ растворъ пропустить  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Получение сѣроводорода и пользование имъ.

Сѣроводородъ можетъ быть полученъ въ приборѣ Киппа (рис. 40). Среднее шарообразное расширеніе его (B) наполняется кусками сѣрнистаго желѣза (FeS), черезъ верхнее отверстіе прибора наливается соляная (или сѣрная) кислота, которая, прошедши по трубкѣ въ нижнее отдѣленіе прибора, подымается въ среднее его отдѣленіе, гдѣ и дѣйствуетъ на сѣристое желѣзо, выдѣляя сѣроводородъ по уравненію:  $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$ . Сѣроводородъ черезъ кранъ (D) можетъ быть пропущенъ въ промывалку съ водой (a), а затѣмъ въ колбу (b) съ тою жидкостью, на которую сѣроводородъ долженъ дѣйствовать. Чтобы сѣроводородъ изъ колбы (b) не выходилъ на воздухъ, колбу плотно закрываютъ пробкой, черезъ которую проходитъ газопроводная трубка, доходящая до середины жидкости. Начавъ пропуска-

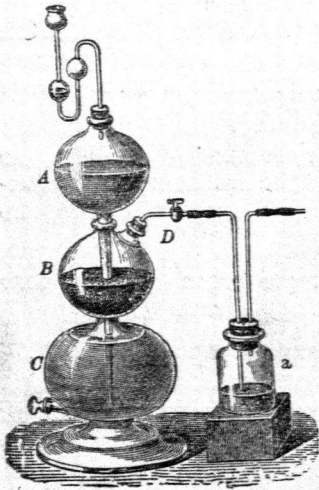


Рис. 40.

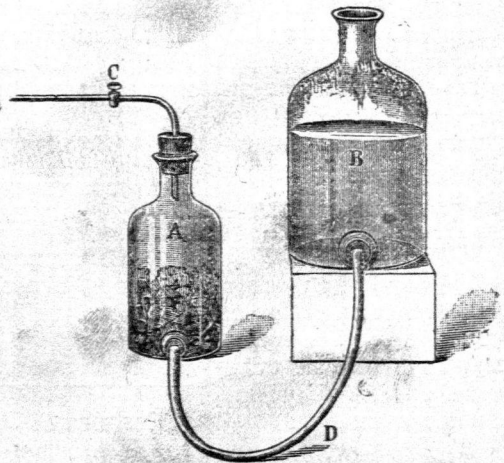


Рис. 41.

ніе сѣроводорода, пробку на нѣкоторое время приподымаютъ, чтобы вытѣснить изъ колбы воздухъ сѣроводородомъ.

Для получения  $H_2S$  удобенъ также приборъ (рис. 41), состоящій изъ двухъ сообщающихся посредствомъ каучуковой трубки склянокъ; въ одну B наливаютъ сѣрную кислоту, а въ другую, закрытую пробкой съ краномъ, помѣщаютъ сѣристое желѣзо.

### Провѣрочные вопросы на 4-ю группу.

1. Чѣмъ отличается отъ другихъ группъ группа іоновъ: Pb, Ag, Hg, Cu, Cd и Bi.

2. Какъ дѣйствуютъ на эти іоны: а) ѣдкій натръ и б) амміакъ (химич. уравн.)

3. Какого цвѣта сѣристые металлы 4-й гр.

4. Хлористыя соли какихъ металловъ нерастворимы или мало растворимы въ водѣ и кислотахъ.

5. Сѣрнокислыя соли какихъ метал-

ловъ нерастворимы или мало растворимы въ водѣ и кислотахъ.

8. Какъ отдѣлить другъ отъ друга хлористый свинецъ, ртуть и серебро и проверить ихъ присутствіе по отдѣленіи.

7. Какъ отличить двувалентную ртуть отъ одновалентной.

8. Какъ перевести въ растворъ  $Hg_2Cl_2$  и  $HgS$ .

9. Какъ открыть ртуть сухимъ путемъ.

10. Какъ открыть свинецъ въ растворѣ.

11. Въ чемъ можно растворить  $PbSO_4$ .

12. Чѣмъ отличаются по растворимости въ водѣ галогидныя соли свинца.

13. Какъ дѣйствуетъ избытокъ воды на соли висмута. (хим. уравн.)

14. Какъ открыть висмутъ при помощи хлористаго олова и ѣдкаго натра (химическ. уравненіе).

15. Какъ отдѣлить іоны висмута отъ мѣди и кадмія.

16. Какъ дѣйствуетъ амміакъ на гидроокись мѣди и кадмія.

17. Почему цианистый калий обезцвѣчиваетъ амміачный растворъ мѣди.

18. Какъ дѣйствуетъ цианистый калий на іоны кадмія и цианистый кадмій.

19. Почему кадмій выдѣляется сѣроводородомъ изъ его раствора въ цианистомъ калиѣ, а мѣдь при тѣхъ-же условіяхъ не выдѣляется.

20. Въ видѣ какого соединенія хлористое серебро переходитъ въ амміачный растворъ.

21. Выразить химическими уравненіями весь ходъ анализа іоновъ 4-й гр.

22. Какъ вести анализъ 4-й гр. въ присутствіи значительнаго количества азотной к., разрушающей сѣроводородъ и поэтому мѣшающей осажденію.

23. а. Почему сѣроводородъ изъ кислыхъ растворовъ осаждаетъ іоны 4-й группы, а іоновъ желѣза, цинка пр. не осаждаетъ.

б. Почему сѣроводородъ не осаждаетъ іоновъ 4-й гр. изъ растворовъ въ концентрированныхъ кислотахъ.

24. Измѣняется ли ходъ анализа 4-й гр. въ присутствіи фосфорной к.

## Реакціи металловъ (катионовъ) 5-ой группы.

(Группа многострннстаго аммонія или сульфосолей).

Олово (Sn), Сурьма (Sb) и Мышьякъ (As).

**Общія свойства.** 1) Олово, сурьма и мышьякъ изъ кислыхъ растворовъ своихъ солей выдѣляются сѣроводородомъ въ видѣ:  $SnS$ ,  $SnS_2$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$ ,  $As_2S_3$  и  $As_2S_5$ .

2) Всѣ эти сѣрннстыя соединенія растворяются въ многострннстомъ аммоніи, образуя въ растворѣ сульфосоли:



Поэтому эта группа можетъ быть названа группой сульфосолей.

Сульфосоли можно разсматривать какъ соли оловянной, сурьмяной и мышьяковой к., въ которыхъ кислородъ замѣщенъ строй, напр.  $K_3AsO_4$  и  $K_4AsS_4$ .

Олово, сурьма и мышьякъ образуютъ слѣд. окислы:  $SnO$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $As_2O_3$  и  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $As_2O_5$ .

Съ строй тѣ же элементы образуютъ аналогичныя предыдущимъ сѣрннстыя соединенія:  $SnS$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $As_2S_3$  и  $SnS_2$ ,  $Sb_2S_5$  и  $As_2S_5$ .



Окислы SnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преимущественно основные окислы, остальные же преимущественно кислотные; эти кислотные окислы, соединяясь с основными окислами, образуют соли (SnO<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>O = K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>):



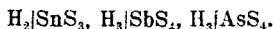
Точно также сѣрнистыя соединения этихъ элементовъ, соответствующія кислотнымъ кислороднымъ соединеніямъ, съ сѣрнистыми щелочными металлами (K<sub>2</sub>S + SnS<sub>2</sub> = K<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) образуютъ **сульфосоли**:



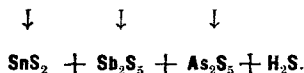
При дѣйствіи болѣе сильныхъ кислотъ на соли оловянной, сурьмяной и мышьяковой к. образуется соответствующія кислоты (K<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 3HCl = H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 3KCl):



Такимъ же образомъ при дѣйствіи кислотъ на сульфосоли образуются **сульфокислоты** (K<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> + 2HCl = 2KCl + H<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>):



Но эти сульфокислоты въ моментъ образования разлагаются (H<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>S + SnS<sub>2</sub>), образуя:



Аналогично разлагаются кислородныя кислоты при нагрѣваніи и другихъ условіяхъ на воду и ангидриды, (2H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> = As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 3H<sub>2</sub>O), поэтому SnS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> можно рассматривать какъ сульфюангидриды сульфокислотъ.

## Олово.

Олово блестящій бѣлый металлъ, неизмѣняющійся на воздухъ и хорошо растворимый въ соляной кислотѣ съ образованіемъ соли *двувалентнаго* олова (SnCl<sub>2</sub>). При окисленіи (напр. хлоромъ) двувалентное олово переходитъ въ *четыревалентное* (SnCl<sub>4</sub>).

Съ кислородомъ олово образуетъ *закись олова*—SnO (черный порошокъ) и *двуокись олова*—SnO<sub>2</sub> (бѣлый порошокъ, получающійся при накалываніи олова на воздухъ).

## Реакціи двуатомнаго олова.

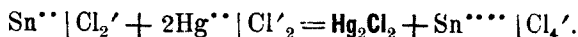
**а.** Кусочекъ олова (станіоля) растворите въ крѣпкой соляной кислотѣ при нагрѣваніи; вытѣсняя водородъ, олово переходитъ въ растворъ, образуя двуатомные іоны:



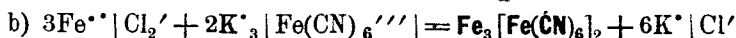
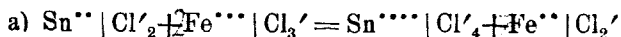
Двуатомный іонъ олова—возстановитель.

**б.** Къ порціи раствора Sn|Cl<sub>2</sub> прилейте сулемы, при этомъ двава-

лентное олово (хлористое олово) окисляется въ 4-хъ валентное (хлорное), а сулема возстановляется въ каломель:

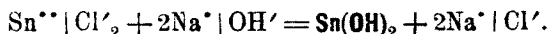


с. Къ другой порціи раствора двувалентнаго олова прилейте хлорнаго желѣза ( $\text{FeCl}_3$ ) и красной синильной соли, трехвалентное желѣзо при этомъ возстановливается въ двувалентное, и вслѣдствіе этого появляется осадокъ *турбулевоу сини*.

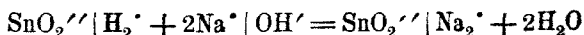


При выпариваніи раствора хлористаго олова выдѣляются кристаллы  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; растворъ хлористаго олова при разбавленіи водой мутится вслѣдствіе наступающей реакціи гидролиза и образованія осадка— $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ . На воздухѣ растворъ также мутится вслѣдствіе окисленія, при чемъ образуется осадокъ  $\text{SnOCl}_2$  (хлорокись олова).

~~Окисл. 120.~~ а) Къ раствору  $\text{SnCl}_2$  прилейте ѣдкаго натра, появляется осадокъ *гидрата закиси олова*.

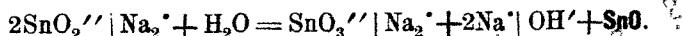


б) Осадокъ гидрата закиси олова растворите въ избыткѣ ѣдкаго натра:



Образующійся въ растворѣ оловянистокислый натрій (станнитъ натрія  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ )—сильный *возстановитель*.

в) Растворъ станнита натрія подогрѣйте; при этомъ выдѣляется черный осадокъ (закись олова),



Аналогично возстановляется (на холоду) висмутъ изъ его гидроокиси тѣмъ же возстановителемъ (см. оп. 125)

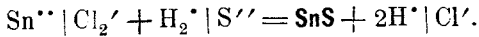
д) Растворъ оловянистокислаго натрія осторожно нейтрализуйте соляной кислотой, въ моментъ нейтрализаціи выдѣляется гидратъ закиси олова:



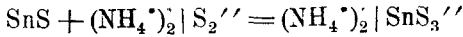
Точно также выдѣляются гидроокиси изъ  $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ ,  $\text{Al}(\text{ONa})_3$  и  $\text{Pb}(\text{ONa})_2$ .

Сода также осаждаеть іоны олова въ видѣ гидрата закиси, который отчасти растворяется въ избыткѣ соды (въ болѣе значительномъ количествѣ при нагрѣваніи).

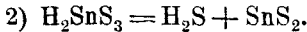
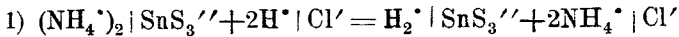
~~Отметка 190.~~ а) Ионы двувалентнаго олова осадите сѣроводородной водой, появляется *темнобурый осадокъ сѣрнистаго олова*:



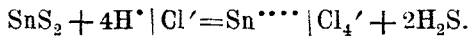
б) Сливъ растворъ съ осадка или отфильтровавъ его, къ осадку прилейте *многосѣрнистаго аммонія*— $(\text{NH}_4)_n\text{S}_n^*$ , при этомъ сѣрнистое олово растворяется, образуя *сульфосоль*:



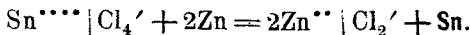
в) Къ раствору сульфосоли прилейте соляной кислоты до кислой реакци; выдѣляющаяся при обмѣнномъ разложеніи *сульфонислота*  $\text{H}_2\text{SnS}_3$  распадается на сѣроводородъ и желтое двусѣрнистое олово (сульфоили тиоангидридъ сульфокислоты), какъ угольная кислота распадается на воду и угольный ангидридъ:



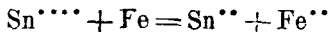
д) Осадокъ двусѣрнистаго олова отдѣлите отъ раствора и растворите при нагрѣваніи въ концентрированной соляной кислотѣ: при этомъ выдѣляется сѣроводородъ и сѣра (образующаяся вслѣдствіе разложенія  $\text{H}_2\text{S}$ ), а въ растворъ переходитъ олово въ видѣ четырехвалентнаго олова.



~~Отметка 191.~~ Въ растворъ  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{SnCl}_4$  опустите кусочекъ цинка или алюминія, на опущенномъ металлѣ выдѣляется олово въ видѣ сѣрой губчатой массы:



Если въ растворъ соли четырехвалентнаго олова опустить желѣзо, то оно олова не вытѣсняетъ, а возстановляетъ только въ двувалентное:

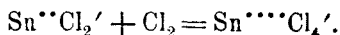


### Реакціи четырехвалентнаго олова.

Четырехвалентное олово образуетъ 2 ряда соединений, имѣющихъ одинъ и тотъ же составъ, но различныя свойства: 1) соединения оловянной кислоты (или  $\alpha$ -оловянной кислоты)— $\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{SnCl}_4$  и др. и 2) соединения метаоловянной кислоты (или  $\beta$ -оловянной кислоты)— $\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{SnCl}_4$  и т. д.

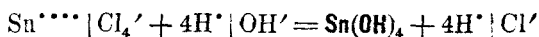
\*) Многосѣрнистый аммоній жидкость желтаго цвѣта. Получается она раствореніемъ сѣры въ сѣрнистомъ аммоніи; химическая формула многосѣрнистаго аммонія— $(\text{NH}_4)_n\text{S}_n$ , гдѣ  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ .

**Реакціи оловянной или α-оловянной кислоты.** ~~Опыт 132~~ а) Къ раствору, хлористаго олова прилейте хлорной или бромной воды (въ избыткъ, чтобы запахъ галонда сохранился, избытокъ затѣмъ удалите кипяченіемъ), при этомъ двувалентное олово окисляется въ четырехвалентное:

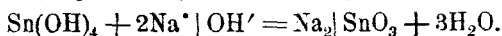
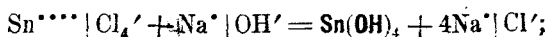


Іонъ олова получаетъ два положительныхъ заряда электричества, а два атома хлора переходя въ іоны, въ то же время получаютъ два такихъ-же отрицательныхъ заряда (см. стр. 78).

б. Къ порціи раствора  $\text{Sn}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}\text{Cl}_4'$  прибавьте избытокъ воды. Вслѣдствіе гидролиза, выдѣляется аморфный осадокъ *гидроокиси олова*  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , переходящей послѣ высушиванія въ оловянную к.  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ .



~~Опыт 133.~~ а) Къ другой порціи раствора  $\text{SnCl}_4$  прилейте ѣдкаго натра или амміака и выдѣляющійся осадокъ оловянной кислоты растворите въ избыткъ ѣдкаго натра.



б) Къ раствору оловянноокислаго натрія прилейте соляной кислоты до появленія осадка гидроокиси олова, а затѣмъ въ избыткъ до растворенія его.

Слѣдов. оловянная кислота, какъ и гидратъ закиси олова является *и кислотой и основаніемъ*.

~~Опыт 134.~~ Къ раствору  $\text{SnCl}_4$  прилейте сѣрноокислаго натрія и смѣсь прокипятите, олово выдѣляется въ видѣ гидроокиси (гидролизъ).

Іоны четырехвалентнаго олова выдѣляются изъ раствора сѣродородомъ, въ видѣ желтаго осадка двусѣрнистаго олова ( $\text{SnS}_2$ ), которое также какъ и односѣрнистое олово, растворимо въ многосѣрнистомъ аммоніи съ образованіемъ сульфосоли— $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ .

**Реакціи метаоловянной или β-оловянной кислоты.** ~~Опыт 135.~~ Кусочекъ станиоля облейте крѣпкой азотной кислотой и смѣсь подогрейте. При этомъ выдѣляются бурые окислы азота, а олово превращается въ бѣлый тяжелый порошокъ *метаоловянной кислоты* ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ), которая нерастворима въ щелочахъ и кислотахъ (отличіе отъ оловянной кислоты).

~~Опыт 136.~~ а) Метаоловянную кислоту (отмытую водой отъ азотной к.), облейте концентрированной соляной кислотой; и смѣсь оставьте на нѣкоторое время (10 - 20 мин.). При этомъ внѣшняго измѣненія осадка не происходитъ, однако на самомъ дѣлѣ металоваянная к. переходитъ въ метаклорное олово, обладающее другими свойствами, чѣмъ выше рассмотрѣнное хлорное олово, какъ видно изъ послѣдующихъ реакцій.

б) Сливъ съ осадка соляную кислоту, осадокъ при помѣшиваніи облейте водой, и растворъ профильтруйте (если останется муть). Этотъ растворъ въ отличіе

отъ хлорнаго олова водою не разлагается; но при кипяченіи съ водою выдѣляется осадокъ  $\beta$ . оловянной к. (гидролизъ).

с) Къ порціи раствора метахлорнаго олова прилейте ѣдкаго натра въ избыткѣ, выдѣляющійся осадокъ метаоловянной кислоты въ избыткѣ ѣдкихъ щелочей въ отличіе отъ оловянной к. не растворяется; при кипяченіи осадокъ въ NaOH растворяется, образуя соль  $\beta$ -оловянн. кислоты.

д) Къ порціи раствора метахлорнаго олова прилейте  $\text{SnCl}_2$ , появляется желтое окрашиваніе; свѣжеприготовленное хлорное олово такого окрашиванія не даетъ; но если хлорное олово давно приготовлено, то оно даетъ желтое окрашиваніе съ  $\text{SnCl}_2$ , такъ какъ оно постепенно переходитъ въ метахлорное олово.

е) Къ порціи раствора метахлорнаго олова прилейте винной кислоты и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выдѣляется осадокъ метаоловянной кислота, оловянная кислота при этомъ не осаждается.

*Отытъ 137.* Немного соли олова или оловянной кислоты смѣшайте съ содой и прокалите на углѣ; выдѣляется шарикъ олова.

Къ нерастворимымъ въ кислотахъ соединеніямъ олова относится двуокись олова и, особенно, минераль оловянный камень. Для анализа мокрымъ путемъ двуокись олова сплавляютъ съ углекислымъ калиемъ — натріемъ и сѣрой или нагрѣваютъ съ сѣрнистымъ натріемъ или аммоніемъ, при этомъ въ сплавѣ или растворѣ получается сульфосоль —  $\text{Na}_2\text{SbS}_3$ , которая анализируется мокрымъ путемъ какъ указывается далѣе.

## Сурьма.

*Сурьма бѣлый хрупкій листоватая кристаллическая строенія металлъ.*

При накаливаніи на воздухѣ сурьма образуетъ желтоватый окисель —  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (трехокись ея), которая при нагрѣваніи на воздухѣ переходитъ въ бѣлую  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (четыреокись); кромѣ того извѣстенъ желтоватый окисель —  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (пятиокись сурьмы или сурьмяный ангидридъ), растворимый въ соляной кислотѣ и переходящій при накаливаніи также какъ и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  въ  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  — окисель основной, такъ какъ, растворяясь въ соляной кислотѣ, образуетъ соль —  $\text{SbCl}_3$  (хлористая сурьма), а  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  — окисель кислотный, такъ какъ является ангидридомъ сурьмяной кислоты —  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ , *пиросурьмяной* —  $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$  и *метасурьмяной* —  $\text{HSbO}_3$ .

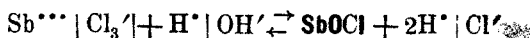
Хорошимъ *растворителемъ* сурьмы является только *царская водка*, превращающая ее въ *треххлористую* сурьму —  $\text{SbCl}_3$ .

*Сурьма трехвалентна и пятивалентна*, какъ видно изъ состава ея окисловъ и хлористаго соединенія.

Что же касается соединенія  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , то оно разсматривается, какъ соединеніе  $\text{SbO.SbO}_2$ , т. е. какъ метасурьмяная кислота, въ которой водородъ замѣненъ группой  $\text{SbO}$ . Груша —  $\text{SbO}$ , называемая антимономомъ, въ соединеніяхъ играетъ роль одновалентнаго металла: такъ рвотный камень является винной кислотой, въ которой одинъ кислотный водородъ замѣненъ калиемъ, а другой группой —  $\text{SbO}$ :  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{SbO})\text{K}$ .

## Реакції трехвалентной сурьмы.

~~Оттвѣ 138.~~ а) Къ раствору хлористой сурьмы прилейте избытокъ воды; вслѣдствіе гидролиза появляется бѣлый осадокъ хлорокиси сурьмы:

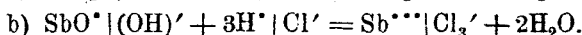
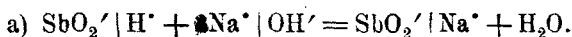


б) реакція обратима. Къ части осадка прилейте соляной кислоты, осадокъ снова растворится.

в) Къ другой части осадка прилейте винной кислоты. Осадокъ растворится (отличіе отъ висмута) вслѣдствіе образованія растворимаго соединенія  $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 | (\text{OH}) (\text{O.SbO})$ .

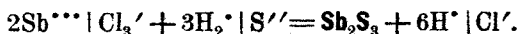
~~Оттвѣ 139.~~ а) Ионы  $\text{Sb}^{+++}$  осадите растворомъ *ѣдкаго натра* или амміака или соды, выдѣляется бѣлый аморфный осадокъ гидрата окиси сурьмы, переходящій въ метасурьмянистую кислоту  $\text{Sb}^{+++} | \text{Cl}_3' + 3\text{Na}^* | \text{OH}' = = \text{Sb}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}^* | \text{Cl}' = \text{SbO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}^* | \text{Cl}'$ .

б) Часть образовавшагося осадка растворите въ *ѣдкомъ натрѣ*, а другую въ соляной к.

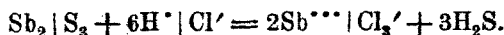


Гидроокись сурьмы, слѣдов., функционируетъ какъ кислота и какъ основаніе.

~~Оттвѣ 140.~~ а) Черезъ растворъ хлористой сурьмы или рвотнаго камня, подкисленный соляной кислотой, пропустите *сѣроводородъ*, тотчасъ же выдѣляется хлопьевидный оранжевый осадокъ трехсѣрнистой сурьмы:



б) Слившіи растворъ съ осадка, часть осадка растворите въ *крѣпкой соляной кислотѣ*.

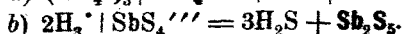
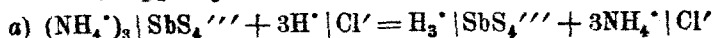


При раствореніи выдѣляется *сѣра* вслѣдствіе разложенія  $\text{H}_2\text{S}$ .

в) Другую часть осадка растворите въ *многосѣрнистомъ аммоніи* въ растворѣ образуется *сульфосоль*:

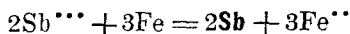


д) Образовавшійся растворъ *сульфосоли сурьмы* разложите соляной кислотой, выдѣляется *сѣроводородъ* и осадокъ *пятисѣрнистой сурьмы* (сходство съ  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ ).



~~Оттвѣ 141.~~ а) Въ растворъ сурьмяной соли опустите кусочекъ

желѣза, довольно быстро начинается выдѣленіе черного порошка сурьмы, вытѣсняемой желѣзомъ (отличіе отъ олова).

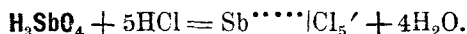


б) Каплю раствора  $\text{SbCl}_3$  помѣстите на монету (или оловянную фольгу) и погрузите въ каплю кусочекъ цинка или алюминиевой проволоки; монета подъ каплей довольно быстро покрывается чернымъ пятномъ сурьмы, которое не растворится въ соляной кислотѣ (отличіе отъ олова).

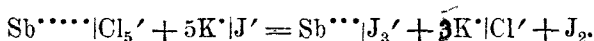
### Реакціи пятивалентной сурьмы.

~~Опыт 147.~~ а) Измельченную крупинку сурьмы облейте въ пробиркѣ конц.  $\text{HNO}_3$  и подогрейте, при этомъ выдѣляется нерастворимый въ азотной кислотѣ осадокъ сурьмяной кислоты— $\text{H}_3\text{SbO}_4$ .

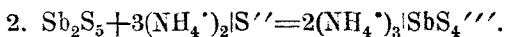
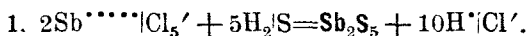
б) Слейте кислоту съ осадка, облейте его конц. соляной кислотой и нагрейте; при этомъ въ растворѣ получается пятихлористая сурьма:



в) Къ порціи раствора пятихлористой сурьмы прилейте іодистаго калия и смѣсь вскипятите, при этомъ выдѣляются фіолетовые пары іода

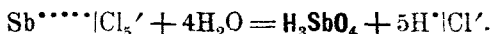


д) Къ другой порціи раствора прилейте сѣроводородной воды и выдѣляющуюся пятисѣрнистую сурьму растворите въ многосѣрномъ аммоніи (сходство съ  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ):

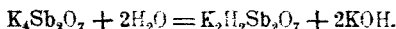


сульфосоль.

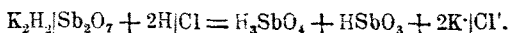
е) Къ третьей порціи раствора прилейте избытокъ воды, которая разложитъ пятихлористую сурьму (сходство съ  $\text{SbCl}_3$ ) по уравненію:



**Сурьмяная к.** При слабomъ прокаливаніи сурьмяной кислоты ( $\text{H}_3\text{SbO}_4$ ) образуется ея ангидридъ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , который при сплавленіи съ ѣдкимъ натромъ образуетъ пиросурьмянокислый калий:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{KOH} = \text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ , при нагреваніи съ небольшимъ количествомъ воды даетъ кислый пиросурьмянокислый калий, принимаемый для осажденія іоновъ натрія:

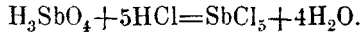


При дѣйствіи кислотъ на сурьмянокислыя соли, выдѣляется аморфный осадокъ сурьмяной и метасурьмяной кислоты.



**Опытъ 143.** Къ раствору пиросурьмянокислаго калия прилейте немного

соляной к., выдѣляется осадокъ сурьмяной к.; этотъ осадокъ растворите въ концентрирован. соляной к.:

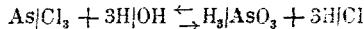


*Опытъ 144.* Соединеніе сурьмы смѣшайте съ содой и прокалите на углѣ въ восстановительномъ пламени, при этомъ выдѣлится королекъ металлической сурьмы, покрытый бѣлымъ налетомъ окиси сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ); тотъ же налетъ ложится и на углѣ вокругъ прокаливаемого листа.

### Мышьякъ.

Свободный мышьякъ, какъ и фосфоръ, съ которымъ онъ находится въ одной (5-й) группѣ Мендѣлеевской системы элементовъ существуетъ въ нѣсколькихъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ: *кристаллическомъ, аморфномъ и желтомъ*. Въ наиболѣе устойчивомъ видоизмѣненіи—*кристаллическомъ* мышьякъ имѣетъ стальностѣрый цвѣтъ. При накаливаніи на воздухѣ мышьякъ сгораетъ, образуя окисель *мышьяковистый ангидридъ* ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) и смѣсь его съ *мышьяковымъ ангидридомъ* ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ). Соединяясь съ водой, указанные окислы мышьяка образуютъ *мышьяковистую* ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) и *мышьяковую кислоту* ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ).

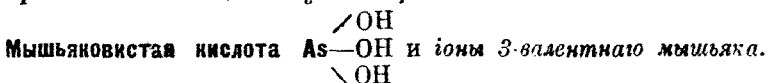
Соединяясь непосредственно съ галоидами, мышьякъ (аналогично фосфору и сурьмѣ), образуетъ треххлористый ( $\text{AsCl}_3$ ) и пятихлористый мышьякъ ( $\text{AsCl}_5$ ). Треххлористый мышьякъ разлагается водой, образуя равновѣсную систему:



Растворъ мышьяковистаго ангидрида или мышьяковистой к. въ соляной к. также можетъ быть разсматриваемъ, какъ равновѣсная система, выражаемая этимъ уравненіемъ.  $\text{AsCl}_3$  кипитъ при  $134^\circ$ , поэтому при кипяченіи  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$  съ соляной к. можетъ быть потеря мышьяка.

Мышьякъ растворяется въ азотной кислотѣ, переходя въ мышьяковистую кислоту (при дѣйстви разбавленной  $\text{HNO}_3$ ) и въ мышьяковую (при дѣйстви конц.  $\text{HNO}_3$ ); растворяясь въ царской водкѣ, мышьякъ образуетъ  $\text{AsCl}_3$ . Въ соляной кислотѣ мышьякъ не растворяется. Обычно встрѣчаемыя растворимыя соединенія мышьяка: мышьяковистый (т. наз. бѣлый мышьякъ  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) и мышьяковый ангидридъ, мышьяковисто—и мышьяковокислыя соли ( $\text{K}_3\text{AsO}_3$  и  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ).

Свободный мышьякъ можетъ быть опредѣленъ по способности возгоняться при накаливаніи, съ распространеніемъ чесночнаго запаха и по растворимости въ конц.  $\text{HNO}_3$  съ образованіемъ мышьяковой кислоты.



*Опытъ 145. а)* Къ водному раствору мышьяковистаго ангидрида ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) или мышьяковистой соли ( $\text{K}_3\text{AsO}_3$ ) прилейте соляной кислоты и сѣроводородной воды; выдѣляется *желтый хлопьевидный осадокъ треххлористаго мышьяка*:  $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

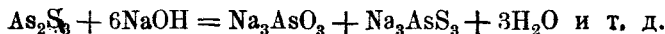
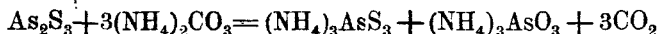
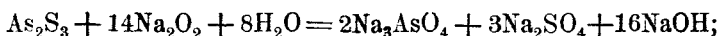


Такъ какъ растворъ мышьяковистой к. въ HCl можетъ быть разсматриваемъ какъ равновѣсная система  $H_3 \cdot AsO_3''' + 3H \cdot |Cl' \rightleftharpoons As''' |Cl_3' + 3H_2O$ , то предыдущую реакцію можно представить такъ:  $2As''' + 3S'' = As_2S_3$ .

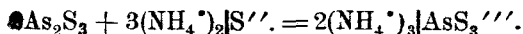
б) Сливъ растворъ, часть осадка растворите въ азотной кислотѣ (въ соляной к. онъ растворяется), при этомъ сѣрнистый мышьякъ окисляется въ мышьяковую кислоту, сѣра же отчасти окисляется въ сѣрную кислоту, а другая часть выдѣляется въ свободномъ состоянii:



Сѣрнистый мышьякъ растворяется также: 1) въ соляной к., къ которой прибавлено немного бертолетовой соли, образуя  $H_3AsO_4$ ; 2) перекисью натрія перекисью водорода, щелочными щелочами, углекислымъ аммоніемъ и многосѣрнистымъ аммоніемъ:



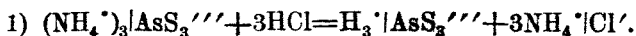
в) Другую часть осадка  $As_2S_3$  растворите въ многосѣрнистомъ аммоніи:  $As_2S_3$ , растворяясь, образуетъ сульфосоли (также какъ и  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$  и  $Sb_2S_5$ ).



Благодаря свойству мышьяка давать сульфосоли, которыя въ водѣ растворимы, сѣроводородъ и сѣрнистый аммоній не осаждаютъ соединеній мышьяка изъ нейтральныхъ растворовъ:  $K_3 \cdot |AsO_3''' + 3H_2 \cdot |S'' = K_3 \cdot |AsS_3''' + 3H_2O$ .

Поэтому мышьякъ слѣдуетъ осаждать только изъ подкисленныхъ (солян. кисл.) растворовъ.

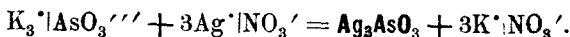
д) Къ раствору сульфосоли прилейте соляной к. до кислой реакціи; сульфосоль разрушается: выдѣляется сульфокислота, которая въ моментъ выдѣленія разлагается на сѣроводородъ и сѣрнистый мышьякъ (сульфоангидридъ):



Вмѣстѣ съ осадкомъ  $As_2S_3$  выдѣляется и осадокъ сѣры, образовавшійся при разложеніи многосѣрнистаго аммонія кислотой:  $(NH_4)_2|S_n + 2H \cdot |Cl = 2NH_4 \cdot |Cl' + H_2S + (n-1)S$ .

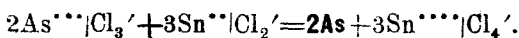
Сѣрнистый мышьякъ отличается отъ сѣрнистаго олова и сурьмы неразстворимостью въ соляной к. и растворимостью въ углекисломъ аммоніи, поэтому этими реактивами онъ можетъ быть отдѣленъ отъ олова и сурьмы.

*Опыт 146.* а) Къ нейтральному раствору мышьяковистокислаго калия прилейте раствора ляписа; выдѣляется желтый осадок мышьяковистокислаго серебра:



б) Часть осадка растворите въ аммиакъ, другую въ азотной кислотѣ (объясните причину растворимости).

*Опыт 147.* Къ нѣсколькимъ каплямъ раствора  $K_3AsO_3$  прилейте 2—3 куб. с. конц. соляной к., хлористаго олова и смѣсь затѣмъ подогрѣйте; происходитъ возстановленіе мышьяковистой к., и смѣсь быстро темнѣетъ вслѣдствіе выдѣленія чернаго порошка мышьяка. Такъ какъ растворъ мышьяковистой к. въ конц. соляной можно разсматривать, какъ растворъ хлористаго мышьяка ( $H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftharpoons AsCl_3 + 3H_2O$ ), то послѣднюю реакцію возстановленія мышьяка можно представить такъ:



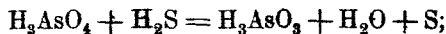
Реакціи мышьяковой кислоты  $O = As \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix}$  и 5-валентнаго мышьяка.

Въ составъ мышьяковой к. мышьякъ входитъ какъ пятивалентный элементъ. При нагрѣваніи мышьяковая кислота постепенно переходитъ въ *пиромышьяковую*  $H_4As_2O_7$  и *метамышьяковую*  $HAsO_3$  (сходство съ фосфорными и сурьмяными кислотами).

*Опыт 148.* а) Къ раствору мышьяковаго ангидрида и мышьяковой соли, подкисленному соляной к., прилейте  $H_2S$ —воды; осадокъ при этомъ или совсѣмъ не появится или появится въ незначительномъ количествѣ ( $As_2S_5$ ).

б) Растворъ нагрѣйте почти до кипѣнія и пропустите черезъ него газообразный сѣроводородъ; при этомъ постепенно осаждается желтый осадокъ смѣси *трехсернистаго* ( $As_2S_3$ ) и *пятисернистаго мышьяка* ( $As_2S_5$ ).

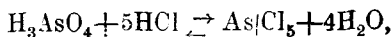
Ходъ реакціи объясняется такъ:  $H_2S$  возстановляетъ отчасти мышьяковую кислоту въ мышьяковистую:



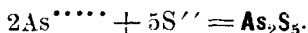
образовавшаяся же мышьяковистая кислота быстро даетъ съ сѣроводородомъ осадокъ— $As_2S_3$ .

Если же къ раствору мышьяковой к. прилить конц.  $HCl$  и черезъ растворъ пропускать сильный токъ сѣроводорода, то довольно быстро осаждается пятисернистый мышьякъ— $As_2S_5$ . Полное выдѣленіе пятивалентнаго мышьяка изъ раствора достигается продолжительнымъ (2—3 ч.) пропусканіемъ сѣроводорода черезъ горячій растворъ.

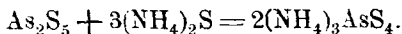
Разсматривая растворъ мышьяковой к. въ конц. HCl, какъ систему:



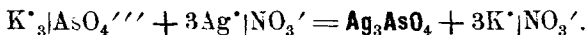
эту реакцію можно выразить химич. уравненіемъ:



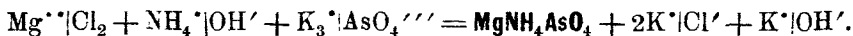
Пятисѣрнистый мышьякъ такъ же какъ и трехсѣрнистый растворяется въ многосѣрномомъ аммоніи съ образованіемъ сульфосоли:



~~Опытъ 149.~~ Ионы мышьяковой кислоты осадите растворомъ ляписа и выдѣляющійся *краснобурый осадокъ* (отличіе отъ  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ ) мышьяковокислаго серебра растворите въ азотной к. или амміакѣ:

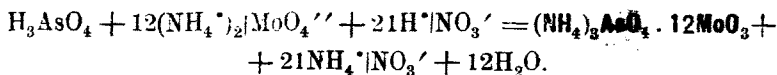


~~Опытъ 150.~~ а) Ионы мышьяковой кислоты осадите магнезійной смѣсью (растворъ  $\text{MgSO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ); выдѣляется бѣлый *кристаллическій осадокъ аммонійномлибденовой соли мышьяковой к.* (отличіе отъ мышьяковистой к.)



