

Систематический ход качественного анализа анионов.

Обычный ход качественного анализа распадается на две части, сильно отличающиеся по своему характеру.

Определение катионов представляет стройную систему последовательного выделения из исследуемого вещества сперва групп катионов, а затем и отдельных катионов. Выделив какой-либо катион, мы имеем возможность произвести с ним все частные реакции, что для изучающего данный предмет имеет громадное значение.

Определение анионов представляет совершенно иную картину. Здесь обычно не отделяются друг от друга даже группы анионов, не говоря уже об отдельных анионах. Группы кислот по классификации Бунзена остаются для студента чисто теоретическими; на практике он никогда не имеет их на лицо. Анионы определяются из отдельных проб вещества, каждая из которых редко служит для определения более чем 2—3 кислот. Совместное присутствие анионов мешает производству частных реакций, некоторые из них оказывается невозможным выполнить, другие затемняются благодаря присутствию родственных анионов и в результате по окончании работы имеется некоторая неуверенность в точности определения анионов в противоположность определению катионов.

Для учебных целей было бы важно изменить положение дела, применив к определению анионов принципы, положенные в основу определения катионов, а именно:

1. Посредством последовательного осаждения *одной* порции вещества групповыми реактивами разделить анионы по группам.

2. В пределах каждой группы произвести отделение анионов друг от друга и получить их в виде удобном для производства частных реакций.

3. Как во время подготовки вещества к анализу, так и при осаждении групп анионов групповыми реактивами, а по возможности и при выделении отдельных анионов, избегать условий, при которых возможно изменение ионов или полное их разрушение.

4. Если окажется невозможным выделить тот или иной анион в неизменном виде, перевод его в другой ион и выделение его в новой форме (как например ClO_2' в виде Cl' или AsO_3''' в виде AsO_4''') произвести в условиях, исключающих возможность ошибки:

а) тот анион, в который переходит исследуемый, должен быть выделен ранее и полностью,

б) не должны присутствовать другие ионы, могущие дать тот-же конечный анион.

Относительно 4-го пункта можно указать, что и при определении катионов приходится мириться с переменной валентности их ($\text{Sn}^{\cdot\cdot}$ и $\text{Sn}^{\cdot\cdot\cdot}$; $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ и $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ и т. п.).

Целесообразность проведения систематического хода анализа анионов в педагогическом отношении чувствовалась всегда и время от времени опубликовывались более или менее удачные схемы работы, а именно:

1. В 1900 году R. Abegg и W. Gerz ¹⁾ в краткой статье дали схему систематического качественного анализа анионов, основанную на применении в качестве групповых реактивов солей кальция, бария, цинка и серебра.

2. В 1909 г. Милобендзкий ²⁾ дал схему анализа, где в качестве групповых реактивов были применены соли магния, стронция, цинка, свинца и серебра.

3. В 1912 г. A. Noyes ³⁾ предложил способ определения летучих кислот путем фракционированной перегонки с фосфорной кислотой.

4. В 1923 г. Z. Karaoglanow и M. Dimitrow ⁴⁾ опубликовали метод основанный частью на летучести кислот, частью на последовательном осаждении анионов в виде солей бария и кальция, свинца и серебра в средней, кислой или щелочной среде.

Кроме указанных работ, стремящихся дать схему определения по возможности всех обычно встречающихся анионов весьма значительное число работ, касающихся той или другой группы анионов.

Несколько странно то обстоятельство, что относительно весьма мало внимания уделяется работам, имеющим общий характер. Их, во-первых, немного, а во-вторых, они обычно не вызывают сколько-нибудь оживленного обсуждения и критики, которая выяснила-бы достоинства и недостатки их. Исключением является работа Абега и Герца немедленно после появления подвергнувшаяся уничтожающей критике W. Fresenius'a ⁵⁾ выяснившего полную непригодность предложенного метода. Между тем и другие методы имеют свои слабые стороны, помешавшие им войти в практику.

Второй по времени опубликования метод определения анионов—Милобендзкого состоит в следующем:

1. Часть исследуемого вещества служит для определения $Cl O'$ и проч. по запаху при подкислении и другим признакам.

2. Часть раствора осаждается магниезальной смесью. Осаждаются $As O_3'''$, $As O_4'''$, $P O_4'''$ и $P O_3'''$ которые и определяются после растворения осадка.

3. Часть исследуемого раствора осаждается при помощи $Ag_2 S O_4$. В растворе: $N O_2'$, $N O_2'$, $Cl O_3'$ и $C H_3 C O O'$, последние открываем по их частным реакциям.

4. Остаток раствора осаждаем при помощи $Sr (N O_3)_2$ при нагревании. Через несколько часов отфильтровываем. В осадке: $P O_4'''$, $As O_4'''$, $P O_3'''$, $As O_3'''$, $S O_3'''$, $C O_3'''$, $C_2 O_4'''$, Fl' и $S O_4'''$ в фильтрате—остальные. Осадок исследуется на $S O_3'''$, $C O_3'''$, $C_2 O_4'''$, Fl' и $S O_4'''$ отдельными пробами.

5. Фильтрат от $Sr (N O_3)_2$ делится на две или на три части:

а) открываем Br' и J' ; если есть J' то осаждаем $Pb (N O_3)_2$ в осадке открываем S'' по черному цвету осадка, в фильтрате открываем $C N S'$,

б) осаждаем раствором $Zn (N O_3)_2$. В осадке открываем после растворения в $Na O H$ ионы $C N'$, $Fe C y_6'''$ и $Fe C y_6''''$.

6. Фильтрат от $Zn (N O_3)_2$ делим на 3 части:

а) подкисляем $H N O_3$ —определяем $S_2 O_2''$ (выделение $S O_2$ и S),

б) открываем $C N S'$,

в) осаждаем раствором $Ag N O_3$, осадок обрабатываем $N H_4 O H$ в раствор переходят $Ag Cl$ и $Ag Br$. Из аммиачного раствора определяем Cl' и Br' .

Анализ ведется не с одной и той-же пробой вещества, а с четырьмя отдельными. В пределах каждой группы определение анионов производится большею частью при помощи отдельных проб без изолирования их. Весь

¹⁾ Zeitsch. für Anorg. Chemie 23. 236.

²⁾ M. P. Ф. X. O. 41. 1301.

³⁾ Journ. Amer. Chemic. Society 1912. 609.

⁴⁾ Zeitschr für Analyt. Chemie 63. 1.

⁵⁾ Zeitsch. für Analyt. Chemie 39. 566.

метод таким образом занимает среднее положение между методом отдельных проб и методом систематического анализа, признаки которого я указал в начале.

Далее имеются еще следующие недочеты:

1) Совершенно исключены из рассмотрения кремнекислота и хромовая кислота.

2) Не обращено внимание на то, что осаждение AsO_3''' магниальной смесью неполно, а при весьма большом содержании NH_4' и совсем не происходит¹⁾. Так как AsO_3''' плохо осаждается и при помощи $Sr(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$, то примесь ее может мешать частным реакциям на другие анионы.

3) При обработке осадка серебряных солей аммиаком растворяется не только $AgBr$ и $AgCl$, но и $AgCNS$, также выпадающее при действии HNO_3 в виде белого осадка весьма похожего на $AgCl$.

Метод Нойеса применим лишь к летучим кислотам и состоит в общих чертах в следующем:

2 грамма исследуемого вещества нагреваются со смесью 25 куб. стм. воды и 10 куб. стм. фосфорной кислоты (85%). Первые 10 куб. стм. дистиллата улавливаются баритовой водой, в них открываются более летучие кислоты: угольная, сероводородная, сернистая, синильная, азотная и, частью, галоидоводородные кислоты. Затем приемник заменяется новым с 35 к. с. воды и перегонка ведется до появления белых паров. В дистиллате открываются: остаток галоидоводородных кислот, роданистоводородная, углекислота (как продукт разрушения шавелевой) сероводород и синильная кислота (из комплексных кислот $FeCu_6'''$ и $FeCu_6''''$). Затем к остатку в колбе прибавляется 5—10 гр. медных опилок и вновь перегоняют. Появление в дистиллате сернистой кислоты является признаком присутствия серной кислоты.

В пробе первоначального вещества определяются фосфорная и борная кислота.

Ясно, что этот метод не применим, если присутствуют ионы легко разрушающиеся (S_2O_3''), или легко реагирующие между собою в кислой среде (J' и NO_2' , J' и ClO_3' , CrO_4'' и S_2O_3'' и т. п.). Не могут быть определены и нелетучие кислоты. Общего значения он таким образом не имеет.

Метод Караогланова и Дмитрова имеет одну общую точку с методом Нойеса: Кислоты, перегоняющиеся при нагревании с уксусной кислотой, образуют 1-ю группу. Остаток от дистилляции последовательно осаждается:

1) Смесью $Ba(CH_3COO)_2$ и $Ca(CH_3COO)_2$ из уксуснокислого раствора: SO_4'' , SiF_6'' , CrO_4'' , Fl' , C_2O_4'' , JO_3' и $C_4H_4O_6''$ (III гр.).

2) Смесью $Ba(CH_3COO)_2$ и $Ca(CH_3COO)_2$ из нейтрального раствора: PO_4''' , AsO_4''' и SiO_3'' (IV гр.).

3) $Pb(CH_3COO)_2$ в нейтральном растворе: J' , $FeCu_6''''$, AsO_3''' , $C_4H_4O_6''$ (V гр.).

4) $Pb(CH_3COO)_2$ в присутствии NH_4OH : $FeCu_6'''$ и AsO_3''' (VI гр.).

5) $AgNO_3$ в присутствии HNO_3 : Cl , Br , CNS' (VII гр.).

В остатке определяются ClO_3' , ClO_4' и BrO_3' (VIII гр.).

Азотная и борная кислота образуют II гр. и определяются в пробе остатка после отгонки летучих кислот.

В этом методе всего последовательнее применены приемы качественного анализа катионов. Кислоты последовательно осаждаются групповыми реактивами и могут быть затем и изолированы (в работе применены все-же глав-

¹⁾ Луц и Свинне Ж. Р. Ф. Х. О. 1909 г., стр. 1488.

ным образом отдельные пробы). Недостаток тот-же, что и у метода Нойеса— работа ведется в присутствии кислоты, хотя и слабой, в результате чего могут явиться ошибки. Далее не легко определить SO_3'' и $\text{S}_2\text{O}_3''$ при их совместном присутствии и т. д. Несколько странным кажется указание, что $\text{S}_2\text{O}_3''$ при действии крепкой H_2SO_4 дает молочную муть без выделения SO_2 .

Приступая к настоящей работе я задался целью избежать по возможности недостатков вышеописанных методов. В качестве групповых реактивов я принял соли магния, бария, цинка, свинца и серебра, разделив таким образом анионы на 6 групп, а именно:

I гр. Кислоты, осаждаемые солями магния: SiO_3'' , F' , PO_4''' , AsO_4''' и отчасти AsO_3''' .

II гр. Кислоты, не осаждаемые солями магния, не осаждаемые солями бария в присутствии аммонийных солей из горячего раствора: CO_3'' , SO_4'' , SO_3'' , CrO_4''' .

III гр. Кислоты, не осаждаемые предыдущими реактивами, но осаждаемые солями цинка:

1-я подгр.: осаждаемые при помощи ZnCO_3 : FeCy_6''' и S'' .

2-я подгр.: не осаждаемые при помощи ZnCO_3 но осаждаемые при помощи $\text{Zn(NO}_3)_2$: FeCy_6''' и CN' .

IV гр. Кислоты, не осаждаемые предыдущими реактивами, но осаждаемые солями свинца: AsO_3''' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, J' , BO_3''' .

V гр. Кислоты, не осаждаемые предыдущими реактивами, но осаждаемые солями серебра: Cl' , Br' , (J'), CNS' .

VI гр. Оставшиеся не осажденными предыдущими реактивами: NO_3' , NO_2' , ClO_3' , (BO_3''').

Как видно из перечня анионов, я ограничился наиболее встречающимися анионами, совершенно исключив органические кислоты (за исключением CN' и CNS'). Применение этого метода к важнейшим органическим кислотам будет служить предметом дальнейшей работы.

