

И. М. КОРЕНМАН

МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЯ

ГОСХИМИЗДАТ
МОСКВА • 1955

И. М. КОРЕНМАН

профессор Горьковского государственного университета

МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЯ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1955

Книга предназначена для работников промышленных и исследовательских химико-аналитических лабораторий и может также служить пособием для студентов, специализирующихся в области аналитической химии.

В ней изложены теоретические основы и практические приемы анализа неорганических и органических соединений методом микрокристаллоскопии. Подробно описаны приемы получения и исследования под микроскопом кристаллических осадков, техника работы, приемы и реактивы.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, К-12, Новая площадь, 10, подъезд 11, Госхимиздат.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 7 |
| <i>Литература</i> | 10 |
| I. Общая часть | |
| Методика микрокристаллоскопического анализа | 11 |
| <i>Литература</i> | 24 |
| Аппаратура для микрокристаллоскопического анализа | 25 |
| Микроскоп | 25 |
| Предметные и покровные стекла | 37 |
| Капилляры | 38 |
| Стеклянные палочки | 40 |
| Газовая камера | 41 |
| Микрогорелки | 42 |
| Водяная баня | 44 |
| Микротигли и микрочашки | 45 |
| Платиновые чашечка и ложечка | 45 |
| Платиновая проволока с ушком | 46 |
| Конические микропробирки | 47 |
| Приборы для получения газов | 47 |
| Приборы для фильтрования | 48 |
| Центрифуги | 51 |
| <i>Литература</i> | 54 |
| Техника микрокристаллоскопического анализа | 55 |
| Осаждение на предметном стекле | 55 |
| Осаждение в микропробирках | 62 |
| Определение реакции раствора | 63 |
| Фильтрование и промывание | 63 |
| Перекристаллизация осадков | 70 |
| Выпаривание и прокаливание | 70 |
| Возгонка | 73 |
| Перегонка | 76 |
| Экстрагирование | 83 |
| <i>Литература</i> | 88 |
| Кристаллооптические исследования | 88 |
| <i>Литература</i> | 93 |
| Чувствительность и специфичность реакций | 93 |
| Открываемый минимум | 93 |
| Предельная концентрация | 94 |
| Другие способы выражения чувствительности реакции | 95 |
| Влияние различных факторов на чувствительность реакции | 97 |
| Определение чувствительности реакции | 107 |
| Предельные отношения | 108 |
| Определение предельных отношений | 112 |
| Реактивы | 114 |
| <i>Литература</i> | 116 |

II. Специальная часть

| | |
|---|-----|
| Анализ катионов | 117 |
| Катионы I группы | 118 |
| Калий (118). Натрий (124). Аммоний (127). Магний (129). Литий (131). Рубидий (132). Цезий (135). Анализ смеси катионов I группы (138) | |
| <i>Литература</i> | 140 |
| Катионы II группы | 141 |
| Кальций (141). Стронций (144). Барий (146). Анализ смеси катионов II группы (146). Анализ смеси сульфатов кальция, стронция, бария и свинца (147) | |
| <i>Литература</i> | 148 |
| Катионы III группы | 148 |
| 1 подгруппа—подгруппа алюминия | 148 |
| Алюминий (148). Хром (150). Анализ смеси катионов алюминия и хрома (и железа) (153). Бериллий (154). Титан (154). Цирконий (155). Торий (155). Скандий (156). Лантан (156). Церий (158). Празеодим (158). Иттрий (158). Ниобий (159). Тантал (159) | |
| 2 подгруппа—подгруппа марганца | 160 |
| Марганец (160). Цинк (162). Анализ смеси катионов марганца и цинка (167). Открытие хрома и марганца (167). Железо (168). Кобальт (168). Никель (170). Анализ смеси катионов кобальта и никеля (172). Анализ смеси некоторых катионов групп карбоната и сульфида аммония (172). Уранил (173). Индий (175). Ванадий (176) | |
| <i>Литература</i> | 177 |
| Катионы IV группы | 178 |
| 1 подгруппа—подгруппа серебра | 178 |
| Серебро (178). Ртуть (183). Свинец (186). Анализ смеси катионов серебра, ртути и свинца (190). Таллий (191). Золото (192) | |
| 2 подгруппа—подгруппа меди | 195 |
| Медь (195). Кадмий (199). Висмут (205). Анализ смеси катионов висмута, меди, ртути, свинца и кадмия (209). Рутений (210). Родий (210). Палладий (211) | |
| <i>Литература</i> | 213 |
| Катионы V группы | 214 |
| Мышьяк (214). Сурьма (218). Олово (219). Анализ смеси соединенный мышьяка, сурьмы и олова (220). Молибден (221). Вольфрам (222). Селен (223). Теллур (224). Германий (224). Платина (225). Осмий (226). Иридий (226). Отделение платиновых металлов (227). Рений (227) | |
| <i>Литература</i> | 228 |
| Анализ анионов | 230 |
| Анионы I группы | 230 |
| Хлорид-ион (230). Бромид-ион (233). Иодид-ион (235). Открытие хлоридов, бромидов и иодидов при их совместном присутствии (236). Цианид-ион (237). Ферроцианид-ион (238). Феррицианид-ион (240). Роданид-ион (241) | |
| Анионы II группы | 243 |
| Нитрит-ион (243). Сульфид-ион (243) | |
| Анионы III группы | 244 |
| Сульфит-ион (244). Карбонат-ион (244). Борат-ион (245). Иодат-ион (246). Бромат-ион (246). Пирофосфат-ион (247) | |
| Анионы IV группы | 247 |
| Фосфат-ион (ортофосфат-ион) (247). Тиосульфат-ион (248) | |

| | |
|--|-----|
| Анионы V группы | 249 |
| Нитрат-ион (249). Хлорат-ион (251). Перхлорат-ион (252) | |
| Анионы VI группы | 253 |
| Сульфат-ион (253). Фторид-ион (255). Фторосиликат-ион (256) | |
| Анионы VII группы | 256 |
| Силикат-ион (256) | |
| <i>Литература</i> | 257 |
| Анализ органических соединений | 258 |
| Ароматические углеводороды | 258 |
| Галавакс (полихлорнафталин) (259) | |
| Фенолы и нафтолы | 259 |
| Фенол (259). Тринитрофенол (пикриновая кислота) (260). Крезолы (260). Пирокатехин, резорцин, гидрохинон (261). Пирогаллол и флороглюцин (261). Нафтолы (261) | |
| Альдегиды и кетоны | 262 |
| Формальдегид (265). Уротропин (266). Хлоральгидрат (266). Бензойный альдегид (266). Салициловый альдегид (267). Фурфурол (267). Ванилин (267). Пиперонал (268). Ацетон (268). Ацетофенон (268) | |
| Углеводы | 268 |
| Кислоты | 269 |
| Муравьиная кислота (270). Уксусная кислота (271). Пропионовая кислота (272). Масляные кислоты (273). Валериановые кислоты (273). Молочная кислота (274). Винная кислота (275). Лимонная кислота (275). Щавелевая кислота (276). Малоновая кислота (276). Янтарная кислота (276). Бензойная кислота (277). Нафтольные кислоты (277). Фталевые кислоты (278). Салициловая кислота (278) | |
| Азотсодержащие соединения | 279 |
| Алифатические амины (279). Ароматические амины (280). Анилин (282). Ацетанилид (антифебрин) (283). Фенацетин (283). Фенилгидразин (283). Бензидин (284) | |
| Другие азотсодержащие соединения | 284 |
| Мочевина и тиомочевина (284). Барбитураты (285). Гуанидин (286). Сульфаниламидные соединения (286). Сахарин (289) | |
| Аминокислоты | 289 |
| α -Аминосалициловая кислота (ПАСК) (290) | |
| Гетероциклические соединения | 291 |
| Антипирин (291). Пирамидон (291). Пиридин (292). Никотиновая кислота (293). Хинолин (293). o -Оксихинолин (294). Акридин (294). Акрихин и риванол (294) | |
| Алкалоиды и родственные им вещества | 296 |
| Пилокарпин (297). Никотин (298). Анабазин (299). Атропин (300). Кокаин (300). β -Зукаин (302). Новокаин (303). Хинин (303). Хинидин (304). Цинхонин (304). Морфин (305). Апоморфин (306). Кодеин (306). Героин (306). Дионин (307). Папаверин (307). Нарцеин (307). Котарнин (307). Наркотин (308). Гидастин (308). Берберин (308). Бруцин и стрихнин (308). Иохимбин (311). Кофенин и теобромин (311). Аконитин (312). Вератрин (313) | |
| Тетраэтилсвинец (ТЭС) | 313 |
| <i>Литература</i> | 313 |
| III. Анализ некоторых технических объектов | |
| Анализ минералов | 315 |
| <i>Литература</i> | 317 |

| | |
|---|-----|
| Анализ металлов и сплавов | 317 |
| Сталь и чугун | 317 |
| Медные сплавы | 319 |
| Легкоплавкие сплавы | 320 |
| Антифрикционные сплавы | 321 |
| Сплавы серебра, золота и платины | 321 |
| Открытие некоторых металлов в сплавах | 321 |
| Открытие некоторых металлов на фарфоровой пластинке или матовом стекле | 328 |
| Анализ металлической пыли | 329 |
| <i>Литература</i> | 330 |
| Идентификация некоторых минеральных красок | 330 |
| Белые краски (331). Желтые краски (332). Красные краски (333). Коричневые краски (333). Зеленые краски (334). Синие краски (334). Черные краски (334) | |
| Анализ воды | 335 |
| <i>Литература</i> | 336 |
| Приложения | |
| I. Приготовление реактивов | 338 |
| II. Таблицы микрористаллоскопических реакций катионов и анионов | 356 |
| <i>Литература</i> | 421 |
| Предметный указатель | 424 |

ВВЕДЕНИЕ

Микрористаллоскопическим анализом, или микрористаллоскопией, называют метод качественного анализа, основанный на реакциях образования характерных кристаллических осадков в маленьких каплях раствора. Осадки рассматривают под микроскопом и по внешнему виду кристаллов, а иногда на основании их кристаллографических или кристаллооптических констант судят о присутствии определяемых ионов.

Микрористаллоскопический анализ является одним из методов микрохимического анализа.

Микрохимия изучает методы выполнения различных химических исследований с малым количеством вещества.

Микрохимический анализ (аналитическая микрохимия)—наука о методах химического анализа малых, иногда чрезвычайно малых количеств вещества (*микроанализ*). Обычный химический анализ с применением относительно больших количеств вещества называют *макрохимическим анализом* или сокращенно *макроанализом*. В практике часто применяются методы анализа с промежуточными количествами веществ, так называемый *полумикроанализ*.

В последнее время были разработаны методы анализа исключительно малых количеств исследуемого вещества—*ультрамикрохимические методы*.

Резкую границу в количествах вещества, необходимого для выполнения анализа разными методами, провести трудно. Приближенная классификация методов химического анализа¹ приведена в табл. 1.

В каждом последующем методе оперируют с массой анализируемого вещества или объемом его раствора в 1000 раз меньшими, чем в предыдущем.

На первых порах развития аналитической химии, конечно, не было различия между методами анализа в зависимости от количества анализируемого вещества, хотя и появлялись отдельные способы определения малых количеств. Позже, когда методы анализа малых количеств стали широко применяться, выделился микрохимический анализ. По мере дальнейшего развития аналитической химии были разработаны методы анализа исключительно малых количеств веществ. Эти методы относили прежде к области микрохимического анализа. Только в последнее время та-

Таблица 1

Характеристика методов анализа

| | Макрометод | Микрометод | Ультрамикрометод* |
|--|-------------|--------------|-------------------|
| Качественный анализ | | | |
| Минимальный объем раствора для выполнения реакции | 10^{-3} л | 10^{-3} мл | 10^{-3} μ л |
| Минимальное количество вещества, обнаруживаемое реакцией | 10^{-5} г | 10^{-5} мг | 10^{-5} μ г |
| Количественный анализ | | | |
| Порядок величин навесок | 1 г | 1 мг | 1 μ г |
| Минимальный объем раствора для титрования | 10^{-2} л | 10^{-2} мл | 10^{-2} μ л |
| Минимальное количество определяемого вещества | 10^{-2} г | 10^{-2} мг | 10^{-2} μ г |

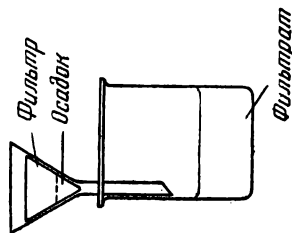
* 1 μ г = 10^{-6} г (микрограмм); 1 μ л = 10^{-6} л (микролитр); однако чаще вместо обозначения μ г пользуются греческой буквой γ (гамма), а вместо μ л — буквой λ (лямбда).

кие методы приобрели некоторое практическое значение, вследствие чего дифференцировалась область ультрамикроанализа.

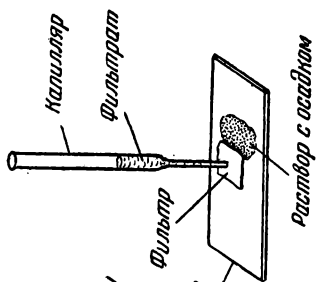
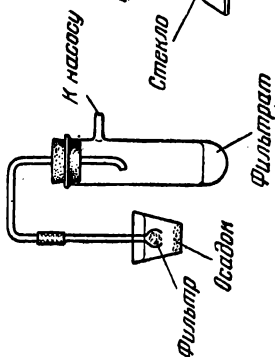
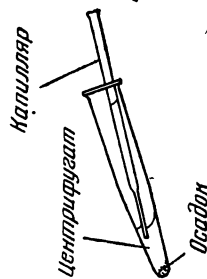
Кроме указанных трех основных методов анализа, возможны и промежуточные методы. Главнейшим из них является полумикрохимический метод, в котором оперируют с массой и объемом меньшими, чем в макроанализе, но большими, чем в микроанализе. В качественном полумикроанализе для выполнения одной реакции пользуются 0,01—0,1 мл раствора.

Отличие между разными методами анализа заключается не только в необходимых для исследования количествах анализируемого вещества. Методика, аппаратура и техника, пригодные для анализа больших количеств вещества, оказываются совершенно не пригодными для анализа малых и чрезвычайно малых количеств. На рис. 1 показаны схемы способов отделения раствора и осадка в разных методах анализа².

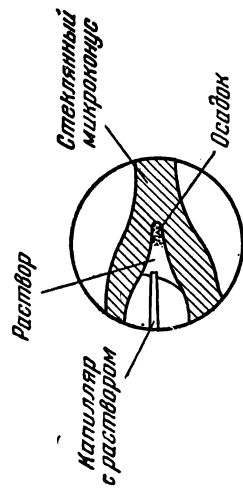
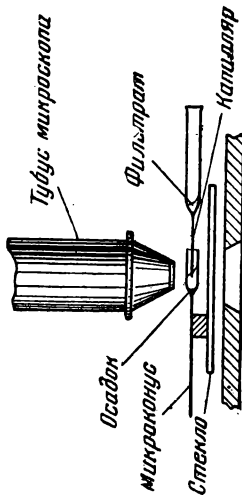
Для выполнения химического анализа микрохимическими методами требуется очень малое количество исследуемого вещества. Поэтому анализ возможен и в тех случаях, когда в распоряжении аналитика имеется лишь несколько крупинок вещества или несколько капель раствора. Пользуясь этим, можно определять состав веществ, из которых изготовлены даже небольшие изделия, практически без ущерба внешнему виду или весу этих изделий. Анализ взрывчатых, ядовитых, дурно пахнущих и тому подобных веществ сопряжен с некоторой опасностью или неприятностью, которых нет при работе с малыми количествами таких веществ.



Макроанализ



Полумикро-и микроанализ



Вид под микроскопом

Ультрамикроанализ

Рис. 1. Отделение осадка от раствора при различных методах анализа.

Микрохимический анализ может оказаться очень полезным в случае, если исследование должно быть проведено в короткий срок (что требуется очень часто): почти все операции качественного микрохимического анализа отличаются быстротой выполнения, так как для фильтрования, выпаривания, прокаливания и других операций требуется незначительная затрата времени.

Быстрота и точность выполнения определений, портативность аппаратуры и незначительный расход реактивов делают микрохимический анализ очень ценным, а во многих случаях и единственно возможным методом исследования.

Известно несколько принципиально различных методов микрохимического анализа. К этим методам относится капельный анализ, предложенный Н. А. Тананаевым³, электрокапиллярный анализ, предложенный С. И. Дьячковским⁴, микрокристаллоскопический анализ, примененный М. В. Ломоносовым, и некоторые другие методы. К микрохимическим следует отнести и пирохимические реакции⁵, т. е. многие реакции, выполняемые сухим путем, — реакции окрашивания пламени, реакции в перлах буры и т. п.