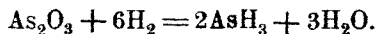
Ходъ реакціи объясняется такъ же, какъ при образованіи  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (см. оп. 11).

Осадокъ  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  растворите въ азотной к., къ раствору прилейте *молибденовокислаго аммонія* и смѣсь нагрѣйте почти до кипѣнія; выдѣляется *желтый кристаллическій осадокъ мышьяковомолибденоваго аммонія* (сходство съ  $\text{PO}_4'''$ )



Мышьяковистая к. вслѣдствіе скисленія ея азотной кислотой въ мышьяковую к. также можетъ дать эту реакцію.

**Открытіе мышьяна по способу Марша.** Ионы мышьяковой и мышьяковистой кислоты легко возстановляются водородомъ въ *моментъ выдѣленія*:



Такое возстановленіе можно произвести въ, такъ наз., *приборъ Марша* (рис. 42), служащемъ для открытія ничтожныхъ количествъ мышьяка.

~~Опытъ 151.~~ а) Въ колбочку А помѣстите цинкъ, налейте разбавленной сѣрной к. и соедините колбу, какъ изображено на рис. 42, съ хлор-

кальціевою трубкою *B* и трубкою съ суженіями *C*. Черезъ нѣсколько минутъ, когда водородъ вытѣснитъ воздухъ изъ прибора, зажгите его у конца трубки *C*; водородъ будетъ горѣть безцвѣтнымъ пламенемъ; затѣмъ черезъ трубку съ воронкой налейте въ колбу *A* немного раствора мышьяковаго соединенія. Тотчасъ же водородъ начнетъ превращеніе кислороднаго соединенія мышьяка въ водородистое ( $AsH_3$ ) и водородъ вслѣдствіе появленія въ немъ  $AsH_3$  будетъ горѣть синеватымъ пламенемъ, распространяя бѣлый дымъ ( $As_2O_3$ ) и чесночный запахъ.

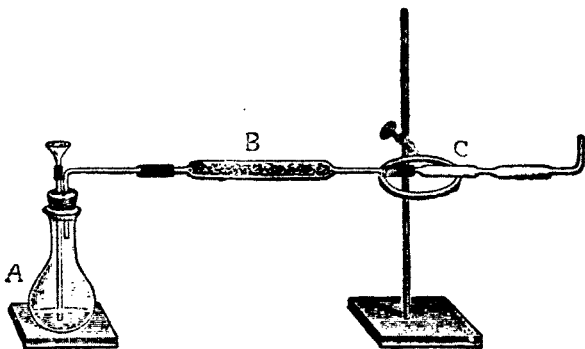
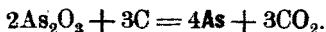


Рис. 42.

*b)* Коснитесь пламени фарфоровой чашкой; на чашкѣ появится черный налетъ мышьяка, растворимый въ отличіе отъ сурьмы въ хлорноватисток. натріѣ (Смѣсь ѣдкаго натра съ хлорной водой).

*с)* Накалите трубку въ *C* передъ суженіемъ; при этомъ  $AsH_3$  разлагается, и въ суженіи появляется налетъ мышьяка въ видѣ зеркала.

**Реакціи открытія мышьяка сухимъ путемъ.** ~~Описаніе 152.~~ *a)* Крупинку кислороднаго мышьяковаго соединенія разотрите съ кусочкомъ угля и прокалите въ сухой узенькой запаянной съ одного конца трубчкѣ или въ пробиркѣ. При этомъ происходитъ возстановленіе углемъ мышьяка, который покрываетъ стѣнки пробирки *чернымъ кольцомъ*:



*b)* Крупинку мышьяковаго соединенія прокалите на угль въ возстановительномъ пламени. На угль въ это время происходитъ возстановленіе мышьяка, который на воздухѣ сгораетъ въ мышьяковый ангидридъ, выдѣляя его въ видѣ бѣлаго дыма и распространяя *чесночный запахъ*.

**Отношение ионовъ металловъ 5-й гр. къ наиболѣе употребительнымъ реактивамъ.**

Реактивы: H <sub>2</sub> S		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	HCl	NaOH и KOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> OH
Ионы: Sn <sup>++</sup>	Бурый осадокъ SnS, растворимъ въ конц. HCl и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn.	Ивъ нейтральныхъ растворовъ не осаждаются; изъ сильно кислыхъ растворовъ даютъ т.т. же осадки что и съ водородомъ.	н е о с а ж д а ю тъ.	Бѣлый осадокъ Sn(OH) <sub>2</sub> , раствор. въ избыткѣ щелочи = Sn(ONa) <sub>2</sub> .	Осаждаетъ Sn(OH) <sub>2</sub> (гидролизъ).
Sn <sup>+++</sup>	Желтый осадокъ SnS <sub>2</sub> , раствор. въ конц. HCl и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn.			Бѣлый осадокъ Sn(OH) <sub>4</sub> , α-соединен. раств. въ HCl и NaOH, β-соед. не раств. въ HCl и въ конц. NaOH.	Осаждаетъ Sn(OH) <sub>4</sub> .
Sb <sup>+++</sup>	Оранжевый осад. SbS <sub>3</sub> , растворим. въ конц. HCl и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn.			Бѣлый осадокъ Sb(OH) <sub>3</sub> и SbO.OH, раствор. въ избыткѣ щелочи.	Осаждаетъ Sb(OH) <sub>3</sub> и SbO.OH.
AsO <sub>3</sub> <sup>'''</sup> , As <sup>+++</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>'''</sup> и As <sup>++++</sup>	Желтый осадокъ As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> и (As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ), нераств. въ конц. HCl и растворим. въ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .			Не осаждаютъ.	Не осаждаютъ.

**Общая характеристика 5-й группы (группы многосѣрнистаго аммонія).**  
 Ионы элементовъ 5-й группы осаждаются изъ кислыхъ растворовъ съ водородомъ (сходство съ 4-й гр.); сернистые соединения ихъ растворяются въ многосѣрнистомъ аммоніи съ образованіемъ сульфосолей (отличіе отъ 4-й гр.).

Для изученія хода анализа 5-й гр. въ связи съ 4-й, приготовьте и проанализируйте, какъ указано далѣе, слѣдующую, напр., смѣсь: K<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + SbCl<sub>3</sub> + SnCl<sub>4</sub> (SnCl<sub>2</sub> окислить хлорной водой) + CuSO<sub>4</sub> + HCl (для растворенія осадка, если овъ появился).

**Анализъ смѣси катионовъ всѣхъ группъ.**

1. Въ отдѣльныхъ порціяхъ раствора произведите пробы: а) на аммоній б) на двувалентное желѣзо и в) на трехвалентное желѣзо.
2. Къ порціи раствора прилейте соляной кислоты; если осадка не появится, то растворъ далѣе изслѣдуйте по п. 4; если же осадокъ появится, то соляной кислоты прилейте ко всей взятой для анализа части раствора. Въ появившемся осадкѣ могутъ быть: AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и PbCl<sub>2</sub>.
3. Осадокъ хлористыхъ металловъ отфильтруйте, промойте холодной водой и изслѣдуйте по стр. 132.

4. Фильтратъ же испробуйте на полноту осаждения и въ случаѣ положительнаго результата къ порціи его, нагрѣтой почти до кипѣнія, прилейте сѣроводородной воды: отсутствіе осадка (или мути) доказываетъ отсутствіе 4 и 5 гр.; въ этомъ случаѣ фильтратъ далѣе анализируется, какъ смѣсь первыхъ 3-хъ группъ (стр. 108). Если же при пробѣ съ  $H_2S$  появится осадокъ, то весь растворъ нагрѣйте почти до кипѣнія, разбавьте сѣроводородной водой\*) и насытите его сѣроводороднымъ газомъ\*\*).

При достаточномъ токъ сѣроводорода и отсутствіи мышьяковой кислоты осаждение черезъ 20—30 минутъ можно считать оконченнымъ; въ присутствіи же мышьяковой к. требуется повторное нагрѣваніе и продолжительное осаждение (2—3 часа). Отфильтровавъ часть раствора и нагрѣвъ почти до кипѣнія, прилейте къ ней еще сѣроводородной воды, чтобы убѣдиться въ полнотѣ осаждения.

5. Достигнувъ полного осаждения, смѣсь профильтруйте. Въ фильтратѣ могутъ быть катионы 1, 2 и 3-й гр. и фосфорная и др. кислоты, на фильтрѣ же остаются сѣрнистые металлы 4 и 5-й группы, среди которыхъ могутъ быть:

- 1) Чернаго цвѣта:  $PbS$ ,  $CuS$ ,  $HgS$ .
- 2) Желтаго цвѣта:  $CdS$ ,  $SnS_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ .
- 3) Оранжеваго цвѣта:  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$ .
- 4) Бураго цвѣта:  $SnS$  и  $Bi_2S_3$ .

6. Отдѣленіе 4-й гр. отъ 5 й. а) Промывъ осадки сѣроводородной водой (прибавивъ къ ней уксуснокислаго аммонія, если фильтратъ получается мутный вслѣдствіе прохожденія черезъ фильтръ коллоидальнаго раствора сѣрнистыхъ металловъ), перенесите его въ стаканчикъ и облейте *многосѣрнистымъ аммоніемъ* при тщательномъ помѣшиваніи и слабomъ нагрѣваніи смѣси.

При этомъ сѣрнистыя соединенія 5-й группы растворяются, образуя *сульфосоли*:  $(NH_4)_2SnS_3$ ,  $(NH_4)_3AsS_4$  и  $(NH_4)_3SbS_4$ . Сѣрнистыя же металлы 4-й группы остаются въ осадкѣ. Ихъ отфильтруйте, снова обработайте *многосѣрнистымъ аммоніемъ* для удаленія 5-й группы, затѣмъ отфильтруйте\*\*\*)

\*) Растворъ можно разбавить и дистиллированной водой; разбавленіе необходимо для уменьшенія концентраціи кислоты. Но такъ какъ при этомъ могутъ выпасть хлориды висмута и сурьмы, то лучше растворъ разбавить  $H_2S$ -водой, которая осадитъ эти элементы въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній.

\*\*) Если въ растворѣ заключается азотная к., что можно узнать по запаху, то ее необходимо удалить, какъ описано на стр. 133.

\*\*\*) При фильтрованіи въ присутствіи въ осадкѣ сѣрнистой мѣди, послѣдняя иногда образуя коллоидальный растворъ въ многосѣрнистомъ аммоніи, переходитъ отчасти въ фильтратъ, гдѣ снова выдѣляется изъ раствора въ видѣ черной мути; въ этихъ случаяхъ сѣрнистый аммоній рекомендуется замѣнять сѣрнистымъ калиемъ.

и промойте на фильтрѣ горячей водой, къ которой прибавлена  $H_2S$ —вода и уксусноамм. соль. Анализируйте осадокъ по стр. 133, фильтратъ же анализируйте по пункту 7.

**7. Анализъ сульфосолей.** (Анализъ 5-й группы). а) Къ раствору сульфосолей прилейте соляной кислоты до *кислой реакци*. При этомъ выдѣляется желтый или оранжевый осадокъ, въ которомъ могутъ быть:  $SnS_2$ ,  $Sb_2S_5$  и  $As_2S_5$  и *стра*. (Если осадокъ совершенно бѣлый, то онъ представляетъ собой только сѣру, образующуюся вслѣдствіе разложенія многосѣрнистаго аммонія:  $(NH_4)_2S_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + S$ . Анализъ  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_5$  и  $SnS_2$  можно вести по 2 способамъ.

**1-й способъ.** б) Отфильтровавъ осадокъ, перенесите его въ фарфоровую чашку или стаканчикъ, прилейте къ нему дымящей соляной кислоты и смѣсь прокипятите нѣсколько минутъ; послѣ кипяченія сѣрнистый мышьякъ и сѣра остаются въ осадкѣ, а сѣрнистая сурьма и олово переходятъ въ растворъ; послѣ этого смѣсь профильтруйте.

На фильтрѣ: $As_2S_5$ и S.	Въ фильтратѣ могутъ быть: $SnCl_4$ и $SbCl_3$ .
<p>Осадокъ промойте водой, перенесите въ фарфоровую чашку, облейте небольшимъ количествомъ <math>HNO_3</math> (или же царской водкой или соляной к. съ прибавленіемъ къ ней щепоточки <math>KClO_3</math>) и прокипятите.</p> <p>Подъ конецъ кипяченія растворъ разбавьте водой. Въ растворѣ <math>H_3AsO_4</math>, въ осадкѣ—сѣра.</p>	<p>1. Растворъ нейтрализуйте содой до появленія мути, муть растворите въ нѣсколькихъ капляхъ солян. к., каплю раствора помѣстите на оловянную фольгу. Въ присутствіи іоновъ сурьмы, послѣдняя выдѣляется въ видѣ чернаго пятна. Если присутствуетъ сурьма, то въ растворѣ опустите нѣсколько кусочковъ желѣза; при этомъ сурьма вытѣсняется желѣзомъ (быстрѣе при слабомъ нагрѣваніи) и выдѣляется въ видѣ <i>чернаго порошка</i>, <math>(2Sb^{***}Cl_3' + 3Fe = 3Fe^{**}Cl_2' + 2Sb)</math>; іоны же четырехвалентнаго олова въ это время возставаютъ въ двухвалентное олово <math>(Sn^{****}Cl_4' + Fe = Sn^{**}Cl_2' + Fe^{**}Cl_2')</math>.</p> <p>2) Осадокъ черезъ <math>1/2</math> часа отфильтруйте и фильтратъ попробуйте на полноту осажденія, прибавивъ къ нему кусочекъ желѣза.</p>

**Открытие мышьяка.**

1) Къ порціи раствора прилейте аммиака до щелочной реакции, затѣмъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{MgSO}_4$  (или  $\text{MgCl}_2$ ). Въ присутств.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  появляется мелкокристаллическій осадокъ  $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$ .

2. Выпаривъ часть раствора досуха, часть сухого остатка прокалите на углѣ, въ присутствіи As—чесночный запахъ.

3. Часть раствора испытайте на мышьякъ въ приборѣ Марша.

**Провѣрочныя реакціи на сурьму.**

Черный порошокъ сурьмы растворите въ нѣсколькихъ капляхъ царской водки.

1. Порцію раствора разбавьте сильно водой, выдѣляется бѣлый осадокъ —  $\text{SbOCl}$ ; осадокъ растворите въ винной кислотѣ и осадите сѣродородомъ, выдѣляется оранжев. осад.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

2. Каплю раствора помѣстите на монету, опустите въ каплю кусочекъ цинка или алюминія; на монетѣ появляется черн. пятно сурьмы.

**Открытие олова.**

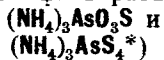
1. Къ порціи раствора прилейте сулемы, въ присутствіи олова выдѣляется бѣлый осадокъ хлористой ртути  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

2. Въ оставшуюся часть раствора погрузите кусочекъ цинка или алюминія; въ присутствіи олова, выдѣляется на цинкѣ или алюминіѣ губчатая сѣрая масса олова, которая растворяется въ соляной к.

II-й способъ анализа  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Промытые осадки  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$  облейте въ фарфоровой чашкѣ растворомъ углекислаго аммонія; при этомъ растворяется сѣрнистый мышьякъ въ видѣ  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_5$  (см. стр. 145).

Осадокъ отфильтруйте и промойте водой и углекислымъ аммоніемъ.

**Въ фильтратѣ:**



Растворъ подкислите соляной к., при этомъ выдѣляется снова  $\text{As}_2\text{S}_5$ ; послѣдній растворите въ  $\text{HNO}_3$  или въ  $\text{HCl} + \text{KClO}_3$  и въ фильтратѣ открывайте As какъ описано выше (въ 1-мъ способѣ).

**Въ осадкѣ:  $\text{SnS}_2 + \text{Sb}_2\text{S}_5$ .**

Осадки облейте концентрированной соляной к. и растворите ихъ при кипяченіи; въ растворѣ будутъ:  $\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$ .

Растворъ ихъ можно анализировать какъ указано въ 1-мъ способѣ, но можно и такъ:

1) Растворъ нейтрализуйте содой до появления мути; мутъ растворите въ нѣсколькихъ капляхъ  $\text{HCl}$  и въ растворъ бросьте нѣсколько кусочковъ цинка (химически чистаго), при этомъ выдѣляется сурьма и олово въ видѣ порошка.

2) Приблизительно черезъ  $\frac{1}{2}$  часа удаливъ изъ смѣси цинкъ, растворъ слейте, а осадокъ облейте концентрированной  $\text{HCl}$  и прокипятите. Растворяется олово въ видѣ  $\text{SnCl}_2$  и не растворяется сурьма.

3) Отфильтровавъ сурьму, растворите ее въ царской водкѣ и съ растворомъ продѣлайте провѣрочныя реакціи описанныя въ 1-мъ способѣ.

4) Растворъ же  $\text{SnCl}_2$  испытайте при помощи  $\text{HgCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (см. оп. 128) и другими способами, указанными выше.

\*) Углекислый аммоній, дѣйствуя на  $\text{As}_2\text{S}_5$ , образуетъ растворимыя въ водѣ соединенія согласно уравненію:  $\text{As}_2\text{S}_5 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_5 + 3\text{CO}_2$ .



## Провѣрочные вопросы на группу сульфосолей.

1. Въ видѣ какихъ ионовъ обыкновенно мышьякъ встрѣчается въ растворѣ.

2. Какъ дѣйствуетъ  $H_2S$  на ионы мышьяковой и мышьяковистой к. (хим. уравн.).

3. При какихъ условіяхъ быстрѣ осаждается пентавалентный мышьякъ.

4. Въ видѣ какихъ соединеній переходить сѣрнистый мышьякъ при раствореніи: а) въ кислотахъ ( $HNO_3$ ,  $HCl$  и  $KClO_3$ ); б) въ многосѣрномомъ аммоніи и с) въ углекисломъ аммоніи (хим. ур.).

5. Какъ дѣйствуютъ кислоты на сульфосоли мышьяка.

6. На какіе ионы разлагается сульфосоли мышьяка.

7. Какъ отличить аніоны мышьяковистой к-ты отъ мышьяковой (3-хъ валентный мышьякъ отъ 5-валентнаго).

8. Какими сухими реакціями можно открыть мышьякъ.

9. Что такое приборъ Марша?

10. Какой валентности ионы олова.

11. Формула оловянной кислоты.

12. Составъ и цвѣтъ сѣрнистыхъ соединеній олова.

13. Какъ дѣйствуютъ на ионы олова: а) сѣроводородъ и б) ѣдкій натръ въ эквивалентномъ количествѣ и въ избыткѣ.

14. Какими свойствами обладаетъ двухлористое олово и его растворъ въ ѣдкомъ натрѣ.

15. Какъ перевести двувалентное олово въ 4 валентное и обратно.

16. Какъ дѣйствуютъ на растворъ 4-валентнаго олова: а) желѣзо и б) цинкъ или алюминій.

17. Какъ дѣйствуетъ многосѣрныи аммоній на сѣристое олово и сѣристую сурьму.

18. Какова валентность сурьмы.

19. Какъ дѣйствуютъ на ионы сурьмы: а) ѣдкій натръ, б) избытокъ воды и с) сѣроводородъ.

20. Какъ относятся сѣристая сурьма и сѣристое олово къ разбавленной и концентр. соляной к.

21. Какими металлами выдѣляются изъ растворовъ ионы сурьмы.

22. Какъ дѣйствуетъ азотная к. на сурьму и олово.

23. Въ какихъ кислотахъ растворяются сурьма и олово.

24. На какіе ионы разлагаются въ растворѣ сульфосоли олова и сурьмы.

25. Какъ отличить въ растворѣ сурьму отъ олова.

26. Чѣмъ отличаются по цвѣту сѣрнистыя соединенія мышьяка, сурьмы и олова.

27. Выразить химическими уравненіями ходъ анализа 5-й гр.

28. Чѣмъ отличается 5-я гр. отъ всѣхъ остальныхъ.

## Металлоиды.

Металлоиды могутъ быть въ анализируемомъ веществѣ какъ въ свободномъ состояніи такъ и въ химически связанномъ (въ видѣ кислотныхъ остатковъ или ихъ составныхъ частей, напр.,  $SO_4''$ ,  $PO_4'''$  и т. д.). Чаще металлоиды встрѣчаются въ видѣ кислотныхъ остатковъ или аніоновъ, поэтому далѣе описываются преимущественно химическія реакціи и анализъ аніоновъ и притомъ болѣе часто встрѣчаемыхъ.

Какъ въ свободномъ состояніи такъ и въ видѣ химическихъ соединенийъ металлоиды могутъ быть открыты при помощи характерныхъ или специальныхъ реакцій.

Чтобы при анализѣ не производить характерныхъ реакцій на всѣ отдѣльныя кислоты и ихъ аніоны, здѣсь такъ же какъ и при анализѣ катионовъ выбраны особые групповые реактивы, дѣйствуя которыми на растворъ аніоновъ можно узнать присутствіе или отсутствіе той или другой группы ихъ.

Групповыми реактивами при открытіи аніоновъ являются растворъ хлористаго барія и азотнокислаго серебра, которыми можно раздѣлить аніоны на слѣдующія 3 группы.

**I группа.** Аніоны, осаждаемые хлористымъ баріемъ:

$SO_4''$ ,  $SiF_6''$ ,  $SO_3''$ ,  $S_2O_3''$ ,  $CrO_4''$ ,  $C_2O_4''$ ,  $F'$ ,  $PO_4'''$ ,  $AsO_4'''$ ,  
 $BO_3'''$ ,  $SiO_3'''$ ,  $CO_3'''$ .

Эти аніоны за исключеніемъ  $SO_4''$ ,  $SiF_6''$ ,  $F'$ , осаждаются также и  $AgNO_3$ . Серебряныя соли растворимы въ разбавленной  $HNO_3$ .

**II группа.** Аніоны, осаждаемые азотнокислымъ серебромъ и неосаждаемые хлористымъ баріемъ:

$Cl'$ ,  $Br'$ ,  $J'$ ,  $CN'$ ,  $Fe(CN)_6'''$ ,  $Fe(CN)_6''''$ ,  $S''$ ,  $CNS'$ .

Серебряныя соединения этихъ аніоновъ нерастворимы въ разбавл.  $HNO_3$ .

**III группа.** Ионы, неосаждаемые ни хлористымъ баріемъ, ни азотнокислымъ серебромъ:

$NO_3'$ ,  $ClO_3'$ ,  $NO_2'$  и  $C_2H_3O_2'$ .

Послѣдніе два аніона могутъ осадиться ляписомъ изъ концентрированныхъ растворовъ, но образовавшійся осадокъ легко растворяется въ разбавл.  $\text{HNO}_3$ .

**Примѣчаніе.** Групповые реактивы  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  для аніоновъ не имѣютъ того значенія, какое имѣли для катионовъ  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и т. д.:  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  служатъ только для опредѣленія той или другой группы аніоновъ, а не для ихъ отдѣленія, какъ это было при катионахъ.

## I Группа кислотъ (гр. хлористаго барія).

Къ этой группѣ относятся кислоты, аніоны которыхъ изъ *нейтральныхъ* растворовъ осаждаются хлористымъ баріемъ; таковы: *сѣрнистая* *кисл.*— $\text{H}_2^*|\text{SO}_3''$ , *сѣрноватистая*— $\text{H}_2^*|\text{S}_2\text{O}_3''$ , *сѣрная*— $\text{H}_2^*|\text{SO}_4''$ , *угольная*— $\text{H}_2^*|\text{CO}_3''$ , *борная*— $\text{H}_3^*|\text{BO}_3'''$ , *кремневая*— $\text{H}_2^*|\text{SiO}_3''$ , *хромовая* и *двухромовая*— $\text{H}_2^*|\text{Cr}_2\text{O}_7''$ , *щавелевая*— $\text{H}_2^*|\text{C}_2\text{O}_4''$  и *фтористоводородная*— $\text{H}^*|\text{F}'$ , *мышьяковая*— $\text{H}_3^*|\text{AsO}_4'''$ .

## Сѣра и кислородныя кислоты, заключающія сѣру.

Сѣра—желтоватый элементъ, существующій въ нѣсколькихъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ (ромбическая, призматическая, аморфная и др.). По внѣшнему виду и химическимъ свойствамъ сѣра—типичный *металлоидъ*. При горѣніи на воздухъ сѣра образуетъ кислотный окисель— $\text{SO}_2$  (*сѣрнистый ангидридъ*), который, соединяясь съ кислородомъ, образуетъ другой кислотный окисель— $\text{SO}_3$  (*сѣрный ангидридъ*).

$\text{SO}_2$ , растворяясь въ водѣ, образуетъ *сѣрнистую кислоту*— $\text{H}_2\text{SO}_3$ , а  $\text{SO}_3$ , соединяясь съ водой, образуетъ *сѣрную кислоту*— $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Сѣра соединяется также непосредственно съ металлами и водородомъ (при нагрѣваніи), образуя сѣрнистые металлы и сѣроводородъ— $\text{H}_2\text{S}$ . Валентность сѣры непостоянна: въ соединеніи съ водородомъ сѣра *двухвалентна* ( $\text{H—S—H}$ ), въ соединеніи же съ кислородомъ *четыревалентна*

( $\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ ) и *шестивалентна* ( $\text{O} = \text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ ).

*Опытъ 153. а)* Кусочекъ сѣры нагрѣйте въ сухой пробиркѣ: сѣра расплавляется, затѣмъ начинаетъ кипѣть и каплями сгущается на болѣе холодныхъ стѣнкахъ пробирки.

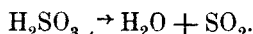
*б)* По охлажденіи пробирки налейте въ нее немного сѣроуглерода или бензола: сѣра растворится.

*Опытъ 154. а)* Кусочекъ сѣры зажгите на крышкѣ тигля и обратите вниманіе на запахъ выдѣляющагося при этомъ сѣрнистаго ангидрида ( $\text{SO}_2$ ).

*б)* Надъ горящей сѣрой подежите влажную синюю лакмусовую бумажку: бумажка покраснѣетъ.

## Сѣрнистая кислота. $\text{SO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

Сѣрнистой кислотой называется растворъ сѣрнистаго ангидрида въ водѣ; въ чистомъ видѣ она не получена, такъ какъ уже на холоду и въ разбавленномъ водномъ растворѣ *диссоциируетъ* на воду и сѣрнистый ангидридъ:



Поэтому растворъ сѣрнистой кислоты всегда имѣеть рѣзкій запахъ сѣрнистаго ангидрида.

Соли же сѣрнистой кислоты постоянны. Сѣрнистая кислота *двуосновна* и даетъ два ряда солей: *среднія* ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и *кислыя* ( $\text{NaHSO}_3$ ).

*Опытъ 155. а)* Къ раствору сѣрнистоокислаго натрія прилейте сѣрной или соляной кислоты и выдѣляющійся газъ— $\text{SO}_2$  опредѣлите по запаху



$\text{SO}_2$  значительно растворимъ въ водѣ (43,5 объема  $\text{SO}_2$  на 1 об. воды при  $15^\circ\text{C}$ ), поэтому онъ выдѣляется съ шипѣніемъ только при подкисленіи концентрированныхъ растворовъ солей сѣрнистой к.; при нагрѣваніи же довольно быстро можно удалить изъ раствора весь сѣрнистый ангидридъ.

б) Пробирку со смѣсью  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  заткните пробкой съ газоотводной трубкой (рис. 43), послѣднюю опустите въ пробирку съ баритовой водой и затѣмъ смѣсь осторожно нагрѣйте; выдѣляющійся сѣрнистый ангидридъ, попадая въ баритовую воду, сейчасъ-же мутитъ ее, такъ какъ образуетъ мало растворимый въ водѣ сѣрнистоокислый барій (1 в. ч.  $\text{BaSO}_3$  на 46000 в. ч. воды)

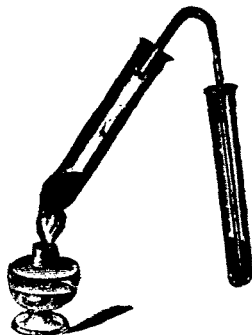
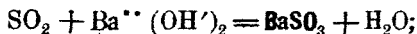
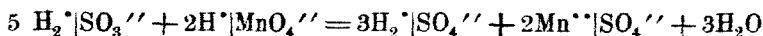


Рис. 43.

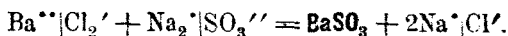


Известковая вода при этомъ не мутится, или мутится при продолжительномъ пропусканіи  $\text{SO}_2$ , такъ какъ  $\text{CaSO}_3$  значительно растворимъ въ водѣ (1 в. ч.  $\text{CaSO}_3$  на 800 в. ч. воды).

*Опытъ 156.* Къ раствору марганцовокислаго калия прилейте разбавленной сѣрной кислоты и сѣрнистоокислаго натрія; растворъ  $\text{KMnO}_4$  быстро обезцвѣчивается, восстанавливаясь и окисляя  $\text{H}_2\text{SO}_3$  въ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

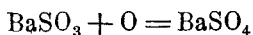


*Опытъ 157. а)* Къ раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  прилейте  $\text{Ba}_2^{**}|\text{Cl}_2'$ ; появляется бѣлый осадокъ сѣрнистоокислаго барія.



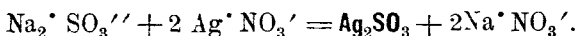
б) Осадокъ  $BaSO_3$  растворите въ  $HCl$  или  $HNO_3$  \*).

с) Къ образовавшемуся раствору прилейте бромной или іодной воды и смѣсь подогрейте, при этомъ происходитъ окисленіе іоновъ сѣрнистой кислоты въ іоны сѣрной, и выдѣляется нерастворимый въ кислотахъ сѣрнокислый барій.



Такъ же реагируютъ съ  $Na_2SO_3$  и соли кальція и стронція.

*Опытъ 158.* а) Къ раствору  $Na_2SO_3$  прилейте ляписа; выдѣляется бѣлый мелко кристаллическій осадокъ сѣрнистоокислаго серебра, *растворимый въ азотной кислотѣ.*



б) Смѣсь съ  $AgSO_3$  подогрейте, осадокъ чернѣетъ, такъ какъ выдѣляется сѣрый порошокъ металлическаго серебра, образовавшійся вслѣдствіе разложенія сѣрнистоокислаго серебра, согласно уравненію:



$Ag_2SO_3$  растворяется также въ избыткѣ  $Na_2SO_3$ , въ амміакѣ и др. соединеніяхъ.

Съ солями свинца  $Na_2SO_3$  даетъ бѣлый осадокъ  $PbSO_3$ , растворимый въ  $HNO_3$ .

Если къ нейтральному раствору сѣрнистой соли прилить нѣсколько капель раствора **нитропруссиднаго натрія** ( $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ ), то появляется красное окрашиваніе (отличіе отъ  $S_2O_3''$ ).

Нейтральный растворъ сѣрнистой соли, окисляясь, обезцвѣчиваетъ іодную воду, причемъ послѣ окисленія растворъ приобретаетъ кислую реакцію:  $Na_2 \cdot |SO_3'' + H_2O + 2J = Na_2 \cdot |SO_4'' + 2H \cdot |J'$ .

### Сѣрноватистая кислота $SO_2 < \begin{matrix} HS \\ OH \end{matrix}$

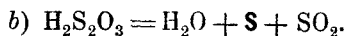
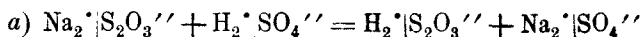
Сѣрноватистая кислота въ свободномъ состояніи неизвѣстна и можетъ существовать только въ разбавленномъ водномъ растворѣ, причемъ легко разлагается на сѣрнистый ангидридъ, сѣру и воду:



Щелочныя соли сѣрноватистой кислоты прочны и хорошо кристаллизуются. Такова, напр., имѣющая большое примѣненіе въ химической практикѣ сѣрноватисто-натріева соль  $-Na_2S_2O_3$  (Гипосульфитъ).

\*) Если  $Na_2SO_3$  содержитъ и  $Na_2SO_4$ , то при этомъ осадокъ не весь растворяется.

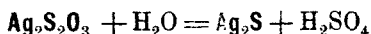
*Опытъ 159.* Къ раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  прилейте кислоты, выдѣляется газъ сѣрнистый ангидридъ, и растворъ мутится освобождающейся сѣрой (отличіе отъ сѣрнистой кислоты).



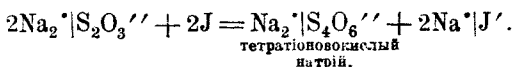
*Опытъ 160.* Ионы  $\text{S}_2\text{O}_3''$  осадите хлористымъ баріемъ (растворимость  $\text{BaS}_2\text{O}_3=1:480$  на холоду, при нагрѣваніи больше) и осадокъ растворите въ  $\text{HNO}_3$ ; (осадокъ  $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_3$  растворяется, но тотчасъ-же появляется муть сѣры).

*Опытъ 161.* Къ раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  прилейте  $\text{SrCl}_2$ , осадка не появляется (отличіе отъ  $\text{SrSO}_3$  и  $\text{SrSO}_4$ ), такъ какъ растворимость  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  въ водѣ очень велика (1:3,7).

*Опытъ 162.* Къ раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  прилейте  $\text{AgNO}_3$ , появляется бѣлый творожистый осадокъ  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , растворимый въ избыткѣ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и чернѣющій вслѣдствіе разложенія его съ выдѣленіемъ сѣрнистаго серебра:

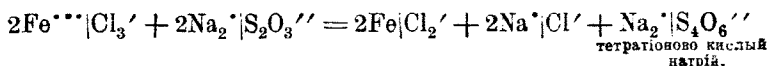


*Опытъ 163.* Къ водному раствору іода прилейте сѣрноватисто кислога натрія, растворъ обезцвѣчивается, такъ какъ свободный іодъ переходитъ въ іоны:



Въ отличіе отъ реакціи съ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (см. стр. 156) здѣсь іоновъ водорода не образуется.

*Опытъ 164.* Къ раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  прилейте нѣсколько капель  $\text{FeCl}_3$ , получается темно фіолетовая окраска раствора, которая довольно быстро исчезаетъ; при этомъ  $\text{FeCl}_3$  восстанавливается въ  $\text{FeCl}_2$ .

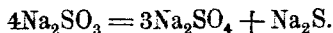


*Опытъ 165.* а) Нагрѣвайте въ пробиркѣ кристалликъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до полного удаленія кристаллизационной воды и сухой остатокъ прокалите; происходитъ разложеніе съ выдѣленіемъ капелекъ сѣры на болѣе холодныхъ стѣнкахъ пробирки, выражающееся слѣд. хим. уравненіемъ:



б) Къ остатку (по охлажденіи) прилейте нѣсколько капель кислоты; слышенъ запахъ сѣроводорода.

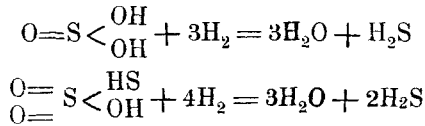
Аналогично, разлагаются при прокаливаніи и сѣрнистокислыя соли:



**Определение ионовъ  $S_2O_3''$  въ присутствіи ионовъ  $SO_2''$** , основано на различной растворимости  $SrSO_3$  и  $SrS_2O_3$  (см. оп. 161 и оп. 157).

*Опытъ 166.* Къ смѣси растворовъ  $Na_2S_2O_3$  и  $Na_2SO_3$  прилейте хлористаго стронція, смѣсь взболтайте и черезъ нѣкоторое время осадокъ  $SrSO_3$  отфильтруйте. Съ растворомъ, содержащимъ іоны  $S_2O_3''$ , произведите реакціи съ  $FeCl_3$  (оп. 164), съ подкисленіемъ его (оп. 159) и др. осадокъ же промойте, растворите въ  $HCl$  и наблюдайте выдѣленіе  $SO_2$ ; а также произведите и другія реакціи, характеризующія  $SO_3''$ .

Водородъ въ моментъ выдѣленія возстановляетъ сѣрнистую и сѣрноватистую кислоты въ сѣрководородъ:



Слѣдов., эти кислоты обладаютъ и окислительными свойствами.

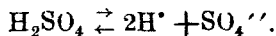


Сѣрная кислота—маслообразная тяжелая уд. в. 1,84 жидкость; съ водой сѣрная кислота соединяется съ большимъ выдѣленіемъ тепла;\*) при достаточно сильномъ нагрѣваніи (около 338°) происходитъ разложеніе сѣрной кислоты на воду и сѣрный ангидридъ. ( $H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + SO_3$ ) и ея перегонка.

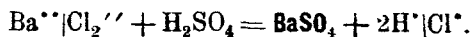
Сѣрная кислота какъ *двуосновная* даетъ два ряда солей: *среднія* ( $Na_2SO_4$ ) и *кислая* ( $NaHSO_4$ ).

Сѣрная кислота относится къ сильнымъ кислотамъ, т. е. въ водномъ растворѣ она въ значительной степени разложена на іоны (см. стр. 20), при чемъ она распадается сперва (въ концентрированныхъ растворахъ) согласно уравненію:  $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4''$ .

Въ разбавленныхъ же растворахъ распаденіе идетъ далѣе:



*Опытъ 167. а)* Къ разбавленной сѣрной кислотѣ прилейте хлористаго барія; появляется мелкокристаллическій осадокъ сѣрнокислаго барія, который при кипяченіи переходитъ въ болѣе крупнокристаллическій.



\*) Если прилить воду къ сѣрной кислотѣ, то происходитъ вскипаніе и разбрасываніе смѣси; поэтому, приготавливая растворъ сѣрной кислоты, *следуетъ вливать понемногу сѣрную кислоту въ воду, а не наоборотъ.*

b) Докажите на опытѣ нерастворимость осадка въ азотной кислотѣ (отличіе отъ  $BaSO_3$ ,  $BaS_2O_3$  и др.)

По нерастворимости въ кислотахъ баріевой соли сѣрная кислота отличается отъ остальныхъ кислотъ (кроме  $H_2SiF_6$ ).

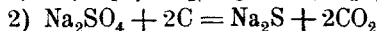
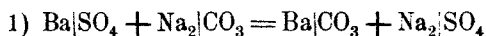
Возможно большее удаленіе іоновъ  $SO_4^{''}$  изъ раствора достигается прибавленіемъ избытка іоновъ барія, что ясно изъ уравненія  $C_{Ba} \times C_{SO_4} = K$ .