Осаждение везде производится в нейтральной или слабо щелочной среде.

Условия совместного существования некоторых анионов.

Вопрос о возможности совместного существования ионов решается обыкновенно в том смысле, что в растворе не могут одновременно присутствовать сильные окислители (CrO_4''' , FeCy_6''' и др.) и восстановители (S'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, SO_3'').

Когда дело касается какого-либо природного продукта, это решение вполне соответствует действительности. Громадные промежутки времени, прошедшие с момента образования породы, дают полную возможность пройти до конца всем реакциям, как-бы медленно они ни протекали.

С искусственной смесью дело обстоит иначе. Время существования ее обычно не велико, некоторые реакции не успевают пройти сколько-нибудь заметно и мы можем наблюдать совместное присутствие таких казалось-бы несовместимых ионов, как CrO_4''' и $\text{S}_2\text{O}_3''$. При анализе подобного рода смеси приходится работать осторожно, чтобы не ускорить реакции, что не даст возможности точного определения первоначально присутствовавших ионов.

Для выяснения этого вопроса, хотя бы качественно, был поставлен ряд опытов.



Опыт № 1.

(Растворы везде $\frac{1}{1}$ Е).

Взяты 6 пробирок со смесью, 1) K_2CrO_4 5 к. с. и 5 к. с. Na_2S , 2) 5 к. с. раств. K_2CrO_4 и 5 к. с. $Na_2S_2O_3$, 3) 5 к. с. раств. K_2CrO_4 и 5 к. с. раств. Na_2SO_3 , 4) 5 к. с. K_2CrO_4 и 5 к. с. Na_3AsO_3 , 5) 5 к. с. K_2CrO_4 и 5 к. с. K_4FeCy_6 , 6) 5 к. с. K_2CrO_4 и 5 к. с. воды.

При комнатной температуре ($15^{\circ}-18^{\circ}C$.) наблюдалось изменение окраски с течением времени.

Пробирка № 6 служила для сравнения.

№№ проб.	30 мин.	1 час.	3 часа.	18 час.	24 часа.	Оценка скорости реакции.
1.	Сомнит.	Слабое изм.	Желто-зел.	Тем.-зел.	Т. зел. осад.	Дов. медлен.
2.	Нет.	Сомнит.	Слабое.	Светло желто.-зел.	Светло желто-зел.	Оч. медлен.
3.	Сомнит.	Слабое.	Ясно-зел.	Желто-зем.	Желто-зел.	Медленная.
4.	Ясно-зел.	Тем.-зел.	Тем.-зел.	Тем.-зел.	Тем.-зем.	Быстрая.
5.	Нет.	Нет.	Нет.	Нет.	Нет.	Нет.

О п ы т № 2.

Те-же смеси, но при температуре водяной бани ($90^{\circ}-100^{\circ}$).

№№ проб.	1 мин.	5 мин.	30 мин.	2 часа.	6 час.	Оценка.
1.	Нет.	Т.-зел. муть.	Т.-зел. осад.	—	—	Оч. быстрая.
2.	>	Нет.	Муть.	Муть.	Легк.-осад.	Оч. медлен.
3.	>	>	Легк.-осадок. блед.-зел.	Легк.-осад. блед.-зел.	Обильн. жел.-зел. осадок.	Медленная.
4.	Зелен.	Тем.-зел.	Тем.-зел.	—	—	Оч. быстрая.
5.	Нет.	Нет.	Нет.	Муть.	Слаб. осад.	Оч. медлен.

О п ы т № 3.

Взяты 2 пробы: № 1) 5 куб. стм. $K_2CrO_4 + 5$ к. с. $Na_2SO_3 + 0,5$ гр. $(NH_4)_2SO_4$ и № 2) 5 к. с. $K_2CrO_4 + 5$ к. с. $Na_2S_2O_3 + 0,5$ гр. $(NH_4)_2SO_4$

Наблюдение при $90^{\circ}-100^{\circ}$.

№№ проб.	15 минут.	30 минут.	Оценка.
1	Зел. жидкость и осадок.	Зелен. жидк. и осадок.	Быстрая.
2	Мутная бурая жидкость.	Мутная жидкость бурый осадок.	Быстрая.

Влияние прибавки аммонийных солей сказалось очень сильно.

Чтобы оценить влияние совместного присутствия солей аммония и углекислого натрия был поставлен следующий опыт.

О П Ы Т № 4.

Взяты пробирки со смесью:

№ 1)	5 к. с. K_2CrO_4	+ 5 к. с. $(NH_4)_2S$	+ 15 к. с. Na_2CO_3	+ 5 к. с. NH_4Cl
2)	"	+ 5 к. с. $Na_2S_2O_3$	+ 15 к. с. Na_2CO_3	+ 5 к. с. NH_4Cl
3)	"	+ 5 к. с. Na_2SO_3	"	"
4)	"	+ 5 к. с. Na_3AsO_3	"	"

Нагревание на водяной бане:

№№ проб.	3 мин.	15 минут.	1 час.	2 часа.	4 часа.	Оценка.
1.	Осадок.	Губчат. осад.	Слой осадка в 1 см.	—	—	Оч. быстрая.
2.	Нет.	Нет.	Нет.	Нет.	Сомнит.	Нет.
3.	"	"	Слаб. зелен. осад.	Значит. зел. голуб. осад.	Обильн. зел. гол. осадок.	Дов. быстрая.
4.	Зеленов.	Зел. раствор	Темно-зел. рас. зелен. осадок.	Значительн. хлопье вид осадок.	Кама из зел. осадка.	Быстрая.

На основании этого опыта мы можем заключить, что в присутствии солей аммония ион $CrO_4^{''}$ несовместим с ионами $S^{''}$, $AsO_3^{'''}$ и $SO_3^{''}$, даже при одновременном присутствии значительного избытка Na_2CO_3 . Что касается иона $S_2O_3^{''}$ то он в этих условиях совместим с $CrO_4^{''}$



О П Ы Т № 5.

Взято 10 к. с. раствора Na_3AsO_4 +, 10 к. с. Na_2SO_3 и 80 к. с. воды. Смесью нагрета на водяной бане. Через известные промежутки времени бралась проба (5 к. с.), прибавлялась магниезная смесь с большим содержанием NH_4Cl для осаждения $AsO_4^{''''}$ и фильтрат, по подкислению испытывался на присутствие $AsO_3^{'''}$ при помощи пропускания H_2S .

30 минут.	1 час.	3 часа.	6 часов.	Оценка.
Нет.	Нет.	Сомнит.	Слабый осад.	Оч. медленная.

О П Ы Т № 6.

Взято 10 к. с. Na_3AsO_4 + 10 к. с. $Na_2S_2O_3$ и 80 к. с. воды.

Смесь нагревалась на водяной бане. Пробы по 5 к. с. осаждались магниезной смесью для удаления неизмененной $AsO_4^{''''}$, фильтрат обрабатывался избытком бромной воды для перевода образовавшейся $AsO_3^{'''}$ в $AsO_4^{''''}$ и наблюдалось выпадение осадка $MgNH_4AsO_4$.

30 ми.	1 час.	3 часа.	6 часов.	Оценка.
Следы?	При стоянии ясный осадок.	Через 5 мин. ясный осадок.	Немедленно ясный осадок.	Дов. медленная.

О П Ы Т № 7.

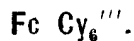
Взяты смеси:

- 1) 20 к. с. $\text{Na}_3 \text{AsO}_4 + 20$ к. с. $\text{Na}_2 \text{CO}_3 + 5$ к. с. $\text{Na}_2 \text{SO}_3 + 10$ к. с. $\text{NH}_4 \text{Cl} + 45$ к. с. воды.
 2) 20 к. с. $\text{Na}_3 \text{AsO}_4 + 20$ к. с. $\text{Na}_2 \text{CO}_3 + 5$ к. с. $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 10$ к. с. $\text{NH}_4 \text{Cl} + 45$ к. с. воды.

Нагреты на водяной бане. Взятые пробы исследовались как в опытах №№ 5 и 6.

№№	30 мин.	2 часа.	5 часов.	Оценка.
1	Нет.	Муть.	Муть.	Нет.
2	Нет.	Сомнит	Следы осадка.	Оч. медленная.

Таким образом в присутствии избытка $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ ион AsO_4''' оказывается совместимым с $\text{S}_2 \text{O}_3''$ и SO_3' .



О П Ы Т № 8.

- Взяты 2 смеси: 1) 5 к. с. раствора $\text{K}_3 \text{Fe Cy}_6 + 10$ к. раств. $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ и 5 к. с. раствора $\text{Na}_2 \text{S}$ и
 2) Как выше, но с добавкой 0,5 гр. $\text{NH}_4 \text{Cl}$.

Обе пробы нагреты на водяной бане.

№№	5 мин.	15 мин.	Оценка скорости реакции.
1	Осадок.	Очень обильный осад.	Оч. быстрая.
2	Знач. осадок.	> > >	Оч. быстрая.

О П Ы Т № 9.

Взяты смеси:

- 1) 5 к. с. раствора $\text{K}_3 \text{Fe Cy}_6 + 5$ к. с. $\text{Na}_2 \text{SO}_3 + 10$ к. с. воды.
 2) 5 к. с. раствора $\text{K}_3 \text{Fe Cy}_6 + 5$ к. с. $\text{Na}_2 \text{S O}_3 + 10$ к. с. $\text{Na}_2 \text{CO}_3$
 3) 5 к. с. раств. $\text{K}_3 \text{Fe Cy}_6 + 5$ к. с. $\text{Na}_2 \text{SO}_3 + 10$ к. с. $\text{Na}_2 \text{CO}_3 + 0,5$ гр. $\text{NH}_4 \text{Cl}$.

Нагревание на водяной бане. Первоначальный цвет—желтый с зеленов. оттенком.

№№ проб.	5 мин.	15 мин.	1 час.	Оценка.
1	Жидк. мутн. цвет. зел.-жел. запах.	Обильный зелен. осадок запах.	$\left. \begin{array}{l} \text{Избыток } \text{SO}_3'' \\ \text{осажден. Ва Cl}_2. \\ \text{Фильтрат проба на } \\ \text{Fe Cy}_6''' - \text{нет.} \\ \text{Фильтрат проба на } \\ \text{Fe Cy}_6''' - \text{интенсивная.} \end{array} \right\}$	Оч. быстрая.
2	Почти бесцветн.	Почти бесцветн. осадка нет.		>
3	Бледно-желтая.	Почти бесцветн. слаб. зел. осадок.		>

О П Ы Т № 10.

Взяты смеси:

- 1) 5 к. с. раствора $K_3FeCu_6 + 5$ к. с. $Na_2S_2O_3 + 10$ к. с. воды.
- 2) 5 к. с. раствора $K_3FeCu_6 + 5$ к. с. $Na_2S_2O_3 + 10$ к. с. Na_2CO_3 .
- 3) 5 к. с. растрв. $K_3FeCu_6 + 5$ к. с. $Na_2S_2O_3 + 10$ к. с. $Na_2CO_3 + 0,5$ гр. $NHCl$.

Нагревание на водяной бане:

№№ проб.	5 мин.	15 мин.	1 мин.	Оценка.
1	Темно-зел. жидк. и осадок.	Темно-зел. осадок. жидк.-бесцветн.	—	Оч. быстрая.
2	Нет.	Зеленов. жидкость осадка нет.	Жидкость бесцвет. слаб. желт. осадок.	Оч. быстрая.
3	Нет.	Значит по бледн. окраскн.	Почти бесцветна.	Оч. быстрая.

Приведенные опыты конечно не отличаются особой точностью и не охватывают всех возможных комбинаций ионов, но они достаточны для того чтобы принять следующие положения:

1) В нейтральной, и тем более щелочной среде, возможно в течении более или менее продолжительного времени совместное присутствие таких анионов, которые в кислой среде вступают в энергичную реакцию.

2) Аммонийные соли при нагревании благодаря гидролизу их облегчают взаимодействие ионов.

3) Прибавление значительного количества углекислых солей, препятствуя накоплению ионов H^+ и способствуя быстрому удалению аммония при кипячении,—ослабляет или даже совсем устраняет влияние присутствия NH_4 .