В развитии микрокристаллоскопического анализа большое значение имеют работы ряда ученых^{6—11}. Микрокристаллоскопическими исследованиями занимались М. В. Ломоносов (1744 г.), А. Маргграф (1747 г.), А. Т. Болотов (1787 г.), Т. Е. Ловиц (1789 г.), А. А. Мусин-Пушкин (1799 г.), К. К. Клаус (1844 г.), П. Гартинг (1859 г.), А. Гельвиг (1865 г.), П. И. Ахматов (1873 г.), Э. Божицкий (1877 г.), И. П. Бородин (1878 г.), Ф. В. Вильм (1880 г.), Г. Беренс (1892 г.) и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Коренман, Ученые записки Горьковского государственного университета, 24, 117 (1953).
2. И. П. Алимарин и В. Н. Архангельская, Качественный полумикроанализ, Госхимиздат, 1952.
3. Н. А. Тананаев, Капельный метод, Госхимиздат, 1954.
4. С. И. Дьячковский, ЖОХ, 1, 81 (1931).
5. И. П. Алимарин, Усп. хим., 4, № 6, 854 (1935).
6. Г. Г. Леммлейн, Е. В. Цехновицер, Архив истории науки и техники, т. IV, стр. 365, 1934.
7. С. Л. Соболев, История микроскопа в России в XVIII веке, Изд. АН СССР, 1949.
8. А. Х. Баталин, ЖАХ, 4, 308 (1949).
9. К. Б. Яцимирский, Усп. хим., 18, 623 (1949).
10. И. М. Коренман, Сообщения о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, № 4, 28 (1949); № 3, 43 (1950); № 1, 46 (1952). Ученые записки Горьковского государственного университета, 24, 117 (1953).
11. Л. М. Андреасов, Труды Научно-исследовательского института химии и химического факультета Харьковского государственного университета, 11, 273 (1954).

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

МЕТОДИКА МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В микрокристаллоскопическом анализе пользуются реакциями образования главным образом труднорастворимых соединений, дающих явно выраженные кристаллы. Заключение о находящихся в растворе ионах делают на основании формы, окраски и величины кристаллов соединения, полученного при действии определенного реактива. Характерным признаком иногда является тип взаимного расположения выпадающих кристаллов друг относительно друга. Важными признаками служат также некоторые кристаллографические и кристаллооптические константы (углы между ребрами или гранями кристаллов, направление погасания, плеохроизм и др., подробнее см. на стр. 33, 88).

Реакции, приводящие к образованию аморфных и мелкокристаллических труднорастворимых соединений, и реакции окрашивания раствора, как правило, в микрокристаллоскопии не применяются. Только в редких случаях, когда нет возможности получить вполне удовлетворительный, плохо растворимый и крупнокристаллический* осадок, пользуются и реакциями подобного рода (например, Fe^{3+} открывают в виде аморфного соединения—берлинской лазури).

В микрокристаллоскопии стремятся получать такие соединения, которые наряду с незначительной растворимостью обладали бы и хорошо выраженной способностью к кристаллизации. По характерному виду кристаллов можно быстро и уверенно сделать вывод о присутствии в анализируемом растворе тех или иных ионов или недиссоциированных соединений. Действительно, получающиеся при большинстве микрокристаллоскопических реакций осадки обладают характерными свойствами. Даже осадки аналогичного состава, образующиеся при действии одного и того же реактива, часто состоят из кристаллов совершенно различ-

* Крупными ($\sim 50 \mu$ и больше) называют такие кристаллы, детали которых хорошо видны под микроскопом при небольшом увеличении (в 60—100 раз); детали мелких кристаллов ($2\text{—}20 \mu$) видны только при увеличении в 150—250 раз.

В микрокристаллоскопическом анализе очень мелкие кристаллы при обычно применяемых увеличениях, вследствие неясности деталей строения, могут иметь вид шаров, эллипсоидов и тому подобных тел.

ной формы. Примерами могут служить кристаллы сульфатов щелочноземельных металлов (рис. 2 и 3) и сульфата свинца (рис. 4), фторосиликатов бария (рис. 5) и натрия (рис. 6) и мн. др. Кристаллы аналогичного состава, образующиеся при действии одного и того же реактива, могут отличаться не только по форме, но и по окраске. Например, из числа осадков, получаемых при действии роданомеркуриата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, бесцветные кристаллы образует $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (рис. 7), а кристаллы, образуемые $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (рис. 8), окрашены в синий цвет.

Иногда с помощью одной реакции можно сразу сделать заключение о присутствии в растворе двух солей. Например, при осаждении солей цинка в виде $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ форма кристаллов, и особенно цвет выпадающего осадка, изменяются в случае одновременного присутствия в растворе даже малых количеств солей меди, кобальта и окиси железа.

Основным критерием для идентификации является внешний вид кристаллов, наблюдаемых в осадке. Поэтому рассмотрим влияние различных факторов на форму, размер и цвет кристаллов.

Форма кристаллов зависит от природы образующих их веществ, а также от условий роста. Кристаллы приобретают характерную для них форму только при благоприятных условиях роста. Наиболее сильно влияют на форму скорость осаждения и скорость кристаллизации. При медленном осаждении каждый ион, входящий в состав кристалла, успевает расположиться по отношению к соседним ионам в определенном, правильно ориентированном положении. Если осаждение происходит медленно, то вырастают сравнительно крупные, хорошо сформированные кристаллы. Медленное осаждение наблюдается в растворах с небольшой концентрацией осаждаемого вещества. В концентрированных растворах происходит очень быстрое осаждение, вследствие чего образуется много центров кристаллизации и выпадает большое количество нехарактерных или мелких кристаллов. При малом пересыщении и медленном осаждении образуется мало центров кристаллизации, выпадает небольшое количество кристаллов, но зато правильной, характерной формы. В этом случае скорость агрегации меньше скорости ориентации. При значительном пересыщении и при быстром осаждении возникает много центров кристаллизации—происходит образование дендритов или большого количества кристаллов неправильной, нехарактерной формы. Здесь скорость агрегации больше скорости ориентации. На рис. 9—12 приведены примеры изменения формы кристаллов в зависимости от скорости кристаллизации. Форма кристаллов находится в зависимости от способа их последующей обработки. Например, сульфат стронция почти всегда выпадает в виде мелкозернистого нехарактерного осадка. Для получения удовлетворительно сформированных кристаллов осадок перекристаллизуют (о перекристаллизации см. стр. 70) либо из конц. H_2SO_4 (рис. 13),

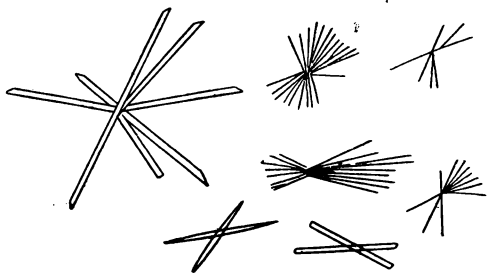


Рис. 2. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

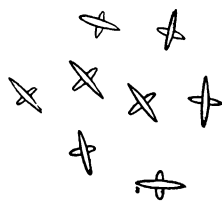


Рис. 3. Кристаллы BaSO_4 .



Рис. 4. Кристаллы PbSO_4 .

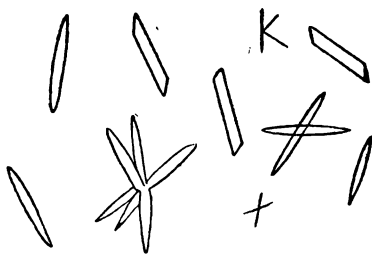


Рис. 5. Кристаллы $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$.

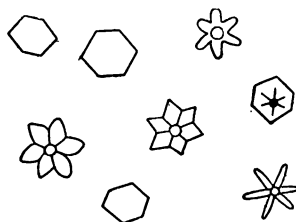


Рис. 6. Кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$.

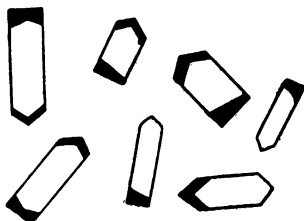


Рис. 7. Кристаллы $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (бесцветные).

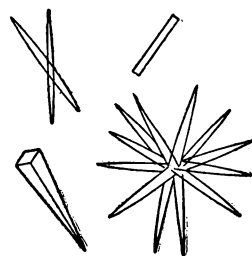


Рис. 8. Кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (синие).

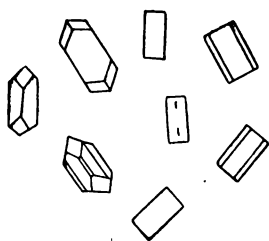


Рис.9. Кристаллы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, образующиеся при медленной кристаллизации.

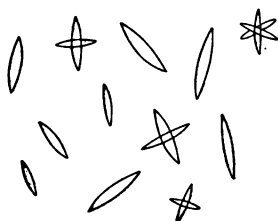


Рис.10. Кристаллы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, образующиеся при быстрой кристаллизации.

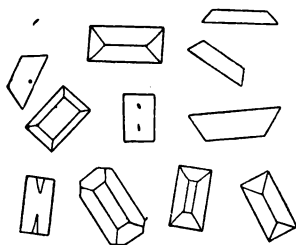


Рис. 11. Кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при медленной кристаллизации.

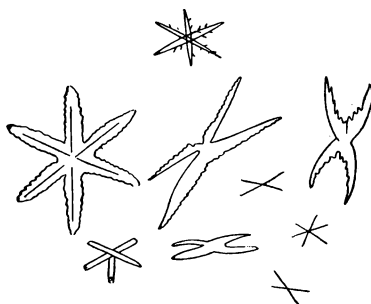


Рис. 12. Кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при быстрой кристаллизации.

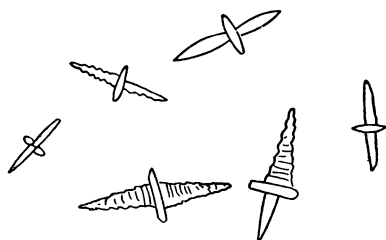


Рис. 13. Кристаллы SrSO_4 , посеянные из концентрированной H_2SO_4 .

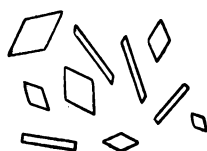


Рис.14. Кристаллы SrSO_4 , посеянные из концентрированной HCl .

либо из конц. HCl (рис. 14). В обоих случаях кристаллы SrSO_4 имеют различную форму.

При постоянной температуре время осаждения зависит от концентрации реагирующих веществ. Так как при данной аналитической реакции концентрация реактива практически постоянна, то очевидно, что время осаждения является функцией концентрации анализируемого раствора.

Быстрота появления осадка при качественных пробирочных реакциях прямо пропорциональна концентрации осаждаемого иона. При реакциях, выполняемых на предметном стекле с маленькими каплями растворов, на быстроту образования кристаллов (кроме концентрации) влияет и быстрота испарения растворителя (т. е. увеличение концентрации раствора). Для пробирочных же реакций быстрота испарения растворителя практически равна нулю. Например, по этой причине из разбавленного раствора CaCl_2 от добавления H_2SO_4 не выпадает осадка в пробирке, но в капле жидкости, перенесенной из пробирки на предметное стекло, быстро появляются кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Время появления осадка при микрориспаллоскопических реакциях оказывается в сложной зависимости от концентрации определяемого иона (см., например, табл. 2).

Таблица 2

Среднее время появления кристаллического осадка

| Нормальность растворов | Время в секундах | Реакция |
|------------------------|------------------|------------------------------|
| соли кальция | | |
| 0,1 | 33 | } Осаждение сульфата кальция |
| 0,05 | 56 | |
| 0,025 | 70 | |
| 0,0125 | 130 | |
| 0,0063 | 165 | |
| нитрата | | |
| 0,01 | 3 | } Осаждение нитрата нитрона |
| 0,0025 | 7 | |

Хотя в первом примере (табл. 2) концентрация раствора соли кальция уменьшается в 16 раз, однако быстрота появления кристаллов уменьшается только в 5 раз; в примере с раствором нитрата при понижении концентрации в 4 раза быстрота появления кристаллов уменьшается только приблизительно в 2 раза.

По этой же причине, при прочих равных условиях, кристаллы появляются тем медленнее, чем крупнее капля: у больших ка-

пель удельная поверхность* меньше, чем у маленьких капель. Этим же объясняется причина появления кристаллов раньше всего по краям капли, так как удельная поверхность и, следовательно, испарение больше по краям капли и постепенно уменьшается к середине ее.

При быстром выпадении осадка крупные и соответствующих форм кристаллы не образуются. Например, изменение формы и размеров кристаллов наблюдается при ускорении осаждения путем прибавления веществ, понижающих растворимость осадка (этиловый спирт при осаждении $K_2[PtCl_6]$, аммиак при осаждении $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ и т. п.). Быстрое осаждение происходит также при образовании очень трудно растворимых соединений, даже если применять разбавленные растворы (например, $BaSO_4$, $PbSO_4$ и др.). При быстрой кристаллизации часто появляются дендриты—кристаллы древовидной формы. На рис. 15—20 показаны некоторые примеры изменения размеров и формы кристаллов в зависимости от концентрации раствора и связанной с ней скорости осаждения.

Для получения хорошо сформированных кристаллов во многих случаях практикуется специальное замедление процессов кристаллообразования. Такое замедление достигается путем медленной взаимной диффузии капли исследуемого раствора и капли реактива и приводит к выделению крупных кристаллов. Обе капли помещают рядом на предметное стекло и соединяют их при помощи кусочка волокна или стеклянной нити (стр. 56). Кристаллы, сформированные лучше других, выпадают главным образом по краям капли, вдали от главной массы осадка.

Уменьшение скорости реакции достигается также при введении в состав реактива или в исследуемый раствор вещества, немного растворяющего осадок, который должен выпасть.

Так, например, при осаждении иона CN^- раствором нитрата серебра в большинстве случаев получается мелкозернистый или аморфный осадок цианида серебра, но если применять в качестве реактива раствор $AgNO_3$ в конц. HNO_3 (в которой цианид серебра немного растворим), то образуются хорошо развитые кристаллы¹. При осаждении сульфата свинца из нейтральных растворов почти всегда образуется мелкокристаллический нехарактерный осадок; при осаждении $PbSO_4$ из растворов, подкисленных азотной кислотой, всегда выпадают хорошо сформированные кристаллы². Би-хромат серебра из нейтральных растворов осаждается в виде мелких нехарактерных кристаллов, но если вести осаждение в присутствии уксусной кислоты или небольшого количества азотной кислоты, в которых $Ag_2Cr_2O_7$ немного растворим, то выпадают очень крупные красивые кристаллы.

* Под удельной поверхностью понимают отношение величины поверхности капли к ее объему. Чем больше удельная поверхность, тем интенсивнее, при прочих равных условиях, испарение и тем быстрее выпадает осадок.

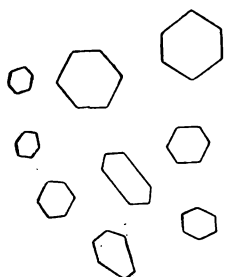


Рис. 15. Кристаллы $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$, осажженные из разбавленных растворов (оранжево-красные).

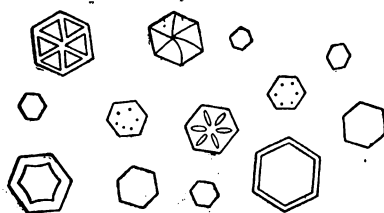


Рис. 16. Кристаллы $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$, осажженные из концентрированных растворов (оранжево-красные).

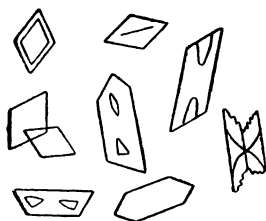


Рис. 17. Кристаллы PbCl_2 , осажженные из разбавленных растворов.

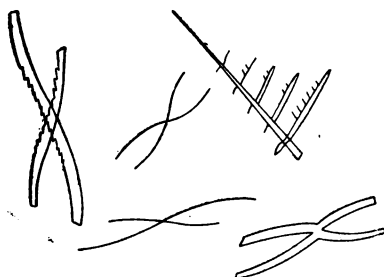


Рис. 18. Кристаллы PbCl_2 , осажженные из концентрированных растворов.

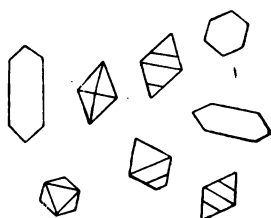


Рис. 19. Кристаллы SnJ_2 , осажженные из разбавленных растворов (желтые).

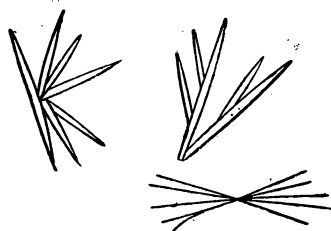


Рис. 20. Кристаллы SnJ_2 , осажженные из концентрированных растворов (желтые).

Осадки, образованные действием роданомеркуриата аммония на Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и другие катионы, состоят из более крупных и лучше сформированных кристаллов, если вести осаждение из подкисленных растворов. Подкисляя раствор, можно изменить не только размеры кристаллов, но и их форму (рис. 21—24). Однако в присутствии кислоты чувствительность реакции несколько уменьшается, и иногда очень замедляется выпадение осадка.



Рис. 21. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, осажденные из нейтральных растворов.

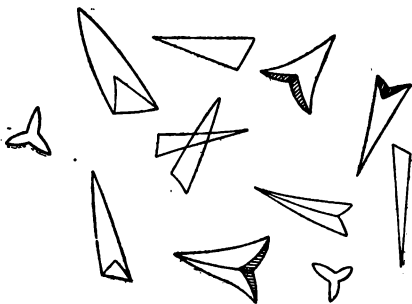


Рис. 22. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, осажденные из кислых растворов.