Опытъ 168. Іоны  $SO_4^{''}$  осадите прибавленіемъ къ ихъ раствору уксуснокислаго свинца и выдѣляющійся осадокъ  $PbSO_4$  растворите въ уксуснокисломъ аммоніи (или  $NaOH$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $C_6H_4O_6(NH_4)_2$ )

$Ag^+|NO_3^-$  изъ неконцентрированныхъ растворовъ не осаждаютъ іоновъ  $SO_4^{''}$  (отличіе отъ  $SO_3^{''}$  и  $S_2O_3^{''}$ ).

Водородъ въ моментъ выдѣленія не возстановляетъ  $H_2SO_4$  въ  $H_2S$ . (отличіе отъ  $H_2SO_3$  и  $H_2S_2O_3$ )

Реакція на сѣрную кислоту сухимъ путемъ. Опытъ 169. а) Осадокъ  $BaSO_4$  просушите прожатіемъ въ фильтровальной бумагѣ, смѣшайте съ нѣсколькими объемами соды и угля и прокалите въ тиглѣ или при помощи паяльной трубки на углѣ; образуется послѣ сплавленія сѣрнистый натрій (сѣрная печенъ).



Въ той же реакціи  $Na_2S$  образуютъ и кислотные остатки  $|SO_3, |S_2O_3, |S$ , поэтому реакцію образованія сѣрной печени можно примѣнять при слѣдующихъ условіяхъ: если указанные кислоты остатки открыты, то растворъ ихъ прокипятите съ  $HNO_3$  или  $HCl$  до полного разрушенія и удаленія  $SO_3^{''}$ ,  $S_2O_3^{''}$  и  $S^{''}$ . Къ отфильтрованному раствору прилейте хлористаго барія, и съ отфильтрованнымъ  $BaSO_4$  произведите указанную реакцію.

b) Сплавъ помѣстите на серебряную монету и смочите его каплей воды; монета почернѣетъ (образованіе  $Ag_2S$ ).

Въ водѣ и кислотахъ нерастворимы: сѣрнокислые барій, стронціи, свинецъ и отчасти кальцій. Переводятся они въ растворъ кипяченіемъ или сплавленіемъ съ  $KNaCO_3$  (см. стр. 70).

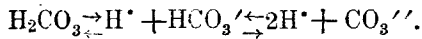


При горѣніи или окисленіи угля (напр., накаливаніемъ его смѣси съ окисью мѣди) получается окисель углерода—*угольный антиридъ* или *углекислый газъ*— $CO_2$ . При обыкновенной температурѣ 1 объемъ этого газа растворяется въ равномъ объемѣ воды. Растворъ угольнаго анги-



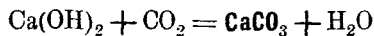
дриа въ водѣ имѣеть кислую реакцію и называется *угольной кислотой*. Въ чистомъ видѣ угольная кислота не получена, такъ какъ она разлагается при концентрированіи ея раствора на угольный ангидридъ и воду. Соли же ея постоянны, хорошо кристаллизуются и весьма многочисленны.

Угольная кислота—слабая *двуосновная* кислота, весьма мало іонизированная:



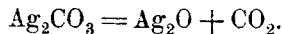
*Опытъ 170.* а) Къ раствору соды или къ кусочку мрамора, помѣщенному въ пробиркѣ А (рис. 43) прилейте кислоты; сода вскипаетъ вслѣдствіе выдѣленія углекислаго газа.

б) Закрывъ пробирку пробкой съ газоотводной трубкой, послѣднюю спустите въ другую пробирку съ чистой известковой водой (или баритовой), и смѣсь въ пробиркѣ А подогрейте для выдѣленія изъ раствора  $\text{CO}_2$ ; при этомъ известковая вода быстро мутится (отличіе отъ  $\text{SO}_2$ ) вслѣдствіе образованія нерастворимаго въ ней углекислаго кальція:



*Опытъ 171.* а) Ионы  $\text{CO}_3''$  (изъ раствора соды) осадите азотнокислымъ серебромъ. Выдѣляется бѣлый осадокъ (при избыткѣ серебра желтоватый) углекислаго серебра.

б) Смѣсь съ осадкомъ прокипятите; осадокъ бурѣетъ вслѣдствіе разложенія его на окись серебра и углекислый газъ:



Ионы  $\text{Ba}^{**}$  и  $\text{Pb}^{**}$  также осаждаются растворами углекислыхъ металловъ. Замѣтимъ, что всѣ соли угольной к., кромѣ солей щелочныхъ металловъ, нерастворимы въ водѣ и растворимы въ кислотахъ.

**Опредѣленіе іоновъ  $\text{SO}_3''$  и  $\text{CO}_3''$  при совмѣстномъ присутствіи.** При совмѣстномъ присутствіи солей угольной и сѣрнистой кислоты, послѣднюю легко узнать по запаху и по возстановленію марганцовой кислоты; угольную же кислоту можно узнать, разложивъ ея соль кислотой и пропустивъ выдѣляющійся газъ въ известковую воду: известковая вода мутится быстро только углекислымъ газомъ. Можно также іоны сѣрнистой кислоты окислить марганцовокислымъ калиемъ и затѣмъ уже выдѣлять изъ раствора углекислый газъ.

**Опредѣленіе свободного углерода.** Для опредѣленія свободного углерода (уголь, графитъ, алмазъ), вещество смѣшиваютъ съ порошкообразной окисью мѣди и, помѣстивъ смѣсь въ сухую пробирку А (рис. 43), прокачиваютъ. При этомъ углеродъ окисляется кислородомъ окиси мѣди въ угольный ангидридъ ( $\text{C} + 2\text{CuO} = \text{CO}_2 + \text{Cu}$ ), который, проходя по газоотводной трубкѣ въ известковую воду, мутитъ ее.

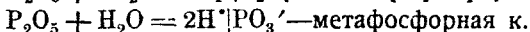
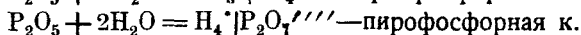
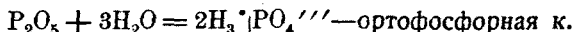
## Фосфоръ и фосфорныя кислоты.

Чистый фосфоръ—*металлоидъ*, существующій въ двухъ видоизмѣненіяхъ (желтый и красный фосфоръ).

Находясь въ одной группѣ (5-й) менделѣвской системы элементовъ съ мышьякомъ и сурьмой, фосфоръ имѣетъ значительное съ ними сходство по атомному составу и свойствамъ своихъ соединений.

Съ кислородомъ фосфоръ образуетъ окислы:  $P_2O_5$  (фосфорный ангидридъ),  $P_4O_6$  (фосфористый анг.) и  $P_2O_4$  (аналогичный  $N_2O_4$ ).

Окислы фосфора, соединяясь съ водой, образуютъ гидраты, которые являются кислотами:



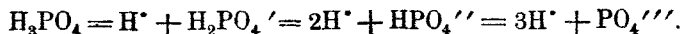
Фосфористый ангидридъ, соединяясь съ водою, образуетъ трехосновную фосфористую кислоту:  $P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3^*|PO_3'''$ .

Кромѣ того извѣстны кислоты:  $H^*|H_2PO_2'$  — фосфорноватистая,  $H_4^*|P_2O_6''''$  — фосфорноватая и  $H^*|PO_2'$  — метафосфористая.

**Опредѣленіе свободнаго фосфора.** Свободный фосфоръ опредѣляется по способности его горѣть при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ бѣлаго дыма окисловъ и по образованію ортофосфорной к. при нагрѣваніи съ азотной кислотой.



Ортофосфорная кислота въ чистомъ видѣ—кристаллическое твердое вещество; она трехосновна и даетъ три ряда солей: *однометаллическія* ( $NaH_2PO_4$ ), *двуметаллическія* ( $Na_2HPO_4$ ) и *триметаллическія* ( $Na_3PO_4$ ). Въ водномъ растворѣ фосфорная кислота постепенно въ зависимости отъ степени разбавленія водой распадается на слѣд. іоны:



Реакціи іоновъ фосфорной кислоты описаны неоднократно выше.

Групповой реактивъ  $BaCl_2$  осаждаетъ іоны фосфорной кислоты въ видѣ бѣлаго осадка  $BaHPO_4 + Ba_3(PO_4)_2$ , растворимаго въ уксусной и минеральныхъ кислотахъ.

Магнезіальная смѣсь ( $MgSO_4 + NH_4Cl + NH_4OH$ ) осаждаетъ бѣлый кристаллическій осадокъ  $MgNH_4PO_4$  (оп. 11).

*Отитъ 172.* Къ раствору  $Na_2HPO_4$  прилейте ляписа; выдѣляется

желтый хлопьевидный осадокъ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , растворимый въ  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  (сходство съ  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ ; см. оп. 146).

**Открытие фосфорной к. въ присутствіи мышьяковых к.** Реакція съ молибденовокислымъ аммоніемъ (см. оп. 86) отличаетъ іоны фосфорной к. отъ всѣхъ остальныхъ, кромѣ іоновъ мышьяковой кислоты, которая съ молибденовой жидкостью также даетъ желтый кристаллическій осадокъ. Вслѣдствіе этого прежде чѣмъ открывать фосфорную кислоту необходимо удалить мышьяковыя кислоты разрушеніемъ ихъ и осажденіемъ сѣроводородомъ.

Іоны мышьяковистой кислоты не осаждаются молибденовой жидкостью, но они окисляются азотной кислотой молибденовой жидкости и тогда уже осаждаются.

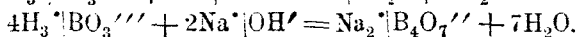
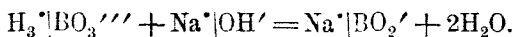


Металлоидъ боръ въ свободномъ состояніи существуетъ въ видѣ *буры аморфнаго порошка* и въ видѣ прозрачныхъ слегка окрашенныхъ *кристалловъ* (аллотропическія видоизмѣненія).

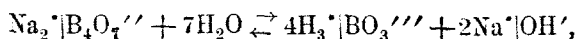
Сгорая на воздухѣ, боръ образуетъ *трехокись бора* или *борный ангидридъ*— $\text{B}_2\text{O}_3$ , который, соединясь съ водой, образуетъ трехосновную *борную кислоту*  $\text{H}_3 \cdot \text{BO}_3'''$ .

Теряя при нагрѣваніи воду, борная кислота даетъ *метаборную*— $\text{H} \cdot \text{BO}_2$ , *пиро* или *тетраборную*— $\text{H}_2 \cdot \text{B}_4\text{O}_7$  и, наконецъ, борный ангидридъ. *Борная к.*—слабая кислота, т. е. въ водныхъ растворахъ она мало іонизирована.

Соли нормальной борной кислоты неизвѣстны, такъ какъ при нейтрализаціи ея щелочами выдѣляются соли *метаборной* и *тетраборной к.*

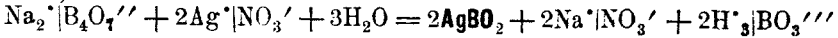


*Опытъ 173.* Растворите немного *буры* ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) въ двойномъ или тройномъ объемѣ воды и смочите образовавшимся растворомъ красную лакмусовую бумажку; бумажка посинѣтъ, т. к. вслѣдствіе разложенія *буры* водой образуются въ растворѣ ѣдкій натръ и борная кислота:



но вслѣдствіе сильной іонизаціи ѣдкаго натра и весьма слабой іонизаціи борной кислоты, концентрація гидроксильныхъ іоновъ значительно больше концентраціи водородныхъ іоновъ, поэтому растворъ показываетъ щелочную реакцію. Разложеніе *буры* водой идетъ тѣмъ далѣе, чѣмъ разбавленнѣе растворъ.

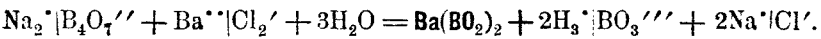
*Опыт 174. а)* Къ концентрированному раствору буры прилейте азотнокислаго серебра, выдѣляется бѣлый осадокъ борнокислаго серебра (мета—):



*б)* Смѣсь съ осадкомъ подогрейте; осадокъ бурѣть, превращаясь въ окись серебра:  $2\text{Ag}|\text{BO}_2 + 3\text{H}^*|\text{OH}' = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}_3^*|\text{BO}_3'''$ .

*в)* Растворъ буры разбавьте сильно водой и прилейте къ нему азотнокислаго серебра; при достаточномъ разбавленіи появляется не бѣлый осадокъ борнокислаго серебра, а бурый осадокъ окиси серебра, осажденнаго ѣдкимъ натромъ (гидроксильными іонами), образовавшимся въ растворѣ буры, вслѣдствіе сильнаго разложенія ея водой.

*Опыт 175.* Къ раствору буры прилейте хлористаго барія; появляется бѣлый осадокъ метаборнокислаго барія, растворимый въ кислотахъ:

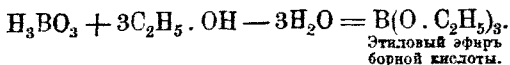


Въ виду значительной растворимости борнокислаго барія въ водѣ изъ достаточно разбавленныхъ растворовъ осадка можетъ не появиться.

Если растворъ буры нейтрализовать какой-нибудь кислотой, то въ растворѣ образуется свободная борная кислота, почти не дѣйствующая на лакмусовую бумажку. Такой растворъ не даетъ осадка съ іонами барія и серебра, такъ какъ освобождающіеся при реакціи іоны водорода  $[\text{2Ba}^*|\text{Cl}_2' + 2\text{H}_3^*|\text{BO}_3''' \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{BO}_2)_2 + 4\text{H}^*|\text{Cl}' + 2\text{H}_2\text{O}]$  будутъ растворять осадокъ. *Поэтому, осаждая аніоны борной кислоты іонами барія, слѣдуетъ ея щелочные растворы нейтрализовать кислотой, а затѣмъ сдѣлать растворъ слабощелочнымъ, приливъ къ нему амміака* (не осаждающаго іоновъ барія).

Въ нейтральныхъ и щелочныхъ растворахъ *нерастворимы* также борнокислый кальцій, стронцій и магній, поэтому при осажденіи въ присутствіи борной кислоты металловъ 3-ей группы сѣрнистымъ аммоніемъ можетъ выпасть въ осадкѣ и 2 группа въ видѣ борнокислыхъ солей. Поэтому въ присутствіи іоновъ борной кислоты ходъ анализа только-что упомянутыхъ группъ нѣсколько измѣняется (см. общій ходъ анализа).

**Спеціальныя реакціи на борную кислоту.** *Опыт 176.* Истолченную въ порошокъ буру въ фарфоровой чашкѣ облейте спиртомъ (лучше древеснымъ) и крѣпкой сѣрной кислотой и затѣмъ смѣсь зажгите, помѣшивая ея палочкой; края пламени при этомъ окрашиваются *въ зеленый цвѣтъ* образовавшимся и сгорающимъ летучимъ эфиромъ борной кислоты:



При этой реакціи полезно также прибавленіе къ раствору  $\text{CaFl}_2$  или  $\text{NaFl}$ , т. к. при этомъ образуется летучій  $\text{BFl}_3$ , интенсивнѣе окрашивающій пламя.

*Опыт 177. а)* Къ раствору буры прилейте соляной кислоты до кислой реакции и смочите имъ *куркумовую бумажку*; затѣмъ бумажку осторожно высушите надъ пламенемъ горѣлки; при этомъ весь хлористый водородъ улетучивается, а оставшаяся борная кислота измѣняетъ желтый цвѣтъ бумажки въ краснобурый; бумажку смочите ѣдкимъ натромъ, при этомъ она становится зеленовато-бурой. Затѣмъ бумажку снова смочите соляной кислотой и высушите, буро-красный цвѣтъ снова появляется.

*б) Сухая реакція.* Немного буры смѣшайте съ  $\text{CaF}_2 + \text{KHSO}_4$  и, набравъ немного смѣси въ ушко платиновой проволоки, коснитесь имъ пламени горѣлки. Пламя при этомъ окрашивается въ желтозеленый цвѣтъ натріемъ и улетучивающимся при нагрѣваніи  $\text{BF}_3$ .

### Кремневая кислота $\text{O} = \text{Si} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

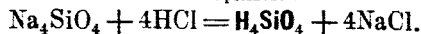
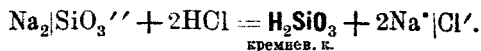
Свободный кремній, какъ и боръ, существуетъ въ видѣ аморфнаго буро-го порошка и въ видѣ черныхъ блестящихъ кристалловъ (аллотропическія видоизмѣненія). Сгорая, кремній образуетъ *двуокись кремнія—кремневый ангидридъ—* $\text{SiO}_2$ .

Съ галоидами и водородомъ кремній образуетъ соединенія состава:  $\text{SiGd}_4$  и  $\text{SiH}_4$ ; кремній, слѣд., элементъ *4-хъ валентный*.

При сплавленіи съ щелочами  $\text{SiO}_2$  образуетъ *кремнекислая соли*:  $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Кремнекислый натрій (и калий) растворяется въ водѣ и называется *растворимымъ стекломъ*.

Кремній принадлежитъ къ одной группѣ (4-й) менделѣвской системы элементовъ съ углеродомъ и оловомъ и поэтому сходенъ съ ними по формѣ окисловъ, галоидныхъ соединеній, кислотъ и т. д. При дѣйствіи на растворимое стекло кислотъ, образуется чрезвычайно мало ионизированная кремневая кислота, которая можетъ выдѣлиться изъ раствора, но можетъ остаться и въ растворенномъ состояніи.

*Опыт 178. а)* Къ концентрированному раствору кремнекислаго натрія, прилейте концентрированной соляной кислоты, тотчасъ же выдѣляется желатинозный осадокъ кремневой кислоты;



Ортокремневая кислота— $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , теряя воду, переходитъ въ метакремневую  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , которая въ свою очередь при нагрѣваніи переходитъ въ кремневый ангидридъ— $\text{SiO}_2$ .

*б)* Къ разбавленному раствору  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  прилейте соляной кислоты;



Присутствіе кремнекислоты въ веществѣ опредѣляется также по слѣдующему способу:

*Опытъ 183.* Сплавьте въ ушкѣ платиновой проволоки фосфорную соль и внесите въ нее осколочекъ полевого шпата, фарфора или стекла; при продолжительномъ накаливаніи фосфорной соли, въ ней растворяются всѣ составныя части силиката, кремнеземъ же не растворяется (**скелетъ кремнезема**).

Такое опредѣленіе кремнекислоты не всегда убѣдительно, такъ какъ съ одной стороны иногда при этомъ кремнекислота значительно растворяется, съ другой стороны и нѣкоторыя другія соединенія не растворяются, напр.  $\text{SnO}_2$ .

**Анализъ силикатовъ.** Силикатами называются кремнекислыя соли. Природные силикаты весьма многочисленны. За исключеніемъ кремнекислаго калия и натрія остальные силикаты *въ водѣ нерастворимы*.

Нерастворимые въ водѣ силикаты подраздѣляются на а) *разлагаемые кислотами* и б) *неразлагаемые ими*. Первые силикаты при кипяченіи съ кислотами разлагаются такимъ образомъ, что металлы переходятъ въ растворъ, а кремневая кислота остается въ осадкѣ:  $\text{MgSiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3$ .

Большинство природныхъ силикатовъ не разлагается кислотами или разлагается ими только отчасти.

Для анализа силикатъ измельчается въ тончайшій порошокъ, который при растираніи между пальцами не даетъ ощущенія песка \*).

а) **Силикаты, разлагаемые кислотами.** Чтобы опредѣлить разлагается ли силикатъ кислотой, порошокъ силиката обливается концентрированной соляной кислотой въ пробиркѣ или фарфоровой чашкѣ и смѣсь кипятится въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ; затѣмъ концентрированная кислота разбавляется нѣсколькими объемами воды, и смѣсь снова нагревается до кипѣнія. Смѣсь далѣе отфильтровывается, и къ фильтрату приливается растворъ соды до щелочной реакціи: если силикатъ разложился кислотой, то при этомъ осаждаются перешедшіе въ растворъ металлы.

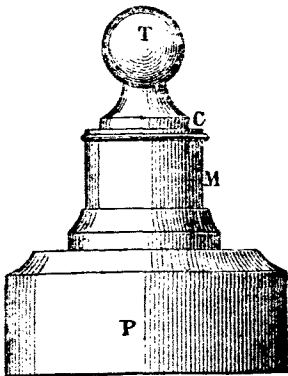


Рис. 44.



Рис. 45.

\*) Для измельченія большіе куски силикатовъ разбиваютъ въ стальной ступкѣ, затѣмъ мелкіе кусочки вкладываются въ *абиховскую ступку* (рис. 44), гдѣ разбиваются на болѣе мелкія (до величинны песчинокъ и менѣе). Измельченный въ абиховской ступкѣ силикатъ затѣмъ переносится въ *затовую ступку* (рис. 45), гдѣ уже окончательно растирается въ тончайшій порошокъ.

Кромѣ того о разложеніи силиката можно судить по тому, что бѣлый, быстро падающій на дно порошокъ силиката послѣ кипяченія оставляетъ легкій желатинозный осадокъ кремнекислоты, который растворяется при нагрѣваніи съ растворомъ соды.

Если описанная предварительная проба дала положительные результаты, то около 1-го гр. силиката кипятится съ концентрированной соляной к. въ фарфоровой чашкѣ, и смѣсь выпаривается досуха (не прокаливая ее); выпариваніе съ конц. кислотой повторяется еще 1—2 раза, пока внѣшній видъ вещества не измѣнится вполнѣ. Наконецъ сухой остатокъ обливается 2—3 куб. с. конц. HCl, нагрѣвается, разбавляется 10 куб. с. воды и смѣсь фильтруется.

Послѣ фильтрованія въ фильтратѣ опредѣляются катионы и анионы, а въ осадкѣ, предварительно промытомъ водой, опредѣляется SiO<sub>2</sub>, какъ описано выше.

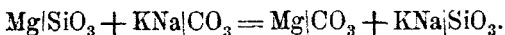
Если HCl не разлагаетъ силиката, то испытываютъ не разлагается ли онъ концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HNO<sub>3</sub> (въ присутствіи Pb и Ag).

**Примѣчаніе.** Остатокъ, нерастворившійся въ соляной к. кромѣ SiO<sub>2</sub> можетъ заключать: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, (переводятся въ растворъ сплавленіемъ съ KNaCO<sub>3</sub> и послѣдующей обработкой осадка кислотой) и AgCl (растворяется въ NH<sub>4</sub>OH).

*b)* **Силикаты, не разлагаемые кислотами,** для анализа сплавляются съ углекислымъ калиемъ-натріемъ или растворяются въ плавиковой кислотѣ.

**Сплавленіе силиката съ KNaCO<sub>3</sub>.** 1. Силикатъ, измельченный въ тончайшій порошокъ (2—3 щепоточки) смѣшивается съ 4—6 такими же объемами углекислаго калия-натрія и смѣсь сплавляется въ *платиновомъ тиглѣ* \*), при чемъ вначалѣ производится накаливаніе смѣси болѣе слабое на обыкновенной бунзеновской горѣлкѣ, чтобы не происходило вспучиванія и разбрызгиванія вещества, а затѣмъ болѣе сильное на паяльной лампѣ. Когда смѣсь расплывется, превратившись въ спокойную, не-вспучивающуюся жидкость, накаливаніе смѣси прекращается.

Въ тиглѣ послѣ этого получается кремнекислый калий-натрій и углекислые металлы или ихъ окиси:



2. По окончаніи сплавленія тигель помѣщается для охлажденія на холодный металлическій предметъ, хорошо проводящій теплоту или погружается въ холодную воду; при такомъ условіи сплавленная масса легче отстаетъ отъ стѣнокъ тигля \*\*); она затѣмъ переносится въ фарфоровую чашку

\*) Въ фарфоровомъ тиглѣ нельзя сплавлять силиката, такъ какъ въ сплавленное вещество перейдетъ кремнекислота и алюминій изъ тигля.

\*\*\*) Если вещество все-таки не отстаетъ отъ тигля, то въ фарфоровую чашку съ водой помѣщается вещество вмѣстѣ съ тиглемъ (предварительно очищеннымъ снаружки) и кипятится, пока все вещество не превратится въ порошокъ.



и кипятится съ водой при помѣшиваніи стеклянной палочкой. При этомъ *кремнекислый* и *углекислый* калий-натрій переходятъ въ растворъ (выщелачиваются), а остальные углекислые металлы или ихъ окиси остаются въ осадкѣ; въ растворѣ, впрочемъ, можетъ остаться алюминій (а также и нѣкоторые другіе металлы) въ видѣ алюмината.

3. Смѣсь затѣмъ пропускается черезъ фильтръ, осадокъ на фильтрѣ промывается водой, и въ немъ послѣ растворенія въ соляной кислотѣ открываются металлы; въ фильтратѣ же открывается кремневая к.

Такъ какъ при сплавленіи съ  $\text{KNaCO}_3$  въ анализируемое вещество вводится калий и натрій, то для открытія этихъ элементовъ силикатъ сплавляютъ еще разъ со смѣсью 3—4 в. ч.  $\text{BaCO}_3$  и 2—3 в. ч.  $\text{BaCl}_2$ . Послѣ кипяченія сплавленной массы съ водой и фильтрованія смѣси въ растворѣ въ обычномъ порядкѣ открываются калий и натрій.

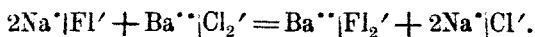
Эти элементы лучше открывать, переводя силикатъ въ растворъ при помощи плавикової кислоты.

**Разложеніе силиката плавикової к.** Анализъ силиката производится также путемъ растворенія его въ плавикової к. Съ этой цѣлью измельченный силикатъ помѣщается въ платиновый тигель или чашку, обливается плавикової к., и смѣсь нагрѣвается на водяной банѣ (въ вытяжномъ шкапу). При этомъ вся кремнекислота выдѣляется изъ смѣси въ видѣ  $\text{SiF}_4$  см. оп. 182). Такъ какъ образующаяся при этой реакціи вода разлагаетъ фтористый кремній, превращая его снова въ кремневую к. и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , то къ смѣси прибавляется также немного конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Когда выдѣленіе  $\text{SiF}_4$  прекратится, къ смѣси снова приливается  $\text{HF}$  и нагрѣваніе продолжается до полного выдѣленія  $\text{HF}$ . Наконецъ, смѣсь выпаривается досуха (не прокаливая остатка). Сухой остатокъ затѣмъ растворяется въ водѣ и анализируется, какъ смѣсь металловъ.

### Фтористоводородная кислота $\text{HF}$ .

Фторъ—газообразный элементъ, относящійся къ группѣ галоидовъ. Съ водородомъ фторъ соединяется непосредственно, образуя безцвѣтный газъ *фтористый водородъ*. Растворяясь въ водѣ, фтористый водородъ образуетъ *фтористоводородную*, или *плавиковую кислоту*. Плавиковая кислота растворяетъ металлы (кромѣ свинца, платины и нѣкоторыхъ другихъ), разрушаетъ стекло, и поэтому ее хранятъ въ свинцовыхъ или эбонитовыхъ сосудахъ.

*Опытъ 184. а)* Къ нейтральному раствору фтористаго натрія прилейте хлористаго барія; появляется осадокъ фтористаго барія:



b) Къ осадку прилейте соляной или азотной кислоты; осадокъ растворится. Такъ же растворится  $BaFl_2$  въ большомъ количествѣ  $NH_4Cl$ . Хлористый кальцій съ іонами фтора даетъ имѣющій видъ слизи осадокъ  $CaFl_2$ , трудно растворимый въ кислотахъ и нерастворимый въ нихъ послѣ прокаливанія.

Азотнокислое серебро не осаждаетъ изъ растворовъ іоновъ фтора.

**Спеціальныя реакціи на  $HFl$ .** *Опытъ 185.* а) Въ свинцовый или платиновый тигель помѣстите немного порошкообразнаго фтористаго металла ( $CaFl_2$  или  $NaFl$ ) и облейте крѣпкой сѣрной кислотой (опытъ производите подъ тягой, т. к.  $HFl$  разрушительно дѣйствуетъ на ткани человѣческаго организма).

Затѣмъ, накрывъ тигель чистой и сухой стеклянной пластинкой, помѣстите тигель на песочную баню и подогрейте (не доводя до кипѣнія сѣрную кислоту). Выдѣляющійся фтористый водородъ соединяется съ кремнеземомъ и другими составными частями стекла, дѣлая его порвхность матовой.

b) Развѣдающее дѣйствіе  $HFl$  на стекло можно наблюдать и такъ: въ стеклянную трубочку или пробирку помѣстите немного сухой фтористой соли, облейте ее конц.  $H_2SO_4$  и смѣсь нагрейте въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ подъ тягой. Послѣ удаленія всего содержимаго изъ трубки, промыванія ея и высушиванія, дно трубки окажется матовымъ.

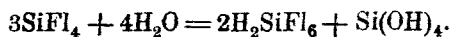
Для открытія фтора можетъ быть примѣненъ также способъ, описанный для открытія кремневой кислоты (оп. 182): нагреваніе испытуемаго вещества съ кремнекислотой (пескомъ) и конц.  $H_2SO_4$  и улавливаніе выдѣляющагося газа ( $SiFl_4$ ) на каплѣ воды, помѣщенной въ ушкѣ платиновой проволоки.

**Примѣчаніе 1.** Такъ какъ фтористыя соли щелочноземельныхъ металловъ нерастворимы въ водѣ, то при осажденіи металловъ 3-ей группы въ присутствіи іоновъ фтора могутъ выцѣсть и указанные металлы въ видѣ осадка фтористыхъ солей; по этому въ присутствіи іоновъ  $Fl$  ходъ анализа 2 и 3-ей группы измѣняется.

**Примѣчаніе 2.** Нерастворимые въ кислотахъ фтористые металлы ( $CaFl_2$ ) для анализа переводятся въ растворъ путемъ сплавленія съ  $KNaCO_3$ .

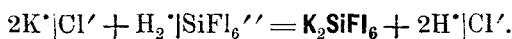
## Кремнефтористоводородная кислота $H_2[SiFl_6]$ .

Двуосновная кислота, существующая только въ водномъ растворѣ; она получается (см. оп. 182) при дѣйствіи  $SiFl_4$  на воду:



*Опытъ 186.* Къ  $H_2[SiFl_6]$  прилейте  $BaCl_2$ , выдѣляется кристаллическій осадокъ  $BaSiFl_6$ , нерастворимый въ кислотахъ (отличіе отъ  $BaFl_2$ , сходство съ  $BaSO_4$ ).

*Опытъ 187.* Къ  $\text{H}_2 \cdot |\text{SiF}_6 \cdot \cdot \cdot$  прилейте избытокъ раствора  $\text{KCl}$ , выдѣляется студенистый прозрачный осадокъ:



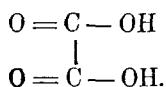
*Опытъ 188.* Къ  $\text{H}_2 \cdot |\text{SiF}_6 \cdot \cdot \cdot$  прилейте амміака, выдѣляется осадокъ кремнекислоты



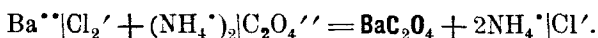
Азотнокислое серебро іоновъ  $\text{SiF}_6 \cdot \cdot \cdot$  не осаждаетъ.

### Щавелевая кислота $\text{H}_2|\text{C}_2\text{O}_4$ .

Щавелевая кислота—органическая *двуосновная* кислота строения



*Опытъ 189.* а) Къ раствору щавелевокислаго аммонія прилейте  $\text{BaCl}_2$ , появляется кристаллическій осадокъ щавелевокислаго барія:

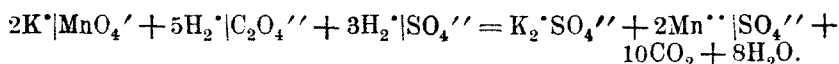


б) Осадокъ растворите въ уксусной кислотѣ. Такой же осадокъ, только нерастворимый въ уксусной кислотѣ дають и іоны кальція съ  $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \cdot \cdot$ .

*Опытъ 190.* Іоны щавелевой кислоты осадите растворомъ ляписа и осадокъ  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  растворите въ  $\text{HNO}_3$ .

*Опытъ 191.* Іоны щавелевой к. осадите сѣрноокислымъ кальціемъ; образовавшійся щавелевокислый кальцій облейте уксусной к. (осадокъ не растворится), облейте азотной к. (осадокъ растворится).

**Спеціальная реакція на щавелевую кислоту.** *Опытъ 192.* а) Къ раствору щавелевой соли прилейте сѣрной кислоты и затѣмъ раствора марганцовокаліевой соли; цвѣтъ іоновъ  $\text{MnO}_4 \cdot \cdot \cdot$  быстро исчезаетъ вслѣдствіе окисленія ими щавелевой кислоты; при этомъ вмѣстѣ съ тѣмъ выдѣляется пузырьками углекислый газъ:

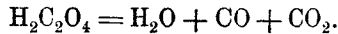


б) Закрывъ пробирку пробкой съ газоотводной трубкой (рис. 43), при подогрѣваніи смѣси проведите  $\text{CO}_2$  въ известковую воду; вода мутится.

При прокаливаніи щавелевой кислоты или ея солей происходитъ ихъ разложеніе съ выдѣленіемъ углекислаго газа:

- а)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
- б)  $\text{BaC}_2\text{O}_4 = \text{BaCO}_3 + \text{CO}$
- в)  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$

Крѣпкая сѣрная кислота при подогрѣваніи разлагаетъ шавелевую кислоту и ея соли на воду, угольный ангидридъ и окись углерода, которая опредѣляется по способности горѣть синимъ пламенемъ:



Всѣ шавелевокислыя соли (за исключеніемъ щелочныхъ и комплексныхъ солей) нерастворимы въ водѣ, но растворимы въ сильныхъ кислотахъ.

Шавелевокислыя соли хрома, желѣза и алюминія образуютъ растворимыя въ водѣ комплексныя шавелевокислыя соли.

### Хромовая и двухромовая кислота $\text{H}_2|\text{CrO}_4$ и $\text{H}_2|\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Свойства и реакціи этихъ кислотъ описаны выше (стр. 87). Эти кислоты относятся къ 1-ой группѣ, такъ какъ ихъ аніоны осаждаются изъ нейтральныхъ растворовъ іонами барія. Образующійся при этомъ осадокъ  $\text{BaCrO}_4$  растворяется въ азотной к. и не растворяется въ уксусной.

Азотнокислое серебро также осаждаетъ іоны  $\text{CrO}_4''$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  въ видѣ темно-красныхъ осадковъ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , растворимыхъ въ азотной к. (отличіе отъ 2-ой гр.).

Кромѣ того для этихъ кислотъ характерны:

1) окраска растворовъ ихъ аніоновъ: желтая для  $\text{CrO}_4''$  и красная для  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ .

2) Посинѣніе ихъ растворовъ при дѣйствіи сѣроводорода вслѣдствіе восстановления  $\text{CrO}_4''$  въ іоны хрома  $\text{Cr}'''$ .

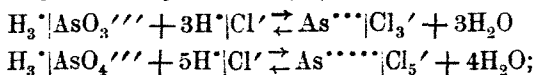
3) Посинѣніе раствора перекиси водорода при прибавленіи къ нему капли раствора аніоновъ  $\text{CrO}_4''$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  (оп. 59 образованіе надхромовой кислоты).

При нагрѣваніи съ конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  твердыя хромовокислыя соли выдѣляютъ кислородъ.

Всѣ соли хромовыхъ кислотъ растворимы въ водѣ или кислотахъ кромѣ сплавленнаго хромовокислаго свинца. Для отдѣленія кислотнаго остатка хромовой к. отъ тяжелыхъ металловъ примѣняется кипяченіе съ содой или сплавленіе съ  $\text{KNaCO}_3$ .

### Мышьяковистая и мышьяковая кислота $\text{H}_3|\text{AsO}_3$ и $\text{H}_3|\text{AsO}_4$ .

При анализѣ мокрымъ путемъ мышьякъ заключается въ растворѣ въ видѣ аніоновъ  $\text{AsO}_3'''$  и  $\text{AsO}_4'''$ , которые въ солянокисломъ растворѣ образуютъ равновѣсную систему (см. стр. 144 и 146):



поэтому мышьякъ осаждается сѣроводородомъ и опредѣляется при анализѣ катионовъ.

Ионы  $AsO_4'''$  осаждаются изъ нейтральнаго раствора хлористымъ баріемъ въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго въ азотной и уксусной кислотахъ.

Къ реакціямъ, отличающимъ одну кислоту отъ другой, отнесемъ слѣдующія:

аніоны:  $AsO_3'''$ .

1. Съ  $AgNO_3$  образуютъ желтый осадокъ  $Ag_3AsO_3$ .
2. Обезцвѣчиваютъ іодную воду, окисляясь въ  $AsO_4'''$ .
3. Магнезіальной смѣсью \*) не осаждаются.
4. Молибденовой жидкостью не осаждаются.
5. Не осаждаются хлористымъ баріемъ.

аніоны:  $AsO_4'''$

1. Съ  $AgNO_3$  краснобурый осадокъ  $Ag_3AsO_4$ .
2. Не обезцвѣчиваетъ іодной воды.
3. Съ магнезіальной смѣсью образуютъ кристаллическій осадокъ:  $MgNH_4AsO_4$ .
4. Молибденовой жидкостью осаждаются.
5. Осаждаются хлористымъ баріемъ \*\*).

Всѣ соли мышьяковой и мышьяковистой к. растворимы въ водѣ или кислотахъ.

Чтобы опредѣлить былъ ли мышьякъ въ веществѣ въ видѣ кислотнаго остатка  $AsO_3'''$  или  $AsO_4'''$ , для растворимыхъ въ водѣ соединений его готовятъ нейтральный водный растворъ. Если же вещество нерастворимо въ водѣ, то кипятятъ или сплавляютъ его съ  $KNaCO_3$  для отдѣленія тяжелаго металла, затѣмъ сплавъ кипятятъ съ водой, смѣсь фильтруютъ и въ фильтратѣ открываютъ указанные кислотные остатки.

\*) Растворъ  $MgCl$  (или  $MgSO_4$ )  $+ NH_4Cl + NH_4OH$ .