4) Некоторые комбинации ионов (CrO_4^{4-} и AsO_3^{3-} , S^{2-} или SO_3^{2-} ; $FeCu_6^{3+}$ и S^{2-} и др.) нестойки даже в присутствии значительного количества $Na_2S_2O_3$.

Предварительные пробы.

При определении анионов, как и при определении катионов, мы не можем избежать введения какого-нибудь из ионов, подлежащих определению. Из катионов мы вводим NH_4 при осаждении сернистым и углекислым аммонием, точно также мы принуждены будем ввести какой-нибудь анион в виде солей Mg , Ba , Zn , Pb и Ag , служащих групповыми реагентами.

Так как желательно ввести лишь один анион—следует его выбрать так, чтобы соли всех вышеупомянутых металлов были растворимы в воде, а с другой стороны нужно, чтобы его можно было легко определить из пробы первоначального вещества. Очевидно, что выбор возможен лишь между ионами: NO_3^- и CH_3COO^- .

Из них менее подходящими являются ион CH_3COO^- благодаря тому, что в присутствии значительных количеств его весьма неполно осаждается CN^- в виде $Zn(CN)_2$, ввиду образования комплексной соли ⁷⁾ и циан-ион будет в значительном количестве присутствовать в осадке после действия $AgNO_3$ где придется вторично иметь дело с его отделением и определением. На полноте осаждения некоторых других анионов присутствие CH_3COO^- также сказывается, но слабее.

⁷⁾ Abegg. Handbuch der Anorg. Chemie B. II Abt. 2. S.337.

Поэтому наиболее подходящим является введение иона NO_3' тем более, что открытие его не составляет особенной трудности.

Пробе на NO_3' необходимо должна предшествовать проба на NO_2' и, при положительном результате, удаление NO_2 .

Третьим ионом, требующим определения из отдельной пробы анализируемого вещества является обычно CO_3'' . В общем случае исследуемое вещество может иметь в своем составе катионы всех групп. Катионы высших групп должны быть удалены, что возможно лишь при помощи кипячения с раствором соды или сплавления с ней, при чем вводится ион CO_3'' .

1. Определение NO_3' и NO_2' .

Производится при помощи $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{KJ} + \text{CH}_3\text{COOH}$.

Проба должна свободна: а) от катионов могущих дать осадки с SO_4'' и; б) от анионов, дающих осадки с Fe^{++} ; в) от анионов, могущих подобно NO_3' и NO_2' дать бурое окрашивание при действии $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

С этой целью мы к пробе водной вытяжки первоначального вещества прибавляем раствор Na_2CO_3 до прекращения выделения осадка (удаляются ионы тяжелых металлов) или же, что проще и лучше берем пробу из содовой вытяжки.

После отфильтрования осадка к фильтрату прибавляем небольшой избыток $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при чем удаляются FeCy_6''' , SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, J' , AsO_3''' , S'' и другие, отфильтровываем осадок и прибавляем к фильтрату избыток ZnSO_4 . При этом удаляются FeCy_6''' и Pb^{++} (вредный ввиду образования PbSO_4). К части подготовленной пробы прибавляем раствор KJ и немного CH_3COOH .

Немедленное выделение J_2 (коричневая окраска раствора, синее окрашивание с крахмалом), указывает на присутствие NO_2' . В этом случае освобождаемся от присутствия его по одному из следующих способов:

1) Кипятим продолжительное время нейтрализованную пробу с избытком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или

2) К пробе прибавляем значительное количество мочевины (8 гр. на 10 к. с.) и смесь небольшими порциями прибавляем к разбавленной серной кислоте. ⁸⁾

После удаления NO_2' к жидкости прибавляем раствор FeSO_4 и по стенке пробирки крепкой серной кислоты. Появление ясного бурого кольца указывает на присутствие NO_3' . Очень слабо выраженное бурое кольцо не может служить доказательством присутствия NO_3' ввиду возникновения следов его при разрушении NO_2' .

2. Определение CO_3'' .

Обычной пробе при помощи действия кислоты мешает присутствие других анионов, разрушающихся под действием кислоты также с выделением газа: SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, S'' , CN' , NO_2' . Проба выделяющегося газа на помутнение капли раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ также не достигает цели, так как SO_3' дает тот-же результат. Надежно, можно доказать присутствие CO_3'' следующим образом:

К пробе первоначального вещества прибавляем разбавленной H_2SO_4

а) выделяется газ, не имеющий запаха и мутящий $\text{Ba}(\text{OH})_2$ присут. CO_3'' .

б) выделяется газ обладающий запахом и мутящий каплю $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

В последнем случае новую порцию вещества нагреваем с H_2SO_4 в пробирке отводной трубкой. Выделяющиеся газы уловляем раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ если при этом осадок не появился— CO_3'' не присутствует. Если же появился осадок мы промываем его при помощи декантации водой, прибавляем избыток бромной воды для перевода SO_3'' в SO_4'' и вновь действуем H_2SO_4 . Если при этом вновь выделяется газ, мутящий $\text{Ba}_2(\text{OH})_2$, то CO_3'' присутствует.

⁸⁾ Бетгер. Качественный анализ. стр. 353 (Изд. 1909).

Подготовка вещества к анализу.

Вещество только тогда может быть подвергнуто анализу на анионы, когда оно не содержит никаких катионов, кроме щелочных металлов и вполне растворимо в воде. Обычно этого не бывает и мы должны во первых перевести в раствор все анионы, а во вторых осадить все нежелательные катионы. Самым радикальным средством для достижения этих целей является сплавление с содой, при чем катионы всех групп кроме группы щелочных металлов остаются после выщелачивания сплава водой в виде осадка углекислых солей, окисей или свободных металлов, а анионы переходят в раствор в виде натриевых солей.

Менее надежным средством является долгое кипячение вещества с концентрированным раствором соды, так как при этом некоторые соединения, например, галоидные соли серебра, фтористый кальций и другие, остаются без изменения и соответствующие анионы могут быть не открыты.

Но было-бы ошибкой обратиться в целях сбережения труда сразу к сплавлению вещества с содой. Высокая температура чрезвычайно способствует реакциям между ионами имеющимися в исследуемом веществе и после сплавления мы можем найти такие ионы, которых там ранее не было и наоборот. Если имелся, например, ион Cr^{+++} и, NO_3^- то после сплавления с содой мы найдем ионы CrO_4^{2-} и NO_2^- ; Ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при плавлении разрушается образуя между прочим ион S^{2-} ; ClO_3^- переходит сперва в ClO_4^- и Cl^- а затем в Cl^- . Подобных примеров можно подыскать много.

Поэтому является необходимым произвести последовательно обе операции. Сначала при помощи кипячения с концентрированным раствором Na_2CO_3 в продолжении около 1—1½ часов мы переводим в раствор почти все анионы, отфильтровываем осадок неизменившейся части вещества и углекислых солей тяжелых металлов и исследуем фильтрат на анионы. Осадок сплавливаем с Na_2CO_3 выщелачиваем горячей водой, отфильтровываем и промываем раствором соды. Фильтрат опять таки исследуем на анионы. Если здесь мы и найдем вновь образовавшийся анион CrO_4^{2-} , то нам придется считать его не существовавшим в первоначальном веществе, так как в противном случае он был-бы обнаружен в содовой вытяжке.

Усложнение работы благодаря исследованию отдельно содовой вытяжки и сплава не велико, благодаря тому, что в сплаве нам приходится иметь дело лишь с немногими анионами и определение их идет быстро.

При производстве содовой вытяжки одновременно происходит полное удаление аммонийных солей, благодаря летучести углекислого аммония. Это имеет большое значение, так как присутствие солей аммония при ссаждении 1-ой группы анионов вредно.

Опыт № 11.

Взят раствор 5 гр. NH_4Cl и 10 гр. Na_2CO_3 в 200 куб. см. воды и подвергнут кипячению на голом огне.

№№ пробы.	Реакция на NH_4^{++}			
	30 мин.	45 минут.	1 час.	1 ч. 15 мин.
1	Сильная.	Заметно ослабела.	Нет.	—
2	"	Заметно ослабла.	Слабая	Нет.

Если при производстве содовой вытяжки взято немного Na_2CO_3 , может случиться, что его будет недостаточно для удаления катионов тяжелых металлов и аммония. Ввиду этого следует после кипячения в течении некоторого времени взять пробу раствора и определить, содержит-ли он избыток Na_2CO_3 , по вскипанию его со слабой кислотой и по сильно щелочной реакции его.

Определение анионов в содовой вытяжке и сплаве.

Пределы точности осаждения групповыми и специальными реактивами.

Даже при количественных определениях, не говоря уже о качественных, нам часто приходится пользоваться реакциями осаждения, при которых осадок не может считаться совершенно нерастворимым в воде. В нижеследующей таблице приведены цифры для растворимости некоторых соединений, часто встречающихся при качественном и количественном анализе:

В Е Щ Е С Т В О .	Т.	Растворимость.		А В Т О Р .
		Граммы в литре.	Гр.-эквив. в литре.	
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	20	5,7	$\frac{1}{13,7}$	Alluard. Lieb. Annal 133.292
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	"	2,9	$\frac{1}{69}$	Moissan. Traite de Chemie mine- rale 111.383.
K_2PtCl_6	"	9,0	$\frac{1}{27}$	Bunsen и Kirchhoff. Pogg. Ann. 113.373.
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	0,033	$\frac{1}{3700}$	Меншуткин. Аналит. Химия 1913 г.
$(\text{NH}_4)_2\text{CaFeCy}_6$	"	2,7	$\frac{1}{57}$	J. Brown Journ. Amer. Chem. Society 1907 г.
CaCO_3	"	0,013	$\frac{1}{4000}$	Holliman. Zeitsch. für phys. Chemie 12.125.
CaC_2O_4	18°	0,0056	$\frac{1}{11400}$	Landolt-Bernstein Phys.-chem Tabellen.
SrSO_4	18°	0,114	$\frac{1}{800}$	" "
PbSO_4	20°	0,042	$\frac{1}{3600}$	Böttger Zeitsch. f phys Chemie. 46.604.
	20°	0,14	$\frac{1}{1000}$	Меншуткин. Аналит. Химия 1913 г.

Эти цифры показывают, что предельная концентрация осаждаемого иона при количественных определениях колеблется в широких пределах, в некоторых случаях достигая $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{800}$ Е. Качественные определения вооб-

ще не требуют такой точности, как количественные и поэтому я счел допустимый предел концентрации при групповых отделениях равным $1 \frac{1}{500}$ Е. а при изолировании анионов $\frac{1}{250}$ Е.

В тех случаях, когда не имелось литературных данных относительно растворимости, или же имелись числа сильно расходящиеся, предельная концентрация определялась двумя способами:

1. Бралась смесь осаждающего реактива и соли испытуемого аниона и наблюдалась концентрация исследуемого аниона в смеси, при которой получалась еще заметная муть.

2. В пробе раствора после осаждения исследуемого аниона определялась его концентрация весовым или объемным методом.

Первый способ, конечно, не может дать точных значений предельной концентрации данного иона, но для приблизительной оценки, какая необходима в данном случае, он удовлетворителен.

I. ГРУППА.

Кислоты, осаждаемые в виде солей Mg: Fl' , SiO''_3 , PO'''_4 , AsO_4''' ($\text{As O}'''_3$).

1. Фтористоводородная кислота. H Fl .

1) $\text{Mg}(\text{N O}_3)_2$ в отсутствии солей аммония или в присутствии небольшого количества их осаждают аморфный, полупрозрачный, трудно отфильтровывающийся Mg Fl_2 .

Чувствительность реакции:

Опыт № 12.

Взято 5 к. с. раств $\text{Mg}(\text{N O}_3)_2$, $\text{NH}_4 \text{Fl}$ (переменное колич.) и все дополнено водой до 10 к. с.

Концентрация Fl' (грамм-экв./L)

0,01 Е.	0,003 Е.	0,001 Е.	0,0002 Е.	0,0000 (проверка).
Сразу сильная муть, при стоянии хлопья.	Муть при нагревании хлопья.	При нагревании муть.	Нет.	Нет.