Кроме названных, можно перечислить еще ряд замедлителей осаждения:

| Осадок | Замедлитель осаждения |
|--|--|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Конц. H_2SO_4 , конц. HCl |
| SrSO_4 | Конц. H_2SO_4 , конц. HCl |
| BaSO_4 | Конц. H_2SO_4 |
| PbSO_4 | Конц. H_2SO_4 , конц. HNO_3 |
| PbCrO_4 | 2 н. HNO_3 |
| PbCl_2 | 2 н. HCl |
| PbJ_2 | 5—10%-ный раствор KJ или KBr |
| HgJ_2 | 5—10%-ный раствор KBr |
| $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ | Конц. HCl |
| $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ | Конц. HCl |
| $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Очень разб. HCl |
| AgCN | Конц. HNO_3 |
| $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Разб. HNO_3 , разб. HCl |
| $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | |
| $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | |
| $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | |

В приведенных примерах некоторые осадители, взятые в больших концентрациях, действуют одновременно и как замедлители осаждения. Например, так действуют конц. H_2SO_4 при осаж-

дении SrSO_4 , BaSO_4 и PbSO_4 ; конц. HCl при осаждении PbCl_2 и др. При соответствующем изменении pH раствора Э. А. Остроумову³ удалось получить кристаллические осадки даже некоторых сульфидов тяжелых металлов.

Из сказанного следует, что при прочих равных условиях размер кристаллов осадка зависит от растворимости образу-

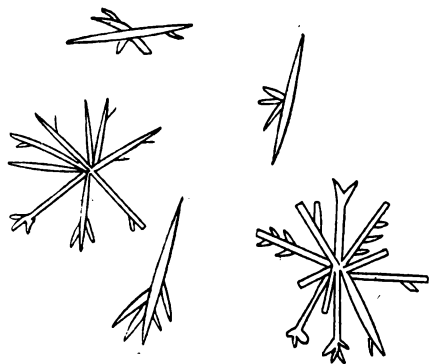


Рис. 23. Кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, осажденные из нейтральных растворов (желто-зеленые).

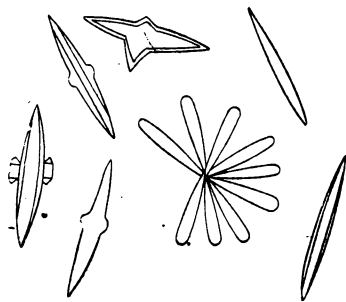


Рис. 24. Кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, осажденные из кислых растворов (желто-зеленые).

ющегося соединения, а именно: чем меньше растворимость, тем мельче кристаллы (табл. 3). Из данных табл. 3 видно также закономерное изменение некоторых свойств хлороплатинов в зависимости от положения элемента (катиона) в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Величина кристаллов зависит от изменения количества осаждаемого иона⁴ (табл. 4).

Таблица 3

Размер кристаллов и чувствительность реакций при осаждении хлороплатинов

| Катион | Растворимость хлороплатината г/100 мл воды при 100° | Размер кристаллов м | Открываемый минимум γ |
|-----------------|---|---------------------|-----------------------|
| NH_4^+ | — | 80 | 0,5 |
| K^+ | 5,18 | 70 | 0,5 |
| Rb^+ | 0,63 | 20 | 0,3 |
| Cs^+ | 0,38 | 6 | 0,1 |
| Ti^+ | 0,051 | 1,5 | 0,08 |

Таблица 4

Изменение размера кристаллов $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от содержания Zn^{2+} в капле

| Количество Zn^{2+} в капле γ | Размер кристаллов м |
|---------------------------------------|---------------------|
| 6—30 | 15—30 |
| 1—2 | 10 |
| 0,24 | 4 |

На форму кристаллов образующегося осадка иногда влияет характер осадителя. Кристаллы фторида лития, полученные при

действию фторида калия на раствор соли лития, имеют форму мелких кубов; при осаждении фторидом натрия наряду с кубами выпадают также гексагональные призмы, а от действия избытка фторида аммония образуется фторид лития, кристаллизующийся в виде прямоугольных розеток.

Различную форму имеют кристаллы осадков оксалатов бария, стронция и кальция, полученных при действии щавелевой кислоты, или же оксалата аммония на соли бария, стронция или кальция (рис. 25 и 26).

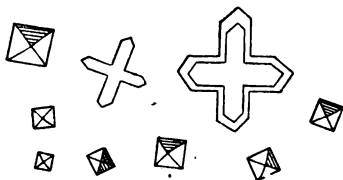


Рис. 25. Кристаллы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, осажденные щавелевой кислотой.

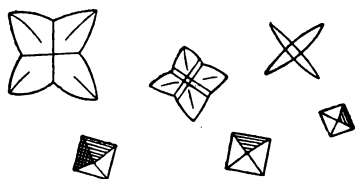


Рис. 26. Кристаллы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, осажденные оксалатом аммония.

Посторонние вещества часто могут совершенно изменить внешний вид кристаллов. Первые систематические исследования зависимости формы кристаллов от присутствия посторонних веществ были произведены П. П. Орловым в 1888 г. Это влияние посторонних веществ и вообще характера среды, в которой образуются и растут кристаллы, оказывается главным недостатком микрокристаллоскопического анализа. Приведем следующие примеры.

Кристаллы оксалата бария, осажденные из чистых растворов солей бария, имеют иной вид, чем кристаллы, полученные в присутствии Al^{3+} или Fe^{3+} , так как алюминий или железо входят в состав осадка. При осаждении свинца в виде PbCl_2 из растворов, содержащих K^+ , вместо характерных кристаллов (см. рис. 17 и 18, стр. 17) получаются пучки нитевидных кристаллов, вероятно, состава $\text{K}[\text{PbCl}_3]$ или $\text{K}_2[\text{PbCl}_4]$. Понятно, что соединения другого состава могут иметь и иную форму кристаллов.

Если осаждают тартрат кальция из растворов, содержащих борную кислоту, то получается мелкозернистый осадок вместо крупных кристаллов; аналогичное явление наблюдается в присутствии солей окиси железа и алюминия.

Систематические исследования зависимости формы кристаллов хлорида и бромиды аммония от наличия примесей произвел Ю. Я. Тильманс⁵. Он показал, что при постепенном прибавлении примесей разных солей получаются одни и те же последовательные изменения внешнего вида кристаллов. Вместо дендритов хлорида или бромиды аммония, получаемых из чистых растворов, кристаллы этих солей, в зависимости от концентрации примеси,

принимают иные формы (розетки разной формы и, наконец, кубы). В присутствии слабодействующей примеси появляются только промежуточные формы. Резкое изменение формы кристаллов наступает всегда при определенных концентрациях данной примеси в растворе. Различные посторонние ионы вызывают резкое изменение формы кристаллов при разных концентрациях. Определенное количество данной примеси может быть заменено соответствующим количеством другой примеси. Приведем, согласно данным Ю. Я. Тильманса, наименьшие концентрации примесей, вызывающие образование кубических кристаллов хлорида аммония:

| Примесь | Концентрация моль/л | Примесь | Концентрация моль/л |
|-------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ | 0,00024 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 2,05 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ | 0,01 | NH_4J | 2,06 |
| $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ | 0,33 | NH_4NO_3 | 4,29 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 0,46 | NH_4CNS | 4,66 |

Ю. Я. Тильманс объясняет действие примесей ориентирующим влиянием силы поля данного иона и адсорбцией ионов в активных местах отдельных граней кристаллов. Чем больше сила поля данного иона, тем интенсивнее его действие и тем меньшая концентрация его в растворе требуется для достижения перехода одной формы кристаллов в другую. Интересно отметить, что разные примеси вызывают *одинаковые* изменения формы кристаллов данного соединения и что в ряде случаев изменения наступают только при очень высоких концентрациях, редко применяемых в аналитической практике.

Г. С. Кошурников и В. А. Мокиевский⁶ исследовали влияние фенола, анилина и бромбензола на форму кристаллов хлорида натрия и иодида калия. Изменение формы кристаллов наблюдалось у хлорида натрия, но не у иодида калия. Изменение формы авторы объясняют адсорбцией поверхностно-активных веществ на гранях кристаллов, вследствие чего изменяется скорость роста отдельных граней.

Весьма важным критерием для идентификации осадка является окраска его кристаллов. В этом отношении преимуществом обладают реактивы, образующие яркоокрашенные осадки. Из таких реакций можно отметить образование красных (или желтых) кристаллов иодида ртути, желтых кристаллов иодида свинца, оранжево-красных кристаллов бихромата серебра, синих кристаллов роданомеркуриата кобальта $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, черных кристаллов тройного нитрита калия, свинца и меди $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ и др.

Кристаллы одного и того же соединения могут иметь разную окраску, например кристаллы HgJ_2 тетрагональной системы—красные а кристаллы HgJ_2 ромбической системы—желтые. Различная окраска может быть также следствием различной толщины кристаллов. Тонкие кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окрашены в желтый

цвет, толстые—в темнооранжевый и оранжево-красный; тонкие кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ —темнооранжевые или бурые, толстые кристаллы—черные.

Окраску бесцветных кристаллов иногда вызывают примеси (адсорбция, образование смешанных кристаллов). Например, у кристаллов $BaSO_4$ или $PbSO_4$, осажденных в присутствии $KMnO_4$, появляется розовая или красноватая окраска; бесцветные кристаллы $Cd[Hg(CNS)_4]$ или $Zn[Hg(CNS)_4]$ при осаждении из растворов, содержащих следы солей кобальта, приобретают голубую окраску, а при наличии следов Cu^{2+} или Fe^{3+} окрашиваются в фиолетовый цвет.

Бесцветные кристаллы иногда удается окрасить, если перед осаждением добавить раствор красителя. Например, кристаллы цианида или хлорида серебра окрашиваются метиленовой синей, эозином и некоторыми другими красителями¹; кристаллы мышьяковистого ангидрида окрашиваются метиловой зеленой⁷.

Окраска кристаллов может иногда появиться вследствие разложения вещества. Так, например, бесцветные кристаллы хлорида серебра на свету приобретают фиолетовую окраску; кристаллы перманганата метиленовой синей постепенно разлагаются, меняя свою окраску на зеленую, желто-зеленую и, наконец, бурую.

Некоторые кристаллы имеют различную окраску в проходящем и отраженном свете. Кристаллы $Zn[Hg(CNS)_4]$ в проходящем свете кажутся черными, а в отраженном—белыми. Такое же явление наблюдается у некоторых кристаллов хлорида таллия. Тонкие свежесаженные кристаллы иодида свинца, желтые в проходящем свете, кажутся окрашенными во все цвета радуги в отраженном свете. В проходящем свете кристаллы некоторых соединений, например $Rb_2[BiCl_5] \cdot 2,5H_2O$, бесцветны, а в отраженном свете они окрашены в разные цвета. Окрашенными кажутся, главным образом, кристаллы, стоящие на ребре наклонно по отношению к предметному стеклу. Окраска, наблюдаемая в отраженном свете, объясняется явлениями дифракции и интерференции света, происходящими в очень тонких кристаллах.

Следует еще указать, что, изменяя интенсивность и характер освещения, удастся заметить в кристалле ряд деталей, как, например, двойные контуры, фигуры травления* и др. Это же можно заметить и при введении соответствующего светофильтра (см. стр. 32 и сл.).

Зависимость внешнего вида кристаллов, особенно их формы и размеров, от указанных факторов иногда оказывается весьма значительной и приводит в отдельных случаях к невозможности достоверно определить состав этих кристаллов. В таких случаях можно отделить полученный нехарактерный осадок от маточного раствора и перекристаллизовать осадок из соответствующего рас-

* Фигуры травления—многогранные углубления на гранях кристалла.

творителя (стр. 70). После перекристаллизации получаются более правильно сформированные кристаллы.

Если перекристаллизация почему-либо невозможна или не привела к желаемому результату, то определяют кристаллографические* и кристаллооптические** константы полученных кристаллов. Такое направление микрохимического анализа успешно развивают О. М. Аншелес и Т. Н. Буракова⁸ в Ленинградском государственном университете. Ю. Г. Штейнберг и К. К. Хазанович¹⁷ применяют кристаллооптический метод для идентификации химико-фармацевтических препаратов. Определение таких констант повышает точность микрохимической идентификации, но требует иногда значительной затраты времени. Способы определения некоторых констант см. стр. 33, 88.

В этой книге приведены изображение форм кристаллов, образующихся при многих реакциях. В сомнительных случаях поступают, как указано выше. Кроме того, рекомендуется выполнить аналогичную реакцию с каплей раствора известного состава и сравнить полученные при этой реакции кристаллы с кристаллами осадка, выпавшего в капле исследуемого раствора.

Состав полученного осадка зависит, конечно, и от примененного для осаждения реактива. Каждый реактив дает положительные результаты только с определенной группой ионов. При этом большое значение имеет положение, занимаемое соответствующим элементом в периодической системе Д. И. Менделеева.

Для пояснения сказанного рассмотрим пример. В микрокристаллоскопии часто пользуются реакцией образования кристаллов, имеющих состав $A_2B[M(NO_2)_6]$. Применяя в качестве реактива раствор, содержащий ионы B^{2+} , M^{2+} и NO_2^- , можно обнаружить ион A^+ ; при помощи раствора, содержащего ионы A^+ , M^{2+} и NO_2^- , можно обнаружить ионы B^{2+} и т. д. Место A^+ в этих соединениях могут занимать ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ (а также Tl^+); место B^{2+} могут занимать ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (а также Pb^{2+}); место M^{2+} занимают ионы Co^{2+} , Ni^{2+} (и Cu^{2+}).

Сходство соединений, имеющих формулу $A_2B[M(NO_2)_6]$, проявляется не только в однотипном составе, но и в некоторых общих свойствах. Все соединения этого типа довольно плохо растворяются в воде и образуют кристаллы одинаковой формы. При повышении порядкового номера элемента при прочих равных условиях уменьшается размер кристаллов и их окраска становится более интенсивной.

| Состав | Окраска кристаллов | Состав | Окраска кристаллов |
|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ | Желтая | $K_2Ca[Ni(NO_2)_6]$ | Желтая |
| $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ | Буроватая | $K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$ | Желтовато-красная |
| $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ | Темнобурная, черная | $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ | Буроватая |

* Например, величина углов между гранями кристаллов.

** Например, угол погасания кристалла.

Из сказанного видно, что аналитические свойства элементов (ионов) находятся в зависимости от положения элемента в системе Д. И. Менделеева. Это позволяет в ряде случаев предвидеть способность реактива взаимодействовать с солями тех или иных элементов, если известна его способность реагировать с солями некоторых других элементов.

Отсюда возникает и возможность улучшать аналитические реакции путем замены одних ионов, участвующих в образовании конечного продукта реакции, другими ионами. Такая замена может привести к желательному изменению растворимости осадка, изменению размеров и окраски кристаллов осадка и т. п. Более подробные данные о зависимости аналитических свойств ионов от положения соответствующих элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева интересующиеся найдут в литературе⁹⁻¹⁴.

Для микрокристаллоскопического анализа (см. стр. 11) пригодны реакции, приводящие к образованию кристаллических, главным образом, малорастворимых соединений. К. Б. Яцимирский¹⁵ дает ряд указаний об условиях, при которых образуются труднорастворимые соединения. Минимальная растворимость солей наблюдается в тех случаях, когда отношения радиусов катиона и аниона близки к единице. Поэтому, согласно К. Б. Яцимирскому, соли, образованные ионами большого и примерно одинакового объема, должны плохо растворяться в воде. Пользуясь этой закономерностью, можно при поисках новых реакций сознательно выбирать необходимые реактивы. Это положение уже подтверждено экспериментально на примере микрокристаллоскопических реакций на некоторые катионы с тиомочевинной и пикратом калия или тиомочевинной и тетрароданоdiamминхроматом¹⁶.

Выполнение микрокристаллоскопического анализа требует небольшой затраты времени. Быстрота выполнения анализа объясняется применением специфических реакций, позволяющих в большинстве случаев открывать интересующие нас ионы в присутствии других ионов без отделения (дробные реакции). Но и операции отделения в микроанализе обычно отнимают мало времени, так как для фильтрования, выпаривания и тому подобных операций с малым количеством раствора требуется значительно меньше времени, чем для этих же операций с большим количеством раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Малицкий и М. Т. Козловский, Наукові записки Одеського технікуму прикладної хемії, 21 (1928); Mikrochemie, 7, 94 (1929).
2. И. М. Коренман и Ш. Месонжник, Зав. лаб., 5, 168 (1936).
3. Э. А. Остроумов, Зав. лаб., 13, № 4, 404 (1947); 7, 20, 1233 (1938).
4. A. A. Benedetti-Pichler, Z. anal. Chem., 70, 257 (1927).
5. Ю. Я. Тильманс, ЖОХ, 10, 1631 (1940); 11, 869 (1941); 16, 3 (1946); 18, 1752 (1948); 22, 384 (1952).

6. Г. С. Кошурников и В. А. Мокриевский, ЖОХ, 18, 569 (1948).
7. Я. Г. Гурович, Лабораторная практика, 13, № 4, 24 (1938).
8. О. М. Аншелес и Т. Н. Буракова, Микрохимический анализ на основе кристаллооптики. Изд. Ленинградского государственного университета, 1948.
9. И. П. Алимарин и В. Н. Архангельская, Качественный полумикроанализ, Госхимиздат, 1952, стр. 33.
10. И. М. Коренман, Ученые записки Горьковского государственного университета, 15, 3, 61 (1949).
11. Л. М. Кульберг, Органические реактивы в аналитической химии, Госхимиздат, 1950, стр. 139.
12. Ю. А. Клячко и С. А. Шапиро, Сообщения о работах членов общества им. Д. И. Менделеева, № 4, 12 (1950).
13. Н. И. Блок, Труды Комиссии по аналитической химии, 6, 5 (1951).
14. Н. И. Блок, Качественный химический анализ, Госхимиздат, 1952.
15. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951, стр. 123.
16. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, ЖАХ, 7, 43 (1952).
17. Ю. Г. Штейнберг и К. К. Хазанович, Медицинская промышленность СССР, № 4, 28 (1951).