\*\*) При принятomъ здѣсь распредѣленіи кислотъ на три группы на основаніи отношенія ихъ къ  $BaCl_2$  и  $AgNO_3$  мышьяковистая к. не можетъ быть отнесена къ 1-ой гр. кислотъ, т. к. ея аніоны не осаждаются іонами барія. При общемъ ходѣ анализа веществъ мышьякъ открывается при анализѣ катионовъ (5 й гр.) и слѣдов. тамъ еще получается указаніе на присутствіе одной изъ мышьяковыхъ кислотъ или обѣихъ; при анализѣ же аніоновъ остается рѣшить вопросъ въ составѣ какихъ аніоновъ входитъ мышьякъ: мышьяковой или мышьяковистой к. Въ виду этого здѣсь разсматриваются только главнѣйшія отличія одной кислоты отъ другой.

**Общая характеристика 1-ой группы кислот (группы хлористаго барія):**  
*Аніоны 1-группы изъ нейтральныхъ или слабощелочныхъ растворовъ осаждаются хлористымъ баріемъ.*

Эта группа аніоновъ можетъ быть распределена на три подгруппы:

**1-ая подгруппа:** аніоны  $\text{SO}_4''$  и  $\text{SiFl}_6''$ , баріевы соли которыхъ нерастворимы въ азотной и др. кислотахъ:

**2-ая подгруппа:**  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{Fl}'$ ; баріевы соединенія ихъ растворимы въ азотной к. и нерастворимы въ уксусной.

**3-ья подгруппа:**  $\text{CO}_3''$ ,  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{VO}_3'''$ ,  $\text{SiO}_3'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ , баріевы соединенія ихъ растворимы и въ азотной и въ уксусной кислотъ.

Изъ всѣхъ аніоновъ 1-ой группы не осаждаются іонами серебра:  $\text{Fl}'$ ,  $\text{SO}''_4$  и  $\text{SiFl}_6''$ .

---

**Таблица главнѣйшихъ реакцій аніоновъ 1-й группы.**

Аніоны:	Ba <sup>++</sup>	Ag <sup>+</sup>	Характерныя и отличительныя реакціи.	Отличіе под- группы.
<b>SO<sub>4</sub><sup>''</sup></b>	Бѣл. осадокъ BaSO <sub>4</sub> , вераств. въ HNO <sub>3</sub> .	Не осаждаеть.	1) Образование сѣрной печени при сплавленіи BaSO <sub>4</sub> съ KNaCO <sub>3</sub> +C (оп. 169). 2) Нерастворимость BaSO <sub>4</sub> въ кислотахъ.	<b>1-я подгруппа.</b>
<b>SIFl<sub>6</sub><sup>''</sup></b>	Бѣл. осадокъ BaSIFl <sub>6</sub> , нераств. въ HNO <sub>3</sub> .	Не осаждаеть.	1) Съ KCl плохо замѣтный осадокъ. 2) Сухая соль съ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> выдѣляетъ HF и SIFl <sub>6</sub> .	Баріевыя соли нерастворимы въ кислотахъ.
<b>Fl<sup>'</sup></b>	Бѣл. осадокъ BaFl <sub>2</sub> , раств. въ избыткѣ HNO <sub>3</sub> .	Не осаждаеть.	1) При нагрѣв. сухой соли съ конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , выдѣляется HF, разѣдающій стекло. 2) При нагрѣваніи съ SiO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> выдѣл. SIFl <sub>6</sub> , дающій пленку на канѣ воды. 3) Съ Ag <sup>+</sup> не даетъ осадка (отличіе отъ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>''</sup> ).	<b>2-я подгруппа.</b>
<b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>''</sup></b>	Бѣл. крист. осадокъ BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , растворим. въ HNO <sub>3</sub> и HCl.	Бѣлый осад. Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , растворимый въ HNO <sub>3</sub> .	1) Обезцвѣчиваніе HMnO <sub>4</sub> съ выдѣленіемъ CO <sub>2</sub> , котор. мутитъ известк. воду. 2) При нагрѣваніи съ конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> выдѣ- ляетъ CO <sub>2</sub> +CO (горитъ).	Баріевыя соли растворимы въ HNO <sub>3</sub> и HCl и нерастворимы въ уксусной к.
<b>SO<sub>3</sub><sup>''</sup></b>	Бѣл. осадокъ BaSO <sub>3</sub> , растворим. въ HNO <sub>3</sub> съ выдѣленіемъ SO <sub>2</sub> .	Бѣлый осад. Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , чернѣющій при нагрѣ- ваніи.	1) Выдѣленіе при подкисленіи SO <sub>2</sub> (запахъ) и отсутствіе мути (отличіе отъ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>''</sup> ). 2) Обезцвѣчиваніе HMnO <sub>4</sub> (безъ выдѣленія газовъ) и іодной воды. 3) SO <sub>2</sub> не мутитъ извест. воду (отлич. отъ CO <sub>2</sub> ). 4) SO <sub>3</sub> <sup>''</sup> осаждаеться Sr <sup>++</sup> (отличіе отъ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>''</sup> ).	
<b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>''</sup></b>	Бѣл. осадокъ BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , раствор. въ HNO <sub>3</sub> и HCl съ выдѣленіемъ SO <sub>2</sub> и мути (сѣра).	Бѣлый осад. Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , чернѣющій безъ нагрѣ- ванія.	1) Выдѣленіе при подкисленіи SO <sub>2</sub> +S (от- личіе отъ SO <sub>3</sub> <sup>''</sup> ). 2) FeCl <sub>3</sub> окрашиваетъ нейтр. растворъ въ фіолетов. цвѣтъ. 3) Обезцвѣчиваніе іодной воды и HMnO <sub>4</sub> .	

$\text{CrO}_4^{''}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$	Желт. осадок $\text{BaCrO}_4$ , раствор. в $\text{HNO}_3$ и $\text{HCl}$ .	Темнокрасн. осадок $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , раствор. в $\text{HNO}_3$ .	1) Ионы $\text{CrO}_4^{''}$ окрашив. растворъ въ желт. цвѣтъ, а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ въ красный. 2) Кислый растворъ зеленѣетъ отъ $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , спирта и т. д. 3) Съ $\text{Pb}^{++}$ желт. осад., раств. въ $\text{NaOH}$ и $\text{HNO}_3$ . 4) Капля раствора съ $\text{H}_2\text{O}_2$ синѣетъ.	"
$\text{CO}_3^{''}$	Бѣлый осадокъ $\text{BaCO}_3$ , раствор. въ кислотахъ съ выдѣленіемъ $\text{CO}_2$ .	Бѣлый осад. $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , растворим. въ $\text{HNO}_3$ .	1) При подкисленіи выдѣляется съ шипѣніемъ $\text{CO}_2$ , которая мутитъ известковую воду.	
$\text{PO}_4^{''''}$	Бѣлый осад. $\text{BaHPO}_4$ , раствор. въ кислотахъ.	Свѣтложелт. осадокъ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , растворим. въ $\text{HNO}_3$ и $\text{NH}_4\text{OH}$ .	1) Желтый осадокъ съ молибден. жидкостью (сходство съ $\text{AsO}_4^{''''}$ ); для опредѣленія $\text{P}_2\text{O}_5$ сперва разрушается $\text{AsO}_4^{''''}$ при помощи $\text{H}_2\text{S}$ .	3-я подгруппа.
$\text{V}_2\text{O}_7^{''}$ и $\text{VO}_2^+$	Бѣлый осад. (изъ конц. растворовъ) $\text{Ba}(\text{VO}_2)_2$ , растворим. въ кислотахъ.	Бѣлый осад. $\text{AgVO}_2$ , раствор. въ $\text{HNO}_3$ и $\text{NH}_4\text{OH}$ .	1) Окраживаніе пламени спирта въ зеленый цвѣтъ. 2) Окраш. куркум. бумажки въ краснобурый цвѣтъ.	Варіевныя соли растворимы и
$(\text{AsO}_3^{''''})\text{AsO}_4^{''''}$	Бѣлый осадокъ: $\text{BaHAsO}_4$ , растворим. въ кислотахъ. $\text{AsO}_3^{''''}$ не осаждаетъ.	Желтый осад. $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ и краснобур. осадокъ $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , растворим. въ $\text{HNO}_3$ и $\text{NH}_4\text{OH}$ .	1) $\text{AsO}_3^{''''}$ обезцвѣчиваетъ іодную воду и даетъ желтый осадокъ $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ . 2) $\text{AsO}_4^{''''}$ даетъ краснобур. осадокъ съ $\text{Ag}^+$ , бѣлый кристаллич. осадокъ съ $\text{Mg}^{++} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4^+$ и желт. осадокъ съ молибден. жидкостью. 3) Оба аніона даютъ осадки съ $\text{H}_2\text{S}(\text{As}_2\text{S}_3$ и $\text{As}_2\text{S}_5)$ .	въ азотной и въ уксусной к.
$\text{SiO}_3^{''}$	Бѣлый осад. $\text{BaSiO}_3$ , раствор. въ кислотахъ.  При раствореніи въ кислотахъ можетъ выдѣлиться	Бѣлый осад. $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ , растворим. въ $\text{HNO}_3$ .	1) Выдѣленіе желатинозн. осадка изъ конц. растворовъ: а) Соляной кисл., б) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а также $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ . 2) При выпариваніи раствора съ $\text{HCl}$ досуха остается нерастворимый въ кислотахъ сухой остатокъ ( $\text{SiO}_2$ ). 3) $\text{SiO}_2$ при нагрѣваніи съ конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$ выдѣляетъ $\text{SiF}_4$ , опредѣляемый по образованію пленки на каплѣ воды.	



## II. Группа кислотъ.

### Группа азотнокислаго серебра.

Сюда относятся слѣдующія кислоты, іоны которыхъ осаждаются изъ кислыхъ растворовъ азотнокислымъ серебромъ и не осаждаются (и изъ нейтральныхъ растворовъ) хлористымъ баріемъ: Соляная к.— $H^*|Cl'$ , бромистоводородная— $H^*|Br'$ , іодистоводородная— $H^*|J'$ , синильная— $H^*|CN'$ , желѣзосинеродистоводородная— $H_4^*|Fe(CN)_6''''$ , желѣзосинеродистоводородная— $H_3^*|Fe(CN)_6'''$ , стъроводородная  $H_2^*|S''$ .

---

### Соляная кислота $H|Cl$ .

Хлоръ—желтовато-зеленый газъ, относится къ группѣ галоидовъ (7-ая группа менделѣвской системы).

Въ данномъ объемѣ воды при обыкновенной температурѣ растворяется около 2-хъ объемовъ хлора, образуя *хлорную воду*, обладающую окислительными свойствами ( $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$ ).

Соединяясь непосредственно съ водородомъ, хлоръ образуетъ газъ—*хлористый водородъ*, растворъ котораго въ водѣ называется *соляной кислотой*. Насыщенный водный растворъ хлористаго водорода (около 450 об. HCl въ 1 об. воды) дымитъ на воздухѣ (дымящая соляная кислота) и имѣетъ уд. в.—1,2.

Хлористый водородъ получается обыкновенно путемъ обмѣннаго разложенія хлористаго натрія и крѣпкой сѣрной кислоты:  $NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$ .

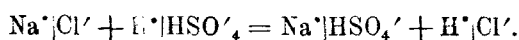
*Опытъ 193. а)* Къ раствору іоновъ хлора (растворъ NaCl, KCl и т. д.) прилейте  $AgNO_3$ ; выдѣляющійся бѣлый творожистый осадокъ хлористаго серебра ( $AgCl$ ) при нагреваніи собирается комками (свертывается) и подъ вліяніемъ свѣта медленно синѣетъ.

Этот осадок не растворяется въ азотной кислотѣ и растворяется въ амміакѣ (см. оп. 88).

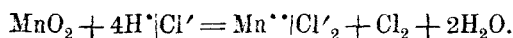
Хлористое серебро растворяется также и въ *воду*, но въ очень незначительной степени.

Растворъ хлористаго барія, конечно, осадка не даетъ съ разбавленной соляной кислотой. Но если къ раствору хлористаго барія прилить дымящей соляной кислоты, то осадокъ появляется, такъ какъ при этомъ произведеніе концентрацій іоновъ барія и хлора превышаетъ произведеніе растворимости.

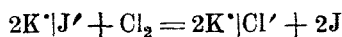
*Опытъ 194. а)* Въ пробирку къ сухой хлористой соли прибавьте крѣпкой сѣрной кислоты и смѣсь подогрейте; выдѣляется безцвѣтный, дымящій на воздухѣ, рѣзкаго запаха газъ—хлористый водородъ:



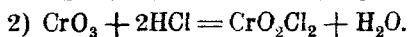
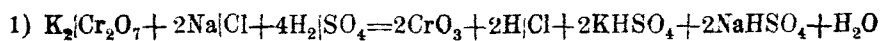
*б)* Затѣмъ къ смѣси прибавьте немного перекиси марганца ( $\text{MnO}_2$ ) и подогрейте ее; при этомъ кислородъ  $\text{MnO}_2$  окисляетъ хлористый водородъ, выдѣляя зеленоватожелтый газъ удушливаго запаха—хлоръ (опытъ производить подъ тягой):



*в)* Надъ отверстиемъ пробирки подержите лакмусовую бумажку и затѣмъ бумажку, смоченную растворомъ іодистаго калия и крахмальнымъ клейстеромъ: лакмусовая бумажка обезцвѣтится, а іодокрахмальная бумажка посинѣетъ, такъ какъ іодъ, вытѣсняемый хлоромъ изъ іодистаго калия, окрашиваетъ крахмалъ въ синій цвѣтъ.



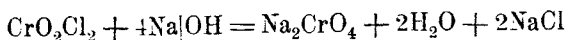
**Образованіе хлористаго хрома.** *Опытъ 195. а)* Приготовивъ приборъ (рис. 43 \*), въ одну пробирку помѣстите нѣсколько кристалликовъ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , немного хлористой соли и 1—2 куб. с. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а въ другую пробирку налейте ѣдкаго натра; при нагреваніи смѣси въ первой пробиркѣ образуются бурые пары хлористаго хрома (хлорангидридъ хромовой кислоты), образовавшіеся по уравненію:



хлористый  
хромилъ

\*) Этотъ опытъ лучше производить въ приборѣ, составленномъ изъ реторты со стеклянной пробкой и пробирки.

Выдѣляющийся  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , пройдя по газоотводной трубкѣ въ растворъ ѣдкаго натра, образуетъ въ немъ хромовокислый натрій, окрашивающій растворъ въ желтый цвѣтъ:



с) Къ щелочному раствору прилейте уксусной к. до кислой реакціи и  $\text{BaCl}_2$ ; въ присутствіи іоновъ хромовой к. появляется желтый осадокъ  $\text{BaCrO}_4$ , *нерастворимый въ уксусной кислотѣ.*

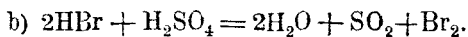
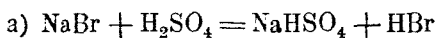
Эта реакція отличаетъ  $\text{HCl}$  отъ  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ .

### Бромистоводородная кислота $\text{HBr}$ .

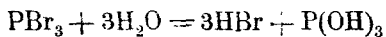
Элементъ бромъ въ свободномъ состояніи при обыкновенной температурѣ—тяжелая жидкость краснобураго цвѣта, немного растворяющаяся въ водѣ съ образованіемъ такъ наз. *бромной воды*.

Бромъ легко узнать по краснобурому цвѣту его паровъ, по удушливому запаху и по дѣйствию его на іодокрахмальную бумажку (посинѣніе).

Соединеніе брома съ водородомъ можетъ быть получено дѣйствіемъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{NaBr}$ , но при этомъ происходитъ окисленіе части  $\text{HBr}$  и выдѣленіе свободного брома и сѣрнистаго ангидрида:



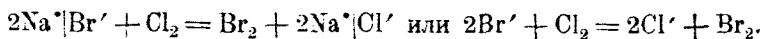
Чистый бромистый водородъ получается дѣйствіемъ воды на бромистый фосфоръ:



Бромистый водородъ, какъ и  $\text{HCl}$ , безцвѣтный газъ, остраго запаха, дымящій на воздухѣ вслѣдствіе соединенія его съ парами воды.

Растворъ  $\text{HBr}$  въ водѣ называется *бромистоводородной кислотой*.

*Опытъ 196.* а) Къ раствору бромистаго натрія прилейте хлорной воды, растворъ принимаетъ бурокрасный цвѣтъ вслѣдствіе образованія въ немъ свободного брома, вытѣсненнаго изъ его соединенія хлоромъ:



Химическія реакціи безъ притока внѣшней энергіи идутъ въ направленіи наибольшаго выдѣленія тепла; хлоръ, соединясь съ натріемъ, выдѣляетъ болѣе тепла, чѣмъ бромъ, поэтому онъ и вытѣсняетъ его изъ бромистаго натрія (равно какъ и изъ  $\text{HBr}$  и его другихъ солей).

б) Къ смѣси прилейте  $\frac{1}{2}$  куб. с. сѣроуглерода и взболтайте ее; бромъ извлекается сѣроуглеродомъ изъ воднаго раствора, растворяясь въ немъ и окрашивая его въ краснобурый или желтоватый цвѣтъ (при

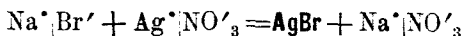
избыткъ хлора образуется хлористый бромъ, окрашивающій сѣроуглеродъ въ желтоватый цвѣтъ).

*Опытъ 197.* Къ смѣси  $MnO_2$  и  $NaBr$  прилейте конц. сѣрной кислоты и подогрейте, выдѣляются бурые пары брома удушливаго запаха.

(Реакція протекаетъ такъ, какъ и при полученіи хлора въ оп. 194)

Бромъ, какъ и хлоръ обезцвѣчиваетъ лакмусовую бумажку и окрашиваетъ въ синій цвѣтъ іодокрахмальную.

*Опытъ 198.* а) Ионы брома осадите азотнокислымъ серебромъ; даже въ присутствіи ничтожныхъ количествъ іоновъ брома появляется желтоватый осадокъ бромистаго серебра:



б) Къ одной порціи осадка  $AgBr$  прилейте азотной кислоты, осадокъ не растворяется (сходство съ  $AgCl$ ).

в) Къ другой порціи прилейте амміака; осадокъ растворяется медленно и только въ большомъ избыткѣ амміака (отличіе отъ  $AgCl$ ).

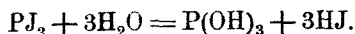
Въ водѣ бромистое серебро растворимо еще меньше, чѣмъ хлористое.

### Іодистоводородная кислота $HJ$ .

**Іодъ.** Свободный іодъ сѣраго цвѣта, кристаллическое вещество (чешуйки), превращающееся при нагрѣваніи въ *фіолетовые пары*. Въ водѣ іодъ нѣсколько растворяется, окрашивая ее въ красный цвѣтъ и образуя такъ наз. *іодную воду*, обладающую, какъ хлорная и бромная вода окислительными свойствами.

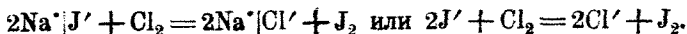
Іодъ, непосредственно соединяясь со многими элементами, образуетъ іодистыя соединенія ( $NaJ$ ,  $PJ_3$  и др.).

Іодистый водородъ получается дѣйствіемъ воды на іодистый фосфоръ:



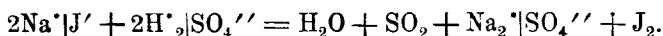
Іодистый водородъ безцвѣтный, остраго запаха газа. Растворяясь въ водѣ, онъ образуетъ іодистоводородную кислоту, которая постепенно выдѣляетъ іодъ вслѣдствіе окисленія іодистаго водорода кислородомъ воздуха.

*Опытъ 199.* а) Къ раствору іодистаго натрія прилейте хлорной или бромной воды и немного сѣроуглерода или крахмального клейстера и смѣсь взболтайте; хлоръ и бромъ, обладающіе большимъ химическимъ сродствомъ къ металламъ и водороду (т. е. выдѣляющіе при соединеніи съ ними больше теплоты), чѣмъ іодъ, вытѣсняють его; вытѣсненный іодъ окрашиваетъ сѣроуглеродъ въ фіолетовый цвѣтъ, а крахмальный клейстеръ въ синій.



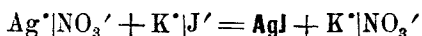
При этой реакціи хлоръ отнимаетъ отрицательные заряды іоновъ іода, образуя іоны хлора и элементарный іодъ.

*Опытъ 200.* Къ сухой іодистой соли (или къ 2—3 каплямъ ея раствора) прилейте крѣпкой сѣрной кислоты и смѣсь нагрейте; при этомъ выдѣляется іодистый водородъ (какъ при аналогичной реакціи получения HCl), но часть HJ въ моментъ образованія окисляется кислородомъ сѣрной кислоты, и поэтому выдѣляется свободный іодъ въ видѣ фіолетовыхъ паровъ:



Отчасти при подобныхъ условіяхъ и HBr разрушается съ выдѣленіемъ брома.

*Опытъ 201. а)* Іоны іода осадите азотнокислымъ серебромъ, выдѣляется желтый творожистый осадокъ іодистаго серебра:

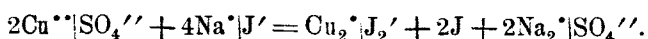


б) Порцію этого осадка облейте азотной кислотой, осадокъ не растворится (сходство съ AgCl и AgBr).

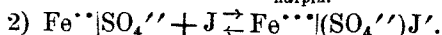
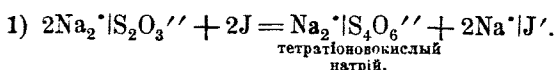
с) Другую порцію облейте амміакомъ, осадокъ также не растворится (отличіе отъ AgCl и AgBr).

Въ водѣ AgJ растворимо менѣе, чѣмъ AgBr и AgCl.

*Опытъ 202. а)* Къ раствору іодистой соли прилейте раствора мѣднаго купороса, получается бѣлый осадокъ полуіодистой мѣди ( $\text{Cu}_2\text{J}_2$  одновалентной), и растворъ окрашивается выдѣлившимся іодомъ въ красноватый цвѣтъ.



б) Къ смѣси прилейте *сѣрноватистокислаго* натрія или желѣзнаго купороса, цвѣтъ іода исчезаетъ, такъ какъ онъ окисляетъ іоны сѣрноватистой кислоты (или желѣза) и самъ переходитъ въ состояніе іона:



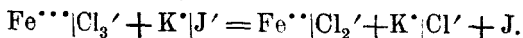
Образующіеся при этомъ іоны іода осаждаются мѣднымъ купоросомъ и такимъ образомъ весь іодъ уходитъ изъ раствора.

Эта реакція можетъ быть примѣнена для удаленія іода изъ раствора въ присутствіи іоновъ хлора, брома и др.

Чтобы удалить введенные въ растворъ іоны мѣди, черезъ растворъ пропускается  $\text{H}_2\text{S}$  и осадокъ  $\text{Cu}_2\text{S}$  отфильтровывается.

*Опытъ 203.* Къ смѣси іодистой соли и крахмального клейстера (или сѣроуглерода) прилейте раствора трехвалентнаго желѣза и смѣсь взбол-

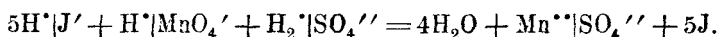
тайте; крахмалъ окрасится освобождающимся іодомъ въ синій цвѣтъ (сѣроуглеродъ въ фіолетовый).



Реакція обратима, такъ какъ іодъ въ свою очередь нѣсколько окисляетъ двувалентные іоны желѣза въ трехвалентные.

Іодистый водородъ легко окисляется многими окислителями съ выдѣленіемъ свободнаго іода.

*Опытъ 204.* Къ раствору іодистой соли прилейте разбавленной сѣрной кислоты, крахмального клейстера (около 10 куб. с.) и нѣсколько капель раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{KNO}_3$ ; при этомъ крахмалъ окрасится выдѣляющимся іодомъ въ синій цвѣтъ:



Способностью окисляться обладаютъ и  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ , но  $\text{HJ}$  окисляется гораздо легче; труднѣе окисляется  $\text{HCl}$ .

**Опредѣленіе свободнаго іода.** Свободный іодъ можетъ быть опредѣленъ: а) по фіолетовымъ парамъ, которые онъ образуетъ при нагрѣваніи, б) по окрашиванію сѣроуглерода или бензола въ фіолетовый цвѣтъ и с) по запаху и окрашиванію крахмала въ синій цвѣтъ.

**Открытіе галоидоводородныхъ кислотъ при совѣстномъ присутствіи.**

*Опытъ 205.* а) Приготовьте смѣсь хлористыхъ, бромистыхъ и іодистыхъ солей натрія (или калия), къ 1—2 куб. сант. раствора ихъ прилейте нѣсколько капель хлорной воды и сѣроуглерода или крахмального клейстера и смѣсь взболтайте; выдѣляющийся при этомъ іодъ окрашиваетъ сѣроуглеродъ въ фіолетовый цвѣтъ, а крахмальный клейстеръ въ синій. Такъ открывается іодъ.

б) Для открытія брома продолжайте приливаніе къ раствору хлорной воды, послѣ вытѣсненія всего іода и превращенія его въ  $\text{HJO}_3$ , начинается вытѣсненіе брома, который при взбалтываніи смѣси окрашиваетъ сѣроуглеродъ въ краснобурый или винножелтый цвѣтъ. Въ присутствіи іода и брома хлоръ откройте по одному изъ слѣдующихъ способовъ.

**1-ый способъ.** *Опытъ 206.* Къ 2—3 куб. с. раствора галоидныхъ металловъ, подкисленнаго азотной к. приливайте по каплѣ азотнокислаго серебра; вначалѣ выдѣляется въ видѣ желтаго осадка только наименѣе растворимое соединеніе—іодистое серебро; осадокъ отфильтруйте и докажите его нерастворимость въ амміакѣ; затѣмъ къ раствору снова приливайте по каплямъ ляписа, выдѣленіе желтоватаго осадка показываетъ еще присутствіе іоновъ іода или брома, такимъ образомъ приливайте по каплѣ азотнокислаго серебра и отфильтровывайте осадки, пока не появится бѣлый осадокъ хлористаго серебра; растворимость бѣлаго осадка въ амміакѣ и выдѣленіе его при подкисленіи амміачнаго раствора доказываетъ присутствіе хлористаго металла въ анализируемомъ веществѣ.

Если въ веществѣ не имѣется солей іодисто-и бромистоводородной кислоты, то на соляную к. производить реакціи, указанныя въ оп. 193 и 194.

**II-й способъ.** Для отдѣленія іода и брома отъ хлора примѣняются такіе окислители, которые окисляютъ HBr и HJ и не окисляютъ HCl (или окисляютъ его весьма медленно). Таковыми являются: HNO<sub>2</sub> въ сильно-разбавленномъ растворѣ, PbO<sub>2</sub>, HMnO<sub>4</sub> въ уксуснокисломъ растворѣ и др.

*Опытъ 207.* Растворъ солей HJ, HBr и HCl нейтрализуйте содой, если онъ кислый, подкислите равнымъ объемомъ уксусной к., вскипятите въ колбѣ и къ кипящему раствору приливайте по каплямъ раствора KMnO<sub>4</sub>, въ такомъ количествѣ, чтобы растворъ оставался слабо окрашеннымъ въ красноватофіолетовый цвѣтъ (избыткомъ KMnO<sub>4</sub>). Болѣе быстрое обезцвѣчиваніе происходитъ вслѣдствіе окисленія HJ согласно уравненію: HMnO<sub>4</sub> + 3HJ = MnO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 3J; медленно окисляется HBr.

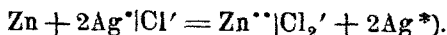
Прокипятить смѣсь 10—15 минутъ до полного удаленія Br и J (проба съ іодокрахмальной бумажкой) и отфильтровавъ перекись марганца, къ фильтрату прилейте немного спирта или Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и снова прокипятите его для восстановленія оставшейся HMnO<sub>4</sub> и удаленія избытка спирта или H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Снова отфильтровавъ растворъ въ случаѣ появленія осадка MnO<sub>2</sub>, въ фильтратѣ опредѣлите присутствіе іоновъ хлора, какъ указано выше.

**III й способъ.** Отдѣливъ отъ Br' и Cl' іоны іода по оп. 202 при помощи Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuSO<sub>4</sub> и затѣмъ осадивъ сѣроводородомъ мѣдь, растворъ выпарите досуха и въ сухомъ остаткѣ откройте хлоръ при помощи реакціи образованія хлористаго хромита (оп. 195).

Если предварительная проба съ хлорной водой указала только на присутствіе іода, то удобнѣе опредѣлять хлоръ по 1-му способу; въ присутствіи іода и брома или только брома лучше и точнѣе опредѣленіе по 2-му способу.

Изъ соединений Br, J и Cl нерастворимы въ водѣ и кислотахъ AgBr, AgJ и AgCl.

Отдѣлить въ этихъ соляхъ кислотные остатки отъ серебра можно или сплавленіемъ ихъ съ KNaCO<sub>3</sub> или смочивъ осадки AgBr, AgJ и AgCl разбавленной сѣрной к. и бросивъ въ смѣсь нѣсколько кусочковъ цинка: цинкъ вытѣсняетъ серебро согласно уравненію:



Отфильтровавъ черезъ нѣкоторое время осадокъ серебра, въ фильтратѣ открываются іоны хлора, брома и іода.

---

\*) Галогидныя соединенія серебра растворимы въ ничтожномъ количествѣ въ водѣ и нѣсколько болѣе въ кислотахъ.

## Синильная кислота $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

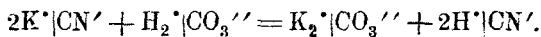
(Ціанистоводородная или синеродистая).

При прокаливании смѣси углеродистыхъ и азотсодержащихъ соединений въ присутствіи щелочей получаютъ соли синильной или ціанистоводородной кислоты, напр. KCN (ціанистый калий).

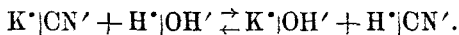
При нагреваніи солей синильной к. съ сѣрной кислотой выдѣляется и перегоняется синильная кислота, которой придаютъ формулу строения  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

Чистая безводная синильная кислота представляетъ собой безцветную жидкость, кипящую при  $26,1^\circ$ , имѣетъ запахъ горькихъ миндалей и растворяется въ водѣ. Очень ядовита.

Синильная к. въ водномъ растворѣ весьма слабо диссоциирована на іоны и является настолько слабой, что выдѣляется изъ своихъ солей даже угольной кислотой; поэтому на воздухѣ ціанистый калий имѣетъ запахъ синильной кислоты (горькихъ миндалей)



Этотъ же запахъ имѣетъ и водный растворъ KCN, такъ какъ онъ отчасти гидролитически распадается согласно уравненію:



*Опытъ 208. а)* Въ водный растворъ ціанистаго калия опустите красную лакмусовую бумажку; реакція окажется щелочной.

*б)* Къ раствору прилейте нѣсколько капель слабой сѣрной кислоты и понюхайте его; (**осторожно! Ядъ**) запахъ синильной кислоты очень чувствителенъ (еще чувствительнѣе онъ при нагреваніи смѣси).

Въ противоположность ціанистоводородной к., ея соли въ водномъ растворѣ сильно ионизированы ( $\text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}^* + \text{CN}^*$ ) и поэтому легко вступаютъ въ реакціи обмѣннаго разложенія.

*Опытъ 209. а)* Къ раствору ціанистаго калия прилейте азотнокислаго серебра, появляется бѣлый творожистый осадокъ, который, какъ извѣстно изъ оп. 91, растворяется въ избыткѣ KCN, образуя комплексное соединеніе  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

*б)* Къ части осадка  $\text{AgCN}$  прилейте азотной кислоты; осадокъ не растворяется (сходство съ  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgJ}$ ).

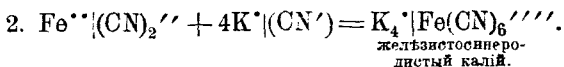
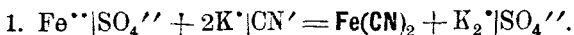
*с)* Къ другой части прилейте амміака или стрноватистокислаго натрія или ціанистаго калия, осадокъ растворится (сходство съ  $\text{AgCl}$ ).

*д)* Къ осадку  $\text{AgCN}$  прилейте концентр.  $\text{HNO}_3$  и смѣсь вскипятите, осадокъ растворится.

При прокаливании  $\text{AgCN}$  разлагается на металлическое серебро и ціанъ:  $2\text{AgCN} = 2\text{Ag} + (\text{CN})_2$ .



**Спеціальныя реакціі: Образованіе берлинской лазури. Опытъ 210.** а) Къ раствору KCN прилейте немного ѣдкаго натра и нѣсколько капель закисной соли желѣза и смѣсь вскипятите:



б) Къ образовавшейся смѣси прилейте соляной к. для растворенія гидратовъ (закиси и окиси) желѣза и нѣсколько капель  $\text{FeCl}_3$ , образуется осадокъ *берлинской лазури*— $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

Реакція очень чувствительна; въ присутствіи небольшихъ количествъ KCN появляется синее окрашиваніе раствора.

2. **Образованіе роданистаго желѣза. Опытъ 211.** а) Въ фарфоровую чашку къ нѣсколькимъ каплямъ KCN прилейте столько же *многострѣнистаго* аммонія и растворъ выпарите досуха. При этомъ образуется роданистый калий  $\text{KCN} + \text{S} = \text{KCNS}$ .

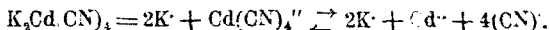
б) Сухой остатокъ растворите въ водѣ и профильтруйте, если онъ мутный; къ раствору прилейте  $\text{FeCl}_3$ , появляется кровянокрасная окраска. Реакція также очень чувствительна.

**Опредѣленіе соляной к. въ присутствіи синильной.** Опредѣливъ іоны синильной к., растворъ подкислите разбавленной сѣрной к., прокипятите до полного удаленія HCN и затѣмъ въ фильтратѣ откройте іоны хлора.

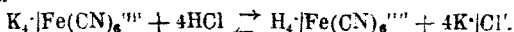
**Комплексныя ціанистыя соединенія.** Ціанистыя соли, какъ не разъ наблюдалось выше, обладаютъ въ большой степени свойствомъ образовывать комплексныя соединенія; сюда относятся:



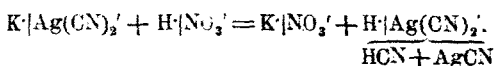
Прочность этихъ комплексовъ различна: одни изъ нихъ (болѣе прочные) въ водномъ растворѣ разлагаются на обозначенные въ вышеприведенныхъ формулахъ іоны, другіе же, образуя іоны, кромѣ того претерпѣваютъ въ водномъ растворѣ дальнѣйшія измѣненія комплекснаго іона; такъ, напр.:



При дѣйствіи на приведенныя комплексныя соли кислотъ, образуются комплексныя кислоты:

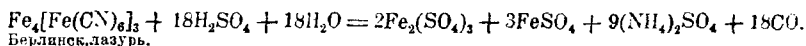


Нѣкоторыя изъ этихъ кислотъ разрушаются при кипяченіи [ $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ], другія же разрушаются уже въ моментъ своего образованія съ выдѣленіемъ ціанистаго водорода и осадка ціанистыхъ тяжелыхъ металловъ:

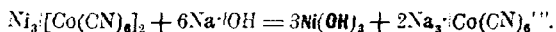
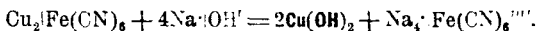


Для некоторых комплексных ионов существуют специальные реактивы, так, напр.,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$  определяются, как будет указано далее, при помощи дву- и трехвалентных ионов железа. Для других же комплексных цианистых анионов специальных реактивов не известно и о них приходится судить по продуктам разложения комплексов; если, напр., раствор (нейтральный или щелочной) при подкислении выделяет  $\text{HCN}$  и  $\text{Mn}(\text{CN})_2$ , то по этим продуктам можно судить о присутствии в растворе комплексного аниона:  $\text{Mn}(\text{CN})_6''''$ .

Нерастворимые в воде комплексные соединения можно перевести в раствор больше или меньше продолжительным кипячением их с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но при этом происходит полное разложение комплексов с выделением  $\text{HCN}$  или  $\text{CO}$  напр:



При этом способе переведения вещества в раствор невозможно судить о том, что в веществе является анионом и катионом. Поэтому, если предварительная проба кипячения вещества с разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  указывает на присутствие в нем аниона синильной кислоты, то вещество кипятят с содой или щелким натром или кали, напр.:

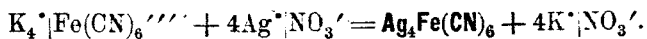


Отделив осадок от раствора, тот и другой исследуется отдельно и таким образом определяется, что в веществе могло быть анионом и что катионом.

### Желѣзистосинеродистая $\text{H}_4^+\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ и желѣзосинеродистая кислота— $\text{H}_3^+\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ .

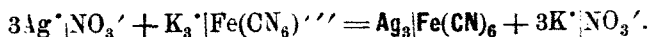
Условия образования этих кислот указаны на стр. 77.

*Опыт 212.* а) Къ раствору желтой кровяной соли прилейте азотно-кислого серебра, появляется *бѣлый* осадок желѣзистосинеродистаго серебра:



б) Осадок облейте азотной кислотой или аммиакомъ, растворенія не происходит. Облейте цианистымъ калиемъ, осадок растворится.

*Опыт 213.* Къ раствору красной кровяной соли Гмелина прилейте  $\text{AgNO}_3$ ; появляется *оранжевый* осадок желѣзосинеродистаго серебра:



Испытайте растворимость осадка въ азотной к. (не растворяется) и въ аммиакъ (растворяется).

**Спеціальныя реакціи.** Реакціи открытія ионовъ  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  очень характерны и чувствительны: ионы желѣзистосинеродистой к. определяются по образованию *сильно осадка берлинской лазури* съ солями трех-

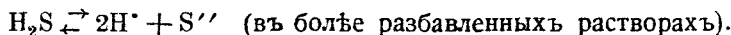
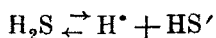
валентнаго желѣза \*) (см. оп. 33), а іоны желѣзосинеродистой к. по образованію **турнбулевой соли** съ солями двувалентнаго желѣза (см. оп. ).

Если къ концентрированному раствору желтой соли прилить концентрированной соляной к., то выпадаетъ кристаллическій осадокъ желѣзистосинеродистой кислоты— $\text{H}_4^*|\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$ ; при нагрѣваніи образующаяся смѣсь синѣетъ, такъ какъ  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  при этомъ отчасти разлагается съ образованіемъ берлинской лазури и выдѣленіемъ синильной кислоты.