Предельная концентрация $\text{Fl}' = < \frac{1}{1000}$ Е. Полученный осадок:

1. Растворим в минеральных кислотах на холоду.
2. Почти не растворим в $\text{CH}_3 \text{COOH}$ ни на холоду ни при нагревании. Реакция может служить для отделения от других анионов 1 гр.

Опыт № 13.

Взят раствор содерж. 0,1817 гр. Fl' осажден небольшим избытком раствора $\text{Mg}(\text{N O}_3)_2$. Осадок промыт водой, обработан слабой $\text{CH}_3 \text{COOH}$, вновь отфильтрован (для облегчения фильтрования прибавлены волокна фильтра), промыт горячей водой и слабо прокален.

Вес $\text{Mg Fl}_2 = 0,2913$ гр. $= 0,1785$ гр. Fl' .

3. Осадок довольно легко растворяется в крепких растворах аммонийных солей. В силу этого осаждение Fl' в виде Mg Fl_2 становится не полным.

Опыт № 14.

Взято 5 к. с. магнез. смеси состава: смеси состава: $\text{Mg} (\text{N O}_3)_2$ $\frac{1}{1}$ Е, $\text{N H}_4 \text{O H}$ $\frac{1}{1}$ Е и N H_4 $\frac{1}{1}$ Е. прибавл. $\text{N H}_4 \text{Fl}$ и добавл. до 10 к. с. вода.

Концентрация Fl' .

0,01 Е.	0,003 Е.	
Сразу муть. При нагревании осадок.	Нет мути, при нагревании нет осадка.	

Примечание. Небольшое количество аммонийных солей лишь слабо увеличивая растворимость Mg Fl_2 полезно в том отношении, что осадок получается легче отфильтровывающийся.

4) $\text{Ca} (\text{N O}_3)_2$ —дает студенистый осадок Ca Fl_2 . Свойства те же, что у Mg Fl_2 .

5) При действии крепкой $\text{H}_2 \text{S O}_4$ и слабом нагревании выделяется HFl , травящий стекло.

Опыт производят в платиновой или свинцовой чашечке, покрытой восковым стеклом с процарапанным до стекла рисунком. После удаления воска остается матовый рисунок.

2. Кремневая кислота. $\text{H}_2 \text{Si O}_3$

1. $\text{Mg} (\text{N O}_3)_2$ в отсутствии солей аммония осаждает почти количественно.

Опыт № 15.

10 к. с. раствора с содержанием 0,0677 гр. Si O_2 , осаждены при слабом нагревании 30 к. с. раств. $\text{Mg} (\text{N O}_3)_2$ (Е), осадок отфильтрован, промыт. Фильтрат от осадка и первые 10 к. с. промывных вод собраны отдельно—«фильтрат I», следующие 50 к. с. промывных вод составили фильтрат II.

Содержание Si O_2 в фильтратах определено обычным путем: повторное выпаривание в крепкой HCl .

	I	II	III пром. с $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Концентр. $\text{Si O}_3''$ в фильтрат. I.
Проба 1	0,0015 гр.	0,0018 гр.	0,0025 гр.	$\frac{1}{1070}$ Е
Проба 2	0,0017 гр.	0,0020 гр.		$\frac{1}{941}$ Е

2. $\text{Mg} (\text{N O}_3)_2$ в присутствии аммонийных солей осаждает значительно менее полно.

Опыт № 16.

10 к. с. раствора содержащего 0,1961 гр. SiO_2 осажжены 35 к. с. магниальной смеси состава: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \frac{1}{3} \text{E}$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \frac{1}{1} \text{E}$ и $\text{NH}_4\text{OH} - \frac{1}{2} \text{E}$, осадок промыт 60 к. с. воды с небольшой добавкой магниальной смеси.

Содержание SiO_2

	Колич. SiO_2 в осадке.	В растворе.	Сумма.	Концентрация SiO_2'' в фильтре.
Проба 1	0,1887 гр.	0,0067 гр.	0,1954 гр.	$\frac{1}{475} \text{E}$
Проба 2	0,1892 гр.	0,0057 гр.	0,1949 гр.	$\frac{1}{560} \text{E}$

Опыт № 17.

10 к. с. раствора содержащего 0,1961 гр. SiO_2 осажжены 30 к. с. магниальной смеси состава: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \frac{1}{2} \text{E}$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \frac{1}{2} \text{E}$ и $\text{NH}_4\text{OH} - \frac{1}{4} \text{E}$. Осадок воды промыт 60 к. с. воды.

В фильтрате (100 к. с.) найдено — 0,0136 гр. SiO_2 ; концентр. SiO_2'' в растворе = $\frac{1}{890} \text{E}$.

Осадок MgSiO_3 — легко растворим в слабой CH_3COOH ; после прокаливания — нерастворим.

3) Аммонийные соли в нейтральной или слабо щелочной среде выделяют студенистую кремнекислоту.

Осаждение не полное.

Опыт № 18.

10 к. с. раствора Na_2SiO_3 ($\approx \frac{1}{1} \text{E}$) осажжены 25 к. с. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (E).

После 2-х часового стояния при 40° смесь оставлена на ночь при 15° . Выделившаяся H_2SiO_3 отфильтрована. 10 куб. сант. фильтрата дважды выпарены с крепкой HCl . Вес прокаленной $\text{SiO}_2 = 0,0022$ гр.

Таким образом конц. $\text{SiO}_2'' = \frac{1}{136}$

4) Аммиачный раствор окиси цинка при кипячении до удаления NH_3 количественно осаждает SiO_2'' в виде соли цинка.

Опыт № 19.

5 к. с. $\frac{1}{1} \text{E}$ раствора Na_2SiO_3 и 20 к. с. раствора $\text{Zn}(\text{OH})_2$ нагреты до полного удаления NH_3 . Раствор отфильтрован; 25 к. с. его выпарены (дважды) с крепкой HCl .

$$\text{Вес Si O}_2 = 0,0007 \text{ гр.}; \text{ концентрация Si O}_3'' \text{ в раств.} = \\ = \frac{2 \times 0,0007 \times 1000}{25 \times 60} \approx \frac{1}{1000} \text{ E.}$$

Последовательное применение реакций 3-й и 4-й служит для количественного определения $\text{Si O}_3''$ в присутствии Fl' .

5) Обычный количественный метод выделения $\text{Si O}_3''$ — при повторном выпаривании с крепкой HCl в виде Si O_2 , нерастворимой в воде и кислотах.

3. Фосфорная кислота. $\text{H}_3 \text{PO}_4$.

1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в отсутствии аммиака и аммонийных солей дает аморфный осадок $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ или MgHPO_4 . Осаждение весьма не полное ввиду довольно значительной растворимости указанных солей (1 ч. в 600 ч. воды).

2) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии аммонийных солей и значительного количества $\text{NH}_4 \text{OH}$ осаждает PO_4''' количественно в виде кристаллического осадка MgNH_4PO_4 .

Осадки $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 и MgNH_4PO_4 легко растворимы в слабой уксусной кислоте даже после прокаливании.

3) Аммиачный раствор окиси цинка при нагревании дает объемистый осадок. При охлаждении осадок снова растворяется. После кипячения до полного удаления NH_3 почти вся фосфорная кислота остается в осадке вместе с избытком $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Опыт № 20.

5 к. с. раств. $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ $\left(\frac{1}{1} \text{ E}\right)$ и 15 к. стм. аммиачного раствора окиси цинка $\left(\frac{1}{2} \text{ E}\right)$ прокипячены до полного удаления NH_3 . Осадок отфильтрован 10 куб. стм. фильтрата с молибденовой смесью дают при нагревании желтоватую опалесценцию и через 2 часа ничтожный осадок. Растворенный в $\text{NH}_4 \text{OH}$ и осажденный $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ он дал лишь следы осадка MgNH_4PO_4 .

4) Молибденовая смесь количественно осаждает в виде ярко желтого кристаллич. осадка $(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$, нерастворимого в HNO_3 , но растворимого в щелочах.

5) AgNO_3 дает желтый осадок $\text{Ag}_3 \text{PO}_4$, растворимый в кислотах (в уксусной труднее) и аммиаке.

4. Мышьяковая кислота $\text{H}_3 \text{AsO}_4$.

1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ реагирует так же как и при PO_4''' .

2) H_2S в сильно кислой среде осаждает $\text{As}_2 \text{S}_5$, в слабо кислой $\text{As}_2 \text{S}_3$. В последнем случае первоначально происходит восстановление $\text{As}^{\dots\dots}$ в As^{\dots} .

3) SnCl_2 в кислой среде выделяет свободный As , при этом в качестве промежуточного продукта происходит $\text{H}_3 \text{AsO}_3$.

4) AgNO_3 дает шоколадно-коричневый осадок $\text{Ag}_3 \text{AsO}_4$ растворимый в кислотах и аммиаке.

5) Молибденовая смесь реагирует как при PO_4 , но получающийся осадок выпадает медленнее, при кипячении — быстро. Цвет его желтый.

6) Аммиачный раствор окиси цинка при кипячении до удаления NH_3 осаждает AsO_3''' но менее полно чем PO_4''' .

5. Мышьяковистая кислота.

1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в отсутствии NH_4 и OH дает осадок лишь в довольно концентрированных растворах.

Опыт № 21.

10 к. с. раствора $\left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) \text{K}_3 \text{AsO}_3 + 5 \text{ к. с. Na}_2 \text{CO}_3 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right)$ осажжены 30 к. с. раствора $\left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Проба фильтрата 10 к. с. нейтрализована $\text{H}_2 \text{SO}_4$ и оттитрована раствором $\text{J} \left(\frac{1}{25} \text{ E}\right)$ в присутствии NaHCO_3 ; потреб. 9,65 к. с. J .

$$\text{Конц. AsO}_3''' = \frac{1,5 \times 9,65}{10 \times 25} = \frac{1}{17,3} \text{ E}$$

2) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии $\text{NH}_4 \text{ OH}$ и в отсутствии аммонийных солей осаждает AsO_3''' в значительной степени.

Опыт № 22.

5 к. стм. раств. $\left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) \text{K}_3 \text{AsO}_3 + 2 \text{ к. с. NH}_4 \text{ OH} (d=0,910)$ осажжены 10 куб. стм. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 13 \text{ к. с. воды}$. Жидкость нагрета до 100° , охлаждена и отфильтрована. Проба (10 к. с.) прокипячена с избытком $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ до полного удаления NH_4 , отфильтрована, нейтрализована $\text{H}_2 \text{SO}_4$ и оттитрована раствором $\text{J} \left(\frac{1}{213,3} \text{ E}\right)$ в присутствии NaHCO_3 .

Потребовалось 7,2 куб. стм. J .

$$\text{Концентрация AsO}_3''' = \frac{1,5 \times 7,2}{213,4 \times 10} = \frac{1}{197,6}$$

3) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии большого количества аммонийных солей и аммиака осаждает лишь из концентрированных растворов.

Опыт № 23.

5 к. с. раствора $\text{K}_3 \text{AsO}_3 + 10 \text{ к. с. раств. (5 E) NH}_4 \text{ Cl} + 2 \text{ к. с. NH}_4 \text{ OH} (d=0,910)$ осажжены 10 к. с. раств. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) + 3 \text{ к. с. воды}$. Смесь нагрета до 100° охлаждена и отфильтрована. Проба фильтрата (10 к. с.) прокипячена с избытком $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ до удаления NH_4 , нейтрализована $\text{H}_2 \text{SO}_4$ и оттитрована раствором $\text{J} \left(\frac{1}{10,67} \text{ E}\right)$ в присутствии NaHCO_3 .

Потребовалось 10,9 к. с. J .

$$\text{Концентрация AsO}_3''' = \frac{1,5 \times 10,9}{10,67 \times 10} = \frac{1}{6,52} \text{ E}$$

9) Луц и Свинне. Ж. Р. Ф. X. O. 1909 г. 1488, а также J. Brunnich и F. Smith. Zeitsch f. angew. Chemie 1910 г. 292.