АППАРАТУРА ДЛЯ МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Микроскоп

Устройство микроскопа. Основным прибором, необходимым для микрокристаллоскопического анализа, является микроскоп* (рис. 27—29).

Микроскоп (рис. 29) установлен на штативе, имеющем тяжелое подковообразное основание 1, что обеспечивает устойчивое положение прибора. На штативе при помощи шарнира 14 укреплен тубусодержатель 2, на котором расположен тубус 6 и микрометрический винт 3 для точной фокусировки. В верхней части тубуса помещен окуляр 5, а в нижней—револьвер 7. Револьвером называют трехгнездный механизм, служащий для быстрой смены объектива 8. Длина тубуса 160 мм (механическая длина).

Чтобы рассматриваемый предмет был ясно виден, необходимо установить тубус микроскопа на определенном от него расстоянии, т. е. навести на фокус. Для этой цели служат два механизма: механизм для быстрого (грубого) движения тубуса, приводимый в действие макрометрическим винтом (кремальерой) 4, и механизм для медленного движения тубуса, приводимый в действие микрометрическим винтом 3.

Предметный столик 9 микроскопа служит для помещения стекл с рассматриваемыми объектами. Предметный столик подвижен, что дает возможность при работе рассматривать различные

* В большинстве случаев, кроме описанных здесь микроскопов, можно пользоваться микроскопом любой конструкции, позволяющим производить наблюдения при увеличении в 40—200 раз.

части исследуемого объекта. На предметном столике помещены зажимы (клеммы) 15 для укрепления предметного стекла.

Под предметным столиком помещены двухлинзовый конденсор 10, снабженный ирисовой диафрагмой, светофильтр 11 и зер-

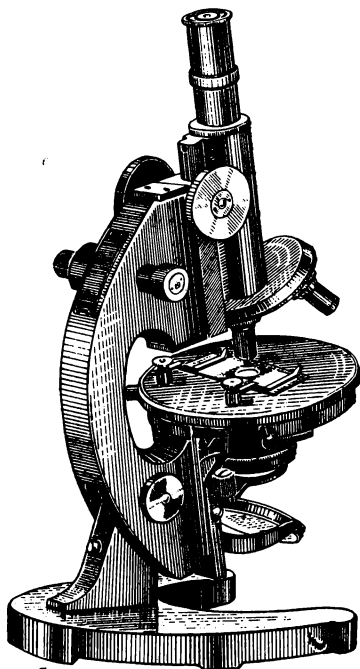


Рис. 27. Биологический микроскоп М-10 (общий вид).

кало (плоское и вогнутое) 13. Изменяя величину отверстия диафрагмы, регулируют интенсивность освещения наблюдаемого объекта. Одновременно с конденсором применяют плоское зеркало.

Главнейшие части микроскопа—объективы и окуляры. Объектив состоит из нескольких линз, закрепленных в специальной оправе. На оправе имеется винтовая резьба, при помощи которой объектив соединяют с гнездом в револьвере. На оправе выгравированы цифры, показывающие собственное увеличение объектива и его числовую апертуру (см. стр. 28).

В табл. 5 приведена краткая характеристика объективов.

Важной характеристикой объектива является его *разрешающая способность*, т. е. наименьшее расстояние, при котором, например,

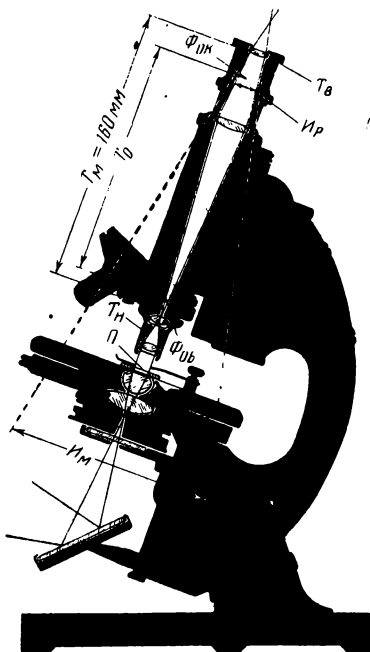


Рис. 28. Схема хода лучей и оптической части микроскопа М-10:

T_n —нижний край тубуса; T_v —верхний край тубуса; T_m —механическая длина тубуса; T_o —оптическая длина тубуса; P —наблюдаемый предмет; I_p —реальное изображение предмета; I_m —мнимое изображение предмета; $\Phi_{об}$ —задний фокус объектива; $\Phi_{ок}$ —передний фокус окуляра.

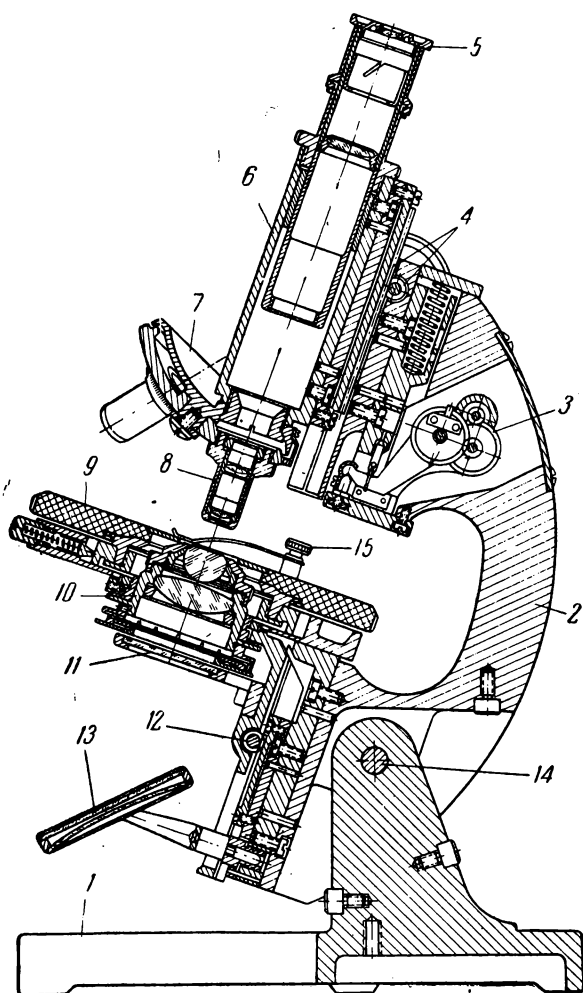


Рис. 29. Микроскоп М-10 (разрез):

1—основание штатива; 2—тубусодержатель; 3—микрометрический винт; 4—кремальера; 5—окуляр; 6—тубус; 7—револьвер; 8—объектив; 9—предметный столик; 10—конденсор; 11—светофильтр; 12—кремальера конденсора; 13—зеркало; 14—шарнирное соединение; 15—зажим (клемма).

Таблица 5

Характеристика объективов микроскопа

| Марка объектива | Собственное увеличение | Числовая апертура | Фокусное расстояние мм | Видимое поле зрения с окуляром $10\times$ мм |
|-----------------|------------------------|-------------------|------------------------|--|
| $8\times 0,20$ | 8 | 0,20 | 18,2 | 1,75 |
| $10\times 0,30$ | 10 | 0,30 | 16,2 | 1,40 |
| $20\times 0,65$ | 20 | 0,65 | 8,3 | 0,70 |
| $40\times 0,65$ | 40 | 0,65 | 4,3 | 0,35 |
| $60\times 1,00$ | 60 | 1,00 | 2,9 | 0,25 |
| $90\times 1,25$ | 90 | 1,25 | 1,96 | 0,15 |

две тончайшие и близко находящиеся линии изображаются объективом раздельно; разрешающая способность характеризует собою минимальный размер объектов, заметных при наблюдении с данным объективом. Эта величина может быть найдена по формуле:

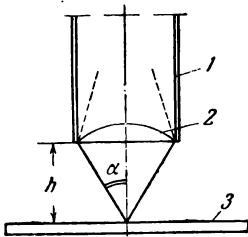


Рис. 30. Апертура объектива:

1—объектив; 2—фронтальная линза объектива; 3—предметное стекло; α —половина отверстиего (апертурного) угла; h —рабочее расстояние.

$$d = \frac{\lambda}{A}$$

где d —разрешающая способность объектива в микронах;

λ —длина волны падающего на объект света в микронах;

A —числовая апертура.

Числовой апертурой называется произведение показателя преломления n среды, находящейся между объективом и наблюдаемым предметом, на синус половины отверстиего угла (рис. 30):

$$A = n \cdot \sin \alpha$$

Отсюда следует, что

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

При обычных микрокристаллоскопических работах между объективом и предметным стеклом находится воздух, показатель преломления которого равен единице. Таким образом, разрешающая способность объектива зависит от его числовой апертуры и от длины волны падающего света. Если считать, что средняя длина волны при освещении обычным (белым) светом равна $0,55 \mu$,

то разрешающая способность при употреблении объектива $8\times$ с апертурой, равной 0,20, составляет:

$$d' = \frac{0,55}{0,20} = 2,7 \mu$$

Такая разрешающая способность вполне достаточна для наблюдений большинства объектов в микрокристаллокопии.

При работе с конденсором разрешающая способность объектива увеличивается. Величину ее вычисляют по формуле:

$$d = \frac{\lambda}{A_o + A_k}$$

где A_o —числовая апертура объектива;

A_k —числовая апертура конденсора.

Числовая апертура конденсора равна 1,2, если между его фронтальной (верхней) линзой и предметным стеклом поместить иммерсионную жидкость. Без такой жидкости апертура конденсора—около 1.

Верхняя фронтальная линза конденсора может быть снята, при этом апертура конденсора становится равной 0,5. Следовательно, при работе с объективом $8\times$:

$$d = \frac{0,55}{0,2 + 0,5} = 0,8 \mu$$

Объектив дает увеличенное, обратное и действительное изображение наблюдаемого объекта (рис. 31).

Окуляр состоит из двух плоско-выпуклых линз, укрепленных в оправе—выпуклыми сторонами к объективу. На окуляре выгравировано число, показывающее собственное увеличение окуляра. При помощи окуляра рассматривается изображение, которое дает объектив. Окуляр дает увеличенное, обратное и мнимое изображение наблюдаемого предмета (рис. 31).

Общее увеличение микроскопа равно произведению собственных увеличений объектива и окуляра. В табл. 6 приведена характеристика окуляров и общего увеличения микроскопа.

Объектив с маркой $90\times 1,25$ для микрокристаллокопических работ не применяется. Вообще для этих целей лучше всего пользоваться объективом $8\times 0,20$ или другим объективом с большим фокусным расстоянием.

Увеличения ниже 100 считают малыми, от 100 до 500—средними и выше 500—большими. Максимальное увеличение, необ-

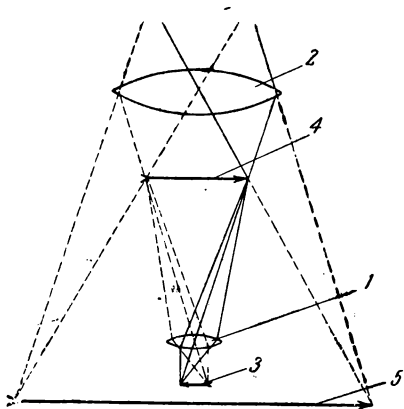


Рис. 31. Упрощенная схема хода лучей в микроскопе:

1—объектив; 2—окуляр; 3—наблюдаемый предмет; 4—изображение, которое дает объектив; 5—изображение, которое дает окуляр (наблюдаемое).

Таблица 6

Характеристика окуляров и общего увеличения микроскопа

| Марка окуляра | Собственное увеличение | Фокусное расстояние мм | Общее увеличение с объективами | | | | | |
|---------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| | | | 8× | 10× | 20× | 40× | 60× | 90× |
| 5× | 5 | 50 | 40 | 50 | 100 | 200 | 300 | 450 |
| 7× | 7 | 36 | 56 | 70 | 140 | 280 | 420 | 630 |
| 10× | 10 | 25 | 80 | 100 | 200 | 400 | 600 | 900 |
| 15× | 15 | 17 | 120 | 150 | 300 | 600 | 900 | 1350 |

ходимое для наблюдения кристаллов осадка, должно быть 300-кратным. Обычно пользуются не более чем 150-кратным увеличением.

Работа при малых увеличениях имеет ряд преимуществ: достигается быстрая установка необходимого для наблюдения фокусного расстояния, можно сразу видеть значительную часть капли, а иногда всю каплю; при малых увеличениях меньше утомляется глаз, и объектив подвергается меньшему действию паров реактивов¹.

Значительное преимущество представляет микроскоп марки МБИ-1 (рис. 32 и 33). Особенностью этого микроскопа является

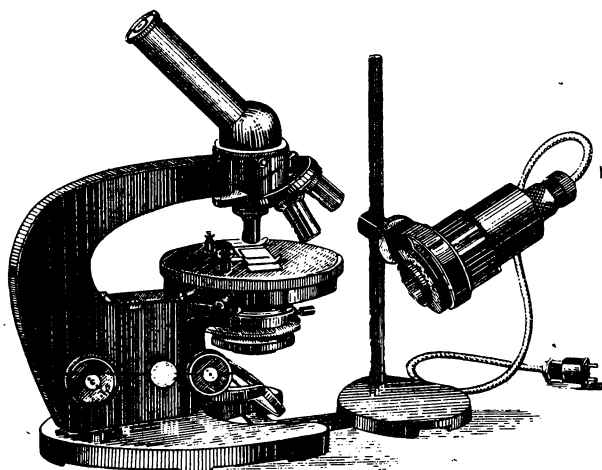


Рис. 32. Микроскоп МБИ-1 с наклонным тубусом.

наклонный тубус, позволяющий вести наблюдения, удобно сидя за столом, не нагибаясь над микроскопом. Тубус этого микроскопа можно поворачивать вокруг вертикальной оси микроскопа и закреплять винтом в любом положении. Предметный столик микроскопа всегда расположен горизонтально, что очень важно

при работе с большими каплями. Между объективом и окуляром помещена призма, направляющая оптическую ось микроскопа наклонно, под углом 45° к горизонтальной плоскости. Механи-

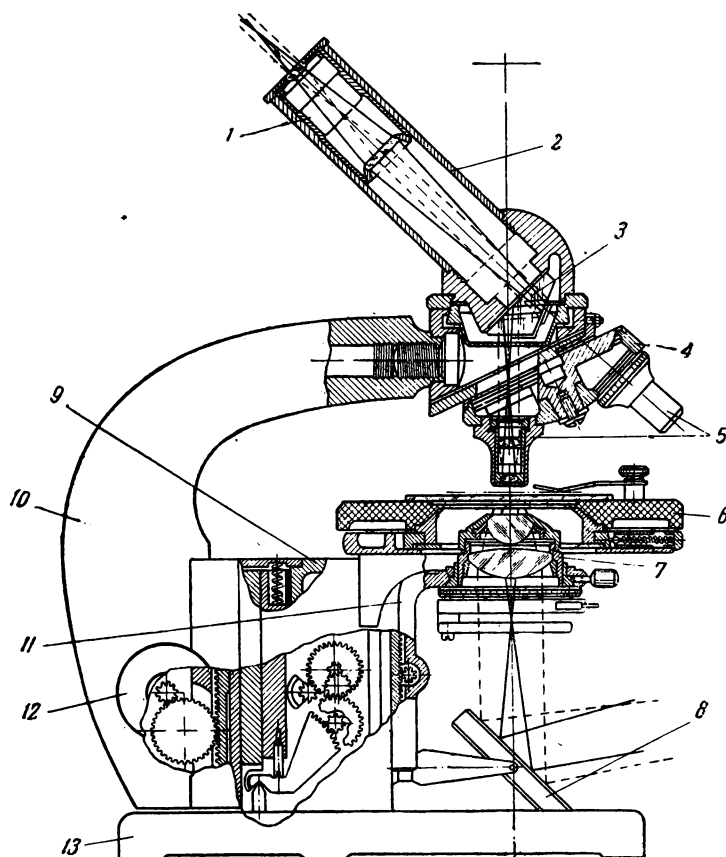


Рис. 33. Схема микроскопа МБИ-1:

1—окуляр; 2—наклонный тубус; 3—призма; 4—револьвер; 5—объективы; 6—предметный столик; 7—конденсор; 8—зеркало; 9—коробка с механизмом микрометрического винта; 10—тубусодержатель; 11—кронштейн конденсора; 12—макрометрический винт; 13—основание штатива.

ческая длина тубуса, включая и ход лучей в призме, равна 160 мм. При необходимости (например, при фотографировании) наклонный тубус можно заменить прямым тубусом, входящим в комплект.

Уход за микроскопом. В нерабочее время микроскоп убирают в ящик (футляр) или, оставляя на рабочем столе, накрывают его стеклянным колпаком, предохраняющим прибор от пыли. При попадании на микроскоп пыли ее смахивают мягкой, чистой кистью. Пыль с кисти удаляют, ударяя ее ручку

о край стола. Затем металлические части прибора слегка протирают мягкой тканью, пропитанной бескислотным вазелином, а после этого—мягким, сухим и совершенно чистым полотенцем.

Кисть и полотенце, предназначенные для вытирания микроскопа, нужно хранить так, чтобы на них не попадала пыль (например, в чистой коробке с крышкой).

Следует обращать внимание на чистоту оптических частей микроскопа, особенно объективов.