Нерастворимые въ водѣ и разбавленныхъ кислотахъ желѣзо- и желѣзистосинеродистыя соли ( $\text{Ag}^*$ ,  $\text{Fe}^{**}$ ,  $\text{Fe}^{***}$ ,  $\text{Pb}^{**}$ ) могутъ быть переведены въ растворъ, какъ уже указано выше кипяченіемъ вещества съ содой или ѣдкими щелочами, при чемъ катионъ въ видѣ гидроокиси остается въ осадкѣ, и по отдѣленіи фильтрованіемъ переводится въ растворъ.

### Сѣроводородъ $\text{H—S—H}$ .

Сѣроводородъ—бесцвѣтный газъ съ запахомъ тухлыхъ яицъ. Водный растворъ сѣроводорода (сѣроводородная вода) съ лакмусовой бумажкой показываетъ слабо кислую реакцію; соотвѣтственно этому сѣроводородъ въ водномъ растворѣ весьма мало диссоціированъ на іоны:



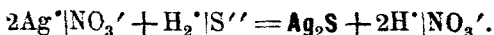
Какъ двусосновая кислота сѣроводородъ образуетъ *кислыя соли* ( $\text{NaHS}$ ) и *среднія* ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Обычно  $\text{H}_2\text{S}$  получается, какъ описано на стр. 134.

*Опытъ 214.* Облейте въ пробиркѣ кусочекъ сѣрнистаго желѣза или другого металла разбавленной сѣрной кислотой и выдѣляющійся  $\text{H}_2\text{S}$  опредѣлите: *a)* по запаху *b)* по почернѣнію бумажки, смоченной растворомъ укусно свинцовой соли, или лучше растворомъ свинцовой соли въ ѣдкомъ натрѣ:



*Опытъ 215. a)* Къ раствору сѣроводорода или сѣрнистой соли прилейте  $\text{AgNO}_3$ , появляется черный осадокъ сѣрнистаго серебра:



\*) Такъ какъ двувалентное желѣзо легко окисляется въ трехвалентное, то производя реакцію на іоны желѣзистосин. к., необходимо испытать соль закиснаго желѣза на отсутствіе въ немъ трехвалентнаго (реакція съ  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), и въ случаѣ присутствія послѣдняго возстановить его.

б) Осадок  $Ag_2S$  облейте азотной кислотой; осадок не растворится; смѣсь вскипятите, осадокъ растворится (отличіе отъ  $AgCl$   $AgBr$ ,  $AgJ$ ,  $AgCN$  и др.).

Къ очень чувствительнымъ реактивамъ, открывающимъ ничтожныя количества іоновъ сѣры, относятся:

*Нитропруссидный натрій*— $Na_2Fe(CN)_5 \cdot NO$  и *сѣрнокислый пара-амидо-диметил-анилинъ*— $NH_2 - C_6H_4 - N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ .

1. Къ раствору нитропруссиднаго натрія приливается растворъ ѣдкаго натра и затѣмъ испытуемый растворъ; въ присутствіи іоновъ сѣры растворъ окрашивается въ *красноватофиолетовый цвѣтъ*. Въ присутствіи іоновъ  $SO_3''$  красное окрашиваніе.

2. Къ испытуемому раствору приливается  $1/20$  его объема крѣпкой соляной к., затѣмъ прибавляется щепоточка *сѣрнокислаго пара-амидо-диметил-анилина* и смѣсь взбѣлывается до растворенія послѣдняго; по прибавленіи къ образовавшемуся раствору 1 капли раствора  $FeCl_3$ , въ присутствіи ничтожныхъ количествъ  $H_2S$  появляется *синяя окраска*.

**Анализъ сѣрнистыхъ соединений.** По растворимости въ водѣ или кислотахъ сѣрнистыя соединенія могутъ быть раздѣлены на слѣдующія группы:

а)  $N_2S$  (или  $NaHS$ ),  $K_2S$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $MgS$ ,  $CaS$ ,  $BaS$ ,  $SrS$  растворимы въ водѣ или кислотахъ, въ послѣднемъ случаѣ выдѣляется  $H_2S$ .

б)  $FeS$ ,  $MnS$ ,  $ZnS$ ,  $Al_2S_3$ ,  $Cr_2S_3$  растворимы въ разбавленныхъ кислотахъ съ выдѣленіемъ  $H_2S$ , который опредѣляется по запаху и по дѣйствию его на бумажку, смоченную  $K_2PbO_2$ .

в)  $NiS$ ,  $CoS$ ,  $CuS$ ,  $HgS$ ,  $Ag_2S$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $PbS$ ,  $CdS$ ,  $SnS_{1-2}$ ,  $Sb_2S_3-5$  растворимы въ конц.  $HCl$  и  $HNO_3$  (нѣкоторыя и въ разбавленной  $HNO_3$ ).

При раствореніи въ  $HCl$ , выдѣленіе  $H_2S$  въ нѣкоторыхъ случаяхъ происходитъ весьма медленно и поэтому и трудно предѣлимо. Замѣтнѣе выдѣленіе  $H_2S$ , если вещество растереть въ ступкѣ съ цинковой пылью и затѣмъ облить кислотой; при этомъ цинкъ вытѣсняетъ болѣе благородные металлы, образуя  $ZnS$ , изъ которыхъ  $HCl$  легко выдѣляетъ  $H_2S$ .

Примѣняя цинковую пыль, нужно предварительно доказать отсутствіе въ веществѣ— $SO_3''$  и  $S_2O_3''$  и удалить ихъ, если они имѣются, до пробы съ помощью цинковой пылью, такъ какъ водородъ въ моментъ выдѣленія ( $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$ ) возстановляетъ  $S_2O_3''$  и  $SO_3''$  въ  $H_2S$ .

При раствореніи въ  $HCl$  возможно образованіе осадковъ  $AgCl$  и  $PbCl_2$ . При раствореніи въ конц.  $HNO_3$  обыкновенно выдѣляется сѣра (въслѣдствіе окисленія  $H_2S$  въ моментъ образованія), при этомъ  $SnS_{1-2}$ ,  $Sb_2S_3-5$ ,  $As_2S_3-5$  окисляются въ  $H_2SnO_3$ ,  $H_3SbO_4$  и  $H_3AsO_4$ . Нѣкоторые же сѣрнистые металлы окисляются въ сѣрнокислые  $HgS + 2O_2 = HgSO_4$ .

д) Нѣкоторыя сѣрнистыя соединенія ( $As_2S_3-5$ ,  $HgS$ , сусальное золото— $SnS_2$ ), особенно *природныя* растворяются только при кипяченіи въ царской водкѣ; при этомъ выдѣляется сѣра.

Если вещество трудно растворимо въ кислотахъ и при раствореніи не выдѣляетъ сѣрводорода, то о присутствіи кислотнаго остатка послѣдняго можно судить: 1) по выдѣленію сѣры; 2) по металлу, найденному въ веществѣ и цвѣту послѣдняго (черный, желтый, красный); 3) по образованію кислотнаго остатка  $SO_4$  при окисленіи вещества  $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ,  $HNO_3$ , при сплавленіи съ  $KNO_3 + Na_2CO_3$  и т. д., напр.,  $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$ ; 4) по выдѣленію  $SO_2$  при накаливаніи при доступѣ воздуха.

Таблица главнѣйшихъ реакцій аніоновъ 2-й группы.

Аніоны:	Ва <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Характерныя реакціи.
Cl <sup>'</sup>		Бѣл. творож. осад. AgCl, раствор. въ NH <sub>4</sub> OH и нераствор. въ HNO <sub>3</sub> .	1) Съ MnO <sub>2</sub> + конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> выдѣляется желтоватозел. газъ-хлоръ. 2) Съ K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при нагреваніи образуется CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , растворяющійся въ NaOH съ образованіемъ Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .
Br <sup>'</sup>		Желтоват. осад. AgBr, нераствор. въ HNO <sub>3</sub> и трудно раствор. въ NH <sub>4</sub> OH.	1) Съ MnO <sub>2</sub> + конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при нагреваніи выдѣл. краснобур. пары—Br. 2) Хлорная вода выдѣляетъ изъ раствора бромъ, окрашивающій сѣроуглеродъ въ краснобурый цвѣтъ.
I <sup>'</sup>	Ионами барія не осаждаются.	Желтый осадокъ AgI, нерастворим. въ HNO <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> OH.	1) При нагреваніи съ конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> выдѣл. фиолет. пары іода. 2) Хлорная и бромная вода выдѣляетъ изъ MeI свободн. іодъ, окрашив. сѣроуглеродъ въ фиолетов. цвѣтъ. 3) При смѣшиваніи MeI съ NaNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разбавл.) + крахмалъ—последній окрашивается въ синий цвѣтъ. Опредѣленіе Cl <sup>'</sup> , Br <sup>'</sup> , I <sup>'</sup> при совместн. присутствіи (см. стр. 180).
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>'''</sup>		Бѣлый осадокъ Ag <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , нераствор. въ HNO <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> OH.	1) Съ FeCl <sub>3</sub> синий осадокъ берлинской лазури. 2) Растворъ H <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>'''</sup> ] при кипяченіи синѣетъ (образованіе берлинск. лазури).
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>'''</sup>		Оранжев. осадокъ Ag <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , раствор. въ NH <sub>4</sub> OH и нерастворим. въ HNO <sub>3</sub> .	1) Съ FeSO <sub>4</sub> синий осадокъ (турнбулева синь).
CN <sup>'</sup>		Бѣлый осадокъ AgCN, растворим. въ NH <sub>4</sub> OH и KCN и нерастворим. въ HNO <sub>3</sub> .	1) При подкисленіи раствора выдѣляется HCN запаха горькихъ миндалей. 2) При нагреваніи съ KOH + FeSO <sub>4</sub> и при последующемъ прибавленіи FeCl <sub>3</sub> + HCl = берлинск. лазурь. 3) AgCN при кипяченіи въ конц. HNO <sub>3</sub> растворяется (отличіе отъ AgCl). 4) Съ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S при выпариван. досуха образуетъ KCNS (съ FeCl <sub>3</sub> кровавокрасн. окраска).
CNS <sup>'</sup>		Бѣлый осадокъ AgCNS, раствор. въ NH <sub>4</sub> OH и нераствор. въ HNO <sub>3</sub> .	1) Съ FeCl <sub>3</sub> кровавокрасн. окраска, извлекается эфиромъ.
S <sup>''</sup>		Черный осадокъ Ag <sub>2</sub> S, нераствор. въ NH <sub>4</sub> OH и HNO <sub>3</sub> (въ HNO <sub>3</sub> при нагреваніи раствор.).	1) При подкисленіи MeS выдѣляется H <sub>2</sub> S, опредѣляемый по запаху и почернѣнію K <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> . 2) Изъ нейтр. растворовъ осаждаются ионами цинка (отдѣленіе отъ SO <sub>3</sub> <sup>''</sup> и S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>''</sup> ). 3) Съ нитропруссиднымъ натріемъ фиолет. окраска.

Серебряныя соли не растворяются въ азотной кислотѣ на холоду.

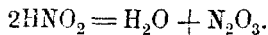
**Общая характеристика 2-й гр. аніоновъ.** *Всѣ аніоны 2-й гр. осаждаются іонами серебра и не осаждаются іонами барія; серебряныя соли ихъ не растворимы въ разбавленной HNO<sub>3</sub> (отличіе отъ 1-й гр.) на холоду (при кипяченіи нѣкоторыя, напр., AgS и AgCN растворяются).*

### III группа аніоновъ.

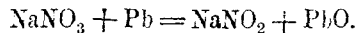
(Не осаждаемыхъ хлористымъ баріемъ и азотнокислымъ серебромъ). Сюда относятся аніоны. *Азотистой к.—H<sup>+</sup>|NO<sub>2</sub>'*, *азотной—H<sup>+</sup>|NO<sub>3</sub>'*, *уксусной—H<sup>+</sup>|C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>'* и *хлорноватой—H<sup>+</sup>|ClO<sub>3</sub>'*.

#### Азотистая кислота O=N—OH.

Азотистая кислота въ свободномъ состояніи неизвѣстна, такъ какъ во всѣхъ случаяхъ, когда она можетъ образоваться, происходитъ ея разложеніе на воду и ангидридъ (аналогично H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и др.).



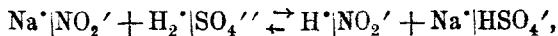
Соли же азотистой кислоты постоянны; щелочныя соли ея получаютъ сплавленіемъ азотнокислыхъ солей со свинцомъ



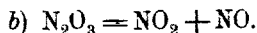
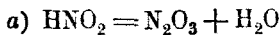
Всѣ соли азотной к. *растворимы въ воду*, кромѣ мало растворимаго азотистооксида серебра и Co(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3KNO<sub>2</sub> (см. оп. 81).

*Опытъ 216.* Къ раствору азотистооксида соли прилейте разбавленной сѣрной к. и смѣсь слегка подогрѣйте; выдѣляются окислы азота, которые можно узнать по запаху и по бурокрасному цвѣту.

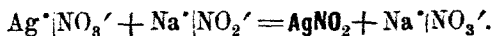
При этой реакціи въ растворѣ должна образоваться азотистая к. согласно уравненію:



но въ моментъ образованія она разлагается на воду и азотистый ангидридъ, который въ свою очередь разлагается на окись и двуокись азота:



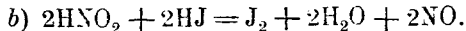
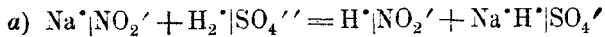
*Опытъ 217. а)* Къ концентрированному раствору азотистокисл. соли прилейте азотнокислаго серебра, при этомъ іоны NO<sub>2</sub>' осаждаются въ видѣ бѣловатаго осадка азотистооксида серебра.



Азотистокиислое серебро значительно растворяется въ водѣ; поэтому изъ разбавленныхъ растворовъ солей азотистой к. осадка отъ дѣйствія AgNO<sub>3</sub> можетъ не появиться.

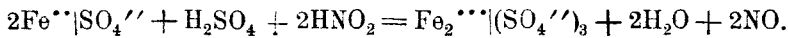
б) Къ осадку  $\text{AgNO}_2$  прилейте азотной кислоты; осадокъ тотчасъ-же растворится (отличіе отъ серебряныхъ солей кислотъ 2-й группы).

**Реакція съ КJ и крахмаломъ.** *Опытъ 218.* Къ раствору іодистаго калия, подкисленному сѣрной к., прилейте крахмального клейстера и раствора азотистой соли; при этомъ крахмаль окрашивается въ синій цвѣтъ выдѣляющимся при реакціи іодомъ:



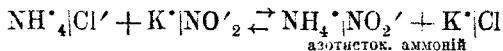
Эта-же реакція примѣняется для открытія іоновъ іода; съ этой цѣлью къ смѣси  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и крахмального клейстера, приливаютъ растворъ, въ которомъ открываются іоны іода.

**Реакція съ желѣзнымъ купоросомъ.** *Опытъ 219.* Къ концентрированному раствору  $\text{FeSO}_4$  прилейте разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и затѣмъ (осторожно, чтобы не было перемѣшиванія слоевъ) раствора азотистой соли; въ мѣстѣ соприкосновенія слоевъ появляется *бурое кольцо*, состоящее изъ соединенія сѣрниокислаго желѣза съ окисью азота. Окись же азота образуется вслѣдствіе возстановленія азотистой к. и окисленія сѣрниокислой закиси желѣза:

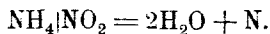


**Разрушеніе азотистой кислоты.** *Опытъ 220.* а) Къ раствору азотнокислой соли прилейте концентрированнаго раствора нашатыря и смѣсь прокипятите въ фарфоровой чашкѣ до тѣхъ поръ, пока растворъ не перестанетъ давать реакцію на азотистую кислоту (съ  $\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 +$  крахмаль и др.).

При кипяченіи смѣси указанныхъ веществъ происходятъ слѣдующія реакціи:



азотистокислый аммоній при нагрѣваніи разлагается по уравненію:



Такимъ образомъ іоны азотистой к. могутъ быть удалены изъ раствора.

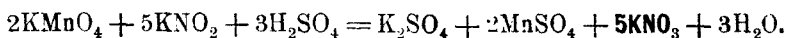
б) Удаленіе іоновъ азотистой к. можетъ быть осуществлено и такъ: къ раствору  $\text{KNO}_2$  прибавьте мочевины ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ ) и слабой сѣрной кислоты и смѣсь прокипятите, выдѣляется азотъ:



при послѣдней реакціи, впрочемъ, отчасти образуется азотная кислота.

Кромѣ указанныхъ реакцій азотистой к. свойственны еще слѣдующія:

1. Растворъ азотистой соли обезцвѣчиваетъ подкисленный растворъ марганцовокислаго калия (сходство съ  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  и др.).



2. Растворъ азотистой соли обезцвѣчиваетъ подкисленный растворъ индиго.

3. Капля раствора азотистой соли окрашиваетъ въ синій цвѣтъ растворъ нѣсколькихъ кристалликовъ дифениль-амина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ (сходство съ азотной к. и др.).

4. При тѣхъ же условіяхъ растворъ бруцина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ окрашивается въ красный цвѣтъ. Эта окраска обусловливается не азотистой к., а всегда сопровождающей ее хотя бы и въ минимальныхъ количествахъ азотной кислоты.

5. При дѣйствіи на іоны азотистой к. водорода въ моментъ выдѣленія въ щелочномъ растворѣ ( $\text{Zn} + \text{NaOH}$ ), происходитъ возстановленіе ихъ въ амміакъ:  $2\text{HNO}_2 + 6\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

6. Концентрированный растворъ  $\text{KNO}_2$  съ солями кобальта въ присутствіи крѣпкой уксусной к. даетъ желтый крист. осадокъ  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$  (см. оп. 81).

7. При прокаливаніи на углѣ даетъ вспышку, окисляя уголь въ угольный ангидридъ.

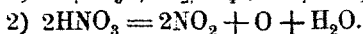
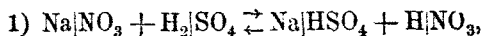
### Азотная кислота $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} - \text{OH}$ .

Чистая азотная кислота безцвѣтная жидкость уд. в. 1,54 при  $20^\circ\text{C}$ . Подъ влияніемъ свѣта или нагрѣванія она отчасти разлагается и желтѣетъ вслѣдствіе образованія въ растворѣ окисловъ азота ( $\text{NO}_2$ ). Съ водой азотная кислота смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ, образуя разбавленную азотную кислоту.

Азотная кислота одноосновна. Въ водномъ растворѣ она сильно ионизирована ( $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ) и поэтому относится къ сильнымъ кислотамъ.

Ее среднія соли азотной к. растворимы въ водѣ. Щелочныя и щелочноземельныя соли азотной к. называются селитрами.

Опытъ 221. а) Въ пробирку къ селитрѣ прилейте конц. сѣрной кислоты и смѣсь подогрейте; обратите вниманіе на запахъ выдѣляющейся азотной кислоты и желтоватые пары двуокиси азота, образующіеся въ небольшомъ количествѣ вслѣдствіе разложенія азотной кислоты:

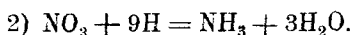
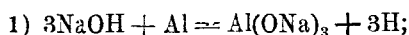


б) Въ смѣсь опустите кусочекъ мѣди и нагрѣйте ее, выдѣляется



бесцвѣтная окись азота, которая въ соприкосновеніи съ воздухомъ бурѣеть (см. оп. 110) вслѣдствіе окисленія въ двуокись:  $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$ .

**Возстановленіе іоновъ азотной кислоты въ амміакъ.** *Опытъ 222.* а) Къ раствору азотнокислой соли прилейте ѣдкаго натра (избытокъ) и прибавьте цинковой пыли или алюминія; выдѣляющійся при этомъ водородъ въ *моментъ выдѣленія*, возстановляетъ аніонъ азотной кислоты въ амміакъ (слабое подогрѣваніе ускоряетъ реакцію):



б) Выдѣляющійся амміакъ опредѣлите по запаху и по посинѣнію красной лакмусовой бумажки.

При тѣхъ же условіяхъ іоны азотистой к. также образуютъ амміакъ.

**Реакція съ  $\text{FeSO}_4$ .** *Опытъ 223.* Къ нѣсколькимъ каплямъ раствора азотнокислой соли прилейте концентрированного раствора сѣрнокислой закиси желѣза и, перемѣшавъ ихъ, прилейте къ нимъ (осторожно, чтобы не происходило перемѣшиванія слоевъ) по стѣнкѣ пробирки конц. сѣрной кислоты; на границѣ между сѣрной к. и остальнымъ растворомъ появляется бурое кольцо (см. оп. 219).

Такую же реакцію даютъ и іоны азотистой кислоты, съ той разницей, что іоны азотистой кислоты образуютъ бурое кольцо въ присутствіи даже слабой сѣрной кислоты.

*Опытъ 224.* Нѣсколько кристалликовъ дифениль амина облейте 2—3 каплями конц. сѣрной кислоты и, перемѣшавъ ихъ стеклянной палочкой, въ смѣсь внесите каплю раствора азотнокислой соли. Смѣсь синѣетъ.

Такое же окрашиваніе вызываютъ іоны азотистой и хлорноватой кислоты (и другихъ окислителей).

Растворъ бруцина при тѣхъ же условіяхъ даетъ красное или желтоватое окрашиваніе въ присутствіи самыхъ небольшихъ количествъ азотной кислоты.

*Опытъ 225.* Кристалликъ селитры прокалите на углѣ, получается вспышка, вслѣдствіе быстрого окисленія угля въ углекислый газъ (сходство съ  $\text{MeNO}_2$  и  $\text{MeClO}_3$ ).

Хлористый барій, азотнокислое серебро и уксуснокислый свинець не осаждаютъ іоновъ азотной кислоты.

## Опредѣленіе азотной кислоты въ присутствіи азотистой.

Азотистая кислота въ присутствіи азотной легко можетъ быть опредѣлена по реакціи съ іодистымъ калиемъ и крахмаломъ и другимъ реакціямъ, азотная же кислота въ присутствіи азотистой можетъ

быть определѣна только по реакціи съ бруциномъ; но реакція окрашиванія бруцина открываетъ и незначительныя количества азотной кислоты, сопровождающія напр. азотистую. Такъ какъ всѣ остальные реакціи, характеризующія азотную к., свойственны и азотистой, то открытіе значительныхъ количествъ азотной к. возможно только послѣ удаленія азотистой.

Для удаленія азотистой кислоты примѣняютъ кипяченіе ея раствора съ концентрированнымъ растворомъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (см. оп. 220а) или съ подкисленнымъ концентрированнымъ растворомъ мочевины (оп. 220б). Когда выдѣленіе азота прекратится и реакція съ крахмаломъ покажетъ уже отсутствіе іоновъ азотистой к., открываютъ азотную, при помощи вышеописанныхъ реакцій.

Небольшія количества іоновъ азотной к. всегда окажутся въ растворѣ не только потому, что азотная была примѣшана къ азотистой, но и потому, что при разрушеніи азотистой образуется немного азотной к., поэтому необходимо обращать вниманіе на количества, азотной кислоты; если получается темнурое кольцо при реакціи съ  $\text{FeSO}_4$ , выдѣляется амміакъ, при восстановленіи водородомъ или окись азота (оп. 221) бурящая на воздухѣ при реакціи съ конц. сѣрной к. и мѣдью, то все это признаки присутствія въ первоначальномъ веществѣ б. или м. значительныхъ количествъ азотной к. или ея солей.

### Хлорноватая кислота $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH.}$

Для хлора извѣстны и кислородныя соединенія, таковы:

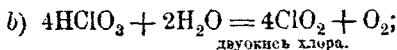
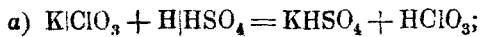
$\text{Cl}_2\text{O}$  окись хлора—ангидридъ хлорноватистой к.  $\text{HClO}$ .

$\text{ClO}_2$  двуокись хлора.

$\text{Cl}_2\text{O}_7$  семиокись хлора—ангидридъ хлорной к.  $\text{HClO}_4$ . Кромѣ указанныхъ кислотъ существуютъ (только въ видѣ солей, напр.  $\text{KClO}_2$ ) *хлористая к.* и *хлорноватая к.*, изъ солей которой большимъ примѣненіемъ пользуется *бертолетова соль*— $\text{KClO}_3$ .

Всѣ кислородныя кислоты хлора *одноосновны*; изъ нихъ наиболѣе прочна и получена въ чистомъ видѣ *хлорная к.*— $\text{HClO}_4$ .

*Опытъ 226.* Щепоточку бертолетовой соли помѣстите въ фарфоровую чашечку и облейте концентрированной сѣрной к.; выдѣляющаяся при этомъ хлорноватая кислота разлагается съ трескомъ и выдѣленіемъ желтыхъ паровъ двуокиси хлора.

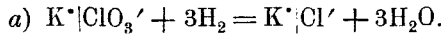


Если къ бертолетовой соли предварительно прибавить немного сахара, то по прилитіи сѣрной кислоты раздается сильный трескъ, проис-  
Кач. анал.

ходящій вслѣдствіе быстрого окисленія сахара окислами хлора въ углекислый газъ и воду.

**Возстановленіе іоновъ хлорноватой к. въ іоны хлора.** *Опытъ 227.* а) Приготовьте растворъ бертолетовой соли и прилейте къ порціи раствора азотнокислаго серебра; осадка не появится (можетъ появиться муть, если бертолетова соль нечиста и содержитъ KCl).

б) Къ другой порціи раствора прилейте ѣдкаго натра и въ смѣсь опустите кусочекъ алюминія или щепоточку цинковой пыли; выделяющійся водородъ возстановляетъ іоны  $\text{ClO}_3'$  въ  $\text{Cl}'$  (подогрѣваніе ускоряетъ реакцію):



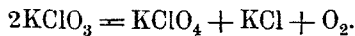
с) Послѣ возстановленія растворъ подкислите азотной кислотой и затѣмъ прилейте къ нему азотнокислаго серебра; при этомъ появляется осадокъ хлористаго серебра.

*Іоны хлорноватой кислоты не осаждаются ни хлористымъ баріемъ, ни азотнокислымъ серебромъ.*

Кромѣ того соли хлорноватой кислоты способны къ слѣдующимъ реакціямъ:

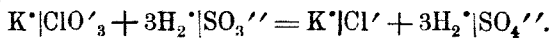
1. При дѣйствіи на растворъ дифениль-амина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, растворъ окрашивается въ синій цвѣтъ (сходство съ  $\text{HNO}_3$ ); при тѣхъ же условіяхъ растворъ бруцина въ конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окрашивается въ желтый цвѣтъ.

2. При прокаливаніи хлорноватыхъ соли плавятся и выделяютъ кислородъ, превращаясь въ хлорныя соли:



3. При накаливаніи на углѣ даютъ очень сильную вспышку, вслѣдствіе быстрого окисленія углерода въ углекислый газъ.

4. Іоны хлорноватой к. въ слабокисломъ растворѣ быстро возстановляются въ іоны хлора растворомъ желѣзнаго купороса или сѣрнисто-кислаго натрія.



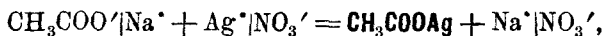
Уксусная кислота—одноосновная органическая кислота, изображаемая формулой строенія— $\text{CH}_3 - \text{C} \leq \text{O} \text{OH}.$

Въ чистомъ видѣ уксусная кислота замерзаетъ при  $16^\circ$  (ледяная укс. к.), смѣшивается съ водой во всѣхъ отношеніяхъ: водный растворъ

слабо ионизированъ, соли же уксусной к. въ водныхъ растворахъ значительно разложены на іоны.

Всѣ соли уксусной кислоты хорошо растворимы въ водѣ; мало растворимо уксуснокислосое серебро (1 в. ч. на 100 в. ч. воды при обыкновенной температурѣ).

*Опытъ 228. а)* Къ раствору уксуснокислаго натрія прилейте азотнокислаго серебра; при достаточной концентраціи іоновъ уксусной к. появляется бѣлый осадокъ уксуснокислаго серебра:

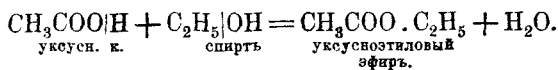


*б)* Осадокъ растворите въ азотной кислотѣ.

*Опытъ 229.* Къ раствору  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  прилейте  $\text{Fe}^{+++}|\text{Cl}_3'$  и растворъ, окрасившійся при этомъ въ бурокрасный цвѣтъ, прокипятите; выдѣляется бурокрасный осадокъ основной уксусножелезной соли— $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

*Опытъ 230. а)* Къ сухой уксусонатріевой соли прилейте крѣпкой сѣрной к. и смѣсь слабо подогрѣйте; появляется острый запахъ уксусной кислоты.

*б)* Къ смѣси прилейте спирта и снова ее нагрѣйте; появляется пріятный запахъ уксуснаго эфира.



*Опытъ 231.* Немного сухой уксусонатріевой соли накалите въ сухой пробиркѣ; соль обугливается.

**Реакція образованія окиси каюдила.** *Опытъ 232.* Помѣстите въ сухую пробирку смѣси уксусонатріевой соли и мышьяковистаго ангидрида ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) и смѣсь прокалите; появляется *непріятный запахъ окиси каюдила*, образовавшейся согласно уравненію:

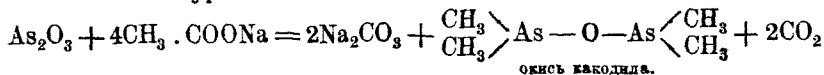


Таблица важнейшихъ реакцій аніоновъ 3-й группы.

Аніоны:	Ва**	Ag*	Характерныя реакціи.
$\text{NO}_2'$	Т Ю Д А С О Е Н	Не осажд. (въ конц. растворахъ $\text{NO}_2'$ образуется осадокъ $\text{AgNO}_2$ ).	1) При подкисленіи $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разбавл.) выдѣляются бурые пары окисловъ азота. 2) При дѣйствіи капли раствора $\text{NO}_2'$ на смѣсь $\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разбавл.) + крахмалъ = посиненіе. 3) Концентр. растворы $\text{NO}_2'$ даютъ бѣлый осадокъ съ $\text{AgNO}_3$ . 4) Съ $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц. или разбавл.) = бурое кольцо. 5) При кипяченіи съ $\text{NH}_4\text{Cl}$ или съ мочевиной $+ \text{H}_2\text{SO}_4$ , іоны разлагаются съ выдѣленіемъ $\text{N}_2$ .
$\text{NO}_3'$		Не осаждаются.	1) Смѣсь съ конц. растворомъ $\text{H}_2\text{SO}_4$ въ соприкосновеніи съ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) образуетъ бурое кольцо (сходство съ $\text{NO}_2'$ ). 2) Водородъ въ моментъ выдѣленія ( $\text{NaOH} + \text{Al}$ или $\text{Zn}$ ) въ щелочномъ растврѣ переводитъ $\text{NO}_3'$ въ $\text{NH}_3$ (сходство съ $\text{NO}_2'$ ). 3) Съ дифениламиномъ + конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ — синяя окраска. 4) При нагрѣваніи въ конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$ выдѣляется окись азота, бурѣющая на воздухѣ ( $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ ).
$\text{ClO}_3'$		Не осаждаются.	1) Сухое вещество съ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) выдѣляетъ желтоватые окислы хлора и издаетъ трескъ (сильный въ присутствіи сахара). 2) Водородъ въ моментъ выдѣленія, а также $\text{SO}_2$ и $\text{FeSO}_4$ восстанавливаютъ $\text{ClO}_3'$ въ $\text{Cl}'$ . 3) При прокаливаніи выдѣляется кислородъ.
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$		Не осаждаются (въ конц. растрв. можетъ быть осадокъ $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).	1) Красное окрашиваніе въ нейтральномъ растврѣ съ $\text{FeCl}_3$ и образованіе основной соли при кипяченіи. 2) При прокаливаніи съ $\text{As}_2\text{O}_3$ сухой соли образуется окись какодила противнаго запаха. 3) При нагрѣваніи сухой соли съ спиртомъ и конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ образуется ужасный эфиръ пріятнаго запаха. 4) При прокаливаніи сухой соли — обугливаніе.

## Провѣрочные вопросы на кислоты.

1. На какія группы распадаются кислотные остатки и характеристика группъ?

2. Какія кислоты разлагаются или выдѣляются въ газообразномъ состояніи при дѣйстви на ихъ соли при обыкновенной температурѣ болѣ сильныхъ кислотъ?

3. Баріевы соли какихъ кислотъ 1-й гр.: а) нерастворимы въ  $\text{HNO}_3$ ; б) нерастворимы въ уксусной к. с) растворимы въ уксусной кислотѣ?

4. Какими реакціями можно отличить сѣрную кислоту отъ остальныхъ?

5. Какъ отличить аніоны сѣрнистой кислоты отъ сѣрноватистой?

6. Какъ опредѣлить  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$  и  $\text{H}_2\text{S}$  въ и ъ смѣси и почему опредѣленіе ихъ затруднительнѣе при совмѣстномъ ихъ присутствіи?

7. Какъ дѣйствуетъ водородъ въ моментъ выдѣленія на іоны  $\text{SO}_3''$  и  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ?

8. Какъ дѣйствуетъ іодная вода на  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?

9. Какъ измѣняются при прокаливаніи  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?

10. Какъ опредѣлить фосфорную к. въ присутствіи мышьяковой?

11. Какъ отличить аніоны мышьяковистой к. отъ мышьяковой?

12. По какимъ признакамъ и реакціямъ можно опредѣлить и отличить аніоны хромовой к.?

13. Какъ опредѣлить и отличить отъ другихъ аніоны а) фтористоводородной к. и б) щавелевой к.?

14. Характерная реакція на борную кислоту?

15. Какъ опредѣлить кремневую к. и какъ выдѣлить ее изъ раствора (щелочного и кислога)?

16. Серебряны соли какихъ кислотъ нерастворимы въ разбавленной  $\text{HNO}_3$  и какихъ растворимы.

17. Какъ опредѣлить присутствіе въ веществѣ іоновъ: а) хлористо- б) бромисто- и с) іодистоводородной кислоты?

18. Какъ опредѣлить галонидоводородной к. въ ихъ смѣси?

19. Какъ опредѣлить цианистую к. въ присутствіи  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ?

20. Какъ опредѣлять азотистую к.

21. Какъ опредѣлить азотную к. въ присутствіи азотистой?

22. Какъ возстановить аніоны азотистой и азотной к. въ амміакъ?

23. Какъ опредѣлить аніоны хлорноватой к.?

24. Какъ возстановить аніоны хлорноватой к. въ аніоны соляной к.?

25. Специальныя реакціи на уксусную к.?

26. Специальныя реакціи на  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ?

27. Какіе аніоны могутъ быть опредѣлены при систематическомъ ходѣ анализа катионовъ?

28. Почему для опредѣленія аніоновъ лучше удалить изъ вещества тяжелые металлы?

29. Что такое „сильныя“ и „слабыя“ кислоты?

30. Какъ опредѣлить кислотные остатки въ веществахъ, нерастворимыхъ въ водѣ и кислотахъ?

## Порядокъ изученія полного анализа веществъ (аніоновъ и катионовъ).

1. Для приобрѣтенія навыка въ опредѣленіи аніоновъ и группъ, къ которымъ они относятся, пользуясь указаннымъ далѣе систематическимъ ходомъ анализа (п. 20), опредѣлите аніоны въ слѣдующихъ напр. щелочныхъ соляхъ и кислотахъ:

а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и т. д. (отдѣльныя соли и кислоты);

b)  $KCl + KBr + KJ + KClO_3$ ;  $K_3AsO_4 + Na_2HPO_4 + Na_2SO_3 + Na_2CO_3$ ;  $KJ + Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + Na_2S$ ;  $K_4Fe(CN)_6 + KCN + KCl$  и т. д. (смѣси аніоновъ).

2. Для изученія полного анализа веществъ (аніоновъ и катионовъ), пользуясь общимъ ходомъ анализа (стр. 198), проанализируйте рядъ веществъ въ слѣдующемъ порядкѣ:

a)  $HgCl_2$ ,  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $CuCl_2$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $MgSO_4$  и т. д. (соли растворимыя въ водѣ);

b)  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $BaC_2O_4$ ,  $NiCO_3$ ,  $PbCl_2$ ,  $HgO$ ,  $MnO_2$ ,  $ZnS$ ,  $HgCrO_4$  и т. д. (вещества нерастворимыя въ водѣ, но растворимыя въ кислотахъ);

c)  $CaF_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ,  $SnO_2$  и т. д. (вещества нерастворимыя въ кислотахъ);

d)  $CuSO_4 + Pb(NO_3)_2 + Mg_3(PO_4)_2 + NaNO_2$ ;  $K_2Cr_2O_7 + BaCl_2 + Al_2O_3 + Na_2B_4O_7$  и т. д. (смѣси разныхъ веществъ).

При составленіи смѣси вводите въ нее незначительныя количества одного изъ веществъ, чтобы пріучиться открывать ихъ слѣды.

---

## Общій ходъ анализа (неорганическихъ) веществъ.

Анализируемое вещество можетъ быть:

- A. Жидкое; анализируется по п. 1.
- B. Твердое, растворимое въ водѣ; анализируется по п. 3.
- C. Твердое, растворимое только въ кислотахъ; анализируется по п. 7.
- D. Металлъ или сплавъ металловъ; анализируется по п. 8.
- E. Твердое, нерастворимое въ водѣ и кислотахъ; анализируется по п. 9.
- G. Газообразное; для анализа газообразныхъ веществъ существуютъ спеціальныя методы, которые здѣсь не излагаются.

Общій планъ хода анализа вещества заключается въ слѣдующемъ:

- a) Сперва производятся *предварительныя испытанія* вещества (по п. 2).
- b) Затѣмъ тѣми или другими способами *вещество переводится въ растворъ*.
- c) Наконецъ, открываются *металлы* и *кислотные* остатки и выводятся заключенія относительно состава вещества.

### A. Вещество въ жидкомъ видѣ.

1) Обратите вниманіе на *цвѣтъ* жидкости, ея *запахъ*, испытайте лакмусовой бумажкой ея *реакцію*.

2) Нѣсколько капель жидкости *выпарите* на часовомъ стеклѣ или на крышкѣ тигля досуха (осторожно, не прокаливая, такъ какъ могутъ улетучиться аммонійныя соли:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.).