4) Ва $(\text{NO}_3)_2$ в присутствии большого количества аммонийных солей и аммиака осаждает лишь из весьма концентрированных растворов.

Опыт № 24.

10 к. с. $\text{Na}_3 \text{AsO}_3 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) + 5 \text{ к. с. } \text{Na}_2 \text{CO}_3 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) + 5 \text{ к. } \text{NH}_4 \text{Cl} \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) + 5 \text{ к. с. } \text{NH}_4 \text{OH} (d 0,94)$ осаждены 30 к. с. Ва $(\text{NO}_3)_2$. Фильтрат в присутствии избытка NaHCO_3 , оттитрован раствором J $\left(\frac{1}{25} \text{ E}\right)$. Работа производилась как при $\text{Mg} (\text{NO}_3)_2$.

10 к. с. филтр. = 21,95 к. с. J.

$$\text{Концентрация } \text{AsO}_3''' = \frac{1,5 \times 21,95}{10 \times 25} = \frac{1}{7,6} \text{ E.}$$

5) $\text{Zn} (\text{NO}_3)_2$ осаждает лишь из довольно концентрированных растворов.

Опыт № 25.

10 к. с. раствора $\text{K}_3 \text{AsO}_3 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) + 5 \text{ к. с. раствора } \text{Na}_2 \text{CO}_3 \frac{1}{1} \text{ E}$ осаждены 30 к. с. раствора $\text{Zn} (\text{NO}_3)_2$. 10 к. с. фильтрата испытаны на AsO_3''' , как выше.

Потребовалось 9,65 к. с. J $\left(\frac{1}{25} \text{ E}\right)$.

$$\text{Концентрация } \text{AsO}_3''' = \frac{1,5 \times 9,65}{10 \times 25} = \frac{1}{17,3} \text{ E.}$$

6) $\text{Pb} (\text{NO}_3)_2$ в отсутствии аммиака осаждает весьма не полно, в присутствии избытка $\text{NH}_4 \text{OH}$ осаждение достаточно полное.

Опыт № 26.

К 10 к. с. раствора $\text{K}_3 \text{AsO}_3 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right)$ прибавлено 20 к. с. раствора $\text{Pb} (\text{NO}_3)_2 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right)$ и 10 к. с. крепкого $\text{NH}_4 \text{OH}$. Осадок отфильтрован.

Проба фильтрата (20 к. с.) нагрета до полного выделения NH_3 и оттитрована раствором J $\left(\frac{1}{125} \text{ E}\right)$ в присутствии NaHCO_3 ; потребовалось 2,1 к. с., J, что соответствует концентрации.

$$\text{AsO}_3''' = \frac{2,1 \times 1,5}{125 \times 20} = \frac{1}{800} \text{ E.}$$

7) Аммиачный раствор окиси цинка после кипячения до полного удаления аммиака оставляет трудно растворимый в воде осадок $\text{Zn}_3 (\text{AsO}_3)_2$ вместе с избыточной $\text{Zn} (\text{OH})_2$.

Опыт № 27.

5 к. с. $\text{Na}_3 \text{AsO}_3$ $\frac{1}{1}$ E + 10 к. с. раств. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, кипятим до исчезновения реакции на NH_3 ; 5 к. с. фильтрата потреб. 1,50 к. с. J $\left(\frac{1}{125} \text{E}\right)$

$$\text{Концентрация } \text{AsO}_3''' = \frac{1,5 \times 1,5}{125 \times 5} = \frac{1}{278} \text{E}.$$

- 8) Сероводород в кислой среде немедленно дает осадок As_2S_3 .
 9) AgNO_3 дает желтый осадок $\text{Ag}_3 \text{AsO}_3$, растворимый в кислотах и аммиаке.
 10) SnCl_2 восстанавливает AsO_3''' до металла As.

Условия осаждения анионов 1-ой группы.

Рассматривая частные реакции анионов, входящих в данную группу, мы видим, что условия полного отделения анионов этой группы от дальнейших групп различны.

Для осаждения F' и, отчасти, SiO_3'' требуется отсутствие солей аммония и аммиака, для PO_4''' и AsO_4''' напротив необходимо присутствие значительного количества их. Это обстоятельство заставляет вести осаждение в 2 приема.

Подготовленную задачу (содовую вытяжку или водный раствор содового сплава) сначала осаждаем, не усредняя ее кислотой, избытком $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Осадок MgFl_2 , MgSiO_3 и часть $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ и $\text{Mg}_3(\text{AsO}_3)_2$ и MgCO_3 отфильтровываем и промываем водой с небольшим количеством $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

К фильтрату добавляем 1—2 грамма твердого (чтобы не разбавлять раствор) азотнокислого аммония и осаждаем остаток PO_4''' и AsO_4''' аммиаком в виде MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$.

Осадки исследуем на анионы 1-ой группы. В фильтрате остаются остальные анионы.

Отделение анионов 1-ой группы друг от друга.

Оба осадка магниевых солей полученные при отделении 1-ой гр. анионов могут быть подвергнуты различной обработке для изолирования отдельных анионов.

1) Если дело не идет об открытии очень малых количеств F' и SiO_3 , ход отделения может быть следующий:

Осадки обрабатываем слабой CH_3COOH , фильтруем и промываем оставшийся нерастворенным MgFl_2 горячей водой. Для облегчения промывки желатинозного осадка MgFl_2 полезно перед фильтрованием добавить или волокна бумаги (фильтр употребленный для отделения осадка 1-й группы анионов) или-же не растворимый в кислоте индифферентный осадок, например, хорошо промытый осадок BaSO_4 .

С осадком MgFl_2 производим реакцию травления стекла.

Фильтрат от MgFl_2 дважды выпариваем на водяной бане с крепкой соляной кислотой до пылеобразного состояния. Выделяется вся кремнекислота в виде SiO_2 . Смачиваю HCl , разбавляю горячей водой, отфильтровываю.

На фильтре— SiO_2 .

В растворе— AsO_4''' , PO_4''' и AsO_3''' .

К раствору (не слишком концентрированному) прибавляю значительное количество NH_4Cl затем при нагревании медленно NH_4OH до выпадения осадка и еще $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ объема всей жидкости крепкого аммиака.

Раствор: $\text{AsO}_3^{''''}$ —делаем частные реакции.

Осадок: $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ и MgNH_4PO_4 .

Растворяю в слабой HCl прибавляю $\text{Na}_2\text{S O}_3$ до сильного запаха SO_2 и пропускаю сероводород:

Осадок: As_2S_3 из $\text{AsO}_4^{''''}$.

Фильтрат: $\text{PO}_4^{''''}$ —делаем частные реакции.

2) Можно применить следующий ход анализа, обычно практикующийся при количественном определении P и $\text{SiO}_3^{''}$ при совместном присутствии.

Смесь магниевых солей переводим вновь в натровые сплавлением с Na_2CO_3 или кипячением с раствором соды. Отфильтровываем. Фильтрат осторожно нейтрализуем, прибавляем $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, нагреваем некоторое время до 40° и даем стоять ночь.

Выделившуюся H_2SiO_3 отфильтровываем.

К фильтрату (в фарфоровой чашке) прибавляем фенолфталеин и осторожно разбавленной H_2SO_4 до обесцвечивания, кипятим. Появившуюся вновь розовую окраску снова заставляем исчезнуть, прибавляя H_2SO_4 и снова нагреваем. Это надо повторять, пока исчезновение розовой окраски не будет происходить от прибавления всего 1—2 куб. см. слабой H_2SO_4 .

К усредненному фильтрату прибавляем избыток аммиачного раствора окиси цинка и кипятим до полного удаления аммиака. В осадке остаток H_2SiO_3 затем почти полностью $\text{PO}_4^{''''}$, $\text{AsO}_4^{''''}$ и $\text{AsO}_3^{''''}$ в виде Zn —солей; остаток их удаляем при помощи AgNO_3 , в фильтрате P на который делаем частные реакции.

Осадок промываем, выпариваем дважды досуха с крепкой HCl прибавляем HCl разбавляем водой и отфильтровываем осадок H_2SiO_3 . Раствор содержащий $\text{PO}_4^{''''}$, $\text{AsO}_4^{''''}$ и $\text{AsO}_3^{''''}$ исследуем по предыдущему.

II группа анионов.

Анионы осаждаемые из горячего раствора солями бария в присутствии аммонийных солей и аммиака: $\text{SO}_4^{''}$, $\text{SO}_3^{''}$, $\text{CrO}_4^{''}$.

1. Серная кислота. H_2SO_4 .

1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ осаждает в виде BaSO_4 не растворимого в слабых кислотах.

2) В восстановительном пламени BaSO_4 переходит в BaS , выделяющий с кислотами сероводород.

3) AgNO_3 в разбавленных растворах не дает осадка.

2. Сернистая кислота. H_2SO_3 .

1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ осаждает в виде BaSO_3 , растворимого в разбавленных кислотах с выделением газообразной SO_2 .

2) Действием окислителей $\text{SO}_3^{''}$ переводится в $\text{SO}_4^{''}$.

3) AgNO_3 дает осадок Ag_2SO_3 , растворимый в аммиаке и кислотах (кроме уксусной). При кипячении с водой Ag_2SO_3 медленно переходит в Ag_2SO_4 и металлическое Ag с выделением SO_2 .

3. Хромовая кислота. H_2CrO_4 .

1) $Ba(NO_3)_2$ осаждает количественно желтый осадок $BaCrO_4$, не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в HCl и HNO_3 .

2) $AgNO_3$ дает красный осадок Ag_2CrO_4 легко растворимый в горячем крепком аммиаке и очень мало и разбавленном холодном. Растворим при нагревании в слабой HNO_3 .

3) Действием восстановителей легко переводится в соединения ряда окиси хрома.

4) В кислой среде выделяет из KJ свободный J .

Сернистая и хромовая кислота могут считаться несовместимыми, так как даже в щелочной среде медленно реагируют друг с другом, в особенности в присутствии аммонийных солей.

Осаждение анионов II группы и их изолирование.

Фильтрат после осаждения I группы, содержащий аммонийные соли и аммиак умеренно нагреваем и осаждаем избытком $Ba(OH)_2$, отфильтровываем горячим.

В осадке $BaSO_4$ и $BaSO_3$ или $BaCrO_4$, осадок промываем и растворяем в HNO_3 .

Осадок $BaSO_4$; восстанавливаем в BaS и действуем кислотой. Выделение H_2S доказывает присутствие $SO_4^{''}$.

Фильтрат: а) бесцветный, имеет запах $SO_2 - SO_3^{''}$

б) желтый — $CrO_4^{''}$.

В обоих случаях удаляем Ba избытком Na_2CO_3 при нагревании и делаем частные реакции на соответствующий анион.

III. Группа анионов.

Кислоты осаждаемые солями цинка: $FeCy_6^{'''}$, $FeCy_6^{''''}$, CN' , S'' .

1. Железосинеродистая кислота. H_2FeCy_6 .

1) $Mg(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ не осаждают.

2) $ZnCO_3$ (свеже-осажденный) не осаждают.

Опыт № 28.

К 5 к. с. раствора K_3FeCy_6 $\left(\frac{1}{2}E\right)$ прибавлен избыток свеже-осажденного $ZnCO_3$, осадок отфильтрован, тщательно промыт. Фильтрат дает интенсивную реакцию на $FeCy_6^{'''}$. Осадок растворен в HCl ; проба на $FeCy_6^{'''}$ дает отрицательный результат.

3) $Zn(NO_3)_2$ дает оранжевый осадок $Zn_3(FeCy_6)_2$ который:

а) не растворим в разбавленной CH_3COOH .

б) растворим при нагревании в слабой HCl .

в) растворим в крепком NH_4OH .

г) растворим в растворе KOH .

Осаждение количественное; фильтрат не дает реакции на $FeCy_6^{'''}$.

4) $FeSO_4$ в кислой среде дает синий осадок $Fe_3(FeCy_6)_2$.

- 5) AgNO_3 дает оранжевый осадок Ag_3FeCy_6 , который:
- а) легко растворим в NH_4OH .
 - б) не растворим в HNO_3 .
 - в) под действием KOH на холоду переходит в Ag_2O и K_3FeCy_6 .¹⁰⁾
 - б) Слабые кислоты не выделяют HCN .