Нельзя касаться линз пальцами. Пыль с линз удаляют специально для этого предназначенной очень мягкой, промытой эфиром кисточкой.

В случае необходимости линзы можно протереть очень мягкой, много раз стиранной (в последний раз—без мыла) полотняной или батистовой тканью, слегка смоченной бензином, эфиром или ксилолом.

Протирать линзы объектива спиртом воспрещается.

При необходимости удалить пыль с фронтальной линзы объектива поверхность этой линзы очищают очень мягкой кисточкой, а затем осторожно протирают кусочком чистого батиста, намотанным на деревянную палочку.

Лучше всего загрязненные объективы и окуляры отправлять для чистки в специальную мастерскую. Развинчивать и разбирать объективы воспрещается.

Если в направляющих механизма быстрого движения микроскопа и его осветительного устройства или подвижной части столика смазка сильно загрязнится и загустеет, то ее смывают ксилолом или бензином и, вытерев трущиеся поверхности чистой тканью, слегка смазывают их бескислотным вазелином или специальной смазкой.

Жидкости, попадающие на микроскоп во время работы, тщательно удаляют (кедровое масло и канадский бальзам, применяемые в качестве иммерсионных жидкостей, смывают бензином, ксилолом или эфиром). Необходимо следить, чтобы во время работы на микроскоп, и особенно на объектив, не попадали растворы исследуемых веществ и реактивов.

Наблюдение под микроскопом. Для работы микроскоп помещают на стол против окна или против специальной осветительной лампы (см. рис. 32). На микроскоп не должен падать прямой солнечный свет. При работах с осветительной лампой помещают под конденсор голубой светофильтр («фильтр дневного света»), благодаря чему состав света приближается к составу дневного света.

Наблюдая в окуляр, зеркало устанавливают в таком положении, чтобы все поле зрения было освещено равномерно и достаточно интенсивно. Интенсивность освеще-

ния регулируют путем изменения ширины отверстия диафрагмы, опускания или поднятия конденсора.

На предметный столик помещают предметное стекло с наблюдаемым объектом, закрепляют стекло двумя зажимами и, наблюдая сбоку, опускают тубус при помощи макрометрического винта до тех пор, пока фронтальная линза объектива не окажется на 0,5—1 мм над поверхностью объекта. Теперь, наблюдая в окуляр, медленно поднимают тубус обратным движением макрометрического винта до появления очертаний исследуемого объекта; более точная фокусировка произ-

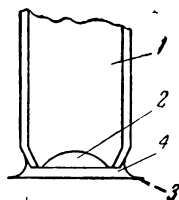


Рис. 34. Предохранение фронтальной линзы объектива от действия паров кислот:
1—объектив; 2—фронтальная линза; 3—покровное стекло; 4—вода.

водится затем микрометрическим винтом. Чем больше увеличение объектива, тем меньше его фокусное расстояние и тем осторожнее следует работать, чтобы не повредить фронтальную линзу объектива. Совершенно недопустимо опускать тубус, глядя в микроскоп, так как это часто приводит к попаданию объектива в каплю (порча объектива) или к поломке предметного стекла. Если на предметном стекле находятся концентрированные кислоты (HCl , HNO_3 , $\text{HF}^{\text{ж}}$ и т. п.), то полезно фронтальную линзу объектива предохранять от действия паров кислот кусочком покровного стекла, которое удерживается каплей воды под фронтальной линзой (рис. 34).

Поляризационный микроскоп. Для исследования оптических свойств кристаллов пользуются поляризационным микроскопом, т. е. микроскопом, снабженным двумя поляризующими призмами и некоторыми специальными приспособлениями. Широко распространен поляризационный микроскоп марки МП-2 (рис. 35). Его нижняя призма представляет собой поляризатор; она находится под конденсором; верхняя призма—анализатор—помещается в тубусе между объективом и окуляром. Анализатор можно выдвигать из тубуса, т. е. включать из оптической схемы микроскопа. Поляризатор можно вращать вокруг вертикальной оси. При вращении поляризатора, поляризующие призмы приходят в скрещенное или параллельное положение друг другу.

В окуляре поляризационного микроскопа имеется стеклянная пластинка с нанесенными двумя взаимно перпендикулярными тонкими линиями. Окуляр вставляется в тубус микроскопа таким

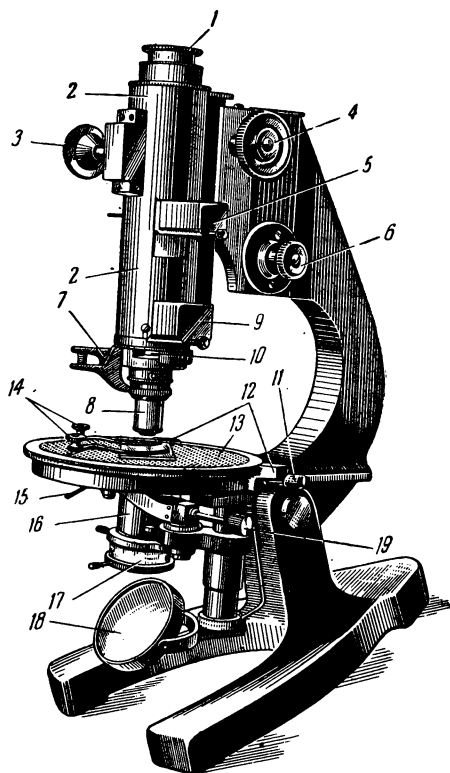


Рис. 35. Поляризационный микроскоп МП-2:

1—окуляр; 2—тубус; 3—кремальера линзы Бертрана; 4—кремальера тубуса; 5—линза Бертрана; 6—микрометрический винт; 7—щипцы, прижимающие объектив к тубусу; 8—объектив; 9—анализатор; 10—отверстие для компенсационных пластинок; 11—винт для закрепления столика; 12—ноннус; 13—предметный столик; 14—клеммы; 15—рычаг диафрагмы; 16—осветительный аппарат; 17—поляризатор; 18—зеркало; 19—рычаг линзы Лазо.

образом, чтобы одна из линий лежала в плоскости симметрии микроскопа.

Чтобы линии сразу приняли необходимое положение, окуляр имеет сбоку маленький выступ, который входит в соответствующую выемку в верхней части тубуса.

Предметный столик поляризационного микроскопа может вращаться вокруг своей оси. На краях столика нанесены деления в градусах (лимб), сбоку столика прикреплен нониус, позволяющий измерять углы поворота столика с точностью до $0,1^\circ$.

Из специальных приспособлений поляризационного микроскопа следует отметить линзу Лазо и линзу Бертрана. Линза Лазо—верхний, добавочный конденсор с высокой апертурой; эта линза применяется для сильного освещения объекта при больших увеличениях. Линза Бертрана находится в тубусе между окуляром и анализатором; ее можно включать и выключать из оптической системы микроскопа. Эта линза служит для исследования кристаллов в сходящемся поляризованном свете. К микроскопу приложены три объектива ($8\times 0,20$; $20\times 0,40$ и $40\times 0,65$) и три окуляра ($5\times$, $6\times$ и $8\times$). Таким образом, увеличение этого микроскопа варьирует в пределах 40—320 раз.

В так называемом упрощенном поляризационном микроскопе (МИН-2) дорогие поляризующие призмы заменены поляроидными пленками; линзы Лазо и Бертрана в этом приборе отсутствуют. Такой микроскоп вполне пригоден для многих исследований в микрокристаллографии.

Люминесцентный микроскоп. Для наблюдения люминесцирующих кристаллических веществ можно пользоваться люминесцентным (флуоресцентным) микроскопом²⁻⁴. Этот прибор представляет собою обычный микроскоп, снабженный соответствующим осветителем (ртутной лампой) и светофильтрами, задерживающими видимые лучи света, но пропускающими ультрафиолетовые лучи.

В. П. Вендт²⁰ предлагает простой светофильтр-конденсор для работ в падающих ультрафиолетовых лучах. Для приготовления светофильтра пользуются перегоревшей электрической лампой (мощность 40—60 ватт) из синего стекла, которую наполняют 10%-ным раствором сульфата кобальта. Синее стекло и красный раствор задерживают почти всю видимую часть спектра, но пропускают ультрафиолетовые лучи в области 320—340 мμ. Источником ультрафиолетовых лучей является ртутная кварцевая лампа ПРК-2 или ПРК-4. Колбу с раствором прикрепляют проволокой к экрану из зачерненных фанеры или картона, в которых сделано отверстие по размеру колбы. Схема прибора приведена на рис. 36.

Для наблюдения объектов, обладающих сильной люминесценцией, при малом увеличении микроскопа можно пользоваться низковольтной многоамперной лампой, дающей вполне достаточ-

ное ультрафиолетовое излучение. При малых увеличениях можно работать в падающем ультрафиолетовом свете, при больших увеличениях—только в проходящем свете.

Иногда флуоресценцию можно вызвать и коротковолновой частью видимого спектра, т. е. синими и фиолетовыми лучами. Для этого пользуются осветителем для микроскопа с синим светофильтром. При таком освещении вещества, способные люминесцировать желтым, оранжевым, красным или зеленым цветом, начинают светиться. Синие лучи, не поглощенные наблюдаемым препаратом и засвечивающие поле зрения, поглощают, помещая желтый светофильтр в окуляр (или на окуляр). Понятно, что вещества, способные светиться синим или фиолетовым цветом, при таком освещении не могут флуоресцировать.

Применяя люминесцентный микроскоп, можно обнаруживать кристаллы люминесцирующих соединений в присутствии соединений, не обладающих такой способностью. Следует также учитывать, что некоторые вещества, не обладающие собственной (первичной) люминесценцией, могут при осаждении сорбировать заранее введенные в раствор люминесцирующие красители (флуорохромы) и таким образом приобретать флуоресценцию (вторичная или наведенная флуоресценция).

Большие возможности дает применение так называемого метода «цветной трансформации», разработанного Е. М. Брумбергом⁶. Для таких исследований необходим микроскоп Брумберга. Бесцветные кристаллы разных соединений при наблюдении в этом микроскопе кажутся окрашенными в разные цвета. Это дает возможность идентифицировать кристаллы осадка, независимо от их внешней формы. По различной окраске можно в одном осадке обнаруживать кристаллы разных соединений⁵⁻⁷. Впервые применил этот метод исследования в микрокристаллологии К. П. Столяров⁷.

Более подробно работа с микроскопом в ультрафиолетовых лучах освещена в специальной литературе⁴⁻⁷.

Электронный микроскоп. С помощью этого прибора можно получать изображения при увеличении в 5000—50 000 раз. Благодаря высокой разрешающей способности этого микроскопа в микрокристаллах заметен ряд особенностей, невидимых при

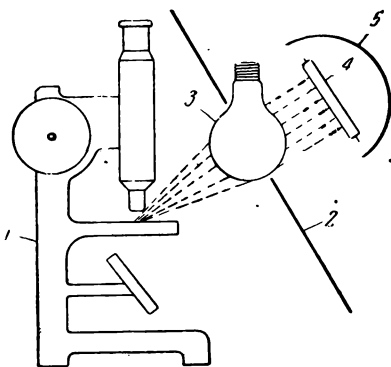


Рис. 36. Схема установки В. П. Вендта для люминесцентной микроскопии:

1 — микроскоп; 2 — экран; 3 — светофильтр-конденсор; 4 — ртутная кварцевая лампа; 5 — рефлектор.

наблюдении в обычном микроскопе. Например, кристаллы сульфата бария, кажущиеся мелкими крестиками при рассматривании в обычный микроскоп, оказываются, при исследовании под электронным микроскопом, крестообразными дендри-тами⁸.

Берлинская лазурь, турнбулева синь и ряд других соединений, при известных условиях получения и наблюдения в электронном микроскопе, оказываются состоящими из характерных кристаллов.

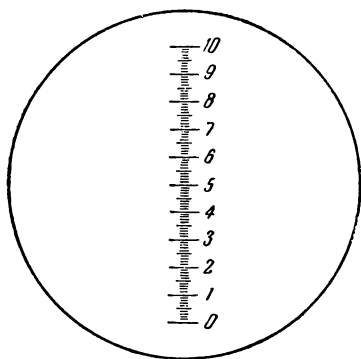


Рис. 37. Окулярный микрометр (увеличено).

Пользуясь методом электронной микроскопии, можно открывать количества вещества, в 100—10 000 раз меньшие, чем при применении других методов²¹.

Однако в практической микрокристаллоскопии электронный микроскоп не получил пока широкого применения из-за дороговизны прибора и его еще сравнительно малого пространства. Кроме того, главным образом, из-за сложности и продолжительности приготовления препаратов пользование электронным микроскопом сильно затруднено. Подробные указания об электронном микроскопе и его применении для микрокристаллоскопических исследований даются в специальной литературе^{8—14}.

Методы приготовления препаратов для электронных микрокристаллоскопических исследований и ряд реакций разработаны Л. И. Земляновой и Ю. М. Кушнир²¹.

Окулярный и объективный микрометры. Для определения размеров кристаллов необходимы окулярный и объективный микрометры. Окулярный микрометр представляет собою круглую стеклянную пластинку (иногда в металлической оправе), на которой на равных расстояниях нанесены деления (рис. 37).

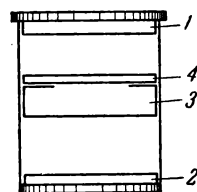


Рис. 38. Окуляр с микрометром:

1—верхняя линза окуляра; 2—нижняя линза окуляра; 3—вставка; 4—микрометр.

На окулярных микрометрах нанесено 10 или только 6—8 делений; расстояние между соседними линиями разделено еще на 10 частей. Окулярный микрометр помещается на специальную вставку, имеющуюся в каждом окуляре (рис. 38). Вставка в виде кольца сделана из жести или латуни и может быть опущена на необходимую глубину в цилиндр окуляра. Глубина опускания вставки должна быть такой, чтобы при наблюдении через верхнюю

линзу окуляра были хорошо и четко видны линии и цифры на микрометре.

Цена деления окулярного микрометра зависит от увеличения данной оптической системы. При замене одного окуляра или объектива другим цена деления микрометра также изменяется. Аналогичное изменение происходит при изменении механической длины тубуса микроскопа, т. е. расстояния между объективом и окуляром.

Для определения цены деления окулярного микрометра необходим объективный микрометр (рис. 39). Последний представляет собою стеклянную пластинку, на одном участке которой расстояние, равное 1 мм, разделено на 100 частей; таким образом, цена деления объективного микрометра равна 0,01 мм, или 10 мк. Цена деления выгравирована на этой же пластинке. Понятно, что деления видны только при рассмотрении под микроскопом.

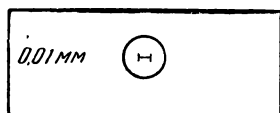


Рис. 39. Объективный микрометр.

Вместо объективного микрометра можно пользоваться счетной камерой Горяева, применяемой при анализе крови. Камера представляет собою стеклянную пластинку, на которой во взаимно-перпендикулярных направлениях нанесено много линий. Расстояния между линиями—25 и 50 мк. Под микроскопом видны квадраты, сторона которых равна 25 или 50 мк.

Более подробные сведения о микроскопах имеются в специальной литературе^{15—19}.

Предметные и покровные стекла

Почти все микрокристаллоскопические реакции проводятся на предметных стеклах. На одном стекле можно выполнить несколько реакций. Обычный размер предметных стекол 20×75 мм.

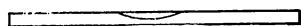
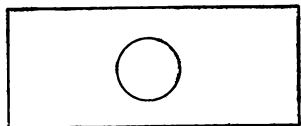


Рис. 40. Предметное стекло с углублением.

Для проведения реакций, требующих нагревания, лучше применять предметные стекла размером 10×75 мм. Желательно пользоваться предметными стеклами толщиной около 0,6—0,8 мм, так как более толстые стекла не выдерживают нагревания. В некоторых случаях применяются предметные стекла с углублением—влажная камера (рис. 40).

Для выполнения реакций с применением реактивов, действующих на стекло, например фтористоводородной кислоты или ее солей, предметное стекло следует покрыть тонким слоем коллодия, канадского бальзама или равномерно, но не обильно, смазать

вазелином. Очень удобно в таких случаях проводить реакции на фото- или кинопленке, освобожденной от светочувствительного слоя. Для этого пленку помещают на 10—15 мин. в теплую воду, после чего светочувствительный слой легко удаляют, осторожно соскабливая ножом.

Предметные стекла, применяемые для микрокристаллоскопических реакций, должны быть совершенно чистыми и без царапин. Мыть стекла лучше всего губкой, пропитанной мыльной водой, затем струей водопроводной воды и, наконец, дистиллированной водой. Для высушивания стекла оставляют в вертикальном положении, защищая их от попадания пыли. Можно вытирать стекла замшей или чистой тканью, но в последнем случае необходимо следить, чтобы на поверхности стекла не оставались волокна.

Для быстрого охлаждения предметных стекол их помещают на толстую стеклянную или металлическую пластинку.

Исследование металлов удобно проводить на предметных стеклах с матовой поверхностью или на пластинках из неглазированного фарфора. Матовые стекла применяют для исследований в проходящем свете; фарфоровые пластинки—для рассматривания в отраженном свете.

Покровные стекла обычно имеют квадратную форму (длина ребра 18—20 мм); толщина стекла—около 0,17—0,20 мм.

При микрокристаллоскопических исследованиях покровные стекла применяют редко.

Капилляры

Капиллярная трубка, или просто капилляр, представляет собою стеклянную трубку, один конец которой вытянут в тонкий капилляр. Для изготовления капилляров пользуются промытыми и высушенными трубками из легкоплавкого стекла (внутренний диаметр 3—8 мм).