Если сухого остатка не останется, а жидкость была безъ запаха и имѣла реакцію нейтральную, то анализируемое вещество—*вода* \*).

Вода не оставляющая при выпариваніи сухого остатка, можетъ заключать:

- a) *Хлоръ* (хлорная вода); хлоръ опредѣляется по запаху и по вытѣсненію брома изъ бромистыхъ солей (оп. 196).
- b) *Бромъ*, опредѣляется по краснобурому цвѣту раствора, по запаху, по окрашиванію сѣроуглерода въ краснобурый цвѣтъ и по вытѣсненію іода изъ его солей (оп. 199).
- c) *Іодъ*, опредѣляется по запаху, цвѣту и окрашиванію крахмала въ синій цвѣтъ.
- d) *Сѣроводородъ* и *сѣрнистый аммоній*;  $\text{H}_2\text{S}$  опредѣляется по запаху и по почервѣнію бумажки, смоченной свинцовой солью и опущенной въ жидкость; сѣрнистый

---

\*). Случаи, когда жидкими веществами и растворителями являются спиртъ, эфиръ, бензолъ и т. д., здѣсь не рассматриваются.



аммоній кромѣ того опредѣляется по щелочной реакціи раствора и по присутствію аммонія.

e) Аммоніаъ, по запаху, щелочной реакціи и т. д. (стр. 59).

f) Углекислота, при нагрѣваніи выдѣляетъ  $\text{CO}_2$ , которая мутитъ каплю известковой воды, внесенную въ атмосферу выдѣляющагося газа.

g) Переносъ водорода, опредѣляется по посипѣнію капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , внесенной въ данную жидкость.

и)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{HCN}$ , опредѣляется по кислой реакціи и далѣе по п. 20—24.

Кромѣ того жидкое вещество можетъ не содержать воды напр.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$  и др.; послѣднія соединенія требуютъ особыхъ методовъ изслѣдованія, которые здѣсь не разсматриваются.

3) Если сухой остатокъ остался, то выпариваніемъ большаго объема жидкости въ фарфоровой чашкѣ (на водяной банѣ) получите болѣе значительныя количества сухого остатка и произведите съ нимъ предварительныя испытанія, указанные въ п. 2.

Жидкость же анализируйте какъ растворъ твердыхъ веществъ по п. 5 и 6.

## Предварительныя испытанія.

2. Прежде чѣмъ приступить къ анализу вещества мокрымъ путемъ весьма полезно продѣлать указанный ниже рядъ *предварительныхъ испытаній*, дающихъ часто существенныя указанія, какъ относительно состава веществъ, такъ и относительно дальнѣйшаго хода анализа ихъ (въ особенности для веществъ нерастворимыхъ въ водѣ и кислотахъ).

a) **Окрашивание пламени.** Часть вещества помѣстите въ ушко платиновой проволоки, смочите каплей соляной кисл. и введите его въ несвѣтящее пламя, при этомъ оно окрашивается въ слѣдующіе цвѣта:

Желтый	Красный	Красно-желт.	Желто-зелен.	Зеленый	Голубой	Фиолетовый
Na	Sr	Ca	Ba	$\text{CuO}$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{CuCl}_2$ , As, Sb, Pb	K

Окраска пламени можетъ не дать опредѣленныхъ указаній, если въ веществѣ находятся летучія соединенія соответствующихъ элементовъ или при одновременномъ присутствіи элементовъ, окрашивающихъ пламя въ различныя цвѣта.

b) **Окрашивание перла буры и фосфорной соли.** Для этой пробы надо расплавить въ ушкѣ платиновой проволоки немного буры или фосфорной соли и коснуться ими испытуемаго вещества, чтобы захватить нѣсколько крупинокъ его, и затѣмъ внести ушко въ окислительную часть пламени; послѣ сплавленія въ ушкѣ можетъ получиться перлъ, окрашенный въ слѣдующіе цвѣта.

Цвѣтъ перла:	Съ бурой		Съ фосфорной солью.	
	Въ окислительномъ пламени	Въ восстановительномъ пламени.	Въ окислительномъ пламени	Въ восстановительномъ пламени.
Красный.	Fe (горяч.) Ni (холодный).	Cu (хол.)—непрозрачный.	Fe, Ni (горяч.)	Fe (горяч.), Cu (хол.) въ присутствіи Sn.
Желтый.	Fe и Sb (гор.), Pb, Bi.	—	Fe и Ag (гор.) Ni (хол.)	Fe (горяч.).
Зеленый.	Cr, Cu (гор.)	Cr, Fe.	Cr, Cu (гор.) Fe съ Cu и Co.	Cr
Голубой.	Co, Cu.	Co.	Co, Cu.	Co
Фиолетов.	Mn	—	Mn	—
Сѣрый.	—	Zn, Ni, Ag, Pb, Bi, Cd, Sb.	—	Zn, Ni, Ag, Pb.
Безцвѣтн.	SiO <sub>2</sub> (скелетъ).	—	SiO <sub>2</sub> (безъ скелета).	Bi, Cd, Sb.

с) Нагрѣваніе въ сухой трубкѣ (рис. 1): въ сухую узкую трубочку или пробирку помѣстите щепоточку анализируемаго вещества (или сухого остатка послѣ выпариванія) и нагрѣйте его въ пламени (держа трубочку наклонно) въ началѣ слабѣе, а затѣмъ накалите; при этомъ можно наблюдать слѣдующее:

Улетучиваются, откладываясь на стѣнкахъ трубки.	Плавятся.	Не плавятся.	Окрашиваются.	Выдѣляются газы.
H <sub>2</sub> O (гигроскоп. кристаллиз. и т. д.) S—въ видѣ капель. Hg—сѣрый налетъ (зеркало). HgS бурокрасн. NH <sub>4</sub> -соли, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> бѣлый возгонъ. As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , HgJ <sub>2</sub> желтый возгонъ. As—темносѣрый налетъ и чесночный запахъ.	Соли щелочныхъ металловъ, H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> , квасцы и PbO.	Соединенія щелочныхъ металловъ, SiO <sub>2</sub> , и силикаты.	ZnO, SnO <sub>2</sub> , HgJ <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> въ желтый цвѣтъ. PbO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MeCrO <sub>4</sub> въ бурый цвѣтъ. HgO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , соли мѣди и органическія соедин. въ черный цвѣтъ. Орган. соед. рас. простраиваютъ запахъ пригорѣлаго.	CO <sub>2</sub> изъ углекислыхъ и щавелевокислыхъ солей. O <sub>2</sub> изъ солей MeClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> и др. N <sub>2</sub> O изъ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . SO <sub>2</sub> и SO <sub>3</sub> изъ MeSO <sub>3</sub> , MeS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и др. (CN) <sub>2</sub> изъ цианид. соед.; N <sub>2</sub> O изъ MeNO, и MeNO <sub>2</sub> . Br и J изъ MeJ и MeBr въ присутствіи окислителей.

Послѣ прокаливанія обратите вниманіе на цвѣтъ горячаго и остывшаго прокаленного вещества (ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при охлажденіи бѣлѣютъ).

d) Нагрѣваніе съ разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Въ пробирку помѣстите немного вещества и, обливъ его разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, подогрѣйте; при этомъ выдѣляются газы:

ГАЗЫ.	Источники образования.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н И Е.	
Безцвѣтные.	CO <sub>2</sub>	Изъ MeCO <sub>3</sub> .	Безъ запаха и цвѣта, мутитъ известковую воду.
	SO <sub>2</sub>	„ MeSO <sub>3</sub> , MeS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Запахъ горящей сѣры, обезцвѣчив. KMnO <sub>4</sub> и пр.
	HCN	„ MeCN.	Запахъ горькихъ миндалей.
	H <sub>2</sub> S	„ MeS.	Запахъ тухлыхъ яицъ; горитъ.
	H <sub>2</sub>	Въ присутств. свободн. металловъ.	Горитъ безцвѣтнымъ пламенемъ.
	O <sub>2</sub>	Изъ перекисей.	Тлѣющая лучина вспыхиваетъ.
	PH <sub>3</sub>	„ Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> .	Газъ, самовоспламеняющійся на воздухѣ.
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	„ CaC <sub>2</sub> .	Горитъ коптящимъ пламенемъ.
Окрашенные.	NO <sub>2</sub> и N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Изъ MeNO <sub>2</sub> .	Краснобурые пары съ запахомъ окисловъ азота.
	Br <sub>2</sub>	„ MeBr (въ присутствіи окислит.).	Краснобурые пары съ тяжелымъ галогиднымъ запахомъ.
	I <sub>2</sub>	Изъ MeI.	Фиолетовые пары.

7) Нагрѣваніе съ конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или KHSO<sub>4</sub>. Щепоточку вещества облейте въ пробиркѣ концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или смѣшайте къ KHSO<sub>4</sub> и смѣсь нагрѣвайте вначалѣ слабо, затѣмъ сильнѣе, при этомъ (кромѣ образующихся здѣсь, какъ и въ предыдущемъ случаѣ CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HCN и H<sub>2</sub>S) выдѣляется слѣдующіе пары и газы:

Пары и газы.	Источники образования.	О П Р Е Д Ъ Л Е Н И Е.
HF	Изъ MeFI.	Удушливый газъ, раздѣдающій стѣнки пробирки.
HCl	„ MeCl.	Удушл. газъ, на капль AgNO <sub>3</sub> образуетъ пленку (AgCl).
CO	„ MeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и MeFe(CN) <sub>6</sub> .	Безъ запаха, горитъ синеватымъ пламенемъ.
O <sub>2</sub>	„ перекисей и кислотъ богатыхъ кислородомъ.	Тлѣющая лучина вспыхиваетъ.
NO <sub>2</sub>	Изъ MeNO <sub>2</sub> и MeNO <sub>3</sub> .	Бурные пары съ запахомъ окисловъ азота.
Br <sub>2</sub>	„ MeBr.	Краснобурые пары съ галогиднымъ запахомъ.
I <sub>2</sub>	„ MeI.	Фиолетовые пары.
Cl <sub>2</sub>	„ MeClO <sub>4</sub> .	Желтоватые пары съ запахомъ хлора.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	„ смѣси MeCl <sub>2</sub> + MeCrO <sub>4</sub> .	Красноб. пары, переведенные въ NaOH образуютъ Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Изъ MeC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .	Острый запахъ уксуса.

Кромѣ того вслѣдствіе сильнаго нагрѣванія изъ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выдѣляется SO<sub>3</sub>.

g) **Нагрѣваніе съ содой на углѣ.** Щепоточку вещества смѣшайте съ содой, смѣсь помѣстите въ углубленіи на углѣ и прокалите въ *возстановительномъ* пламени при помощи паяльной трубки; при этомъ наблюдаются слѣдующія болѣе характерныя явленія:

Наблюдаем. явленія.	
Вспышка.	$\text{MeNO}_3$ , $\text{MeClO}_3$ , $\text{MeJO}_3$ , и др., окислителей.
Чесночный запахъ.	Мышьяковыя соединенія.
Окрашенные сплавы.	Cr (зел.); Fe (желто-зел.); Сѣрная печень (бур.), смоченная водой оставляетъ на серебрѣ черн. пятно.
Металлическое зерно съ налетомъ *).	Sb (хрупк.) бѣлый летучій налетъ; Bi (хрупк.) налетъ желтобур. Pb (ковк.), налетъ желтый.
Металлическое зерно безъ налета.	Ag, Sn (бѣл.), Cu (красн.); Fe, Ni, Co сѣрые съ магнитными свойствами.
Налетъ безъ метал. зерна.	MgO (бѣл.), ZnO (бѣл. при прокалив. желтѣеть); CdO (бурокр.), $\text{As}_2\text{O}_3$ (бѣлый).

\*) Налетъ при прокаливаніи долженъ улетучиваться, въ противномъ случаѣ это зола, оставшаяся послѣ сгорѣвшаго угля.

## В. Анализъ веществъ растворимыхъ въ водѣ.

**3.** Обративъ вниманіе на цвѣтъ, запахъ, плотность, внѣшній видъ вещества и т. д., часть его (1—2 гр.) измельчите въ порошокъ (если оно не въ порошкообразномъ видѣ) и продѣлайте съ нимъ предварительныя испытанія (п. 2), обративъ особое вниманіе на содержаніе въ веществѣ воды.

Если въ веществѣ содержится вода *гигроскопическая*, то она выдѣляется въ *небольшомъ количествѣ* и довольно быстро (при поднятіи температуры нѣсколько выше 100°). *Кристаллизационная вода* выдѣляется обыкновенно при той же температурѣ или нѣсколько вышей, но въ большемъ количествѣ. При болѣе высокой температурѣ (иногда только при накаливаніи) начинается выдѣляться *конституционная вода*. Вода можетъ выдѣлиться также вслѣдствіе разложенія органическихъ соединеній и нѣкоторыхъ солей аммонія.

**4. а)** Послѣ предварительныхъ испытаній для анализа вещества *мокрымъ путемъ* часть его \*) (около 1—2 гр. \*\*), облейте 10—20-ю объе-

\*) Никогда не слѣдуетъ обрабатывать тѣмъ или другимъ реактивомъ все имѣющееся вещество, такъ какъ всегда можетъ случиться необходимость повторить анализъ или продѣлать тѣ или другія провѣрочныя реакціи.

\*\*) Въ тѣхъ случаяхъ, когда въ веществѣ открыты тѣ или другія примѣси, для болѣе точнаго опредѣленія ихъ слѣдуетъ вторично растворить болѣе значительныя количества вещества.

мами воды и растворите при взбалтываніи. Если при взбалтываніи на холоду вещество не растворяется, то слабо подогрейте его. Растворъ изслѣдуйте далѣе по п. 5 и 6.

b) Можетъ случиться, что вещество растворится только отчасти (это можно узнать, профильтровавъ нѣсколько капель жидкости и выпаривъ ее на крышкѣ тигля), тогда смѣсь профильтруйте и растворъ анализируйте по п. 5 и 6, а осадокъ по п. 7.

**Примѣчаніе.** 1. При раствореніи въ водѣ можетъ быть и такой случай: въ небольшомъ количествѣ воды вещество растворяется, въ избыткѣ же ея выдѣляется осадокъ, это признакъ солей Sn, Sb, Bi и др. (гидролизъ). Въ такомъ случаѣ вещество можно анализировать по п. 7, какъ нерастворимое въ водѣ.

2. Если вещество при нагрѣваніи растворяется, при охлажденіи же снова выдѣляется ( $PbCl_2$ ,  $PbJ_2$ ), то анализируйте его горячій растворъ по п. 5 и 6.

3. При раствореніи въ водѣ могутъ образоваться и выдѣляться газы: а) **Нислородъ**—изъ перекисей ( $Na_2O_2$  и  $K_2O_2$ ), при этомъ въ растворѣ остается гидратъ перекисей (щелочная реакція раствора), напр.,  $Na(OH)_2$ , который послѣ подкисленія сѣрной к. даетъ съ каплей  $K_2Cr_2O_7$  синевніе (реакція на перекись водорода оп. 59).

b)  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$  изъ галогидныхъ соединенийъ металлоидовъ ( $PCl_3$  и др.) и безводныхъ солей нѣкоторыхъ металловъ, напр.,  $AlCl_3$ .

c)  $PH_3 + P_2H_4$  изъ фосфористыхъ металловъ ( $Ca_3P_2$ ); самовоспламеняющійся газъ.

d)  $H_2S$  изъ нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ соединенийъ, напр.,  $Al_2S_3$ .

e)  $H_2$  при раствореніи щелочныхъ металловъ—Na, K, Ca и др.

f)  $C_2H_2$  и  $CH_4$  при раствореніи углеродистыхъ металловъ  $CaC_2$  и  $Al_4C_3$  и др.

**5.** Определите лакмусовой бумажкой реакцію раствора и, если онъ щелочной, то нейтрализуйте его соляной или азотной к., открывайте въ немъ катионы по п. 10;

**Примѣчаніе.** 1. При нейтрализаціи щелочнаго раствора могутъ появиться осадки: 1)  $Al(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_4$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $AlPO_4$ ,  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $H_3SbO_3$  и  $H_3SbO_4$  изъ ихъ растворовъ въ щелочахъ или амміакѣ, (осадки бѣлые). 2)  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $SnS_2$  и  $H_2S$  изъ сульфосолей (осадки окрашенные). 3)  $AgCl$ ,  $AgCN$ ,  $Ag_3Fe(CN)_6$  и др. изъ раствора въ  $NH_4OH$ ,  $KCN$ ,  $Na_2S_2O_3$  и т. д.

Въ такомъ случаѣ осторожно нейтрализовавъ растворъ и профильтровавъ смѣсь, растворъ анализируйте по п. 5 и 6, а осадокъ по п. 7.

2. Въ большинствѣ случаевъ растворъ удобнѣе нейтрализовать соляной к. но если онъ содержитъ іоны  $Hg^+$ ,  $Pb^+$  и  $Ag^+$ , то нейтрализуйте его азотной к.

**Не обрабатывайте реагентами всего анализируемаго вещества!**

**6.** Послѣ опредѣленія металловъ (и предварительныхъ испытаній, которые могутъ дать указанія относительно присутствія или отсутствія нѣкоторыхъ аніоновъ) приступите къ опредѣленію послѣднихъ по п. 20.

**С. Анализъ веществъ, растворимыхъ только въ кислотахъ.**

(Окислы, ихъ гидраты, соли).

**7. Раствореніе въ кислотѣ\*).** Послѣ того какъ выяснилось, что вещество въ водѣ не растворяется (или же растворяется только частью), то найдите для него растворителя, съ этой цѣлью:

а) Часть измельченнаго въ порошокъ вещества облейте 10—15 объемами разбавленной соляной к. и смѣсь подогрѣвайте нѣкоторое время до кипѣнія; если видимаго растворенія не происходитъ то, сливъ разбавленную соляную к., вещество облейте 2—3 объемами конц. соляной кислоты и смѣсь прокипятите; послѣ кипяченія смѣсь разбавьте 5—6 объемами воды и снова вскипятите (разбавленіе конц. соляной к. необходимо потому, что она можетъ осадить даже такія хорошо растворимыя соли какъ  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  и др., съ другой стороны надо избѣгать большого количества воды, которая можетъ вызвать образованіе основныхъ солей).

Если при указанныхъ условіяхъ вещество растворилось въ соляной кислотѣ, то въ той же кислотѣ растворите всю взятую для анализа порцію вещества (1—2 гр.).

Если же вещество растворилось только частью, то солянокислый растворъ отфильтруйте и анализируйте по п. 10, (на катионы) и п. 20 (на анионы), а осадокъ пробуйте растворять въ слѣдующихъ растворителяхъ.

**Примѣчаніе.** 1. При раствореніи въ соляной к. могутъ произойти разнообразныя химическія превращенія: 1) Выдѣленіе хлора, брома и іода въ присутствіи перекисей ( $\text{BaO}_2$ ), нѣкоторыхъ окисей ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) и анионовъ, богатыхъ кислородомъ ( $\text{CrO}_4^{--}$ ,  $\text{MnO}_4^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и т. д.); 2) выдѣленіе  $\text{H}_2\text{S}$  (изъ  $\text{FeS}$ ,  $\text{CaS}$  и т. д.) и послѣдующее осажденіе имъ металловъ ( $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$  и т. д.). 3) Выдѣленіе стры изъ  $\text{MeS}_2\text{O}_3$ , затѣмъ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_2$  и др. 4) Раствореніе  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$  и другихъ возстановителей, которые вызываютъ реакціи возстановленія (выдѣленіе  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  и т. д.). 5) Выдѣленіе  $\text{H}_2\text{SiO}_2$  въ видѣ желатинознаго осадка изъ силикатовъ, разлагаемыхъ кислотой.

2. Если вещество содержитъ  $\text{As}$  (а также  $\text{Hg}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) то при продолжительномъ кипяченіи съ  $\text{HCl}$  можетъ улетучиться  $\text{AsCl}_3$  ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ); поэтому, если предварительныя испытанія (на углѣ по чесночному запаху и др.) указала на присутствіе мышьяка, то вещество слѣдуетъ растворять въ  $\text{HNO}_3$  (или нагревать недолго съ  $\text{HCl}$ ).

б) Если вещество не растворяется въ соляной кислотѣ, то облейте его 1—2 куб. сантиметрами конц.  $\text{HNO}_3$ \*\*) и смѣсь прокипятите въ

\*) При раствореніи въ кислотахъ слѣдуетъ избѣгать большого избытка ихъ, такъ какъ большое количество кислотъ, не ускоряя растворимости, осложняетъ работу, вслѣдствіе необходимости ихъ нейтрализовать, выпаривать и т. д.

\*\*) Передъ приливаніемъ азотной кислоты, часть солянокислаго раствора слѣдуетъ испытать на  $\text{Fe}^{+}$  и  $\text{Fe}^{++}$ , такъ какъ  $\text{HNO}_3$  окислитель.

продолженіе нѣсколькихъ минутъ; разбавивъ затѣмъ смѣсь 5—6 куб. с. воды снова прокипятите (въ концентрированной  $\text{HNO}_3$  многія нерастворимыя соли не растворяются также какъ и въ конц. соляной к.).

**Примѣчаніе.** При раствореніи въ конц.  $\text{HNO}_3$  могутъ наблюдаться слѣдующія явленія: 1) **выдѣленіе окисловъ азота** вслѣдствіе возстановленія азотной кислоты нѣкоторыми окисляющимися веществами (Cu, S, PbS); 2) **выдѣленіе сѣры** изъ нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ металловъ HgS, PbS,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и др. 3) **PbS можетъ окислиться въ  $\text{PbSO}_4$** ; 4) **Sn и Sb окисляются въ  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_4$** ; 5) въ присутствіи Sn, As и P образуются  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . 6) вслѣдствіе окисленія сѣры въ  $\text{SO}_4$ , могутъ образоваться  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ . 7) Кромѣ того двувалентное желѣзо окисляется въ 3-хъ валентное.

с) Щепоточку вещества не растворившагося въ HCl и  $\text{HNO}_3$ , облейте 1 куб. с. царской водки, смѣсь прокипятите въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ, затѣмъ разбавьте ее слабой соляной к. и снова прокипятите; въ случаѣ растворимости всю взятую для анализа порцію вещества (около 1 гр.) переведите въ растворъ при помощи царской водки.

Нерастворившуюся же часть вещества (или все вещество, если оно совсѣмъ не растворяется) анализируйте по п. 9 какъ вещества, не растворимыя въ водѣ и кислотахъ.

д) Послѣ того какъ вещество переведено въ растворъ тѣмъ или другимъ растворителемъ, въ одной порціи раствора опредѣляйте катионы по п. 10, а въ другой анионы по п. 20.

**Не приливайте большого избытка кислотъ!**

## Д. Анализъ металловъ и ихъ сплавовъ.

**В.** а) Если вещество по внѣшнему виду металлъ, то крупинку его смочите каплей воды; *выдѣленіе газа* (водородъ) и *щелочная реакція смѣси* признаковъ присутствія въ веществѣ щелочнаго или щелочноземельнаго металла (Na, K, Ca). Въ случаѣ очень энергичнаго дѣйствія металла на воду, около  $\frac{1}{2}$  гр. его маленькими крупинками бросайте въ воду; если же реакція взаимодѣйствія металла съ водой не идетъ бурно, то всю порцію ( $\frac{1}{2}$  гр) бросьте въ воду и подогревайте ее; растворъ нейтрализуйте по п. 10.

б) Металлъ, неизмѣняющійся отъ дѣйствія воды, измельчите въ возможно мелкія частички\*) и около 1 гр. его облейте въ фарфоровой чашкѣ 10—15 куб. с. азотной к. уд. в. 1,2—1,3 (1 об. конц.  $\text{HNO}_3$  + 1 об. воды); смѣсь затѣмъ нагревайте, не доводя до сильнаго кипѣнія, пока

\*) Хрупкіе металлы и сплавы можно измельчить, разбивая ихъ на наковальнѣ ударами молотка (или въ желѣзной ступкѣ), ковкіе можно на наковальнѣ же сплющить и разрѣзать стружками (ножомъ). Нужно имѣть въ виду, что при этомъ сплавъ загрязняется желѣзомъ.

весь металл не растворится или пока не останется ни одной неизмѣненной частицы его (въ случаѣ испаренія азотной к. приливайте новыя порціи ея).

При этомъ большая часть металловъ растворяется; не растворяются:

1) *Сурьма* и *олово*, которые окисляются азотной к., образуя бѣлые осадки  $H_2SnO_3$  и  $Sb_2O_4$  ( $Sb$  раств. въ царск. водкѣ, а  $Sn$  въ конц.  $HCl$ ).

$H_2SnO_3$  и  $Sb_2O_4$  анализируются далѣе по п. 9, какъ вещества, нерастворимыя въ водѣ и кислотахъ, сплавленіемъ ихъ съ  $KNaCO_3 + S$  или нагрѣваніемъ съ  $(NH_4)_2S_n$  или  $K_2S$  (образованіе сульфосолей; послѣ нагрѣванія съ  $(NH_4)_2S_n$  или  $K_2S$  и послѣ сплавленія съ  $KNaCO_3 + S$  могутъ остаться черные остатки  $PbS$  и  $Bi_2S_3$ , растворимые въ  $HNO_3$ ).

Въ составъ осадка кромѣ  $H_2SnO_3$  и  $Sb_2O_4$  могутъ входить также соединенія свинца, висмута и мѣди съ оловянной, сурьмяной и мышьяковой к. а также соединеніе олова съ форфорной к.

2) *Алюминій* (растворяется въ соляной к.).

3) *Золото* и *платина* (растворяется въ царской водкѣ).

4) *Кремневая к.* въ видѣ бѣлаго небольшого полупрозрачнаго осадка (опредѣляется по внѣшнему виду и по образованію  $SiFl_4$  съ  $CaFl_2 + H_2SO_4$  по оп. 182).

5) *Уголь* (немного), опредѣляется по черному цвѣту и по образованію  $CO_2$  при прокаливаніи въ трубочкѣ съ  $CuO$ .

с) Послѣ растворенія металла или полного измѣненія его реагирующую смѣсь облейте 5—6 объемами разбавленной азотной к. и смѣсь нагрѣйте, чтобы растворить нерастворимыя въ конц.  $HNO_3$  вещества  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$  и др.

Затѣмъ смѣсь прокалите и растворъ анализируйте, открывая въ одной порціи его металлы по п. 10, а въ другой кислотные остатки по п. 20 (кислоты образуются вслѣдствіе окисленія металлоидовъ, и поэтому въ растворѣ могутъ быть слѣды  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$  и  $H_2SO_4$ ). Нерастворившійся остатокъ ( $H_2SnO_3$ ,  $H_3SbO_4$ ,  $H_2SiO_3$ ) анализируйте какъ вещество, нерастворимое въ кислотахъ по п. 9.

Осадокъ оловянной и сурьмяной к. промойте на фильтрѣ водой, тщательно смѣшайте его растираніемъ въ ступочкѣ съ 3 вѣс. ч.  $KNaCO_3$  и 3 вѣс. ч. сѣры и смѣсь сплавьте въ тиглѣ, закрытомъ крышкой какъ указано въ п. 9 при сплавленіи образуются сульфосоли:  $NaKSnS_3$  и  $NaK_2SbS_4$  затѣмъ  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $NaK_2AsS_4$  (примѣси).

Послѣ кипяченія плава съ водой, сульфосоли переходятъ въ растворъ, который анализируется какъ растворъ сульфосолей по п. 13.

Оловянную и сурьмяную кислоту можно также перевести въ растворъ нагрѣваніемъ съ  $K_2S^*$ ) +  $KOH$  (образуются сульфосоли).



**Е. Анализъ веществъ нерастворимыхъ въ водѣ и кислотахъ.**

( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  и др.).

**9. а)** Если вещество не растворяется въ водѣ и кислотахъ, то для анализа мокрымъ путемъ его сплавляютъ (или кипятятъ) съ  $\text{KNaCO}_3$ ,  $\text{KNaCO}_3 + \text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$  и др. реактивами, указанными въ слѣд. таблицѣ. При сплавлении, напр.  $\text{BaSO}_4 + \text{KNaCO}_3$  получаютъ соединения  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{KNaSO}_4$ , изъ которыхъ 1-ое растворяется въ кислотахъ, а 2-е въ водѣ.

*Цель сплавления, слѣдов., превратить составныя части ни въ чемъ нерастворимаго вещества въ такія соединенія, которыя растворяются въ водѣ или кислотахъ.*

**б)** Въ выборѣ реактива для сплавления приходится дѣйствовать ощупью и руководствоваться внѣшнимъ видомъ вещества и результатами предварительныхъ испытаній, (которыя надо повторить съ остаткомъ вещества нерастворившимся въ кислотахъ), такъ, напримѣръ, образование сѣрной печени свидѣтельствуетъ о присутствіи въ нерастворимомъ веществѣ группы  $\text{SO}_4$  ( $\text{BaSO}_4$  и др.), въ этомъ случаѣ вещество слѣдуетъ сплавлять съ  $\text{KNaCO}_3$ .

Признаки, указывающіе съ какими реактивами слѣдуетъ сплавлять вещество, указаны во 2-мъ столбцѣ таблицы (стр. 208). Если послѣ сплавления вещество все таки не растворяется въ водѣ или кислотахъ, тогда надо сплавить его съ другимъ вѣроятнымъ реактивомъ.

**в)** Для сплавления вещество измельчите (см. стр. 166) въ *тончайшій порошокъ*; затѣмъ около  $\frac{1}{2}$  гр. его тщательно перемѣшайте съ 4—6 объемами требуемаго реактива, смѣсь насыпьте въ тигелекъ и, накрывъ его крышкой, помѣстите въ установленный на штативѣ треугольникъ (рис. 10). Затѣмъ тигель прокалите въ наиболѣе горячей части пламени сперва бунзеновской горѣлки, а потомъ паяльной лампы.

Сплавление считается оконченнымъ, если смѣсь перестала вспучиваться и превратилась въ спокойную жидкость.

Если при сплавлении надъ расплавленной массой образуется корка, то ее слѣдуетъ разбить и погрузить въ жидкую часть, стараясь, чтобы не оставалось ни кусочка нерасплавленного вещества. Объемъ сплавленияго вещества не долженъ превосходить  $\frac{1}{2}$  тигля; а пламя лампы должно охватывать всю занимаемую веществомъ часть тигля.

\*)  $\text{K}_2\text{S}$  получается также  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (см. стр. 76).

Таблица превращенія нерастворим. веществъ въ растворимыя.

Вещества, нерастворимыя въ кислотахъ.	Признаки ихъ.	Переходятъ въ растворимыя сплавленіемъ или кипяченіемъ съ	Послѣ сплавленія и кипяченія съ водой	
			въ осадкѣ:	въ растворѣ:
$BaSO_4$ , $SrSO_4$ , $CaSO_4$ , $PbSO_4$	Образуютъ сѣрную печень. Корольекъ съ налетомъ ( $PbSO_4$ раств. въ $(NH_4)_2C_2H_3O_2$ , чернѣя отъ $H_2S$ ). Корольекъ Ag, при нагреваніи съ KCN раствор. и изъ раствор. $HNO_3$ выдѣляетъ AgCN. Скелетъ и образование $SiF_4$ . Съ $H_2SO_4$ выдѣл. $HF$ .	Сплавленіемъ $KNaCO_3$ ( $BaSO_4$ и особенно $SrSO_4$ и $CaSO_4$ кипяченіемъ съ $KNaCO_3$ см. стр. 70).	$BaCO_3$ , $SrCO_3$ и $CaCO_3$ (раствор. въ HCl)	$KNaSO_4$ .
$PbCrO_4$			$PbO$ (темн. цвѣта, раств. въ конц. HCl).	$Na_2CrO_4$ .
$AgCl^*)(Br, I)$	Скелетъ и образование $SiF_4$ . Съ $H_2SO_4$ выдѣл. $HF$ .	Сплавленіемъ съ $KNaCO_3 + S$ или нагреваніемъ съ $(NH_4)_2S$ или $Na_2S + NaOH$ .	$Ag$ (блест. металл.).	$Na(k)Cl, -Br, -I$
$SiO_2$ , силикаты и фосфорн. соед. $CaF_2$			$MeCO_3$ , $Al_2O_3$ и др. $CaCO_3$ .	$KNaSiO_3$ , $Na_3PO_4$ , $Na_3AlO_3$ , $Na_3AsO_4$ , $K(Na)F$
$SnO_2$ , $Sb_2O_3$	Корол. безъ налета Корол. хрупкій, налетъ бѣлый; въ $HNO_3$ корольки нераствор. образуя бѣлый порошокъ.	Сплавленіемъ съ $Na_2CO_3 + KNO_3$ .	Примѣси $Bi_2S_3$ , $PbS$ и др. (раств. въ $HNO_3$ )	$KNaSnS_3$ или $(NH_4)_3SnS_3$ , $K_2NaSbS_4$ или $(NH_4)_3SbS_4$ . Анализир. какъ сульфосоли п. 13
$FeO, Cr_2O_3$ (хромистый желѣзнякъ) $Cr_2O_3$	Зелен. или темнозел. цвѣта, съ $Na_2CO_3$ на углѣ желтый сплавъ въ окислит. пламени.		Сплавлять съ $KHSO_4$ на обыкновен. горѣлкѣ подтягой въ продолженіи нѣск. час.	$Fe_2O_3$ (темнокр., раств. въ конц. HCl).
$Al_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $Cr_2O_3$	При накалив. свѣтитъ. Бурокрасн. цвѣта. Зелен. цвѣта и пр.	Кипятить съ $NaOH$ или $Na_2CO_3$ до полного измѣненія цвѣта.	Остатки не пепельшаго въ раств. вещества	$KAl(SO_4)_2$ , $Fe_2(SO_4)_3$ , $Cr_2(SO_4)_3$ .
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ Берлинск. лаз $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ Турбул. синь	Синяго цвѣта и выдѣл. HCN при нагреваніи съ $H_2SO_4$ .		$Fe(OH)_3$ , $Fe(OH)_2 + Fe(OH)_3$ .	$Na_4Fe(CN)_6$ , $K_3Fe(CN)_6$ .
$SiC$ и $Si$		Сплавлять съ КОН въ серебрян. тиглѣ.		$K_2CO_3 + K_2SiO_3$
$S$	Возгоняется при нагрев. въ трубочкѣ въ видѣ капелекъ.	Растворяется въ сѣроуглеродѣ, бензолѣ и въ горячемъ растворѣ $NaOH$ съ образованіемъ $Na_2S_2O_3$ и $Na_2S$ .		
$C$	При прокаливаніи сгораетъ графитъ и алмазъ горятъ только въ чистомъ кислородѣ.	При накаливаніи въ трубочкѣ съ $CuO$ выдѣляется $CO_2$ , которая опредѣляется по мутнѣнію известковой воды.		

\*) Соединенія серебра можно также анализировать, вытѣсняя его цинкомъ въ присутствіи  $H_2SO_4$ ; послѣ вытѣсненія серебра смѣсь профильтруйте и въ фильтратѣ открывайте анионы, а осадокъ (Ag) растворите въ  $HNO_3$  и въ растворѣ открывайте катионы.

Сплавлять лучше (и даже необходимо для опредѣленія  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}$ ) въ платиновомъ тиглѣ\*); если же предварительныя испытанія показали присутствіе въ веществѣ  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ , а также  $\text{As}$ , то сплавлять необходимо въ фарфоровомъ тиглѣ, такъ какъ легко возстановляющіеся металлы могутъ сплавиться съ тиглемъ и испортить его.

д) По окончаніи сплавленія, если тигель платиновый, то погрузите его еще горячимъ въ холодную воду, при этомъ содержимое его отдѣляется отъ стѣнокъ и легко можетъ быть извлечено изъ тигля. Твердую массу прокипятите съ водой въ фарфоровой чашкѣ до растворенія ея и превращенія въ порошокъ. Если же тигель фарфоровый, по охлажденіи налейте въ него воды и нагрѣвайте, чтобы перевести въ растворъ растворимыя части (выщелачиваніе вещества). При выщелачиваніи твердая масса или растворяется вполне или оставляетъ порошокъ (нерастворимая часть).

Далѣ смѣсь профильтруйте, осадокъ на фильтрѣ промойте горячей водой (испытать на полноту промыванія), растворите въ азотной или другой (см. табл.) к. и откройте въ растворѣ металлы по п. 10. Въ фильтратѣ же откройте аніоны по п. 20.

Если не весь осадокъ растворяется въ кислотѣ, то это служитъ признакомъ или неполнаго измѣненія вещества или же присутствія вещества, которое надо переводить въ растворъ обработкой другимъ реактивомъ.

## Опредѣленіе катионовъ.

**10.** Приготовивъ растворъ вещества по одному изъ вышеприведенныхъ способовъ, приступите къ опредѣленію содержащихся въ немъ катионовъ.



Рис. 46.

а) **Опредѣленіе  $\text{NH}_4$ .** Къ порціи раствора (1 куб. с.) прилейте  $\text{NaOH}$  до сильно *щелочной реакціи*, и смѣсь нагрѣйте почти до кипѣнія; выдѣленіе  $\text{NH}_3$  опредѣлите по *запаху*, по *посинѣнію красной лакмусовой бумажки* и т. д. или же при помощи прибора (рис. 46): амміакъ перегоните въ пробирку съ разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и тамъ откройте его при помощи реактива Несслера (см. стр. 60).

б) **Опредѣленіе  $\text{Fe}^{++}$  и  $\text{Fe}^{+++}$ .** Къ  $\frac{1}{2}$  куб. с. раствора прилейте  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , въ присутствіи  $\text{Fe}^{++}$  появляется Турнбулева синь. Въ другой порціи раствора опредѣлите присутствіе  $\text{Fe}^{+++}$

\*) При сплавленіи въ фарфоровомъ тиглѣ въ веществѣ могутъ быть открыты кремнекислота и алюминій, попавшіе въ него изъ тигля.

при помощи  $K_4Fe(CN)_6$  и  $KCNS$  (проба съ  $KCNS$  необходима, если въ растворѣ присутствуютъ нѣкоторые окислители, переводящіе  $K_4Fe(CN)_6$  въ  $K_3Fe(CN)_6$ ). Нужно имѣть въ виду что, если вещество растворялось въ  $HNO_3$  или царской водкѣ, то  $Fe^{++}$  перешло въ  $Fe^{+++}$ .