Железистосинеродистая кислота. H_4FeCy_6 .

- 1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ на холоду и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ не осаждают (последний лишь в очень крепких растворах).
- 2) ZnCO_3 (свежеосажденный) полностью осаждает FeCy_6 в виде Zn_2FeCy_6 .

Опыт № 29.

Раств. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ осаждаем избытком Na_2CO_3 . Осадок слегка промываем водой, чтобы не вводить излишнего количества растворимых солей; в полной промывке нет необходимости, так как присутствие Na_2CO_3 не мешает реакции. Можно прямо прибавлять смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 . Полученный осадок ZnCO_3 прибавляем в избытке к пробе раствора K_4FeCy_6 . Отфильтровываем.

Фильтрат подкисляю HCl и испытываю на присутствие FeCy_6 при помощи FeCl_3 — реакции нет.

- 3) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ дает белый осадок Zn_2FeCy_6 , который:
 - а) нерастворим в разбавленных кислотах
 - б) не растворим в крепком NH_4OH
 - в) растворим в растворе KOH .
- 4) FeCl_3 в кислой среде дает синий осадок $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$. Щелочи (KOH) переводят FeCy_6 в раствор в виде K_4FeCy_6 , остается буроватый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- 5) AgNO_3 дает белый осадок Ag_4FeCy_6 , который:
 - а) под действием HNO_3 переходит в оранжевый осад. Ag_3FeCy_6
 - б) немного растворим в аммиаке, но не в солях аммония.
 - в) под действием KOH переходит в Ag_2O и K_4FeCy_6 .
 - б) Слабые кислоты не выделяют HCN .

Цианистоводородная кислота. HCN .

- 1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ не осаждают.
- 2) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ осаждают белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ легко растворимый в щелочах и слабых кислотах (даже уксусной) с выделением HCN .
В присутствии большого количества уксуснокислых солей осаждение не полное.

Опыт № 30.

5 к. с. $\frac{1}{2}$ E раств. KCN осаждены 10 к. с. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\left(\frac{1}{2}\text{E}\right) +$
 $+ 50$ к. с. воды. Осадок отфильтрован; в фильтрате определена концентрация CN' при помощи титрования $\frac{1}{100}$ E раствором AgNO_3 по Liebig'у.

На 25 к. с. фильтрата истрачено 1/1,05 к. с. AgNO_3 .

2/1,14 к. с. „

¹⁰⁾ Gmelin—Kraut. Handbuch der anorg. Chemie. B. V A b t 2.226.

¹¹⁾ Gmelin—Kraut. Handbuch der anorg. Chemie. B. V A b t. II 225—226.

$$\text{Концентрация } \text{CN}' = \begin{cases} \frac{1,05 \times 2}{100 \times 25} = \frac{1}{1190} \text{ E} \\ \frac{1,14 \times 2}{100 \times 25} = \frac{1}{1096} \text{ E} \end{cases} \text{ среднее} = \frac{1}{1143} \text{ E}$$

Опыт № 31.

5 к. с. раств. KCN $\left(\frac{1}{1} \text{ E}\right)$ осаждены 10 к. с. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) +$
 $+ 10 \text{ к. с. } \text{CH}_3\text{COONH}_4 \left(\frac{1}{1} \text{ E}\right) + 40 \text{ к. с. воды.}$ Фильтрат титрован по
 предыдущему.

На 25 к. с. фильтрата затрачено:

$$1) 3,25 \text{ к. с. } \text{AgNO}_3 \text{ концентрация} = \frac{3,25 \times 2}{100 \times 25} = \frac{1}{385} \text{ E}$$

$$2) 3,28 \text{ к. с. } \text{AgNO}_3 \text{ концентрация} = \frac{3,28 \times 2}{100 \times 25} = \frac{1}{381} \text{ E}$$

$$\text{Среднее} = \frac{1}{383} \text{ E}$$

3. $\text{FeSO}_4 + \text{FeCl}_3$ дают синий осадок. Для успешности реакции нужно всегда производить ее следующим образом:

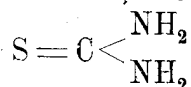
К задаче приливаем NaOH или KOH до щелочной реакции, затем весьма небольшое количество FeSO_4 , кипятим 5 минут, подкисляем HCl и прибавляем FeCl_3 — синий осадок $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$.

4. ZnCO_3 не осаждает.

5. AgNO_3 дает белый осадок AgCN. Первые порции AgNO_3 не дают осадка, так как AgCN с присутствующим в избытке CN' дает комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$. После прибавления половины эквивалентного содержанию CN' количества AgNO_3 осадок появляется по реакции: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]' + \text{Ag}^+ = 2 \text{ AgCN}$.

6. При выпаривании на водяной бане исследуемой жидкости (реакция должна быть щелочной) с многосернистым аммонием образуется ион CNS' , легко определяемый по появлению кровавокрасного окрашивания при подкислении и прибавлении FeCl_3 (образование $\text{Fe}(\text{CNS})_3$).

При выпаривании на голом огне образовавшийся первоначально NH_4CNS переходит ввиду перегревания в тиомочевину



и указанная реакция с FeCl_3 не получается.

Сернистоводородная кислота H_2S

1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ не осаждают.

2) Свежеосажденный ZnCO_3 осаждает количественно S'' в виде ZnS .

Опыт № 32.

3 куб. стм. $\frac{1}{1} \text{ E}$ раствора Na_2S осаждены при помощи ZnCO_3 полученного смешением 4 к. с. $\frac{1}{1}$ раствор $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ и 10 к. с. Na_2CO_3 (ZnCO_3 не отделен от избытка Na_2CO_3); фильтрат слабо подкислен и испытан на присутствие S'' при помощи $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Присутствие S'' не обнаружено

Осадок обрабатываю 20% раств. КОН. В растворе (подкисленном) делаю пробу на S'' реакции нет или очень слабая.

Осадок обрабатываю слабой HCl — выделение H₂S интенсивное.

3) Zn(NO₃)₂ количественно осаждает S'' как в отсутствии, так и в присутствии аммонийных солей и аммиака. ZnS нерастворим в СН₃COOH₃ и КОН.

Опыт № 33.

ВЗЯТА СМЕСЬ.	КОНЦЕНТРАЦИЯ S'' В СМЕСИ.		
	0,001	0,0005	0,0002
Na ₂ S + Zn(NO ₃) ₂	Сразу муть, при нагревании осадок.	При нагревании муть.	При нагревании муть.
Na ₂ S + Zn(NO ₃) ₂ + + СН ₃ COO NH ₄ (E)	»	»	»
Na ₂ S + Zn(NO ₃) ₂ + + СН ₃ COO NH ₄ (E) + + NH ₄ OH (E/2)	Сразу опалесценция, при нагревании муть.	При нагревании опалесценция.	Нет.

Таким образом предельная концентрация ZnS 0,0005 E, а скорее всего = 0,0002 E.

Фильтрат от ZnS не дает черного осадка или мути и вообще темного окрашивания при прибавлении Pb(NO₃)₂.

Осаждение анионов III группы и отделение их друг от друга.

Анионы III группы можно было бы осадить все вместе при помощи Zn(NO₃)₂, но при обработке полученного осадка с целью изолирования входящих в него анионов мы встречаемся с тем неприятным явлением, что осадок Zn солей при действии аммиака или кислот быстро синееет, в особенности если одновременно присутствуют FeCy₆^{'''} и FeCy₆^{''''}. Мне кажется возможным, что в этом случае имеются при действии HCl следующие процессы: Zn₃(FeCy₆)₂ в слабой степени растворяется в HCl; ион FeCy₆^{'''}, хотя и в незначительном количестве, образует ионы Fe^{'''} по реакции FeCy₆^{'''} + 6 HCl = Fe^{'''} + 6 HCN + 6 Cl['] (1) образовавшийся Fe^{'''} немедленно реагирует с Zn₂FeCy₆: 4Fe^{'''} + 3 Zn₂FeCy₆ = Fe₄(FeCy₆)₃ + 6 Zn^{''}.

Ввиду удаления Fe^{'''} идет дальше реакция (I).

Если же разделение FeCy₆^{'''} и FeCy₆^{''''} производится при помощи NH₄OH, то возможно, что разрушение иона FeCy₆^{'''}, перешедшего в раствор происходит ввиду процессов, берущих начало в малой прочности (NH₄)₃FeCy₆¹²).

Влияние удаления иона Fe^{'''} должно сказываться и здесь ускоряющим образом. После целого ряда попыток найти вполне надежный способ обработки осадка анионов III гр. я был вынужден обратиться к розысканию способа, дающему возможность сначала полностью осадить FeCy₆^{''''} а потом уже FeCy₆^{'''} и CN'. Это удалось при помощи употребления ила из свежесажденного ZnCO₃. Ряд опытов показал, что этим способом достигается весьма полное отделение FeCy₆^{''''}. Далее оказалось, что нет надобности иметь чистый ZnCO₃; его можно заменить с таким же успехом смесью соли цинка с избытком раствора соды. Применение промытого ZnCO₃ имеет целью лишь избежать введения излишнего количества натриевых солей.

¹²) Moissan. Traité de Chemie minerale т. IV 422.

Опыт № 34.

2 куб. стм, раствора с содержанием: 0,092 гр. K_4FeCy_6 и 0,003 гр. KCN осажжены 3 куб. стм. раствора Na_2CO_3 $\left(\frac{1}{1} E\right)$ и 2 куб. стм. $Zn(NO_3)_2$ $\left(\frac{1}{1} E\right)$. Осадок отфильтрован и промыт слабым раствором соды; количество фильтрата = 50 куб. стм.

Фильтрат: проба на $FeCy_6'''$ — нет.
» на CN' — хорошая.

Так как для пробы на CN' была употреблено $\frac{1}{2}$ всего фильтрата, количество CN' в пробе было 0,0015 гр.

Осадок: реакция на $FeCy_6'''$ — интенсивная.

Опыт № 35.

2 куб. стм. раствора с содержанием 0,0046 гр. K_4FeCy_6 и 0,065 гр. KCN осажжена 3 куб. стм. раств. Na_2CO_3 $\frac{1}{1} E$ + 2 куб. стм. раствора $Zn(NO_3)_2$ $\left(\frac{1}{1} E\right)$.

Осадок отфильтрован и промыт Na_2CO_3 . Колич. фильтрата 50 к. с.

Фильтрат: Реакция на $FeCy_6'''$ — нет,
» на CN' — интенсивная.

Осадок: обработан CH_3COOH (слаб) фильтрат исследован на CN' и $FeCy_6'''$ — нет.

Остаток растворен в KOH , прибавлена капля $FeCl_3$ и раствор подкислен. Реакция на $FeCy_6'''$ — интенсивная.

Опыт № 36.

3 куб. стм. раствора содержащего 0,092 гр. K_4FeCy_6 , 0,0011 гр. K_3FeCy_6 и 0,0032 гр. KCN осажжены смесью 5 к. с. Na_2CO_3 $\frac{1}{1}$ и 3 к. с. $Zn(NO_3)_2$ $\frac{1}{1} E$. Осадок промыт раствором Na_2CO_3 . Имеем осадок I и фильтрат I (колич. 50 к. с.)

Осадок I обрабатываю слабой CH_3COOH и раствор пробую на присутствие CN' — нет.

Осадок растворяю в KOH и делаю пробы:

на $FeCy_6'''$ — нет.
на $FeCy_6''''$ — интенсивн.

Фильтрат I: делаю пробу на $FeCy_6'''$ — нет. Осаждаю избытком $Zn(NO_3)_2$ (5 к. с.) фильтрую. Имею осадок II и фильтрат II.

Фильтрат II делаю пробу на $FeCy_6'''$ — нет.
» на CN' — ничтожные следы.

Осадок II обрабатываю CH_3COOH (слаб) + немного $Zn(NO_3)_2$, имею раствор III испытываю на $FeCy_6'''$ — нет.

» » CN' — ясная.

Осадок III (невидимый на фильтре) растворяю в 5% KOH проба на $FeCu_6'''$ — ясная.