Капилляры для нанесения реактивов и испытуемых растворов на предметные стекла. На рис. 41 приведены формы и даны размеры обычно применяемых капилляров.

При введении кончика капилляра в жидкость последняя под действием капиллярных сил входит в канал и поднимается до известного уровня.

Открытый кончик капилляра должен иметь ровные края, с плоскостью среза, перпендикулярной оси капилляра; капилляры с косым срезом или зазубренными краями отверстия применять для работы недопустимо.

Диаметр капиллярного отверстия должен быть таким, чтобы при непродолжительном соприкосновении наполненного капилляра с предметным стеклом на последнем оставалась капля жидкости диаметром около 2 мм. Объем такой капли—около 1—2 μ л. Для получения больших капель увеличивают время соприкосно-

вления капилляра с предметным стеклом или осторожно выдувают каплю жидкости. При заполнении капилляров ограничиваются тем количеством жидкости, которое входит в капилляр при погружении его кончика в раствор. Поэтому нет необходимости закрывать пальцем широкое отверстие трубки. Всасывание жидкости ртом и, следовательно, обильное наполнение трубок не рекомендуется, потому что в таких случаях жидкость быстро вы-

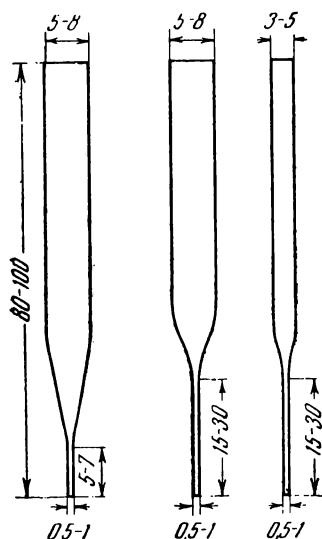


Рис. 41. Капилляры для реактивов.

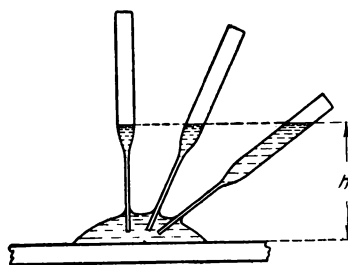


Рис. 42. Введение жидкости в капилляр.

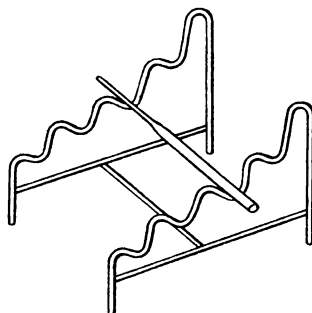


Рис. 43. Штатив для капилляров.

текает на предметное стекло, образуя слишком большие капли. Если в капилляр требуется ввести больший объем раствора, чем может всосаться под действием капиллярных сил, то трубке придают наклонное положение: при постоянной высоте h подъема жидкости количество ее, проникающее в капилляр, увеличивается (рис. 42).

Капилляры хранят в чистом стакане или в штативах из алюминия или латуни (рис. 43), а также из проволоки или стеклянных палочек.

Чтобы избежать загрязнения капилляров, их не рекомендуют класть непосредственно на стол.

По окончании работы капилляры тотчас промывают. Для этого в капилляр вводят несколько раз подряд дистиллированную воду, сливая ее каждый раз. Если почему-либо нет возможно-

сти сразу промыть капилляры, то их помещают в стакан с водой и промывают спустя некоторое время. Нельзя оставлять капилляры с реактивами или исследуемыми растворами на воздухе длительное время, так как после высыхания их трудно отмыть.

Даже при надлежащем уходе капилляры постепенно загрязняются, и вода или водные растворы в них не входят. Для очистки опускают кончик капилляра в спирт. Если загрязнение вызвано тонким слоем жира (что бывает чаще всего), то последний растворяется в спирте, и спирт легко входит в капилляр.

Для удаления спирта к кончику капилляра прикасаются кусочком чистой фильтровальной бумаги. Спирт всасывается бумагой, и в капилляр вводят новую порцию спирта. После двух-трех промываний спиртом и последующего промывания дистиллированной водой капилляр пригоден для работы с водными растворами. Таким же способом можно промывать капилляры растворами кислот или щелочей для удаления растворимых загрязнений. Очень загрязненные капилляры следует заменять новыми.

Для каждого раствора требуется отдельный капилляр.

Капилляры для отсасывания жидкости отличаются от описанных выше длинной капиллярной частью

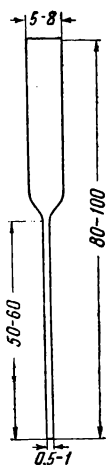


Рис. 44. Капилляр для отсасывания жидкости.

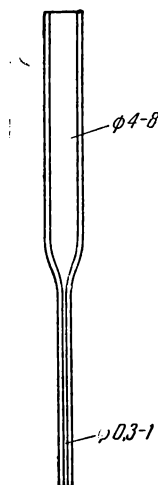


Рис. 45. Капилляр для микрофильтрации.

капилляров только более (рис. 44).

Капилляры для микрофильтрации (рис. 45) изготавливают из толстостенных стеклянных трубок.

Стеклянные палочки

Для перемешивания капель или перенесения из склянки на предметное стекло крупинки сухого реактива служат стеклянные палочки с оттянутыми в острые концами (рис. 46, а). Палочку можно заменить капилляром, если запаять на спиртовой горелке его отверстие. Для перемешивания служит также платиновая проволока, впаянная в стеклянную палочку (рис. 47, а). Для перемешивания растворов в микропробирках можно пользоваться тонкой стеклянной палочкой или платиновой проволокой. Такие палочки должны иметь около 1 мм в диаметре и достаточную длину, например 50—70 мм (рис. 46, б и 47, б). С этой же целью применяются стеклянные нити с шариком на конце (рис. 46, в).

Для нанесения на предметное стекло маленьких капель практически одинакового объема пользуются стеклянными палочками, оттянутый конец которых ровно срезан и не оплавлен (рис. 46,з). При погружении в жидкость такой палочки и извлечении ее из жидкости на кончике палочки остается маленькая капля; при

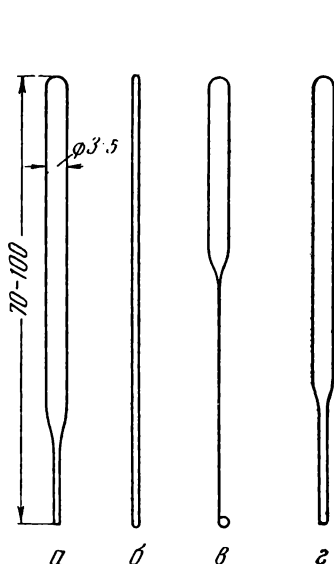


Рис. 46. Стеклянные палочки:
а и б—палочки для переноса крупинок реактивов; в—палочка для перемешивания растворов; г—палочка для переноса капель раствора.

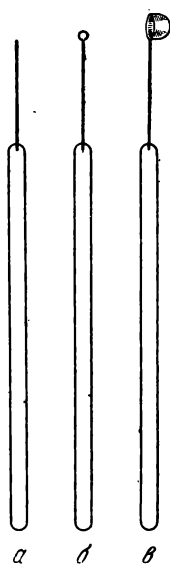


Рис. 47. Платиновая проволока:
а—без ушка; б—с ушком и в—платиновая ложечка.

соприкосновении с предметным стеклом почти вся капля стекает на стекло. Приводим примерную зависимость объема капли от диаметра кончика палочки:

| | | | | |
|--|---|-----|------|------|
| Диаметр кончика палочки, мм . . | 2 | 1,5 | 1 | 0,5 |
| Приблизительный объем капли, μ л | 2 | 0,8 | 0,25 | 0,03 |

Газовая камера

Работы с газо- или парообразными реактивами или обнаружение газообразных веществ (NH_3 , H_2S и др.) проводят в так называемой газовой камере (рис. 48), которая представляет собою стеклянное кольцо с отшлифованными краями; внутренний диаметр кольца 5—15 мм, высота 5—15 мм. Такие кольца можно приготовить из отрезков стеклянной трубки с толщиной стенок 1—2 мм. Края кольца слегка смазывают вазелином. Кольцо по-

мещают на предметное стекло и накрывают сверху покровным стеклом.

Реактив или исследуемый раствор, выделяющий газ или пар, помещают на нижнее стекло, а каплю, на которую должен действовать газ,—на нижнюю поверхность верхнего стекла. Такую газовую камеру можно поместить на предметный столик и наблюдать в верхней капле образование кристаллического осадка.

Вместо газовой камеры такого устройства можно применять маленький фарфоровый тигель, который закрывают предметным стеклом (рис. 49).

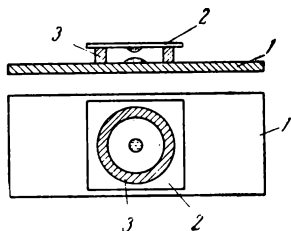


Рис. 48. Газовая камера:
1—предметное стекло; 2—по-
кровное стекло; 3—стеклянное
кольцо.



Рис. 49. Тигель, применен-
ный в качестве газовой
камеры.

По окончании реакции каплю на предметном стекле рассматривают под микроскопом.

Газовая камера применяется также для работ, выполняемых при высокой влажности воздуха (влажная камера).

Микрогорелки

Для нагревания, выпаривания и прокаливания применяют микрогорелки. Вместо специальных микрогорелок можно применять обыкновенные небольшие спиртовые горелки. Пламя горелки должно быть высотой не более 10 мм; для ряда работ необходимо пламя высотой 3—5 мм. Для уменьшения высоты пламени применяют микроспиртовки или укорачивают выступающую из трубки часть фитиля. Для получения совсем маленького пламени верхняя часть фитиля должна находиться немного ниже уровня трубки (рис. 50).

Микроспиртовку можно приготовить из пробирки, которую закрывают пробкой с проходящим через нее отрезком стеклянной трубки (рис. 51). В трубку вставляется фитиль, состоящий из нескольких хлопчатобумажных нитей. Для устойчивости такую микроспиртовку укрепляют в пробке. Колпачком служит отрезок пробирки с внутренним диаметром 16—18 мм.

Газовая микрогорелка (рис. 52) без крана представляет собою стеклянную или латунную трубку 1 диаметром около 10 мм, суживающуюся к одному из концов и согнутую под прямым углом.

Диаметр выходного отверстия—около 1 мм. К трубке припаяны две палочки 2, служащие для сохранения вертикального положе-

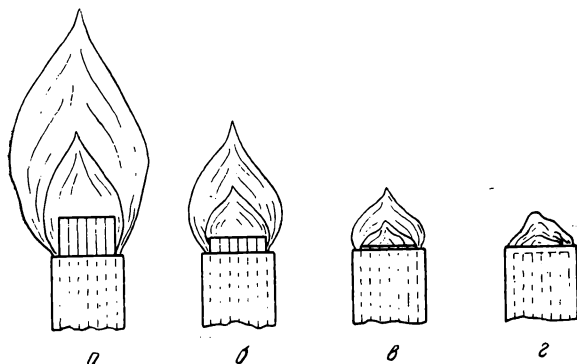


Рис. 50. Высота пламени спиртовки:
а, б—пламя, непригодное для большинства микрохимических работ; в, г—пламя, удобное для микрохимических работ.

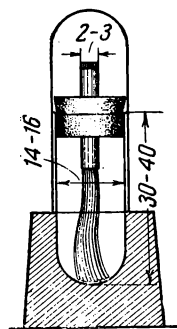


Рис. 51. Микро-спиртовка.

ния суженной части трубки. Широкая часть трубки 1 через резиновую трубку 3 соединена с источником светильного газа. Приток газа и размер пламени можно регулировать винтовым зажимом 4.

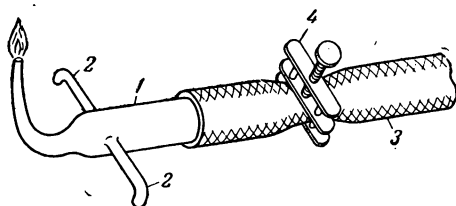


Рис. 52. Газовая микрогорелка:
1—стеклянная или латунная трубка; 2—палочки; 3—резиновая трубка; 4—зажим.

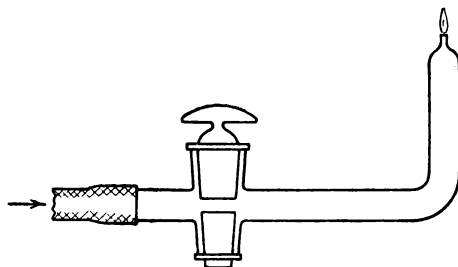


Рис. 53. Газовая микрогорелка с краном.

У входа в трубку 1 полезно поместить небольшой неплотный слой ваты для очистки газа от механических примесей.

На рис. 53 показана аналогичная микрогорелка с краном. Недостаток таких горелок заключается в том, что при узком отверстии и сильном пламени конец капилляра может заплавиться, и горелка становится непригодной. Для устранения этого недостатка И. П. Алимарин рекомендует делать горелки из кварцевых трубок.

Водяная баня,

Фарфоровая чашка диаметром 40—50 мм или большой фарфоровый тигель, нагреваемые на электрической плитке или спиртовой горелке, могут служить водяной баней. Чашку или тигель, содержащие 3—5 мл воды, накрывают часовым стеклом. На часовое стекло кладут предметное стекло с каплей жидкости, которую требуется концентрировать или выпарить досуха.

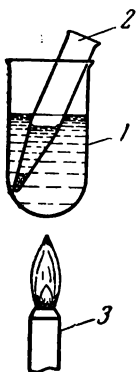


Рис. 54. Нагревание микропробирки на водяной бане:

1—пробирка с водой; 2—микропробирка с нагреваемой жидкостью; 3—горелка.

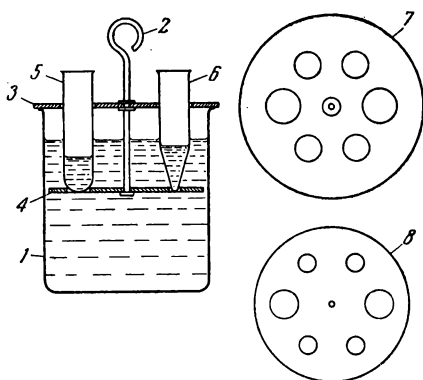


Рис. 55. Водяная баня:

1—стакан с водой; 2—штатив с нагреваемыми пробирками; 3—верхний диск с отверстиями; 4—нижний диск; 5 и 6—нагреваемые микропробирки; 7 и 8—верхний и нижний диски (вид сверху).

На рис. 54 показана схема простейшей водяной бани для микрохимических работ. Микропробирки нагревают в широкой, но короткой пробирке с водой. Для одновременного нагревания нескольких микропробирок пользуются прибором (рис. 55), состоящим из стакана с водой, помещенного на электрическую плитку, и вставки из латуни или алюминия с отверстиями для микропробирок.

Для нагревания на водяной бане микропробирок пользуются также более простым приспособлением (рис. 56,а). На верхнюю часть микропробирок 2 надевают резиновые кольца 3, вырезанные из толстостенной резиновой трубки. Микропробирка удерживается кольцом в вертикальном положении в отверстии крышки водя-

ной бани 1. Чашку или тигель с водой накрывают крышкой 4 из алюминия или жести, в которой просверлено несколько круглых отверстий; диаметр их на 0,5—1 мм больше наружного диаметра пробирок. Пробирки опускают в эти отверстия; резиновые кольца, надетые на пробирки, не дают им упасть. Другой способ укрепления микропробирок на водяной бане показан на рис. 56,б.

Микротигли и микрочашки

Выпаривание и прокаливание при температурах до 150° проводят непосредственно на предметном стекле. Для работ при более высоких температурах служат фарфоровые или платиновые микротигли емкостью около 0,5—1 мл. Маленькие, невысокие тигли могут применяться в микроанализе вместо чашек для выпаривания.

Микрочашку для выпаривания, 0,05—0,3 мл раствора можно изготовить из стеклянной трубки. Трубку диаметром 5—8 мм запаивают с одной стороны (рис. 57,а), и выдувают шарик (рис. 57,б) диаметром 10—15 мм; от него отрезают почти половину

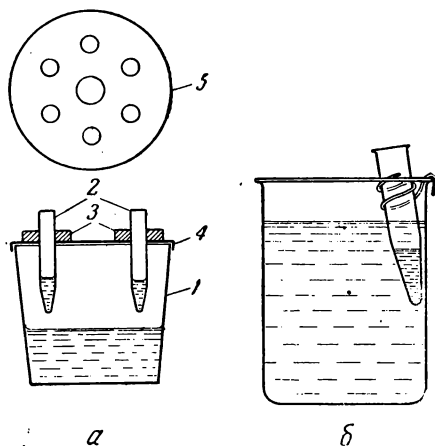


Рис. 56. Нагревание микропробирок на водяной бане:

а и б—способы крепления микропробирок; 1—тигель или стакан с водой; 2—микропробирки; 3—резиновые кольца; 4—крышка с отверстиями; 5—крышка (вид сверху).