с) **Определение  $Hg^+$ ,  $Pb^{++}$  и  $Ag^+$ .** Къ порціи нейтральнаго или кислаго раствора прилейте соляной кислоты; въ присутствіи  $Hg^+$ ,  $Pb^{++}$  и  $Ag^+$ , появляется бѣлый осадокъ  $PbCl_2$ ,  $Hg_2Cl_2$  и  $AgCl$ . Если осадка нѣтъ, то анализъ далѣе ведите по п. 12, если же осадокъ появился, то прилейте соляной кислоты къ большей части раствора (15—20 куб. с.), смѣсь при взбалтываніи нагрѣйте и, охладивъ, затѣмъ профильтруйте.

Фильтратъ испытайте соляной к. на полноту осажденія и анализируйте по п. 12.

**Не берите для анализа очень большихъ количествъ вещества.**

## II. Анализъ осадковъ $AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ и $PbCl_2$ .

Осадокъ $Hg_2Cl_2$ , $PbCl_2$ и $AgCl$ , промойте <i>холодной</i> водой, смойте (рис. 34 стр. 105) съ фильтра въ стаканчикъ или кофю, смѣсь прокипятите съ 20—25 куб. с. воды, профильтруйте <i>горячей</i> и промойте осадокъ на фильтрѣ <i>горячей</i> водой.	
<p>На фильтрѣ <math>AgCl</math> и <math>Hg_2Cl_2</math>.</p> <p>Осадокъ на фильтрѣ облейте <i>аммиаком</i>, собирая фильтратъ въ пробирку:</p>	<p>Въ фильтратѣ: <math>PbCl_2</math>.</p> <p>По охлажденіи раствора возможно выдѣленіе <math>PbCl_2</math> въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ. Присутствіе <math>Pb^{++}</math> пробъйте также, действуя на растворъ:</p> <p>а) Свѣрной к.—появляется осад. <math>PbSO_4</math></p> <p>б) <math>K_2Cr_2O_7</math> + <math>+ Na_2H_2O_2</math> — осадокъ <math>PbCrO_4</math> (желтый растворимый въ <math>NaOH</math>).</p>
<p>Въ фильтратѣ: <math>Ag(NH_3)_2Cl</math>.</p> <p>а) Къ порціи фильтрата прилейте <math>HNO_3</math> до кислой реакціи: выдѣляется бѣлый осад. <math>AgCl</math>.</p> <p>б) Къ другой порціи прилейте <math>KJ</math>: выдѣляется желт. осад. <math>AgJ</math>, нерастворим. въ аммиакѣ.</p>	<p>На фильтрѣ черный осадокъ: <math>NH_2Hg_2Cl</math>.</p> <p>Для пробърки черный осадокъ растворите въ царской водкѣ, растворъ нейтрализуйте содой и откройте <math>Hg^+</math> по выдѣленію ртути на мѣдной монетѣ, по образованію <math>HgJ_2</math> съ <math>KJ</math> и т. д.</p>

Изъ серебряныхъ и свинцовыхъ осадковъ выдѣлите на углѣ свободные металлы.

**12. Осажденіе стъводородомъ катионовъ 4-й и 5-й гр.** а) Порцію раствора (1 куб. с.) не содержащаго ионовъ  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Pb^{++}$  ( $Pb$  можетъ быть немного) и *подкисленную* соляной к. нагрѣйте почти до кипѣнія и прилейте къ нему 3—4 куб. с.  $H_2S$ -ой воды: отсутствіе осадка или цвѣтной мути (желтой, оранжевой или черной) доказываетъ отсутствіе 4-й и 5-й гр.; въ такомъ случаѣ растворъ испытайте на содержаніе катионовъ 3-ей гр. по п. 15.

Въ присутствіи солей окиси желѣза,  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{NO}_2'$  и др. окислителей при дѣйстви  $\text{H}_2\text{S}$  выдѣляется бѣлый осадокъ или муть сѣры вслѣдствіе окисленія сѣроводорода.

Если при предварительномъ испытаніи сѣроводородомъ появился цвѣтной осадокъ, то весь растворъ (15—20 куб. с.) *подкислите соляной к.* (если онъ не кислый), *нагрѣйте* почти до кипѣнія, разбавьте  $\text{H}_2\text{S}$ -ой водой и черезъ смѣсь *пропустите  $\text{H}_2\text{S}$  до полноты осажденія* (15—30 минутъ; въ присутствіи  $\text{AsO}_4'''$  2—3 часа).

Если растворъ чувствительно пахнетъ азотной кислотой, то ее удалите кипяченіемъ раствора съ конц.  $\text{HCl}$  (см. стр. 132).

б) Достигнувъ полноты осажденія, смѣсь *профильтруйте*. Въ фильтратѣ могутъ быть катионы 1-ой, 2-ой и 3-ей гр., которые анализируются по п. 15.

На фильтрѣ же могутъ быть:  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$ —чернаго цвѣта.

$\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ —желт. цвѣта.

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ —оранжеваго цвѣта.

$\text{SnS}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ —бураго цвѣта.

Осадокъ на фильтрѣ *промойте* горячей водой, прибавивъ къ ней сѣроводородной воды и уксуснокислаго аммонія (см. стр. 132).

с) **Отдѣленіе 4-й гр. отъ 5-й.** Промытые осадки перенесите въ стаканчикъ, *облейте* ихъ 2—3 объемами *многосѣрнистаго аммонія*, смѣсь тщательно *перемѣшайте и подогрейте* (до  $30^\circ$ — $40^\circ$ ); при этомъ сѣрнистые мышьякъ, олово и сурьма растворятся, образуя *сульфосоли*:  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ ; сѣрнистые же металлы 4-й гр. останутся въ видѣ осадка.

Отфильтровавъ осадокъ, *снова обработайте* его, какъ и въ 1-й разъ, *многосѣрнистымъ аммоніемъ* и снова отфильтруйте; присоединивъ этотъ фильтратъ къ предыдущему, изслѣдуйте его по п. 13. Осадокъ же на фильтрѣ *промойте горячей водой*, къ которой прибавлена  $\text{H}_2\text{S}$ -ая вода и уксуснокислый или азотнокислый аммоній, чтобы помѣшать образованію коллоидальнаго раствора; осадокъ далѣе анализируйте по п. 14.

Обращайте вниманіе на полноту осажденія и промыванія осадковъ.

### Анализъ сульфосолей (5-й гр.).

**13. а)** Къ раствору сульфосолей *прилейте* двунормальной соляной к. до кислой реакціи. Въ выдѣляющемся желтомъ или оранжевомъ осадкѣ могутъ быть:  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$  и сѣра (совершенно бѣлый осадокъ можетъ быть только сѣра).

б) *Осадокъ отфильтруйте*, перенесите его въ фарфоровую чашку или стаканчикъ, *прилейте къ нему дымящей соляной к.* и смѣсь *прокипятите* (нѣсколько минутъ); при этомъ растворяются  $\text{SnS}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , не растворяются  $\text{As}_2\text{S}_5$  и сѣра. Смѣсь затѣмъ *профильтруйте*.

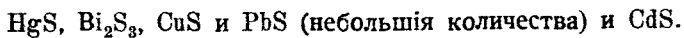
На фильтрѣ: $As_2S_3$ и S.	Въ фильтрѣтѣ $SnCl_4$ и $SbCl_5$ .	
<p>Осадокъ промойте на фильтрѣ вначалѣ соляной к., а затѣмъ водой, перевесите въ чашку, облейте конц. HCl, и прибавивъ къ смѣси шепоточку бертолетовой соли, прокипятите. Въ концѣ кипяченія растворъ разбавьте водой. Въ растворѣ <math>H_2AsO_4</math> въ осадкѣ <b>стра.</b> (<math>As_2S_3</math> можно растворять и въ <math>HNO_3</math>).</p> <p><b>Опредѣленіе As.</b> 1) Въ порціи раствора, нейтрализованнаго амміакомъ, опредѣлите <math>AsO_4^{3-}</math> при помощи магnezіальной смѣси.</p> <p>2) Выпаривъ часть раствора досуха, сухой остатокъ прокалите на углѣ. Въ присутствіи <math>As</math>—чесночный запахъ и бѣлый дымъ.</p> <p>3) Въ сомнительныхъ случаяхъ присутствіе <math>As</math> провѣрьте также въ приборѣ Марша (оп. 151).</p>	<p>1. Растворъ нейтрализуйте содой до появленія мут. муть растворите въ нѣсколькихъ капляхъ HCl. Каплю раствора помѣстите на оловянную фольгу (или на монету, погрузивъ въ каплю кусочекъ цинка). Въ присутствіи сурьмы выдѣляется черное пятно.</p> <p>Въ присутствіи <math>Sb</math> избытокъ кислоты нейтрализуйте содой и въ растворъ опустите нѣсколько кусочковъ желѣза, которое выдѣлитъ сурьму въ видѣ <i>чернаго порошка</i> (черезъ <math>\frac{1}{2}</math> часа, быстрѣе при слабомъ нагреваніи).</p> <p>Если въ растворѣ имѣются также іоны олова (<math>Sn^{IV}</math>), то они восстанавливаются въ двувалентные.</p> <p>2. Черезъ полчаса осадокъ отфильтруйте и фильтрѣтѣ испытайте на полноту осажденія сурьмы, прибавивъ къ нему еще кусочекъ желѣза.</p> <p>Если проба съ каплей раствора на оловѣ или монетѣ показала отсутствіе сурьмы, то на растворѣ желѣзомъ можно не дѣйствовать.</p>	
	<p><b>Провѣрочныя испытанія сурьмы.</b> Черный порошокъ сурьмы растворите въ нѣсколькихъ капляхъ царской водки, затѣмъ разбавьте водой; выдѣляется осадокъ <math>SbOCl</math>. Осадокъ растворите въ винной к. и къ раствору прилейте <math>H_2S</math>—воды; выдѣляется оранжевый осадокъ <math>Sb_2S_3</math>.</p>	<p><b>Опредѣленіе олова.</b> 1) Къ порціи раствора прилейте сулемы: въ присутствіи <math>Sn^{IV}</math> (но не <math>Sn^{II}</math>) выдѣляется бѣлый осадокъ <math>Hg_2Cl_2</math>.</p> <p>2) Въ оставшіяся растворѣ погрузите кусочекъ цинка или алюминія, въ присутствіи <math>Sn^{II}</math> и <math>Sn^{IV}</math> выдѣляется губчатая сѣрая масса олова, растворимая въ HCl.</p>

2-й способъ анализа осадковъ  $Sb_2S_3$ ,  $As_2S_3$  и  $SnS_2$  описанъ на стр. 151.

Обращайте вниманіе на количество осадковъ.

### Анализъ сѣрнистыхъ соединеній 4-й гр.

**14.** Осадки, отдѣленные отъ сульфосолей и промытые  $H_2S$ —водой могутъ содержать:



осадки чернаго цвѣта

осадокъ  
желтый

а) Осадки облейте азотной к. (уд. 1,2) и смѣсь прокипятите въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ; при этомъ не растворяется  $HgS$  (черный осадокъ),  $PbSO_4$  и S.

Смѣсь профильтруйте.

На фильтрѣ могутъ быть: $\text{HgS}$ (че. н. ос.) $\text{PbSO}_4$ и $\text{S}$ .	Въ фильтратѣ: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .	
Осадокъ промойте водой, перенесите въ фарфоровую чашку, растворите въ нѣсколькихъ капляхъ царск. водки, выпарите смѣсь на водяной банѣ, и сухой остатокъ растворите въ водѣ.	<p>1) Къ раствору прилейте разбавленной <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>; въ присутствіи свинца бѣлый осадокъ <math>\text{PbSO}_4</math>; если осадокъ появится, то смѣсь выпарите до небольшого объема и профильтруйте.</p> <p>2) Къ фильтрату прилейте амміака до сильно щелочной реакціи; въ присутствіи висмута появляется бѣлый аморфный осадокъ (или муть)—<math>\text{Bi}(\text{OH})_3</math>.</p> <p>Въ присутствіи же мѣди кромѣ того растворъ окрашивается въ синий цвѣтъ.</p> <p>3) Если осадокъ появился, то смѣсь профильтруйте:</p>	
<p>Съ воднымъ растворомъ произведите повѣрочныя реакціи: 1) съ <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> — выдѣляется бѣлый осадокъ <math>\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}</math>.</p> <p>2) Съ <math>\text{KI}</math>—красный осадокъ <math>\text{HgI}_2</math>, растворимый въ избыткѣ <math>\text{KI}</math>.</p> <p>3) Капля раствора на мѣдной монетѣ оставляетъ серебристобѣлое пятно, исчезающее при нагреваніи.</p>	<p>Осадокъ <math>\text{Bi}(\text{OH})_3</math> промойте водой и растворите въ нѣсколькихъ капляхъ конц. <math>\text{HCl}</math> (<math>\text{BiCl}_3</math>).</p> <p><b>Проѣвѣрочная реакція.</b></p>	<p>Въ растворѣ <math>\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}</math> и <math>\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{++}</math>.</p> <p>Въ присутствіи мѣди—синій цвѣтъ; къ раствору прилейте до обезцвѣчиванія цианистаго калия и затѣмъ черезъ растворъ пропустите сѣроводородъ.</p> <p>Въ присутствіи кадмія желтый осадокъ—<math>\text{CdS}</math>.</p> <p>Если мѣди нѣтъ, то растворъ обрабатывается сѣроводородомъ безъ прибавленія <math>\text{KCN}</math>.</p>
<p>1) Къ раствору <math>\text{SnCl}_2</math> прилейте ѣдкаго цитра до растворенія осадка <math>\text{Sn}(\text{OH})_2</math> и нѣсколько капель <math>\text{BiCl}_3</math>, выдѣляется черный осадокъ <math>\text{Bi}</math>.</p> <p>2) Растворъ <math>\text{BiCl}_3</math> разбавьте сильноводой: выдѣляется бѣлый осадокъ—<math>\text{BiOCl}</math>.</p>		

### Отдѣленіе и анализъ катионовъ 3-й гр.

(Въ отсутствіи  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$  и др.).

**15.** Фильтратъ послѣ отдѣленія 4-й и 5-й гр. можетъ содержать катионы 1, 2 и 3-й гр.,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ .

Дальнѣйшій ходъ анализа зависитъ отъ присутствія или отсутствія въ растворѣ аніоновъ:  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{F}'$ ,  $\text{BO}_3'''$ ,  $\text{SiO}_3''$  и др.

а) Доказавъ ихъ отсутствіе, какъ указано на стр. 217, къ фильтрату прилейте амміака до щелочной реакціи (при этомъ могутъ выпасть осадки сѣрнистыхъ металловъ и гидроокисей), сѣрнистаго аммонія и смѣсь подогрѣйте; если осадка не появится, то растворъ анализируйте по п. 17.

Въ случаѣ появленія осадка ко всему раствору прилейте амміака до щелочной реакціи, сѣрнистаго аммонія ( $1/4$ — $1/3$  объема), нашатыря и смѣсь нагрейте при взбалтываніи.

Давъ осадку отстояться, черезъ 1—2 часа профильтруйте часть смѣси и испытайте фильтратъ на полноту осажденія. Въ случаѣ полноты осажденія, профильтруйте всю смѣсь и осадокъ на фильтрѣ промойте (4—5 разъ) дистиллированной водой, прибавивъ къ ней  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Въ осадкѣ могутъ быть:  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$   
Черные ос. Бѣл. ос. Розов. ос. Зелен. ос.

Фильтратъ анализируется по п. 17.

*b) Анализъ осадковъ 3-й гр.* Промытый осадокъ перенесите въ фарфоровую чашку и облейте 2 норм. соляной кислотой при помѣшиваніи; черезъ 5—10 минутъ осадокъ отфильтруйте и промойте на фильтрѣ водой +  $\text{H}_2\text{S}$ . Въ осадкѣ можетъ быть  $\text{NiS}$  и  $\text{CoS}$ . Фильтратъ, заключающій остальные катионы 3-й гр. анализируется по п. *d*).

*с) Анализъ NiS и CoS.* Промытый черный осадокъ ( $\text{NiS}$  и  $\text{CoS}$ ), не растворившійся въ разбавленной  $\text{HCl}$  перенесите въ фарфоровую чашку, облейте 1—2 куб. с. царской водки и смѣсь нагрейте; для удаленія кислоты смѣсь выпарите досуха на водяной банѣ и сухой остатокъ растворите въ нѣсколькихъ (3—4) куб. сант. воды. Въ растворѣ могутъ быть  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$ .

**Определение Co.** Въ порціи раствора произведите реакцію на кобальтъ при помощи  $\text{KNO}_2$  и уксуcн. к. (оп. 81 стр. 100). Кобальтъ откройте также по окрашиванію шарика буры въ синій цвѣтъ.

**Определение Ni.** Въ нѣсколькихъ капляхъ раствора определите никкель при помощи  $\text{KCN}$  и бромной воды (оп. 75 стр. 97). Въ отсутствіи кобальта къ раствору прилейте до щелочной реакціи ѣдкаго натра и обратите вниманіе на количество гидроокиси никкеля. Въ присутствіи же кобальта, ѣдкимъ натромъ подѣйствуйте на растворъ, оставшійся послѣ осажденія іоновъ кобальта (см. стр. 106).

*d) По отдѣленіи Ni и Co въ растворѣ могутъ быть:  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ .*

Въ порціи раствора определите присутствіе хрома по окрашиванію перла буры или лучше окисленіемъ его въ  $\text{CrO}_4^{''}$  и образованіемъ желтаго осадка  $\text{PbCrO}_4$  (оп. 55).

*e) Къ раствору прилейте избытокъ  $\text{NaOH}$  (чтобы растворить въ немъ гидроокиси алюминія и цинка).*

*f) Если выше были открыты хромъ и желѣзо, то къ смѣси прибавьте бромной воды (10—15 куб. с.) или 2—3 щепоточки  $\text{Na}_2\text{O}_2$  или  $\text{NaVO}_3$  и при помѣшиваніи нагревайте смѣсь около 5—10 м. (количество окислителей прибавляется въ зависимости отъ количества хрома и желѣза).*



Если хрома и желѣза въ растворѣ не было найдено, то операція окисленія пропускается.

g) Отдѣливъ растворъ отъ осадка декантацией, осадокъ промойте на фильтрѣ водой.

Сгущайте растворы выпариваніемъ, если они слишкомъ разбавлены!

Въ осадкѣ: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{H}_2\text{MnO}_4$ .	Въ растворѣ: $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ , $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ и $\text{NaOH}$ .
<p>1) Осадокъ растворите въ возможно маломъ избыткѣ соляной кислоты. Въ растворѣ могутъ быть <math>\text{FeCl}_3</math> и <math>\text{MnCl}_2</math>.</p> <p>2) <b>Опредѣленіе <math>\text{Fe}^{++}</math>.</b> Ко всему раствору прилейте избытокъ уксуснокисл. натрія и смѣсь прокипятите. Отфильтровавъ осадокъ, обратите вниманіе на его количество и испытайте растворъ на полноту отдѣленія желѣза.</p> <p>3) <b>Опредѣленіе <math>\text{Mn}^{++}</math>.</b> Отдѣливъ желѣзо, нѣсколько капель раствора прокипятите съ <math>\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3</math>; по отстаиваніи смѣси въ присутствіи <math>\text{Mn}^{++}</math>—растворъ окрашивается въ фиолетово-красный цвѣтъ—<math>\text{HMnO}_4</math> (оп. 70).</p> <p>Чтобы опредѣлить приблизительное количество марганца, къ раствору прилейте ѣдкаго натра и смѣсь нагрейте; выдѣляется бѣлый осадокъ <math>\text{Mn}(\text{OH})_2</math>, постепенно бурлящій.</p>	<p>Растворъ сгустите, если онъ значительно разбавленъ.</p> <p>2) <b>Опредѣленіе <math>\text{Al}</math>.</b> Къ раствору прилейте <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> и смѣсь прокипятите; появившійся осадокъ <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> отфильтруйте, обратите вниманіе на его количество и произведите пробѣрные реакціи (тенарова синь и др.).</p> <p>3) <b>Отдѣленіе <math>\text{CrO}_4^{--}</math>.</b> По отдѣленіи алюминія, если раньше было открытъ хромъ, къ фильтрату прилейте уксусной к. до кислой реакціи и <math>\text{BaCl}_2</math> до полного осажденія <math>\text{CrO}_4^{--}</math>.</p> <p>Осадокъ отфильтруйте, растворите въ <math>\text{HNO}_3</math> и продолжайте пробѣрные реакціи на хромъ (образованіе надхромовой к. и др.).</p> <p>3). Если фильтратъ послѣ предыдущихъ операцій значительно разбавленъ, то <i>сгустите</i> его выпариваніемъ, затѣмъ нейтрализуйте амміакомъ и прилейте къ нему <math>(\text{NH}_4)_2\text{S}</math>; въ присутствіи <math>\text{Zn}^{++}</math> появляется бѣлый осадокъ <math>\text{ZnS}</math>.</p> <p>Осадокъ отфильтруйте, растворите въ <math>\text{HCl}</math> и продолжайте пробѣрные реакціи образованія Гизмаповой зелени и т. д.</p>

Обращайте вниманіе на количество осадковъ.

## 16. Анализъ 1, 2 и 3 гр. въ присутствіи $\text{PO}_4^{---}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ , $\text{VO}_3^{---}$ . $\text{SiO}_3^{--}$ , $\text{F}^-$ , $\text{SO}_3^{--}$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ .

Въ присутствіи перечисленныхъ аніоновъ при дѣйствіи на растворъ сѣрнистаго аммонія (вслѣдствіе нейтрализаціи раствора) могутъ осадиться въ видѣ соединенія съ этими аніонами и катионы:  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ .

а) Чтобы опредѣлить дальнѣйшій ходъ анализа, часть фильтрата прокипятите до полного удаленія  $\text{H}_2\text{S}$  и откройте указанные аніоны (изъ нихъ чаще встрѣчается  $\text{PO}_4^{---}$ ) по слѣдующей таблицѣ:

$P_2O_5'''$	$C_2O_4''$	$BO_3'''$	$SiO_3''$	$Fl'$	$SO_3''$ и $S_2O_3''$
<p>Опредѣляются при помощи молибденовой жидкости (см. оп. 86).</p>	<p>Къ порціи раствора прилейте до щелочной реакции соды смѣсь прокипятите нѣсколько минутъ и профильтруйте.</p> <p>Въ части раствора опредѣлите присутствие <math>C_2O_4''</math> при помощи <math>CaCl_2</math> (оп. 189) и <math>HMnO_4</math> (оп. 192), а въ другой <math>BO_3'''</math> при помощи куркумовой бумаги (оп. 177) или по окрашиванію пламени (оп. 176).</p>	<p>Часть раствора выпарите съ соляной к. до суха и сухой остатокъ раствора въ реактивной соляной к.; остающійся легкий полупрозрачный осадокъ — <math>SiO_2</math>. При присутствіи <math>SiO_2</math> провѣрьте по образованію <math>S.Fl_1</math> (оп. 182).</p>	<p>Порцію раствора нейтрализуйте содой, выпарите до суха, и въ сухомъ, остаткѣ опредѣлите <math>Fl'</math> по вытравленію стекла (оп. 185) или по образованію <math>SiFl_4</math> (оп. 182).</p> <p>Если не найдена щавел. к., то удобнѣе отдѣлить содой (при кипяченіи) тяжелые металлы, растворъ отфильтровать, подкислить уксусной к. и прилить къ нему <math>CaCl_2</math>; появляется слизевидный осадокъ <math>CaFl_2</math>.</p>	<p>Растворъ при подкисленіи и подогрѣваніи выделяетъ <math>SO_3''</math>, узнаваемый по запаху; въ присутствіи <math>S_2O_3''</math> выделяется также сѣра въ видѣ мути.</p>	

б) Удаленіе  $SO_3''$  и  $S_2O_3''$ . Если  $SO_3''$  и  $S_2O_3''$  открыты, удалите ихъ, кипятя подкисленный растворъ до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ сѣрнистаго ангидрида; растворъ затѣмъ анализируйте по п. 15.

в) Удаленіе  $SiO_3''$ . Для удаленія  $SiO_3''$  весь растворъ выпарите до суха (не прокаливая!), прилейте затѣмъ конц.  $HCl$  и снова выпарите до суха; при этомъ кремневая к. переходитъ въ нерастворимый кремневый ангидридъ— $SiO_2$ ; отфильтровавъ  $SiO_2$ , фильтратъ анализируйте обычнымъ путемъ по п. 15.

д) Удаленіе  $Fl'$ . 1-й способъ. Ко всему раствору прилейте концентрированной соляной к. и смѣсь выпаривайте до небольшого объема, затѣмъ снова прилейте конц.  $HCl$  и снова выпарите растворъ; эту операцію повторите еще 2 раза; такимъ образомъ  $HFl$  вытѣснится изъ раствора и замѣнится  $HCl$  омъ.

Выпариваніе лучше производить въ платиновой чашкѣ; если же оно производится въ фарфоровой чашкѣ, то появляется осадокъ  $SiO_2$  (образовавшагося отъ дѣйствія  $HFl$  на фарфоръ); кромѣ того нѣкоторая часть  $CaFl_2$  можетъ остаться въ осадкѣ (опредѣляется по п. 9).

По удаленіи  $HFl$  растворъ анализируется обычнымъ путемъ по п. 15.

2-й способъ. Весь растворъ выпарите досуха (не прокаливая); сухой остатокъ перенесите въ платиновый тигель, облейте его 2 куб. с. конц.  $H_2SO_4$  и смѣсь нагрѣвайте въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа (не доводя до сильнаго выдѣленія  $SO_3$ ) въ вытяжномъ шкапу; при этомъ  $HFl$  выдѣляется изъ

смѣси и появляются осадки  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  и  $CaSO_4$  (если эти металлы были въ растворѣ). Разбавивъ затѣмъ смѣсь водой и равнымъ объемомъ спирта (для полного осажденія  $CaSO_4$ ), отдѣлите осадокъ отъ раствора фильтрованіемъ. Осадокъ анализируйте, какъ вещество нерастворимое въ водѣ и кислотахъ по п. 9, а растворъ прокипятите для удаленія спирта и затѣмъ анализируйте обычнымъ способомъ по п. 15.

е) Если  $SO_3''$ ,  $S_2O_3''$ ,  $SiO_3''$  и  $Fl'$  въ растворѣ не оказалось, то осадите катионы сѣрнистымъ аммоніемъ при тѣхъ же условіяхъ, какія указаны въ п. 15а); при этомъ въ осадкѣ могутъ быть:  $NiS$ ,  $CoS$ ,  $MnS$ ,  $ZnS$ ,  $FeS$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$  и фосфорнокислые, щавелевокислые и борнокислые барій стронцій, кальцій и магній.

Отфильтровавъ осадки, промойте ихъ водой, затѣмъ обработайте ихъ реактивной соляной к.; оставшійся осадокъ ( $NiS$  и  $CoS$ ) отфильтруйте и анализируйте по п. 15с), а растворъ (фильтратъ) прокипятите до полного удаленія  $H_2S$ .

Фильтратъ же, оставшійся послѣ осажденія сѣрнистымъ аммоніемъ анализируйте по п. 17.

г) **Удаленіе  $C_2O_4''$  и  $BO_3'''$ .** Фильтратъ, оставшійся послѣ отдѣленія  $NiS$  и  $CoS$  и прокипяченный для удаленія  $H_2S$ , нейтрализуйте содой и прибавьте избытокъ послѣдней (лучше въ твердомъ видѣ, если растворъ очень разбавленъ). Затѣмъ смѣсь продолжительно кипятите (15—20 м.); при этомъ въ осадкѣ будутъ *улекислыя соединения и гидроокиси металловъ 3-ей, 2-й гр. и Mg*, а въ растворѣ анионы  $C_2O_4''$ ,  $BO_3'''$  и др.; если въ анализируемой смѣси была фосфорная к., то часть ея остается въ осадкѣ въ соединеніи съ металлами, а часть переходитъ въ растворъ. Кромѣ того часть  $Al$  и  $Zn$  при кипяченіи съ содой частью переходятъ въ растворъ въ видѣ  $Al(OH)_3$  и  $Zn(OH)_2$ .

Профильтровавъ растворъ, послѣ кипяченія осадокъ на фильтрѣ промойте водой, растворите въ соляной к. и растворъ анализируйте какъ смѣсь катионовъ 3-ей и 2-й гр. по п. 15 (въ отсутствіи  $PO_4'''$ ) или же по слѣдующему п. г (въ присутствіи  $PO_4'''$ ).

Въ фильтратѣ же послѣ отдѣленія углекислыхъ соединеній и гидроокисей 2 и 3-ей гр. продѣлайте провѣрочныя испытанія на  $Zn$  при помощи  $H_2S$  (см. оп. 64а) и на  $Al$  при помощи  $NH_4Cl$  при нагрѣваніи (см. оп. 43с).

г. **Удаленіе  $PO_4'''$ .** Анионы фосфорной кислоты могутъ быть отдѣлены при помощи  $NaC_2H_3O_2$  и  $FeCl_3$  по способу, подробно описанному на стр. 112. Послѣ отдѣленія  $PO_4'''$ , фильтратъ анализируется какъ смѣсь 2-й и 3-й гр. (безъ  $Ni$  и  $Co$ ) по п. 15.

Фосфорная к. можетъ быть отдѣлена также до осажденія анализируемой смѣси сѣрнистымъ аммоніемъ при помощи метаоловянной к. по способу описанному на стр. 114.

**17. Отделение 2-ой гр. отъ 1-ой.** Послѣ отделения 3-ей гр. фильтратъ кипятите до исчезновения запаха сѣрнистаго аммонія и въ концѣ кипяченія прилейте къ раствору немного соляной к. для полного удаленія ионовъ сѣры; растворъ затѣмъ профильтруйте, если онъ мутный (вслѣдствіе выдѣленія сѣры) и нейтрализуйте амміакомъ.

Къ нейтрализованному раствору прилейте немного (2—3 куб. с.) амміака, 4—5 куб. с. раствора *нашатыря*, около 10 куб. с. *углекислаго аммонія* и смѣсь нагрейте при 50°—60° до превращенія аморфнаго осадка въ кристаллическій. (О случаяхъ когда  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  не осаждаетъ ионовъ Ba, Sr, и Ca см. примѣчаніе на стр. 108.) Давъ осадку отстояться, профильтруйте его; испытавъ фильтратъ на полноту осажденія 2-ой гр., далѣе изслѣдуйте его по п. 19.

**18. Анализъ осадка:**  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ .

а) Осадокъ промойте на фильтрѣ водой для удаленія солей магнія, затѣмъ растворите въ возможно маломъ количествѣ уксусной к.

в) **Определение Ba.** Въ отдѣльной порціи раствора при помощи  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  определите присутствіе барія, и затѣмъ при помощи того же реактива отдѣлите его, если онъ открытъ.

Если барія въ растворѣ не оказалось, то определите присутствіе въ растворѣ Sr и Ca по слѣд. п. с.

Если же баріи въ растворѣ присутствуетъ, то послѣ его отделения, фильтратъ нейтрализуйте амміакомъ и осадите углекислымъ аммоніемъ іоны Sr и Ca. Осадокъ  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  растворите въ уксус. к.; въ растворѣ открывайте Sr и Ca.

с) **Определение и отделение Sr.** Въ порціи раствора при помощи *индиковою воды* определите присутствіе ионовъ стронція. Въ отсутствіи Sr въ растворѣ открывайте Ca по слѣдующ. п. d; если же стронцій открытъ, то ко всему раствору прилейте конц. раствора сѣрнокислаго аммонія, смѣсь взболтайте и черезъ  $\frac{1}{2}$  часа профильтруйте.

Промывъ осадокъ ( $\text{SrSO}_4$ ), продѣлайте съ нимъ провѣрочное испытаніе на стронцій по окрашиванію пламени (стр. 73).

d. **Определение кальція.** Къ раствору (послѣ отделения Sr, если онъ былъ) прилейте щавелевокислаго аммонія; въ присутствіи кальція появляется *кристаллическій осадокъ* ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ )

**19. Определение катионовъ 1 ой гр.  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$**  Если изъ раствора выдѣлялись предыдущія группы, то онъ можегь содержать:  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

а) **Определение Mg.** Въ порціи раствора при помощи  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  откройте Mg (прибавивъ къ раствору  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  до щелочной реакціи, если они уже не имѣются въ немъ). Въ присутствіи магнія появляется бѣлый *междо-кристаллическій осадокъ* ( $\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4$ ).

в) Если растворъ содержитъ соединенія аммонія, то выпарите его досуха и сухой остатокъ прокалите, пока не прекратится выдѣленіе бѣлаго дыма (соли аммонія).

с) **Удаленіе Mg.** Въ присутствіи магнія къ прокаленному остатку (или къ раствору, если іоновъ аммонія въ немъ нѣтъ) прилейте баритовой воды (около 20 куб. с.), смѣсь прокипятите и отфильтруйте  $Mg(OH)_2$  и  $BaCO_3$  или  $Ba(OH)_2$ . Для удаленія барія, заключающагося въ фильтратѣ, къ послѣднему прилейте сѣрнокислаго аммонія, смѣсь прокипятите и отфильтруйте осадокъ  $BaSO_4$ . Фильтратъ затѣмъ изслѣдуйте по п. d.

Если магнія въ растворѣ не найдено, то операція удаленія магнія не производится, и фильтратъ послѣ отдѣленія 2-ой гр. изслѣдуется по п. d.

d. Растворъ содержащій  $NH_4^+$ ,  $K^+$  и  $Na^+$  выпарите досуха и сухой остатокъ прокалите до полного удаленія солей аммонія; затѣмъ сухой остатокъ растворите въ водѣ (2—3 куб. с.) и растворъ профильтруйте, если онъ мутный.

**Опредѣленіе Na.** Одну порцію раствора нейтрализуйте соляной к. если онъ щелочной и ѣдимъ калиемъ, если онъ кислый, и при помощи  $K_2H_2Sb_2O_7$  опредѣлите присутствіе въ растворѣ іоновъ натрія. Осадокъ долженъ быть непременно *кристаллическій*.

f) Другую порцію раствора нейтрализуйте содой, если онъ, кислый и уксусной к., если онъ щелочный и при помощи винной к., опредѣлите присутствіе въ немъ іоновъ калия.

Если калий и натрій не открыты по образованію соотвѣствующихъ осадковъ, то посредствомъ окрашиванія пламени опредѣлите не присутствуютъ-ли ихъ слѣды.

**20. 1) Предѣленіе катионовъ и исключеніе ряда кислотъ.** Открывъ путемъ систематическаго хода анализа катионы, входящіе въ составъ вещества и, зная, какія соли ихъ нерастворимы въ водѣ или кислотахъ (см. руководства неорган. химіи), можно сдѣлать заключенія относительно отсутствія ряда аніоновъ. Такъ напр., если открытъ барій и вещество растворяется въ водѣ, то въ немъ не можетъ быть всей 1-ой группы аніоновъ.

Вмѣстѣ съ этимъ при анализѣ катионовъ могутъ быть получены указанія относительно присутствія или отсутствія аніоновъ:

a) *Мышьяковатъ кислотъ*, если открытъ мышьякъ.

в) *Хромовой и двухромовой к.*, желтый или красный цвѣтъ которыхъ переходитъ въ синій вслѣдствіе возстановленія ихъ сѣрводородомъ (при этомъ выдѣляется также сѣра).

с) *Марганцовой к.* Фиолетовокрасный цвѣтъ раствора ея обезцвѣчивается сѣрводородомъ и мутится выдѣляющеюся сѣрой.

d) Желъзосинеродистой к. по посинѣнію раствора.

f) По выдѣленію сѣры при дѣйствіи сѣроводорода на кислый, растворъ можно судить о присутствіи окисляющихъ іоновъ каковы: ( $\text{NO}_2'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_3''$  и др.) или свободныхъ галоидовъ.

g) Кромѣ того по выдѣленію газовъ при раствореніи вещества въ кислотахъ или при подкисленіи его для осажденія сѣроводородомъ можно было открыть:  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{S}''$ ,  $\text{CO}_2''$ ,  $\text{CN}'$  и  $\text{SiO}_3''$ .

2) **Опредѣленіе кислотъ и газовъ, выдѣляющихся при подкисленіи.** Щепоточку анализируемаго вещества облейте въ пробиркѣ разбавленной сѣрной или соляной к., смѣсь подогрѣйте и обратите вниманіе на запахъ въ пробиркѣ; при подкисленіи вещества могутъ выдѣлиться:

a)  $\text{CO}_2$  изъ углекислыхъ металловъ; выдѣляется съ *шипѣніемъ*, опредѣляется по *отсутствію запаха* и по *помутнѣнію известковой воды* (отличіе отъ . . . др.; опредѣленіе производитъ въ приборѣ рис. 46)

в)  $\text{SO}_2$  образуется при разложеніи кислотами  $\text{Me SO}_3$  и  $\text{MeS}_2\text{O}_3$ ; опредѣляется по *запаху*, по *помутнѣнію баритовой воды* и по *обезцвѣчиванію*  $\text{KMnO}_4$  (опытъ производить въ приборѣ рис. 46).

Отличіе  $\text{SO}_3''$  отъ  $\text{S}_2\text{O}_3''$  см. оп. 166.

с)  $\text{H}_2\text{S}$ ; опредѣляется по *запаху* и по *почернѣнію* бумажки, смоченно растворомъ свинцовой соли въ ѣдкомъ натрѣ [ $\text{Pb}(\text{ONa})_2$ ] и внесенной въ отверстіе пробирки. Определеніе  $\text{H}_2\text{S}$  въ присутствіи  $\text{SO}_3''$  и  $\text{S}_2\text{O}_3''$  см. стр. 223.

d)  $\text{HCN}$ . Определеніе по *запаху* горькихъ миндалей, а также путемъ перегонки ея (при помощи прибора рис. 43) въ растворъ  $\text{NaOH}$ , и послѣдующаго опредѣленія по образованію берлинской лазури (оп. 210).

e.)  $\text{NO}_2$  образуется изъ азотистокислыхъ солей; опредѣляется по *запаху* и *бурокрасному цвѣту*.

f)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ —въ видѣ *желатинознаго осадка* изъ  $\text{MeSiO}_3$

**Примѣчаніе** Напомнимъ, что при подкисленіи можетъ выдѣлиться кислородъ (изъ перекисей), водородъ и другіе газы (стр. 202). Эти предварительныя опредѣленія кислотныхъ остатковъ могутъ не дать точныхъ указаній въ присутствіи незначительныхъ количествъ ихъ (напр.,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{NO}_2'$ ) или въ случаѣ перазагаемости соответствующихъ солей слабыхъ кислотъ (напр.  $\text{HgS}$ ,  $\text{AgCN}$  и т. д.); присутствіе ихъ опредѣляется тѣми реакціями и методами, которые указаны далѣе въ п. 21.