Эти опыты дают достаточное доказательство пригодности метода для качественного отделения $FeCu_6'''$, CN' и $FeCu_6''''$. Некоторое затруднение заключается в том, как определить необходимое количество $ZnCO_3$, для осаждения $FeCu_6''''$ и S'' . Делать пробу на полноту осаждения из фильтрата, подкисляя его и прибавляя $FeCl_3$ или $Pb(NO_3)_2$ неудобно ввиду возможности присутствия анионов, окисляющих в кислой среде $FeCu_6''''$ в $FeCu_6'''$, или наоборот. Я эту пробу производил следующим образом: к фильтрату я прибавлял еще немного $ZnCO_3$ осадок промывал и действовал на одну пробу осадка $FeCl_3 + HCl$ на другую $Pb(NO_3)_2$. Если не появляется в первом случае синее окрашивание, а во втором — черное или коричневое, — осаждение можно считать полным.

Отделение $FeCu_6''''$ от S'' из осадка цинковых солей никакого затруднения не представляет, так как Zn_2FeCu_6'''' при обработке раствором KOH быстро переходит в раствор между тем как ZnS остается нерастворенным.

К этому нужно еще добавить, что S'' и $FeCu_6''''$ не совместимы даже в щелочной среде (см. оп. № 8).

Таким образом осаждение анионов III группы и изолирование их следует производить следующим образом:

К фильтрату от осаждения II группы, не охлаждая его, чтобы не осел BaS_2O_3 прибавляем избыток Na_2CO_3 кипятим до прекращения выделения NH_3 отфильтровываем выделившийся $BaCO_3$ и прибавляем к фильтрату, промытый свежесосажденный $ZnCO_3$ или же смесь $Zn(NO_3)_2$ с избытком Na_2CO_3 , перемешиваем время от времени в течении 1 часа и фильтруем.

Осадок: $ZnCO_3$, Zn_2FeCu_6 , ZnS обрабатываю раствором KOH или NaOH, $FeCu_6''''$ переходит в раствор, в остатке ZnS .

К фильтрату после осаждения S'' и $FeCu_6''''$ прибавляем избыток $Zn(NO_3)_2$.

Осадок: $Zn(CN)_2$, $Zn_3(FeCu_6)_2$ и $ZnCO_3$.

Приливаем разбавленную CH_3COOH .

Не растворяется: $Zn_3(FeCu_6)_2$.

В растворе: HCN .

Ввиду того, что синильная кислота легко летуча, может случиться, что она в значительной степени будет увлечена выделяющейся CO_2 . Ввиду этого лучше операцию растворения осадка $Zn(CN)_2$, $Zn_3(FeCu_6)_2$ и $ZnCO_3$ производить в пробирке с отводной трубкой при нагревании и выделяющуюся HCN улавливать слабым раствором едкой щелочи, с которым затем и делать частные реакции на CN' .

IV ГРУППА.

Кислоты, свинцовые соли которых нерастворимы S_2O_3'' , AsO_3''' , J' , и VO_3'''' .

1) Серноватистая кислота. $H_2S_2O_3$.

1) $Mg(NO_3)_2$ — не осаждает.

2) $Ba(NO_3)_2$ из горячих растворов не осаждает. В холодных через некоторое время выпадает осадок BaS_2O_3 довольно трудно растворимый в воде

(1 ч. в 480 ч. воды = $\frac{1}{60}$ E.)

Легко получают пересыщенные растворы.

3) $Zn(NO_3)_2$ — не осаждает.

4) Раствор иода переводит S_2O_3'' в S_4O_6'' .

5) Свободный Cl и Br переводят S_2O_3'' в SO_4'' .

6) $Pb(NO_3)_2$ осаждает в виде PbS_2O_3 ; избыток Pb^{++} , присутствие аммонийных солей и небольшого количества аммиака действует благоприятно.

Опыт № 37.

1 куб. стм. $\frac{1}{1}$ Е раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осажден 5 куб. стм. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с добавлением 50 к. с. воды. Через 2 ч. раствор отфильтрован. Концентрация $\text{S}_2\text{O}_3''$ в фильтрате определена при помощи титрования раствором J $\left(\frac{1}{125}\text{Е}\right)$.

$$25 \text{ к. с. фильтрат} = 5,9 \text{ к. с. J концентр. } \text{S}_2\text{O}_3'' = \frac{1}{530} \text{ Е}$$

$$20 \text{ к. с. } \quad \gg \quad = 4,7 \text{ к. с. J } \quad \gg \quad \gg \quad = \frac{1}{532} \text{ Е}$$

Опыт № 38.

1 куб. стм. $\frac{1}{1}$ Е раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осажден 5 куб. стм. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с добавкой 50 к. с. воды и нескольких капель крепкого NH_4OH . Осадок отфильтрован после 2 ч. стояния и оттитрован как в предыдущем опыте.

$$25 \text{ к. с. фильтрат} = 3,7 \text{ к. с. J концентр. } \text{S}_2\text{O}_3'' = \frac{1}{845} \text{ Е}$$

$$20 \text{ к. с. } \quad \gg \quad = 3,21 \text{ к. с. J } \quad \gg \quad \gg \quad = \frac{1}{800} \text{ Е}$$

Опыт № 39.

1 куб. стм. $\frac{1}{1}$ Е раств. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осажден 10 к. с. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с добавлением 50 к. с. воды, 5 капель крепкого NH_4OH и 10 к. с. $\frac{2}{1}$ Е раств. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Отфильтрован через 4 часа.

$$25 \text{ к. с. фильтрата} = 0,86 \text{ к. с. J концент. } \text{S}_2\text{O}_3'' = \frac{1}{3610}$$

$$25 \text{ к. с. } \quad \gg \quad = 0,91 \text{ к. с. J } \quad \gg \quad \gg \quad = \frac{1}{3430}$$

7) AgNO_3 осаждает белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ быстро темнеющий ввиду разложения с выделением Ag_2S уже на холоду.

Иодистоводородная кислота HI.

1. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ осаждает желтый с шелковистым блеском осадок PbI_2 , растворимый при кипячении и обратно выпадающий в виде блестящих табличек. Осаждение не вполне хорошее.

Растворимость PbI_2 в холодной воде = 0,00044 ¹³⁾ (0°), 0,00061 при 15°. Последняя цифра соответствует наибольшей концентрации = $\frac{1}{523}$ Е

Присутствие значительного избытка $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ уменьшает растворимость.

Опыт № 40.

3 куб. стм. раств. $\frac{1}{1}$ Е КJ осаждены 13 куб. стм. раств. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с прибавлением 84 куб. стм. воды. Через 30 минут осадок отфильтрован. 25

¹³⁾ Landolt u. Bernstein. Phys.—Chem. Tabellen.

к. стм. фильтра осаждены AgNO_3 в присутствии HNO_3 . Вес $\text{AgJ} = 0,0090$ гр. откуда концентрация J'' в фильтрате $= \frac{P_{\text{AgJ}} \times 1000}{M_{\text{AgJ}} \times 25} = \frac{0,0090 \times 1000}{234,7 \times 25} = \frac{1}{653} \text{ E}$

Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 .

Частные реакции смотри выше в 1 группе.

Борная кислота H_3BO_3 .

- 1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — не осаждает.
- 2) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — в присутствии аммонийных солей осаждает лишь из очень концентрированных растворов.
- 3) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ осаждает лишь из не особенно слабых растворов.
- 4) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ осаждает не достаточно хорошо. При отсутствии аммоний-

ных солей предельная концентрация $\text{BO}_3''' = \frac{1}{300} \text{ E}$

Опыт № 41.

Концентрация BO_3''' .

$\frac{1}{50} \text{ E}$	$\frac{1}{100} \text{ E}$	$\frac{1}{200} \text{ E}$	$\frac{1}{300} \text{ E}$	$\frac{1}{400} \text{ E}$
Сильная муть при нагревании осадок.	Сильная опалесценция, при нагревании осадок.	Ясная опалесценция при нагревании усил.	Следы опалесценции.	Нет.

5) В присутствии солей аммония растворимость сильно повышается.

Опыт № 42.

К раствору, содержащему BO_3''' и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ прибавлен равный объем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Содержание $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в смеси равно $\frac{1}{2} \text{ E}$.

Концентрация BO_3''' .

0,2 E.	0,1 E.	0,05 E.
Обильный осадок.	Осадок при взбалтывании растворился почти весь. Осталась лишь муть.	Легкая муть.

Нужно иметь ввиду, что раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ сам дает муть при стоянии. Предел концентрации BO_3''' поэтому близок к $\frac{1}{20} \text{ E}$

6) При действии крепкой H_2SO_4 на смесь сухой соли и спирта (лучше древесного) образуется борноэтиловый соотв. борнометиловый, эфир. горящий зеленым пламенем.

Осаждение анионов IV группы и отделение их друг от друга.

Если мы задались целью возможно полнее осадить BO_3''' , то в первую очередь нам нужно позаботиться о возможно полном удалении аммонийных солей. Для этой цели мы прибавляем к задаче избыток Na_2CO_3 и кипятим до полного исчезновения реакции на NH_4^+ ; отфильтровываем выделившийся $ZnCO_3$ и прибавляем к еще горячей жидкости раствор $Pb(NO_3)_2$ до прекращения выделения осадка.

Отфильтровываем выделившийся $PbCO_3$, PbS_2O_3 , $Pb_3(AsO_3)_2$, PbJ_2 и $Pb_3(BO_3)_2$ к фильтрату добавляем NH_4NO_3 , NH_4OH до сильного запаха и еще $Pb(NO_3)_2$, возможно лучше охлаждаем и вновь фильтруем. Осадки промываем холодной водой и соединяем для исследования.

Осадок для отделения J' кипятим с водой, отфильтровываем горячим и промываем горячей водой, пока не прекратится реакция на Pb . В фильтрате PbJ_2 ¹⁴⁾ на фильтре $PbCO_3$, $Pb_3(BO_3)_2$, $Pb_3(AsO_3)_2$ и PbS_2O_3 .

Осадок кипятим с крепким раствором Na_2CO_3 для перевода анионов в раствор и отфильтровываем от $PbCO_3$. Раствор, содержащий теперь лишь Na -соли можно исследовать различно:

1) Прибавляем избыток бромной воды; при этом AsO_3''' и S_2O_3'' переходят соответственно в AsO_4''' и SO_4'' . Прибавляя магниальной смеси выделяем AsO_4''' в виде $MgNH_4AsO_4$. Фильтруем, раствор подкисляем HCl и прибавляем $BaCl_2$ —осаждается $BaSO_4$ из S_2O_3'' ; BO_3''' остается в растворе.

2) Прибавляем к раствору избыток аммиачного раствора окиси цинка, кипятим до полного удаления NH_3 , охлаждаем, фильтруем и промываем водой + немного Zn -соли. В осадке AsO_3''' и BO_3''' , в растворе S_2O_3'' и небольшое количество BO_3''' . Осадок хорошо промытый водой растворяем в HCl и пропускаем H_2S —в осадке As_2S_3 , в растворе H_3BO_3 .

В виду того, что осаждение BO_3''' а также отделение его от других анионов IV группы не может считаться вполне удовлетворительным,—более целесообразно сделать отдельную пробу на BO_3''' или из первоначальной задачи, или из фильтрата от осаждения III группы анионов и затем осаждают IV группу не удаляя аммонийных солей и прибавив немного NH_4OH .

V. ГРУППА.

Кислоты не осаждаемые предыдущими реагентами, но Ag -соли которых нерастворимы: Cl' , Br' , (J') , CNS' .

Хлористоводородная кислота HCl .

1. $Mg(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$ не осаждают.
2. $Pb(NO_3)_2$ осаждают лишь из довольно концентрированных растворов. Растворимость $PbCl_2$ ¹⁵⁾ = 0,0091 при 15°C что дает предельную конц.

$$PbCl_2 = \frac{1}{31} E$$

При 100° растворимость = 0,0334.