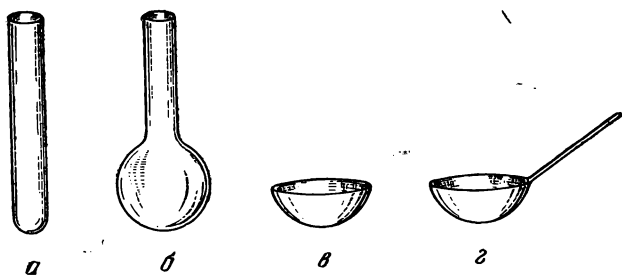


Рис. 57. Стадии изготовления микрочашки.

сферической части (рис. 57,в), к которой для удобства припаивают тонкую стеклянную палочку (рис. 57,г) диаметром около 1 мм и длиной 10—20 мм.

Платиновые чашечка и ложечка

Платиновые чашечка или ложечка (см. рис. 47, в, стр. 41) служат для выпаривания исследуемых веществ с концентрирован-

ными кислотами, особенно с фтористоводородной кислотой. Их можно приготовить следующим способом. Из платиновой жести толщиной 0,2—0,3 мм вырезают кружок диаметром около 8 мм, помещают его на резиновую пробку и надавливают на него оплавленной стеклянной палочкой. При этом кружок приобретает форму чашечки. Необходимо иметь еще одну такую чашечку, но припаянную к платиновой проволоке, которую, в свою очередь, для удобства пользования впаивают в стеклянную палочку—получается платиновая ложечка.

Платиновая проволока с ушком

Платиновая проволока с ушком (см. рис. 47, б, стр. 41) применяется при сплавлении крупинки исследуемого вещества с содой, содой и селитрой, перекисью натрия и т. п.

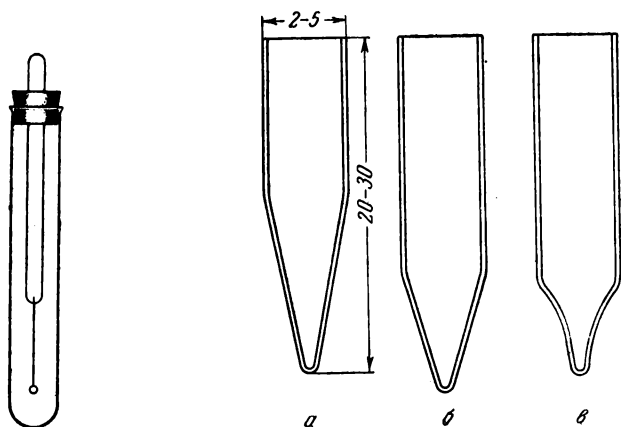


Рис. 58. Хранение платиновой проволоки с ушком.

Рис. 59. Конические микропробирки:
а и б—правильная форма; в—неправильная форма.

Платиновой проволокой с ушком можно также отбирать очень малые объемы растворов. Если ушко опустить в раствор, а затем медленно извлечь его, то небольшая капелька жидкости остается в ушке. В зависимости от диаметра ушко может захватывать разные объемы жидкости:

| | | | | | |
|--|---|-----|-----|-----|-----|
| Диаметр ушка, мм | 3 | 2 | 1,5 | 1 | 0,7 |
| Приблизительный объем захватываемого раствора, μ л | 4 | 1,5 | 1 | 0,5 | 0,2 |

При последующем соприкосновении ушка с поверхностью предметного стекла на стекле остается капля жидкости.

Каплю жидкости можно отобрать, только пользуясь чистым ушком. На ушке, загрязненном хотя бы прикосновением пальцев, жидкость либо не остается, либо захватывается относительно небольшой объем ее. Для очистки ушко прокалывают или несколько раз погружают в каплю чистого спирта. По окончании работы очищенную проволоку с ушком помещают в пробирку (как показано на рис. 58) для предохранения от поломки и загрязнения.

Конические микропробирки

Для получения осадков из небольших объемов анализируемых растворов (0,01—0,05 мл) пользуются коническими микропробирками

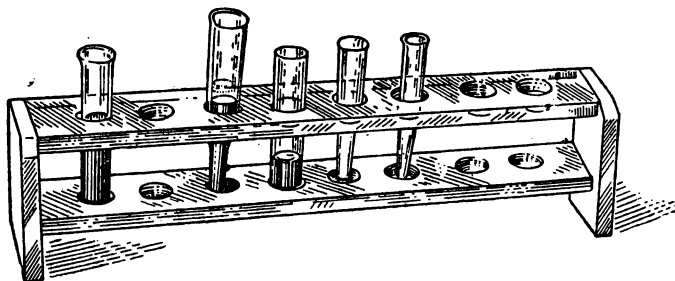


Рис. 60. Штатив для микропробирок.

ками (рис. 59). Дно микропробирки представляет собой правильный конус. Микропробирки с дном неправильной формы применять не следует. Конические микропробирки нетрудно изготовить из стеклянных трубок. Работать можно только с очень чистыми микропробирками. В загрязненных микропробирках частицы осадка прилипают к внутренним стенкам, что в дальнейшем мешает полному отделению осадка и жидкости.

На рис. 60 показан штатив для микропробирок (изготавливается из дерева или пластмассы).

Приборы для получения газов

Один из приборов для получения газов (рис. 61) состоит из небольшой пробирки и дважды согнутой под прямым углом тонкой стеклянной трубки, соединяющейся с пробиркой при помощи резиновой пробки. Для получения сероводорода в пробирку помещают

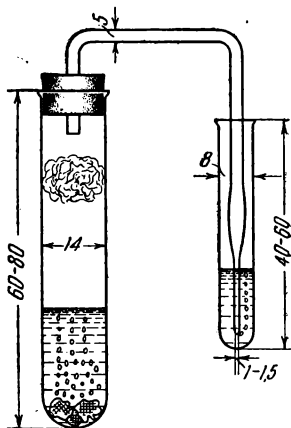


Рис. 61. Прибор для получения сероводорода.

несколько кусочков сульфида железа (около 0,5—1 г) и вливают 1 мл соляной кислоты (1 : 1). В верхнюю часть пробирки для улавливания мельчайших капелек кислоты помещают кусочек марли, сложенной в несколько раз. Затем к пробирке присоединяют трубку. Открытый конец трубки опускают в микропробирку с анализируемым раствором.

На рис. 62 показана схема еще более простого прибора. По окончании пропускания газа содержимое пробирки выбрасывают.

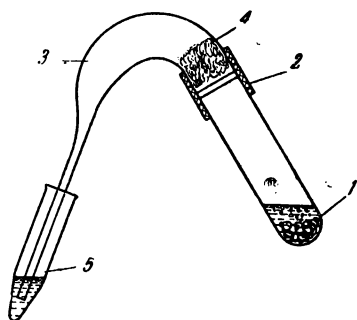


Рис. 62. Прибор для получения сероводорода:

1—пробирка с FeS и HCl ; 2—резиновая трубка; 3—трубка с капилляром; 4—вата; 5—микропробирка с анализируемым раствором.

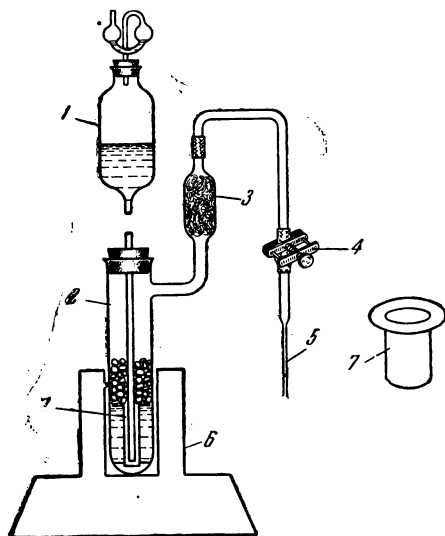


Рис. 63. Прибор для получения сероводорода:

1—сосуд с HCl ; 2—сосуд с FeS ; 3—трубка с ватой; 4—винтовой зажим; 5—капилляр; 6—штатив; 7—вкладыш для кусочков FeS .

На рис. 63—65 даны схемы продолжительно действующих приборов для получения сероводорода. Пользуясь этими приборами, но заменив реактивы, можно получать углекислый газ, водород и другие газы.

Приборы для фильтрации

Для фильтрации путем центрифугирования служит воронка Стрижевского (рис. 66). Желательно иметь воронки различных размеров. Воронка должна свободно входить в обычные центрифужные пробирки.

Для фильтрации 0,05 мл и больших объемов жидкости, при повышенном давлении, В. К. Матвеев рекомендует прибор (рис. 67), состоящий из двух толстостенных отрезков стеклянной трубки 1 и 2 с отшлифованными краями (внутренний диаметр 3—5 мм, длина 20—25 мм). Нижняя часть трубки 2 оттянута в капилляр 3. Между обеими трубками помещают кружок фильт-

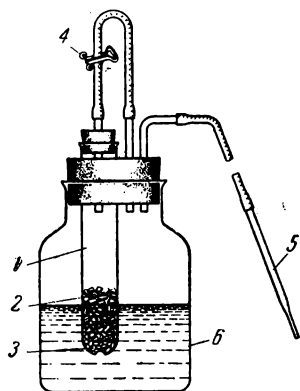


Рис. 64. Прибор для получения сероводорода:

1—пробирка с отверстием внизу; 2—FeS; 3—стеклянные шарики; 4—зажим; 5—капилляр; 6—сосуд с HCl.

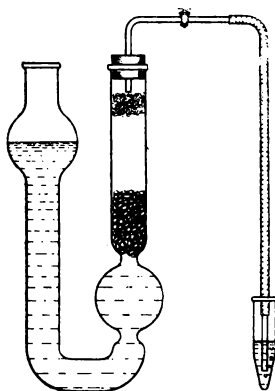


Рис. 65. Прибор для получения сероводорода²².

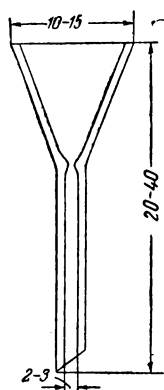


Рис. 66. Воронка Стрижевского.

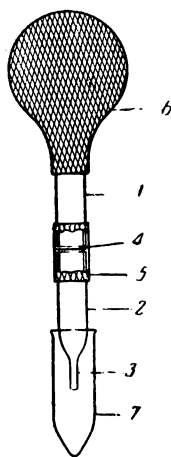


Рис. 67. Прибор Матвеева для микрофилтрования:

1, 2—трубки с отшлифованными краями; 3—капилляр; 4—фильтр; 5—резиновая трубка; 6—резиновая груша; 7—приемник фильтрата.

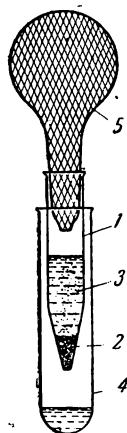


Рис. 68. Прибор Алимарина и Архангельской для микрофилтрования:

1—коническая фильтровальная трубка; 2—вата; 3—фильтруемая жидкость с осадком; 4—приемник фильтрата; 5—резиновая груша.

ровальной бумаги 4, диаметр которого равен внешнему диаметру трубок. Обе части соединяют встык при помощи куска толстостенной резиновой трубки 5. Таким образом, фильтр оказывается плотно укрепленным между обеими трубками. На свободный конец верхней трубки надевают резиновую грушу 6.

На рис. 68 показана схема прибора И. П. Алимарина и В. Н. Архангельской для фильтрования 0,25—1 мл жидкости. Прибор представляет собой коническую фильтровальную трубку 1, в узкой части которой помещают небольшой, но очень плотно

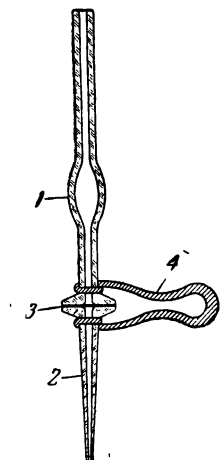


Рис. 69. Фильтровальная пипетка
Маярова:

1, 2—пришлифованные части прибора; 3—фильтр; 4—зажим.

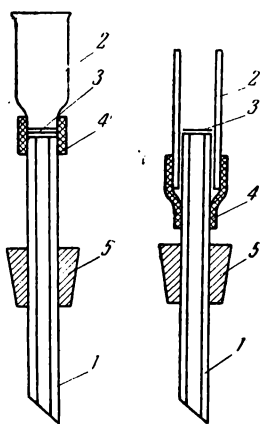


Рис. 70. Трубки для фильтрования:

1 — толстостенная трубка; 2—трубка для введения фильтруемой жидкости; 3—бумажный фильтр; 4—резиновая трубка; 5—пробка для соединения с колбой для отсасывания.

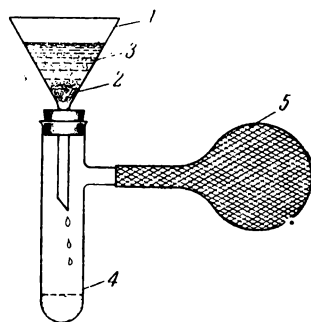


Рис. 71. Прибор для фильтрования:

1—воронка; 2—вата; 3—жидкость с осадком; 4—пробирка с боковой трубкой; 5—резиновая груша.

сжатый кусочек ваты 2. Важной частью прибора является резиновый баллон 5.

Для фильтрования 1—4 капель жидкости можно пользоваться фильтровальной пипеткой К. Л. Маярова¹ (рис. 69); она состоит из двух пришлифованных толстостенных стеклянных трубок 1 и 2, между которыми помещен кружок фильтровальной бумаги 3. Обе части прибора соединяются зажимом 4.

Если в сравнительно большом объеме жидкости находится небольшое количество осадка, то для фильтрования удобно применять трубки, изображенные на рис. 70. Трубки присоединяют к колбе для отсасывания (на рисунке не показана). В зависимости от количества осадка внутренний диаметр трубок может быть от 1 до 5 мм*.

* Фильтровальные трубки, действие которых основано на таком принципе, впервые в СССР применил член-корреспондент АН СССР И. П. Алимарин.

Фильтрацию 0,1 мл и больших объемов жидкости проводят в приборе (рис. 71), состоящем из пробирки 4 с боковой трубкой и воронки Стрижевского 1. К отверстию боковой трубки присоединяют резиновую грушу 5, сжатую рукой. При разжимании руки груша расправляется, и давление в пробирке 4 уменьшается, вследствие чего жидкость проходит через плотный слой ваты 2 и попадает в пробирку 4.

Центрифуги

Для быстрого отделения осадков от растворов в микрохимическом анализе удобно применять центрифуги. При центрифугировании

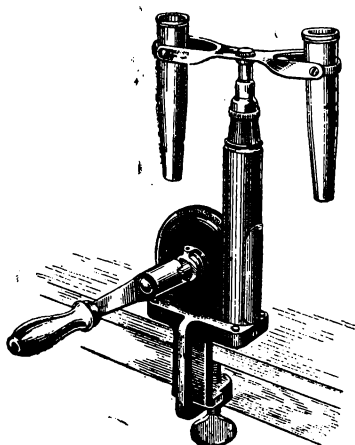


Рис. 72. Двугнездная ручная центрифуга.

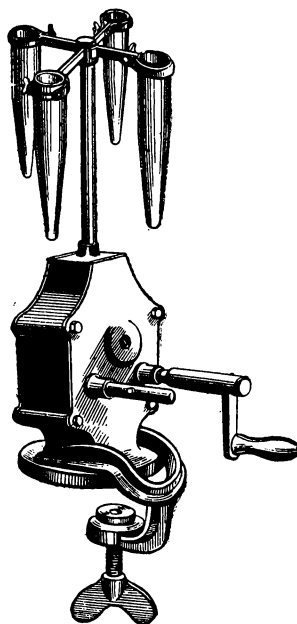


Рис. 73. Четырехгнездная ручная центрифуга.

осаждение частиц осадка ускоряется центробежной силой, развивающейся при очень быстром вращении пробирки с жидкостью и осадком.

Величина центробежной силы определяется формулой:

$$F = 0,011 \, r m n^2$$

где F —величина центробежной силы, дин;
 r —радиус орбиты вращения центрифуги, см;
 m —масса центрифугируемого предмета, г;
 n —число оборотов в минуту.

Как показывает формула, эффективность центрифуги зависит от радиуса орбиты вращения, т. е. от расстояния от центра вращения до дна центрифужной пробирки. По этой причине для работы следует рекомендовать центрифуги с более длинным плечом. Формула также показывает, что значительно лучшего осаждения частиц осадка на дно пробирки можно достигнуть при увеличении числа оборотов.

Центрифуги бывают ручные и электрические. Ручные центрифуги чаще всего имеют два (рис. 72) или четыре (рис. 73) гнезда.

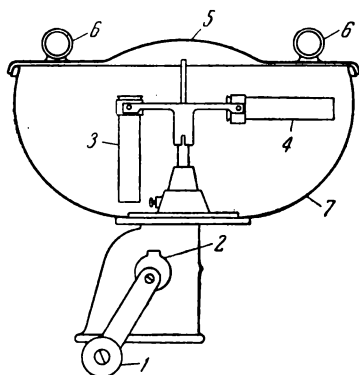


Рис. 74. Ручная центрифуга с предохранительным кожухом:

1—ручка; 2—отверстие для вливания масла; 3—положение гильзы с пробиркой в покое; 4—положение гильзы с пробиркой при центрифугировании; 5—крышка; 6—ручки; 7—предохранительный кожух.

При работе микропробирку с жидкостью и осадком помещают в одно из гнезд центрифуги, в остальные гнезда для равновесия помещают такие же пробирки с таким же объемом воды. Если этого не сделать, то центрифуга при вращении будет вибрировать; вибрация же приводит к быстрой порче центрифуги. Вращение центрифуги начинают постепенным, медленным движением ручки, понемногу увеличивая скорость вращения. Через 1—3 мин. прекращают вращать ручку. Дальнейшие операции проводят после полной остановки центрифуги. Центрифугу нельзя останавливать руками. Желательно пользоваться центрифугами, снабженными предохранительным кожухом (рис. 74).