**21. Приготовленіе раствора для открытія аніоновъ.** Такъ какъ тяжелые металлы иногда мѣшають какъ групповымъ, такъ и спеціальнымъ реакціямъ, то ихъ лучше отдѣлить отъ аніоновъ.

Необходимость удаленія нещелочныхъ металловъ видна изъ слѣдующаго примѣра: если въ растворѣ содержатся іоны  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$  и  $\text{Pb}^{++}$ , то по прибавленіи къ нему  $\text{BaCl}_2$  выпадутъ осадки  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HgCl}$  и  $\text{PbCl}_2$ , которые ошибочно можно принять за осадки соединеній барія.

а) **Растворимыя въ водѣ вещества.** Если для анализа имѣется *растворъ* или *вещество растворимое* въ водѣ, то растворивъ послѣднее, присыпьте къ раствору твердой соды (на 1 гр. вещества взять 2—3 гр. соды), смѣсь прокипятите немного, затѣмъ профильтруйте и въ фильтратѣ открывайте аніоны по п. 22.

**Примѣчаніе.** Путемъ кипяченія съ содой (или сплавленія съ  $\text{KNaCO}_3$ ) не всегда удается вполне отдѣлитель катионы, такъ какъ нѣкоторые металлы ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sb}''$ ) переходятъ отчасти въ растворъ въ видѣ алюминатовъ, цинкатовъ и т. д., но при послѣдующей осторожной нейтрализаціи раствора эти металлы выдѣляются въ видѣ гидроксидовъ и могутъ быть отдѣлены фильтрованіемъ (фильтратъ испробовать содой на полноту осажденія)

При нейтрализаціи могутъ выдѣлиться также нѣкоторыя цианистыя соединенія напр.  $\text{AgCN}$  изъ  $\text{KAg(CN)}_2$ .

б. **Вещества растворимыя только въ кислотахъ.** Если вещество растворяется только въ кислотѣ, то около 1 грамма его (измельченнаго въ тончайшій порошокъ) смѣшайте съ 3—4 граммами соды, облейте 10 объемами воды и смѣсь продолжительно кипятите (около 30 минутъ); послѣ кипяченія растворъ профильтруйте и въ фильтратѣ открывайте аніоны по п. 22 (принявъ во вниманіе предыдущее примѣчаніе).

При этомъ способѣ изъ нѣкоторыхъ солей очень трудно отдѣляются кислотные остатки ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{Fl}$ ,  $\text{SiO}_3$ , и др.); поэтому въ сомнительныхъ случаяхъ, напр, когда съ веществомъ, при кипяченіи съ содой видимаго измѣненія не произошло, осадокъ отфильтруйте и изъ него выдѣлите кислотные остатки сплавленіемъ по слѣдующему способу (с), фильтратъ же всё таки анализируйте по п. 22.

с) Для отдѣленія аніоновъ изъ веществъ, нерастворимыхъ въ кислотахъ, вещество сплавьте съ  $\text{KNaCO}_3$ , какъ указано на стр. 208; прокипятивъ затѣмъ сплавленную массу съ водой и профильтровавъ смѣсь, въ фильтратѣ открывайте аніоны по п. 22.

**Примѣчаніе.** Если вещество состоитъ изъ смѣси растворимыхъ въ водѣ и кислотахъ веществъ и не растворимыхъ, то вначалѣ обработайте его по способу а и б. а остатокъ по с.

Само собой разумѣется, что если въ веществѣ не найдены тяжелые металлы, то и вышеописанныя реакціи удаленія ихъ не производятся, и растворъ вещества анализируется по слѣдующему п. 22.

## 22. Открытіе аніоновъ I-ой гр. (гр. $\text{BaCl}_2$ ).

а) Если изслѣдуемое вещество жидкость, въ которой не содержится металловъ, осаждаемыхъ содой, то опредѣлите ея реакцію и порцію ея тщательно нейтрализуйте амміакомъ или содой, если растворъ кислый, и азотной к., если онъ щелочной.

б. Если же растворъ для опредѣленія аніоновъ подготовленъ кипяченіемъ вещества съ содой, то къ *порціи раствора тщательно нейтрализованнаго* азотной к. и прокипяченнаго для удаленія  $\text{CO}_2$  (послѣ кипя-

ченія снова опредѣлить реакцію) прилейте *хлористаю барія*, смѣсь *взболтайте* и *подогрѣйте*; образование *осадка указываетъ на присутствіе въ раствѣрѣ іоновъ 1-ой группы*.

Если растворъ съ  $\text{BaCl}_2$  не дасть осадка, то къ смѣси прилейте нѣсколько капель амміака до щелочной реакціи; при этомъ осадокъ появляется быстрее.

$\text{SiO}_3''$  и  $\text{B}_4\text{O}_7''$ , могутъ впрочемъ не осадиться при малой концентраціи.

е) **Определение 1-ой подгруппы 1-ой гр. анионовъ:  $\text{SO}_4''$  и  $\text{SiF}_6''$ .** Въ случаѣ образования осадкѣ при предыдущей пробѣ облейте его избыткомъ разбавленной азотной к.; если осадокъ растворится, то это служитъ доказательствомъ присутствія въ раствѣрѣ іоновъ  $\text{SO}_4''$  или  $\text{SiF}_6''$  или тѣхъ и другихъ вмѣстѣ.

$\text{SO}_4''$ . Для провѣрки присутствія  $\text{SO}_4''$  осадокъ профильтруйте высушите прижатіемъ между листочками фильтровальной бумаги и произведите реакцію образования сѣрной печени.

**Примѣчаніе.** Въ присутствіи  $\text{S}_2\text{O}_3''$  и  $\text{S}_n''$  ( $\text{MeS}_n$ ) при подкисленіи смѣси азотной к., выдѣлится сѣра которая можетъ ввести въ заблужденіе, въ особенности, если  $\text{BaSO}_4$  немного; поэтому, если предварительныя пробы показали присутствіе  $\text{S}_2\text{O}_3''$  и  $\text{S}''$  или  $\text{S}_n''$ , то растворъ прокипятите съ соляной к., отфильтруйте сѣру и въ фильтратѣ откройте  $\text{SO}_4''$ .

$\text{SiF}_6''$ . Присутствіе іоновъ кремнефтористоводородной к. опредѣлите осажденіемъ ихъ солью калия (оп. 187); получается полупрозрачный трудно замѣтный осадокъ.

д) **Определение 2-ой подгр. 1-ой гр.** Если предыдущая проба указала на присутствіе въ раствѣрѣ  $\text{SO}_4''$  (или  $\text{SiF}_6''$ ), то, отфильтровавъ осадокъ ( $\text{BaSO}_4$  или  $\text{BaSiF}_6$ ), фильтратъ нейтрализуйте амміакомъ. Въ присутствіи остальныхъ іоновъ 1-ой гр. появляется *осадокъ баріевыхъ солей ихъ*.

Чтобы опредѣлить присутствуетъ-ли 2-я подгруппа анионовъ, осадки баріевыхъ соединений облейте уксусной к.; *нерастворимость* осадковъ доказываетъ присутствіе въ раствѣрѣ *2-ой подгруппы*, *раствореніе же ихъ* показываетъ только присутствіе анионовъ *3-ей подгруппы*.

Замѣтимъ, что при общемъ ходѣ анализа катионовъ открываются попутно всѣ анионы 2-ой и 3-ей подгр.: при подкисленіи раствора ( $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{CO}_3''$ ), при осажденіи сѣроводородомъ ( $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{AsO}_4'''$  и  $\text{AsO}_3'''$ ), передъ анализомъ 3-ей гр. катионовъ  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{BO}_3'''$ ,  $\text{SiO}_3''$ ).

е. **F'.** Для опредѣленія фтористоводородной к. часть сухого вещества, измельченнаго въ порошокъ (или полученнаго выпариваніемъ раствора) помѣстите въ платиновый или свинцовый тигель, облейте конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и произведите опытъ вытравленія стекла (оп. 185) или же, прибавивъ къ указанной смѣси кремнекислаго соединенія (стекло, песокъ), произведите опытъ образования плѣнки на каплѣ воды (оп. 182).

Въ присутствіи  $\text{SiF}_6''$  часть раствора осадите хлористымъ кальціемъ



( $\text{SiF}_6''$  не осаждается при этомъ) и уже съ просушеннымъ осадкомъ ( $\text{CaF}_2$ ) произведите испытанія на  $\text{F}_1$ .

Напомнимъ также, что аніоны  $\text{F}_1'$  не осаждаются азотнокислымъ серебромъ.

г)  $\text{C}_2\text{O}_4''$ . Для опредѣленія присутствія въ растворѣ щавелевой к. порцію раствора подкислите сѣрной к., вскипятите для удаленія  $\text{CO}_2$ , прилейте къ нему раствора  $\text{KMnO}_4$ , пока послѣдній еще обезцвѣчивается (оп. 192); въ присутствіи щавелевой к. кромѣ обезцвѣчиванія происходитъ выдѣленіе продукта окисленія ея  $\text{CO}_2$ , который опредѣляется по помутнѣнію известковой воды (въ приб. рис. 43). На образованіе  $\text{CO}_2$  слѣдуетъ обратить особенное вниманіе, такъ какъ обезцвѣчиваніе  $\text{KMnO}_4$  можетъ происходить вслѣдствіе окисленія  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$  и др.

Если  $\text{F}_1'$  не было открыто, то къ порціи раствора прилейте уксусной к. до кислой реакціи и сѣрнокислаго кальція; въ присутствіи  $\text{C}_2\text{O}_4''$  появляется кристаллическій осадокъ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Растворивъ осадокъ въ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при помощи  $\text{KMnO}_4$  провѣрьте присутствіе въ немъ  $\text{C}_2\text{O}_4''$ .

г)  $\text{CrO}_4''$  Іоны  $\text{CrO}_4''$  (и  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) могутъ быть опредѣлены при анализѣ катионовъ, по измѣненію желтаго цвѣта раствора въ синій отъ дѣйствія  $\text{H}_2\text{S}$ .

Здѣсь іоны  $\text{CrO}_4''$  опредѣляются по желтому цвѣту щелочнаго или нейтральнаго раствора, по образованію въ подкисленномъ уксусной кислотой растворѣ желтаго осадка съ  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , по образованію надхромовой кислоты съ  $\text{H}_2\text{O}_2$  (оп. 59), а также по реакціямъ возстановленія іоновъ хромовой к. въ іоны хрома при помощи  $\text{H}_2\text{S}$ , спирта и т. д. (см. оп. 58).

и)  $\text{SO}_3''$  и  $\text{S}_2\text{O}_3''$ . Если выше не было доказано отсутствіе или присутствіе  $\text{SO}_3''$  и  $\text{S}_2\text{O}_3''$ , то къ раствору, приготовленному для опредѣленія аніоновъ и не обработанному еще кислотой прилейте, разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислой реакціи, и смѣсь подогрейте; въ присутствіи  $\text{SO}_3''$  выдѣляется  $\text{SO}_2$ , который опредѣляется по запаху, по посинѣнію бумажки смоченной растворомъ  $\text{KI}$  и крахмального клейстера по обезцвѣчиванію  $\text{KMnO}_4$  (въ приб. рис. 43), и наконецъ, по помутнѣнію баритовой воды.

Если вмѣстѣ съ выдѣленіемъ  $\text{SO}_2$  замѣчается помутнѣніе раствора вслѣдствіе выдѣленія сѣры, то это признакъ присутствія въ растворѣ  $\text{S}_2\text{O}_3''$  (или  $\text{H}_2\text{S}_a$ );  $\text{SO}_3''$ , опредѣлите также по образованію порціей раствора, осторожно нейтрализованнаго азотной к., съ  $\text{AgNO}_3$  бѣлаго осадка, чернѣющаго при нагрѣваніи. При этой реакціи въ присутствіи  $\text{S}_2\text{O}_3''$  появляется бѣлый осадокъ  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , быстро чернѣющій и безъ нагрѣванія.

**Опредѣленіе  $\text{SO}_3''$  въ присутствіи  $\text{S}_2\text{O}_3''$  и  $\text{S}''$ .**  $\text{SO}_3''$  невозможно открыть вышеуказанными реакціями въ присутствіи  $\text{S}_2\text{O}_3''$ , такъ какъ реакціи первыхъ сходны и маскируются реакціями вторыхъ. Въ присутствіи  $\text{H}_2\text{S}$ , также не всегда возможно опредѣленіе  $\text{SO}_3''$  (также какъ  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ).

т. к.  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ ; поэтому къ порціи нейтрализованнаго раствора прилейте цинковой соли; если появится осадокъ ( $\text{ZnS}$ ), то отфильтруйте его, промойте водой, и, подкисливъ его сѣрной к. определите присутствіе въ немъ  $\text{S}''$ . Къ фильтрату же прилейте соли стронція и появляющійся при этомъ осадокъ ( $\text{SrSO}_3$ ) отфильтруйте; въ осадкѣ определите присутствіе  $\text{SO}_3''$ , (въ осадкѣ могутъ быть и кислоты. остатки 3-ей подгр.), а въ растворѣ  $\text{S}_2\text{O}_3''$ .

Чтобы определить присутствіе 3-ей подгруппы въ присутствіи 1-ой и 2-ой подгр., къ порціи раствора прилейте хлористаго барія и уксусной к. до кислой реакціи и смѣсь профильтруйте. Въ фильтратѣ могутъ быть баріевы соли 3-ей подгруппы. Фильтратъ нейтрализуйте амміакомъ и смѣсь слегка подогрѣйте при взбалтываніи. Въ присутствіи анионовъ 3-ей подгр. появляется осадокъ. Реакціи на  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{BO}_3'''$  и  $\text{SiO}_3''$  слѣдуетъ продѣлать даже, если послѣднее испытаніе дало отрицательные результаты.

**Определение 3-ей подгр.:**  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{BO}_3''$ ,  $\text{SiO}_3''$ , баріевы соединенія которыхъ растворимы и въ уксусной к.

к)  $\text{PO}_4$ . На іоны фосфорной к. (если же она уже не открыта передъ анализомъ 3-ей группы катионовъ) произведите реакцію съ молибденовой жидкостью и магнезіальной смѣсью.

Въ присутствіи іоновъ мышьяковой к., которая даетъ тѣ же реакціи, мышьякъ долженъ быть удаленъ при помощи  $\text{H}_2\text{S}$  изъ раствора, до пробы на фосфорную к.

Если вещество растворяется только въ кислотахъ, то на фосфорную кислоту (если здѣсь она не открыта) слѣдуетъ произвести также испытаніе съ первоначальнымъ растворомъ вещества въ кислотѣ, такъ какъ кипяченіемъ съ содой не всегда удастся отдѣлить кислотный остатокъ фосфорной к.

Присутствіе  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6''$ , образующихъ съ молибденовой жидкостью бурокрасный осадокъ, маскируетъ реакцію; въ этомъ случаѣ іоны  $\text{PO}_4'''$  осаждаются хлористымъ баріемъ; отфильтрованный осадокъ затѣмъ растворяется въ  $\text{HNO}_3$ , и растворъ испытывается молибденовой жидкостью.

1)  $\text{AsO}_4'''$  и  $\text{AsO}_3'''$ . Іоны мышьяковыхъ кислотъ открываются при анализѣ катионовъ.

Чтобы отличить іоны мышьяковой к. отъ мышьяковистой къ тщательно нейтрализованному раствору прилейте іодной воды; въ присутствіи  $\text{AsO}_3'''$ , іодная вода обезцвѣчивается, пока всѣ іоны  $\text{AsO}_2''$  не окислятся въ  $\text{AsO}_4'''$  (реакція примѣнима въ отсутствіи другихъ окисляющихся іоновъ:  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , и др.). Отличить  $\text{AsO}_4'''$  отъ  $\text{AsO}_3'''$  можно также при помощи магнезіальной смѣси ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ), которая осаждаетъ  $\text{AsO}_4'''$  въ видѣ  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  и не осаждаетъ  $\text{AsO}_3'''$ ; отфиль-

травъ осадокъ и промывъ его, въ немъ откройте  $AsO_4'''$ , (чтобы отличить отъ  $MgNH_4PO_4$ ), а въ фильтратѣ  $AsO_3'''$ .

Кромѣ того  $AsO_4'''$  образуетъ *краснобурый осадокъ* съ ляписомъ ( $Ag_3AsO_4$ ), а  $AsO_3'''$  съ  $AgNO_3$  даетъ *желтый осадокъ*  $Ag_3AsO_3$ , растворимый съ  $HNO_3$  (отличие отъ 2-ой гр. кислотъ).

Замѣтимъ, что аніоны  $AsO_3'''$  не осаждаются хлористымъ баріемъ: эти аніоны открываются въ растворѣ не на основаніи групповой реакціи съ  $BaCl_2$ , а на основаніи данныхъ, добытыхъ при предварительныхъ испытаніяхъ или при анализѣ катионовъ.

м)  $BO_3'''$  (или  $BO_2'$  или  $B_4O_7''$ ). Порцію раствора выпарите досуха, къ сухому остатку прибавьте щепоточку фтористаго кальція (или натрія), прилейте спирта и конц.  $H_2SO_4$  и смѣсь зажгите; образующіеся при этомъ борноэтиловый эфиръ и фтористый боръ окрашиваютъ пламя въ зеленый цвѣтъ (оп.176).

Другую порцію ( $1/4 - 1/2$  куб. с.) раствора подкислите соляной кислотой, смочите имъ куркумовую бумажку и затѣмъ высушите её надъ пламенемъ (осторожно, не обуглить!); остающаяся на бумажкѣ борная к. окрашиваетъ её въ краснобурый цвѣтъ.

Реакцію на борную к. слѣдуетъ производить даже если бы  $BaCl_2$  не далъ осадка при испытаніи на присутствіе 1-ой группы аніоновъ.

Реакція съ куркумовой бумажкой даетъ неудовлетворительные результаты въ присутствіи іоновъ  $ClO_3'$ ,  $NO_2'$ ,  $CrO_4''$ ,  $J'$ , поэтому передъ примѣненіемъ этой реакціи указанные іоны должны быть удалены ( $ClO_3'$  при помощи  $Na_2SO_3$ ,  $NO_2$  кипяченіемъ съ  $H_2SO_4$  и мочевиной или съ  $NH_4Cl$ ,  $CrO_4$  возстановленіемъ  $SO_2$  и т. д.,  $J'$ , осажденіемъ при помощи  $AgNO_3$ ).

н)  $SiO_3''$ . Если кремнекислота не была открыта выше передъ анализомъ 3-й группы катионовъ или подкисленіемъ раствора сѣрной к. (по п. 202), то къ щелочному раствору (лучше предварительно сгущенному кипяченіемъ) прилейте нашатыря или амміачный растворъ цинковой соли. Выдѣленіе *желатинознаго* осадка указываетъ на присутствіе въ растворѣ іоновъ кремневой к. (а также и алюминія въ видѣ  $Al(ONa)_3$ , если онъ не вполне выдѣленъ); появился осадокъ или нѣтъ, присутствіе или отсутствіе кремневой к. провѣрьте такъ: смѣсь подкислите соляной кислотой и выпарите ее досуха на водяной банѣ; оставшійся совершенно сухой остатокъ облейте соляной к. и подогрѣйте смѣсь; нерастворимость осадка доказываетъ, что это— $SiO_2$  (если здѣсь можетъ быть и сѣра, то растворите ее въ сѣроуглеродѣ). Полученный результатъ провѣрьте также нагрѣваніемъ оставшагося порошка (или порціи первоначальнаго вещества) съ конц.  $H_2SO_4 + CaF_2$  въ свинцовой или платиновой чашкѣ и улавливаніемъ  $SiF_4$  на капль воды (образованіе пленки, оп. 182).

**23. Открытіе анионовъ 2-й гр. (Группы  $AgNO_3$ ).** Къ порціи раствора прилейте азотнокислаго серебра и если образуется осадокъ (въ осадкѣ могутъ быть и анионы 1-й группы, а также  $NO_2'$  и  $C_2H_3O_2'$ ), то испытайте его растворимость въ разбавленной азотной к.; нерастворимость осадка доказываетъ присутствіе въ растворѣ анионовъ 2-й гр.:  $Fe(CN)_6'''$ ,  $Fe(CN)_6''''$ ,  $CN'$ ,  $Cl'$ ,  $Br'$ ,  $I'$  и  $S''$ . Затѣмъ часть раствора нейтрализуйте азотной к. и продѣлайте реакціи на отдѣльныя к. въ слѣд. порядкѣ.

**а) Определеіе іоновъ  $Fe(CN)_6'''$  и  $Fe(CN)_6''''$ .** Къ порціи раствора прилейте  $FeCl_3$ , въ присутствіи іоновъ желѣзистосинеродистой к. появляется осадокъ **Берлинской лазури** (не растворяется въ  $HNO_3$  на холоду).

Къ другой порціи прилейте соли двувалентнаго желѣза (испытайте ее предварительно на отсутствіе  $Fe'''$ ); въ присутствіи іоновъ желѣзосинеродистой к. появляется осадокъ **Турнбулевой сини**. (Не растворяется въ  $HNO_3$  при обыкновенной температурѣ).

**б) Синильная кислота.** Присутствіе  $HCN$  можетъ быть определено при предварительной реакціи подкисленія раствора (п. 202) или сухого вещества по *запаху* горькихъ миндалей; но такъ какъ присутствіе другихъ газовъ ( $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ) маскируетъ этотъ запахъ, то къ порціи испытуемаго раствора прилейте немного ѣдкаго натра и  $FeSO_4$ , смѣсь подогрѣйте и затѣмъ прилейте нѣсколько капель  $FeCl_3$  и соляной к. до кислой реакціи; въ присутствіи іоновъ  $CN''$ , образуется  $Na_4[Fe(CN)_6'''']$ , который съ  $Fe'''$  даетъ берлинскую лазурь (см. оп. 210).  $HCN$  можетъ быть определена также переводеніемъ ея въ  $HCNS$  и реакціей послѣдней съ  $FeCl_3$  (см. оп. 211).

Въ присутствіи  $Fe(CN)_6'''$  и  $Fe(CN)_6''''$ , также выдѣляется  $HCN$  при подкисленіи, съ другой стороны реакція на синильную к. по образованію берлинской лазури не примѣнима; въ такомъ случаѣ въ пробирку къ порціи раствора, приготовленнаго для анализа кислотъ, прилейте уксусной к., но въ такомъ количествѣ, чтобы реакція еще осталась щелочной; быстро закрывъ затѣмъ пробирку пробкой съ газоотводной трубкой (рис. 43) послѣднюю погрузите въ пробирку съ растворомъ ѣдкаго натра, а смѣсь въ 1-й пробиркѣ подогрѣйте; угольная к. при этомъ вытѣснитъ синильную, которая перегонится во 2-ю пробирку, гдѣ образуетъ ціанистый натрій. Въ этомъ растворѣ далѣе  $CN'$  открывается по образованію берлинской лазури.

**в) Роданистоводородная кислота.** Къ порціи раствора прилейте нѣсколько капель  $FeCl_3$ , въ присутствіи  $CNS'$  появляется кровавая окраска раствора.

Въ присутствіи  $Fe(CN)_6''''$ , маскирующей эту реакцію, къ раствору прилейте  $FeCl_3$ , въ избыткѣ и осадокъ берлинской лазури отфильтруйте (или дайте ему отстояться); въ присутствіи  $CNS'$  фильтратъ (или растворъ по отстаиваніи смѣси) будетъ окрашенъ въ темнокрасный цвѣтъ.

Въ присутствіи іоновъ уксусной кислоты, дающихъ съ  $Fe'''$  также красную окраску, растворъ прокипятите для осажденія іоновъ уксусной к. въ видѣ основной **уксусножелѣзной соли**.

д) **Иодистоводородная к.** Къ порціи раствора, слабо подкисленнаго сѣрной к., прилейте нѣсколько капель *хлорной воды* и *строуглерода* и смѣсь взболтайте; окрашиваніе сѣроуглерода въ фіолетовый цвѣтъ доказываетъ присутствіе въ растворѣ іоновъ іода.

Большого количества хлорной воды не слѣдуетъ приливать, т. к. она окисляетъ іодъ въ  $\text{HJO}_3$  и не получается фіолетовой окраски сѣроуглерода.

Въ присутствіи въ растворѣ окисляющихся іоновъ  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}''$ ,  $\text{NO}_2'$  и  $\text{S}_2\text{O}_3''$  хлоръ тратится на окисленіе ихъ и не выдѣляетъ іода; въ этихъ случаяхъ слѣдуетъ понемногу прибавлять большее количество хлорной воды, взбалтывая отъ времени до времени смѣсь и наблюдая, нѣтъ ли окрашиванія  $\text{CS}_2$ .

Іоны  $\text{J}'$  могутъ также быть открыты реакціей съ крахмальнымъ клейстеромъ и  $\text{KNO}_2$  въ кислотъ растворѣ (оп. 218). Послѣдняя реакція предпочтительнѣе въ присутствіи небольшихъ количествъ іода.

е) **Бромистоводородная к.** Для открытія  $\text{Br}'$ , къ предыдущей порціи раствора, служившей для открытія іоновъ іода продолжайте приливать хлорную воду при взбалтываніи смѣси; вытѣснивъ весь іодъ, и окисливъ его въ  $\text{HJO}_3$ , хлоръ затѣмъ вытѣсняетъ *бромъ*, который окрашиваетъ сѣроуглеродъ въ *краснобурый* цвѣтъ (или винножелтый при избыткѣ хлора, образующаго  $\text{BrCl}$ ); красный цвѣтъ исчезаетъ при взбалтываніи смѣси съ  $\text{NaOH}$ .

г) **Соляная к.** Если  $\text{J}'$  и  $\text{Br}'$ , а также и остальные аніоны 3-й гр. не найдены, то къ порціи раствора прилейте азотнокислаго серебра; появленіе *блѣдно* творожистаго осадка, растворимаго въ *аммиакѣ* и нерастворимаго въ азотной к. при кипяченіи, указываетъ на присутствіе въ растворѣ іоновъ хлора.

Въ случаѣ положительнаго результата присутствіе хлора все таки еще необходимо провѣрить, по выдѣленію его при нагрѣваніи сухого вещества съ  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (см. стр. 194) и по образованію хлористаго хрома (оп. 195).

**Опредѣленіе соляной к. въ присутствіи  $\text{Br}'$  и  $\text{J}'$ .** Въ присутствіи  $\text{Br}'$  и  $\text{J}'$ , іоны хлора опредѣлите по способу послѣдовательнаго осажденія іоновъ іода, брома и затѣмъ хлора (стр. 181) или же по образованію хлористаго хрома (оп. 194) и т. д.

Въ присутствіи  $\text{CN}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  примѣняйте послѣдній способъ.

ф) **Сѣроводородъ.** Присутствіе іоновъ сѣроводорода опредѣляется по запаху, выдѣляемому при подкисленіи анализируемаго вещества или его раствора и по почернѣнію бумажки, смоченной  $\text{Pb}(\text{OK})_2$  (оп. 214).

Опредѣленіе  $\text{H}_2\text{S}'$  въ присутствіи  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$  и  $\text{NO}_2'$  см. стр. 223.

## 24. Опредѣленіе аніоновъ 3-й группы ( $\text{NO}_2'$ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ , $\text{NO}_3'$ и $\text{ClO}_3'$ ).

а) **Азотистая к.** Присутствіе аніоновъ азотистой кислоты опредѣляется при реакціи подкисленія анализируемаго вещества по выдѣленію *бурыхъ паровъ окисловъ азота* и по *ихъ запаху*.

Для провѣрки къ порціи раствора прилейте крахмального клейстера, раствора іодистаго калия и уксусной к-ты до кислой реакціи; въ присутствіи  $\text{NO}_2'$  крахмалъ *синьетъ* (оп. 218).

Въ присутствіи нѣкоторыхъ окисляющихъ іоновъ ( $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{ClO}'$  и др.) также выдѣляется іодъ, по гораздо медленнѣе (іоны  $\text{CrO}_4''$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  можно удалить при помощи  $\text{BaCl}_2$ , подкисливъ растворъ уксусной кислотой).

Въ присутствіи другихъ окислителей, для опредѣленія  $\text{NO}_2'$  въ пробирку съ горячимъ концентрированнымъ растворомъ соли аммонія налейте порцію испытуемаго раствора, въ присутствіи  $\text{NO}_2'$ , продолжительно выдѣляются пузырьки газа (азота).

*б) Азотная к.* Для опредѣленія іоновъ азотной к. должны быть удалены іоны азотистой к., если они открыты. Для этого порцію испытуемаго раствора прокипятите (10—15 м.) съ концентрированнымъ растворомъ сѣрнокислаго аммонія (оп. 220а) или же съ мочевиной по оп. 220б до полного удаленія іоновъ азотистой к. (провѣрочная проба съ  $\text{KJ} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ). Удаливши  $\text{NO}_2'$  произведите съ порціей раствора реакцію образованія *бураго кольца* (оп. 223 съ  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) или реакцію выдѣленія  $\text{NH}_3$  алюминіемъ изъ щелочнаго раствора (оп. 222).

Реакція съ  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  непримѣнима въ присутствіи  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6''$ ,  $\text{ClO}_2'$ ,  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ .

Въ отсутствіи  $\text{ClO}_3'$  или по удаленіи  $\text{NO}_2'$  и  $\text{ClO}_3'$  можно опредѣлять іоны азотной кислоты и по окрашиванію раствора дифениламина въ концентр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Если изъ раствора до опредѣленія азотной кислоты удалялись іоны азотистой, то при опредѣленіи азотной кислоты необходимо обращать вниманіе на ея количество: незначительныя количества азотной к. могли получиться изъ азотистой при ея разложеніи указанными способами.

*в) Хлорноватая к.* На фарфоровую чашку къ щепоточкѣ сухого вещества (если имѣется растворъ, то его выпарить) прилейте 2—3 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , смѣсь окрашивается окислами хлора въ желтый цвѣтъ, кромѣ того вслѣдствіе разложенія окисловъ хлора слышенъ трескъ (трескъ сильнѣе, если къ веществу предварительно присыпать немного сахара). Затѣмъ восстановите  $\text{ClO}_3'$  въ  $\text{Cl}'$  водородомъ въ моментъ выдѣленія ( $\text{Al}$  или  $\text{Zn} + \text{NaOH}$  см. оп. 227б) или  $\text{FeSO}_4$  или же  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (см. стр. 194), къ раствору прилейте азотной к. до кислой реакціи и ляписа; если въ растворѣ были іоны  $\text{ClO}_3'$ , то они восстанавливаются въ іоны соляной к., которые образуютъ съ  $\text{AgNO}_3$  осадокъ  $\text{AgCl}$ .

Если въ растворѣ ранѣе были открыты іоны, осаждаемые ляписомъ, то сперва осадите ихъ азотнокислымъ серебромъ и затѣмъ производите указанныя реакціи восстановленія.

При прокаливаніи на углѣ соли хлорноватой к. издаютъ сильный трескъ.

*г) Уксусная к.* Для опредѣленія уксусной к. къ сухому веществу прилейте 1 куб. с. спирта и двойной объемъ конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и смѣсь подогрѣйте; выдѣляется уксусный эфиръ пріятнаго запаха (оп. 230); или же

щепоточку сухого вещества смѣшайте съ мышьяковистымъ ангидридомъ и смѣсь прокалите въ трубчкѣ; выдѣляется окись какодила неприятнаго запаха (оп. 232. *Какодиловая реакція*). Кромѣ того сухое вещество при накаливаніи обугливается, при нагрѣваніи съ конц.  $H_2SO_4$  выдѣляется уксусная к., опредѣляемая по острому запаху. Растворъ испытуемаго соединенія съ  $FeCl_3$  даетъ красную окраску (сходство съ  $HCNS$ ) вслѣдствіе образованія въ растворѣ  $Fe(C_2H_3O_2)_3$ , которое при кипяченіи переходитъ въ краснубурый осадокъ  $Fe(OH)_2C_2H_3O_2$ .

## Провѣрочные вопросы на общій ходъ анализа смѣси веществъ.

### Смѣси.

1.  $CuSO_4 + MgCO_3 + SiO_2$ .
2.  $Ca_3(PO_4)_2 + Al(ONa)_3 + PbSO_4$  (или  $BaSO_4, SrSO_4$ )
3.  $BaC_2O_4 + Na_2SnS_3 + AgCl$ .
4.  $MgNH_4PO_4 + KAg(CN)_2 + Cr_2O_3 \cdot FeO$ .
5.  $NaHSO_3 + HgS + Al_2O_3$  (или  $Fe_2O_3$ ).
6.  $PbS + Zn(NH_3)_6(OH)_2 + Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ .
7.  $PbCO_3 + BaS_2O_3 + Na_2SiO_3 + SnO_2$  (или  $Sb_2O_4$ )

1. Какія изъ указанныхъ соединеній въ каждой смѣси: а) растворяются въ водѣ; б) растворяются только въ кислотахъ и в) не растворяются ни въ водѣ, ни въ кислотахъ.

2. Какова реакція воднаго раствора.

3. Не будетъ ли выдѣляться газа или осадка при нейтрализаціи или подкисленіи воднаго раствора.

4. По какимъ признакамъ можно судить о присутствіи: а) во 2-ой смѣси алюмината натрія; б) въ 3-ей сульф-оловянной соли натрія; в) въ 4-ой комплекснаго соединенія  $KAg(CN)_2$  и д) въ 6-ой аммиачнаго соединенія цинка.

5. Будетъ ли выдѣляться газъ и какой при раствореніи смѣси въ кислотахъ.

6. Будетъ ли выдѣляться осадокъ при дѣйствіи  $(NH_4)_2S$  на кислотный растворъ смѣси 2-ой, 3-ей и 4-ой.

7. Съ чѣмъ сплавлять нерастворимыя въ водѣ и кислотахъ части смѣсей, и какъ опредѣлять, съ чѣмъ слѣдуетъ сплавлять.

8. Какъ вести систематическій ходъ анализа каждой смѣси

9. Какъ отличить въ 7-ой смѣси кислотные остатки  $CO_2$  и  $S_2O_3$  при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

**Изданія „СОТРУДНИКА“ по естествознанію**

**Для высшихъ учебныхъ заведеній.**

**Петербургъ — Кіевъ.**

**Проф. А. Голлеманъ.**—Неорганическая химія. Переводъ съ пред. проф. Л. Писсаржевскаго.—ц. 2 р. 25 к.

**Проф. А. Голлеманъ.**—Органическая химія. Переводъ подъ ред. проф. М. Тихвинскаго. Съ 85 рис. въ текстѣ.—ц. 2 р. 25 к.

**Проф. А. Голлеманъ.**—Краткое руководство для практическ. занятій по органической химіи. Переводъ подъ редакціей проф. М. Тихвинскаго.—ц. 50 к.

**Проф. В. Плотниковъ.**—Физическая химія. Съ рисунками въ текстѣ.—ц. 1 р. 50 к.

**С. Войничъ-Сяноженцій.**—Введеніе въ изученіе химіи. (Главнѣйшія понятія и гипотезы).—ц. 80 к.

**Проф. С. Танатаръ.**—Качественный анализъ (по Треадвеллю).—ц. 80 к.

**Проф. І. Клейнъ.**—Неорганическая химія.—ц. 80 к.

**Проф. І. Клейнъ.**—Органическая химія.—ц. 80 к.

**Проф. Э. Варбургъ.**—Курсъ физики. Перев. съ 9-го нѣм. изд. подъ ред. проф. Н. Пильчикова. Съ 428 рис. ц. 2 р. 50 к.

**Проф. Юнкеръ.**—Дифференціальное исчисленіе.—ц. 80 к.

**Проф. А. Нечаевъ.**—Кристаллографія. Геометрическая, физическая и физико-химическая. 2-е доп. изд.—ц. 1 р. 80 к.

**Проф. А. Нечаевъ.**—Минералогія. Съ 298 рис. въ текстѣ.—ц. 2 р.

**Проф. Э. Фраасъ.**—Краткое руководство по геологіи.—ц. 80 к.

**Проф. В. Лучицкій.**—Курсъ петрографіи со многими рисунками въ текстѣ.—ц. 1 р. 80 к.

**Проф. А. Гурвичъ.**—Анатомія человѣка (въ связи съ гистологіей и эмбриологіей).—ц. 2 р.

**Прив.-доц. В. Карповъ.**—Начальная гистологія.—3-е доп. изд.—ц. 1 р. 50 к.

**Проф. Е. Гедонъ.**—Руководство по физиологіи человѣка. Перев. проф. В. Завьялова. 2-ое доп. изд.—ц. 3 р. 20 к.

**Проф. Н. Цунтцъ и А. Леви.**—Физиологія человѣка. 2 т. по 2 р. 50 к.



ВЫШЛО ИЗЪ ПЕЧАТИ НОВОЕ ИЗДАНИЕ „СОТРУДНИКА“.

Проф. Н. ЦУНТЦЪ и А. ЛЕВИ

## ФИЗИОЛОГІЯ ЧЕЛОВѢКА.

Въ двухъ томахъ.

Переводъ проф. В. В. Завьялова.

ц. 1-го тома 2 р. 50 к. (2-й томъ печатается).

ПЕЧАТАЮТСЯ НОВЫЯ ИЗДАНИЯ „СОТРУДНИКА“.

Проф. Э. Абдергальденъ—Физиологическая химія.

Проф. А. Нечаевъ—Курсъ геологій.

Проф. В. Шилле—Курсъ термодинамики.

Изданія „Сотрудника“ продаются во всѣхъ большихъ  
книжныхъ магазинахъ.

Подробный каталогъ изданій „СОТРУДНИКА“ высылается  
БЕЗПЛАТНО.

Главный складъ изданій „Сотрудника“:

— КІЕВЪ, АЛЕКСАНДРОВСКАЯ 27.

Отдѣленіе склада въ Петербургѣ.—Невскій пр. 92, „Освобожденіе“

Отдѣленіе склада въ Москвѣ.—Кузнецкій ж. 13, „Образованіе“.

Отдѣленіе склада въ Одессѣ.—ул. Гоголя, 14.

Цѣна 1-го 50 к.