¹⁴⁾ Если в задаче имелось значительное количество Br' , и Cl' , то полученный фильтрат может содержать кроме J' еще Br' и Cl' . Они не мешают пробе на J', количество же Br' и Cl' оставшихся в растворе после осаждения IV группы всегда вполне достаточно, чтобы открыть их в дальнейшем.

По желанию можно осадить из раств. Br' , Cl' , и J' в виде Ag -солей и исследовать, как осадок V группы.

¹⁵⁾ Liety. Amer. Chem. Journ. 25.469.

3. AgNO_3 дает осадок AgCl , весьма мало растворимый в воде, который:
- нерастворим в HNO_3
 - растворим в KCN , продажном $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и в NH_4OH .
 - при действии Na_3AsO_3 дает Ag_3AsO_3 и NaCl ¹⁶⁾ Мышьяковистокислое серебро растворяется в избытке Na_3AsO_3
 - при действии K_4FeCy_6 получается Ag_4FeCy_6 и KCl ¹⁷⁾.
 - Металлический цинк выделяет металл Ag и в раствор переходит ZnCl_2 .
 - Муравьинокислый натрий в присутствии NaOH при кипячении не более 10 м. восстанавливает AgCl в металл при чем Cl' переходит в раствор ¹⁸⁾. Концентрация NaOH должна быть около 8% Муравьинокислого натрия 10%.
4. Хорошо высушенная проба при нагревании с сухим $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и крепкой H_2SO_4 дает дестилат CrO_2Cl_2 , при поглощении водой дающий H_2CrO_4 и HCl .
5. $\text{PbO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ при нагревании не действуют.
6. KNO_2 в присутствии $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ не дает Cl_2 .

Бромистоводородная кислота HBr .

- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ не осаждают.
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ осаждают лишь из довольно концентрированных растворов.
Растворимость PbBr_2 при 15°C ¹⁹⁾ $= 0,0073 = \frac{1}{50}$ г
» » при 100°C $= 0,0475 = \frac{1}{7,7}$
- AgNO_3 дает осадок AgBr , нерастворимый в воде, который:
 - нерастворим в кислотах.
 - растворим в KCN и NH_4OH (хуже чем AgCl)
 - почти не растворим в продажном $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
 - от действия Na_3AsO_3 и K_4FeCy_6 не изменяется.
 - металл. цинк выделяет Ag и в раствор переходит Br' в виде ZnBr_2 .
- Муравьинокислый натрий в условиях, указанных для AgCl не восстанавливает AgBr , но восстановление частично происходит при 15% NaOH и долгом кипячении.
- При перегонке сухой пробы с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 в дестилате один Br_2 ; соединение CrO_2Br_2 —не образуется.
- $\text{PbO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ при нагревании выделяют Br_2 ²⁰⁾.
- KNO_2 в присутствии $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ не выделяет Br_2 .

Иодистоводородная кислота HI .

- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ не осаждают.
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ осаждают желтый PbI_2 . В растворе остаются следы I'
- AgNO_3 дает желтый осадок AgI нерастворимый в воде который:
 - нерастворим в HNO_3 .
 - растворим в KCN .
 - почти нерастворим в продажном $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и в NH_4OH .
 - От действия Na_3AsO_3 и K_4FeCy_6 не изменяется.

¹⁶⁾ G Vortman. Allgemeiner Gang der qualit. chem. analyse ohne anw. H_2S . Wien 1908 S. 36.

¹⁷⁾ Chemiker Zeitung 40 398 (1919 г.) а также: G. B. Bonino реферат в Chemisches Zentralblatt. 1922 II s 845.

¹⁸⁾ H. Weber and H. Winkelmann. Journal of the amer. Chem. Society XXXVIII 2000.

¹⁹⁾ Lichty. Amer. Chem. Journal. 25 463.

²⁰⁾ Vortman. Zeitschrift für analyt Chemie 25 172.

- е) Металлический Zn выделяет металл Ag в раствор переход J' в виде $Zn J_2$.
- ф) Муравьинокислый натрий в присутствии $NaOH$ не восстанавливает $Ag J$.¹⁸⁾
4. $PbO_2 + CH_3COOH$ при перегонке дает свободный иод.
5. $KNO_2 + CH_3COOH$ выделяет свободный иод.
6. $CuSO_4$ в присутствии $S_2O_3^{2-}$ или SO_3 количественно осаждает J' в виде $Cu_2 J_2$.

Роданистоводородная кислота $HCNS$.

- $Mg(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$ не осаждают.
- $Pb(NO_3)_2$ осаждает лишь из довольно концентрированных растворов. Растворимость $Pb(CNS)_2 = 0,0045$ при $20^\circ = \frac{1}{30}$ г.
- $Ag(NO_3)$ дает творожистый, нерастворимый в воде осадок $AgCNS$ белого цвета, который:
 - нерастворим в HNO_3
 - растворим в NH_4OH .
 - несколько растворим в пролажном $(NH_4)_2CO_3$ (хуже чем $AgCl$).
 - K_4FeCy_6 частично переводит его в Ag_4FeCy_6 ; CNS' частично переходит в раствор, в виде $KCNS$.

Опыт № 43.

0,2 г. $AgCNS$ обрабатываю 20 к. с. K_4FeCy_6 ($\frac{1}{2}$ г.) в продолжении 1 часа, затем отфильтровываю. К фильтрату содержащему избыток K_4FeCy_6 и $KCNS$, прибавляю $Zn(NO_3)_2$ для удаления $FeCy_6'''$ и вновь фильтрую. Фильтрат (совершенно не дающий реакции на $FeCy_6'''$) дает реакцию на CNS' с $FeCl_3$ и с $AgNO_3$ выделяет белый осадок $AgCNS$.

Осадок после отфильтрования K_4FeCy_6 промываю водой, прибавляю Zn и H_2SO_4 , и, после восстановления $AgCNS$ до Ag , фильтрую. Фильтрат дает хорошую реакцию на CNS' .

е) Муравьинокислый натрий и едкий натрий в условиях, указанных для $AgCl$ восстанавливает $AgCNS$ до метал. Ag . Ион CNS' переходит в раствор.

4. Соли меди в присутствии восстановителя ($S_2O_3^{2-}$ или S_2O_3) количественно осаждают CNS' в виде $Cu_2(CNS)_2$.¹⁸⁾

Эту реакцию Weber и Winkelmann *) применяют для разделения Cl' и CNS' .

5. $FeCl_3$ в кислой среде дает интенсивное красное окрашивание ввиду образования $Fe(CNS)_3$.

Осаждение анионов V группы и отделение их друг от друга.

К нейтрализованному фильтрату от осадка IV группы анионов прибавляю избыток $AgNO_3$ и нагреваю до кипения. Жидкость охлаждаю, отфильтровываю творожистый осадок $AgCl$, $AgBr$, (AgJ) и $AgCNS$ и тщательно промываю водой.

Осадок солей серебра может быть обработан по одному из следующих способов:

- В отсутствие CNS'
 - осадок тщательно перемешиваем в продолжении нескольких минут с 10—15% раствором пролажного $(NH_4)_2CO_3$ затем фильтруем: в фильтрате $AgCl$ и следы $AgBr$. При прибавлении KBr в присутствии $AgCl$ — образуются ясный осадок $AgBr$.

Осадок после действия $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ —смесь Ag Br и Ag I обрабатываем крепким аммиаком. В раствор переходит Ag Br, в осадке Ag J.

Во всех растворах при прибавлении HNO_3 до кислой реакции выделяется осадок соответствующей соли, которая затем может быть обработана металлическим цинком при чем ион галоида переходит в раствор в виде Zn—соли.

Этот способ не дает вполне точного отделения Br' от Cl'. В присутствии CNS' требуется прибавление весьма большого колич. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, что делает способ неудобным.

б) Осадок Ag Cl, Ag Br и Ag J перемешиваю несколько минут с раствором Na_3AsO_3 или K_4FeCy_6 , затем фильтрую.

Осадок: Ag Br, Ag J (и Ag_4FeCy_6), раствор KCl или NaCl и избыток взятого реактива.

К осадку Ag Br, Ag J и Ag_4FeCy_6 (если бы взят K_4FeCy_6) прибавляю кусочек Zn и немного разбавленной H_2SO_4 . После полного восстановления Ag фильтрую, на фильтре метал. Ag и Zn_2FeCy_6 в растворе Zn Br₂ и Zn J₂.

Раствор нейтрализую, прибавляю CH_3COOH и KNO_2 и извлекаю выделившийся J₂—сероуглеродом или другим растворителем.

С водным раствором (проверив на полноту удаления J') содержащим Zn Br₂ делаем частные реакции на Br'. В присутствии CNS'—этот метод мало применим ввиду того, что часть CNS' остается не прореагировавшей с K_4FeCy_6 .

в) Смесь Ag Cl, Ag Br и Ag J восстанавливаю металлическим цинком в присутствии разб. H_2SO_4 ; в раствор переходят Zn Cl₂, Zn Br₂ и Zn J₂. К раствору (нейтрализованному) прибавляем KNO_2 и CH_3COOH , выделяется J₂, который удаляем взбалтыванием с сероуглеродом или кипячением²¹⁾. В остатке в отдельных пробах определяем Br' при помощи хлорной воды и сероуглерода и Cl' по образованию CrO_2Cl_2 при перегонке с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 .

2. В присутствии CNS': Смесь Ag CNS, Ag Cl, Ag Br, и Ag J нагреваю не более 5—10 мин. с 10—15 куб. см. раствора, содержащего 8% NaOH и 10% HCOONa . В раствор переходит Cl' и CNS' в осадке Ag Br, Ag J и метал. Ag (восстановленное из Ag Cl и Ag CNS). Осадок исследую по одному из предыдущих способов.

Фильтрат от Ag Br и Ag J содержащий в растворе Cl' и CNS' почти нейтрализуем слабой H_2SO_4 , и окончательно подкисляем при помощи H_2SO_4 .

По каплям прибавляем CuSO_4 , пока еще образуется осадок $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$, фильтруем. К раствору содержащему Cl' прибавляем разб. HNO_3 нагреваем для удаления SO_2 и исследуем на Cl'. Осадок $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ раствор. в HCl и делаем реакцию на CNS'.

VI ГРУППА.

Кислоты, не осаждаемые всеми предыдущими групповыми реактивами:
 NO_3' , NO_2' , ClO_3'

Азотная кислота HNO_3 и Азотистая кислота HNO_2 .

Способ открытия указан при производстве предварительных проб. Здесь я добавляю еще следующие реакции:

1. Крепкая H_2SO_4 + дифениламин дают в присутствии NO_2' или NO_3' синее окрашивание.

²¹⁾ F. A. Gooch and F. T. Brooks. Amer. Journ of Sc. 40. 283

2. Цинк или алюминий в щелочной среде восстанавливает NO_2' и NO_3' до аммиака.

3. Бруцин + крепкая H_2SO_4 дает с NO_3' красное окрашивание. NO_2' этой реакции не дает, если реактив прибавлен в большом избытке (4-х кратный объем исследуемой жидкости).

4. $\text{CoCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ дают с NO_2' желтый осадок $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, трудно растворимый в воде. NO_3' не реагирует.

Хлорноватая кислота ClO_3' .

Трудно растворимых солей не образует. Может быть открыта главным образом по реакциям восстановления до Cl_2 или Cl' именно:

1. При действии H_2SO_3 ClO_3' переходит в Cl' , который в присутствии AgNO_3 дает осадок AgCl .

2. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ и соли закиси железа реагируют совершенно также.

3. KJ в присутствии сильных кислот быстро, а в присутствии CH_3COOH — через несколько минут, выделяет свободный иод.

4. HCl реагирует с выделением свободного хлора.

Открытие анионов VI группы.

NO_2' и NO_3' были открыты при предварительных пробах, так что необходимо лишь испытание на ClO_3' . Если не присутствует NO_2' , то ClO_3' может быть открыто при помощи выделения в присутствии слабой H_2SO_4 свободного иода из KJ . В случае присутствия NO_2' необходимо перевести, ClO_3' в Cl' при помощи восстановления сернистой кислотой или металлическим цинком. Ион Cl' образует с присутствующим в избытке AgNO_3 белый осадок AgCl , который может быть исследован на Cl как выше.