Скорость вращения ручной центрифуги достигает 600—1000 об/мин.

Путем изменения конструкции ручной центрифуги можно достигнуть значительно большей скорости ее вращения. На рис. 75, а и б даны схемы двух конструкций ручных микроцентрифуг (защитные кожухи на рисунках не показаны), скорость вращения которых достигает 2000—3000 об/мин. Второй прибор (рис. 75, б) пригоден только для работы с самыми маленькими пробирками.

Значительно большую скорость вращения имеют электрические центрифуги (рис. 76 и 77)—до 3000 об/мин. и более. Центрифуга снабжена реостатом, позволяющим регулировать скорость вращения. При включении центрифуги в электрическую сеть реостат должен быть полностью включен, затем реостат медленно выключают, тем самым постепенно увеличивают скорость вращения центрифуги. Для остановки центрифуги реостат также медленно, постепенно включают. Быстрое включение прибора на полную мощность может привести к его порче. Во избежание несчастных

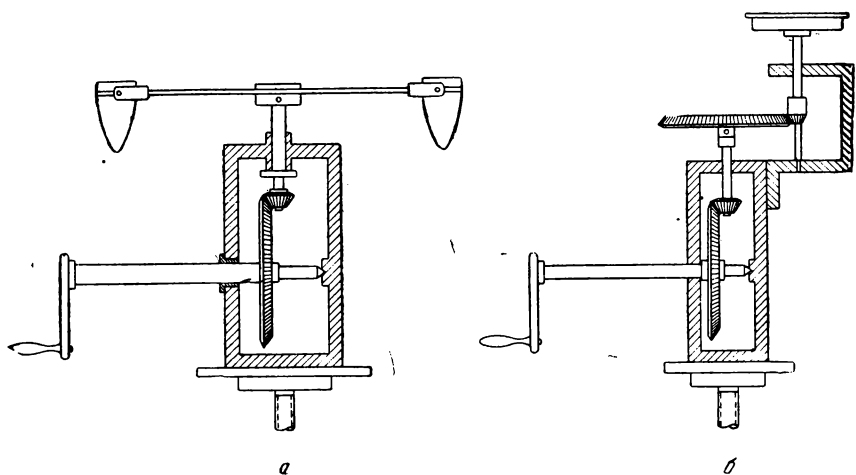


Рис. 75. Ручная микроцентрифуга:
а и б—разные схемы конструкций.

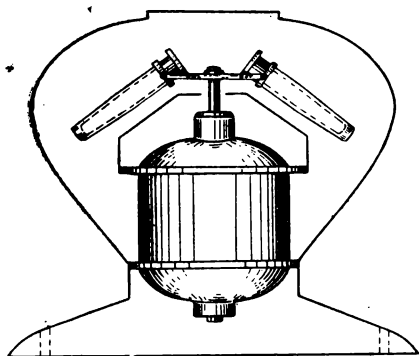


Рис. 76. Электрическая центрифуга
(общий вид).

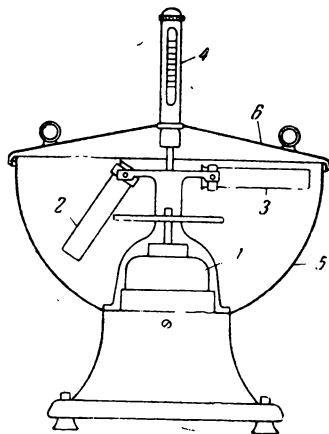


Рис. 77. Электрическая центрифуга:

1—мотор; 2—положение гильзы с пробиркой в покое; 3—положение гильзы при центрифугировании; 4—счетчик оборотов; 5—предохранительный кожух; 6—крышка.

случаев электрические центрифуги всегда заключены в защитный металлический кожух.

Известны микроцентрифуги, у которых центробежное усилие в несколько раз меньше разрывного, скорость не более 1200 об/мин. Основой такой центрифуги является алюминевый блок, в котором высверлены каналы для пробирок. На рис. 78 приведена схема этой микроцентрифуги.

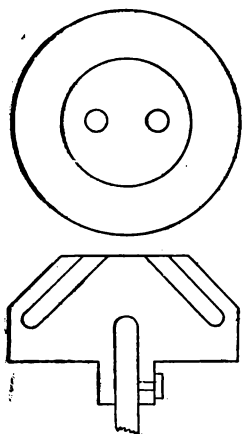


Рис. 78. Схема микроцентрифуги.

* * *

В лаборатории микроанализа необходимо иметь напильник для получения небольшого количества опилок с поверхности исследуемых металлических предметов. Напильником не следует пользоваться для отбора проб сплавов, содержащих олово и свинец, так как напильник в таких случаях очень загрязняется. Лучше снимать небольшую тонкую стружку таких металлов перочинным ножом или бритвой.

В лаборатории должны иметься ножицы, пинцеты, никелевый шпатель, паяльная трубка, небольшой магнит, полоски слюды и асбестового картона.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Л. М а л я р о в, Качественный микрохимический анализ, Изд. Московского государственного университета, 1951, стр. 8.
2. М. А. К о н с т а н т и н о в а-Ш л е з и н г е р, Люминесцентный анализ, Изд. АН СССР, 1948, стр. 127.
3. П. П р и н с г е й м и М. Ф о г е л ь, Люминесценция жидких и твердых тел, Изд. ин. лит., 1948, стр. 92.
4. М. H a i t i n g e r, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, Вена, 1937.
5. Е. М. Б р у м б е р г, ДАН, 25, № 6 (1939); 52, № 6 (1946); Природа, № 3, 18 (1940); Изв. АН СССР, серия, физ., 6, № 1—2, 32 (1942).
6. М. Н. М е й с е л ь, Микробиология, 16, № 6, 527 (1947).
7. К. П. С т о л я р о в, ЖАХ, 7, 195 (1952). Ученые записки Ленинградского государственного университета, серия хим., 12, 209 (1953).
8. R. F i s c h e r, Anal. Chem., 23, 1667 (1951); 20, 1107 (1948).
9. Е. А. G u l b r a n s o n и др., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 646 (1945).
10. Н. Г. С у ш к и н, Электронный микроскоп, Гостехиздат, 1949.
11. Н. Г. С у ш к и н, Зав. лаб., 8, 826 (1939).
12. Б. А. О с т р о у м о в, Зав. лаб., 11, 554 (1945).
13. В. Н. В е р ц н е р, Зав. лаб., 11, 543 (1945); 13, 1364 (1947).
14. А. И. Ф р и м е р и С. Л. П у п к о, Зав. лаб., 13, 1375 (1947).
15. Л. Г. Т и т о в, Микроскопы, их принадлежности и применение, ОНТИ, 1934.
16. Г. И. Р о с к и н, Микроскопическая техника, изд. «Советская Наука», 1951.
17. В. Б. Т а т а р с к и й, Кристаллооптика, Изд. Ленинградского государственного университета, 1949.

18. И. С. Волынский, Определение рудных минералов под микроскопом, Госгеолгиздат, 1947.
19. Л. И. Цукерман, Практическое руководство по микрофотографии, Металлургиздат, 1950.
20. В. П. Вендт, ЖАХ, 3, 236 (1948).
21. Л. И. Землянова и Ю. М. Кушнир, Зав. лаб., 18, 972 (1952).
22. В. Н. Алексеев, Курс качественного химического полумикроанализа, Госхимиздат, 1952.

ТЕХНИКА МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Осаждение на предметном стекле

Почти все реакции в микрокристаллоскопии являются реакциями осаждения. Поэтому техника осаждения на предметном стекле и есть техника выполнения большинства микрокристаллоскопических реакций. Техника осаждения несколько различна в зависимости от агрегатного состояния исследуемого объекта и применяемого реактива.

Осаждение жидкими реактивами. В случае прикосновения кончиком чистого капилляра к капле анализируемого раствора в канал капилляра входит небольшой объем жидкости. После этого кончиком капилляра прикасаются к предметному стеклу так, чтобы срез капилляра полностью находился на стекле (рис. 79). После удаления капилляра на предметном стекле остается капелька раствора. Объем капельки зависит от диаметра капилляра и от количества жидкости в нем. При сравнительно больших количествах (которых вообще надо избегать) жидкость вытекает на предметное стекло до удаления капилляра и в таких случаях объем вытекающей капли зависит также от продолжительности соприкосновения капилляра с предметным стеклом. Объем капли должен быть в пределах 1—2 $\mu\text{л}$, такая капля образует на предметном стекле влажный кружок диаметром 2—3 мм. Необходимо, чтобы капля жидкости на предметном стекле была почти плоской (рис. 79,а). Если предметное стекло недостаточно чисто (жир), то капля приобретает сферическую форму (рис. 79,б); в такой капле нельзя рассматривать кристаллы осадка—сферическая поверхность искажает наблюдаемую форму кристаллов.

Каплю исследуемого раствора помещают недалеко от края предметного стекла, что удобно при выпаривании или прокаливании. Рядом с каплей исследуемого раствора, пользуясь тем же приемом, помещают каплю раствора реактива. Расстояние между каплями должно быть не более 1—1,5 мм.

Соединять обе капли вместе можно разными способами. Конец стеклянной палочки погружают в одну из капель и проводят им по стеклу линию в направлении к другой капле до соединения с ней. (рис. 80,а). Между каплями при этом образуется канал, по которому оба раствора диффундируют друг в друга. В результате выпадает осадок, который рассматривают под микроскопом.

Соединять капли можно также и при помощи тонкого предметного стекла, углом которого проводят линию от одной капли к другой (рис. 80,б). Полного перемешивания капель следует избегать, так как это вызывает быструю кристаллизацию—выпадают мелкие кристаллы. При медленном диффундировании образуются крупные, правильно сформированные кристаллы.

Слияние капель и медленное диффундирование происходит так-

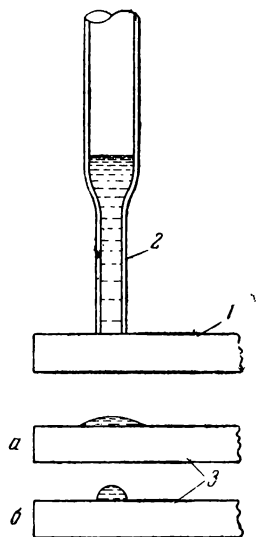


Рис. 79. Нанесение капли раствора на предметное стекло:

1—предметное стекло; 2—кончик капилляра с раствором; 3—предметное стекло с каплей раствора; а—правильная форма капли; б—неправильная форма капли.

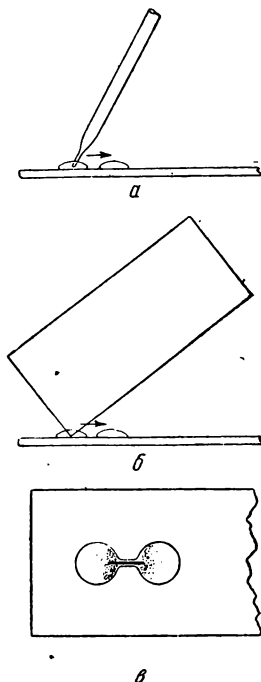


Рис. 80. Соединение капель раствора на предметном стекле:

а—стеклянной палочкой; б—углом предметного стекла; в—стеклянной нитью.

же, если между каплями поместить (тонким пинцетом) кусочек стеклянной нити длиной 2—3 мм (рис. 80,в). Наконец, если капли находятся близко одна от другой (на расстоянии не более 1 мм), то их слияние достигается легким ударом пальцем о ребро предметного стекла.

При работе с очень маленькими каплями (0,5 μ л и меньше) возникает опасность их высыхания в процессе осаждения и последующего наблюдения под микроскопом. В высохшей капле уже невозможно наблюдение кристаллов осадка, так как наряду с последними кристаллизуются, конечно, и избыток реактива и посторонние вещества, находящиеся в исследуемом растворе.

В таких случаях реакцию проводят *во влажной камере*. Капли исследуемого раствора и реактива соединяют на середине предметного стекла, последнее тотчас переворачивают каплей вниз и кладут на другое предметное стекло с углублением. В углублении находится капля дистиллированной воды. В таких условиях капля испаряется очень медленно. Каплю во влажной камере рассматривают под микроскопом. Вместо влажной камеры можно также пользоваться и газовой камерой (см. рис. 48, стр. 42), на дно которой помещают большую каплю воды.

В тех случаях, когда ожидают образования пересыщенного раствора, выпадение кристаллов осадка ускоряют трением стеклянной палочкой. Острые палочки погружают в каплю и проводят палочкой 2—3 штриха по предметному стеклу. Осадок появляется, главным образом, на местах трения палочкой. Можно также ввести в каплю с пересыщенным раствором очень маленькую крупинку того соединения, которое должно выпасть в осадок. Например, при образовании квасцов (реакция на алюминий), после прибавления необходимых реактивов, в каплю вводят маленький кристалл квасцов.

Если в исследуемом растворе присутствует Al^{3+} , то происходит быстрое выпадение осадка вокруг введенного кристалла, в отсутствие же Al^{3+} кристалл растворяется.

Недостатком способа осаждения жидким реактивом является понижение концентрации испытуемого вещества в растворе после его соединения с каплей реактива. Это понижение концентрации может оказаться особенно нежелательным, если концентрация определяемого вещества и без того очень мала. При осаждении твердыми или газообразными реактивами этот недостаток устраняется.

Осаждение твердыми реактивами. Каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло, как указывалось выше. Острые тонкой стеклянной палочки опускают в пробирку с порошком соответствующего реактива, к острию прилипает крупинка реактива. Если естественной влажности палочки и реактива недостаточно, чтобы крупинка пристала к палочке, то кончик последней вытирают влажной фильтровальной бумагой или увлажняют дыханием. Острием палочки с крупинкой реактива легко постукивают о предметное стекло, вследствие чего крупинка падает на стекло. Теперь к капле раствора осторожно пододвигают палочкой крупинку реактива и вводят ее в край капли (рис. 81). Крупинка постепенно растворяется в капле, и столь же постепенно происходит взаимодействие с растворенным веществом. Пользу-

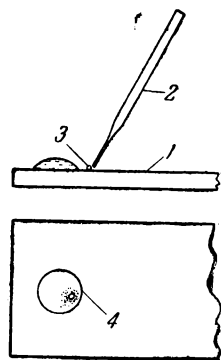


Рис. 81. Введение крупинки реактива в каплю раствора:

1 — предметное стекло с каплей раствора и крупинкой реактива; 2 — стеклянная палочка; 3 — крупинка до введения в каплю; 4 — капля с крупинкой реактива.

ясь этим приемом, можно получить сравнительно крупные кристаллы осадка. Особенно хорошо сформированные кристаллы наблюдаются вдали от места введения реактива. Крупинка реактива должна быть во много раз меньше, чем капля раствора, в которую она вводится. Диаметр крупинок должен быть не более 0,1—0,2 мм.

Не следует перемешивать каплю с введенным реактивом, чтобы ускорить его растворение, так как это приводит к ускорению осаждения и появлению мелких, нехарактерных кристаллов.

Осаждение газообразными реактивами. Осаждение газообразными реактивами проводят в газовой камере (см. рис. 48 и 49, стр. 42). Реактив, выделяющий требуемый газ или пар, наносят на нижнее стекло газовой камеры. Каплю исследуемого раствора, на которую должен действовать реактив, помещают на нижнюю поверхность верхнего стекла камеры. Для обработки исследуемой капли газообразным реактивом можно также поместить предметное стекло каплей вниз на горлышко склянки с раствором соответствующего реактива. Из реактивов такого рода назовем аммиак, пиридин, бром, конц. HCl , конц. HNO_3 и другие. Таким же способом можно пользоваться не только для осаждения, но и для подкисления или подщелачивания капли анализируемого раствора.

Приведенный метод имеет и обратное применение; им пользуются для реакций на летучие вещества. Каплю исследуемого раствора, выделяющего под действием соответствующего реактива газообразное вещество, помещают на нижнее стекло газовой камеры, а на верхнее стекло наносят каплю реактива. По окончании реакции каплю, находящуюся на верхнем стекле, рассматривают под микроскопом. Появление кристаллов характерного вида (табл. 7) свидетельствует о присутствии тех или иных ионов. Другие способы осаждения описаны в литературе¹.

Применение металлов в качестве реактивов. Металлический магний, имеющий самый высокий окислительно-восстановительный потенциал в ряду

$\text{Mg}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{H}, \text{Cu}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$

вытесняет из растворов ионы всех элементов, стоящих правее его.

Олово, находящееся приблизительно в середине ряда, вытесняет ионы элементов второй половины ряда. Таким образом, пользуясь пылинками магния и олова, вводимыми в каплю раствора исследуемой соли металла, можно определить, в какой части ряда находится искомый металл.

Пробу производят так². Каплю исследуемого раствора слабо подкисляют соляной кислотой и вводят в нее край тонкой, узкой пластинки магния или цинка. В другие капли вводят края пластинок олова и меди. При очень маленьких объемах исследуемого раствора каплю подкисленной жидкости помещают на гладкую

Примеры открытия газообразных веществ

| Реактив | Открываемое вещество | Характеристика осадков |
|---|--|---|
| Смесь $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NH_4OH | CO_2 | Кристаллы CaCO_3 (рис. 323, стр. 245) |
| Раствор иода и CaCl_2 | SO_2 | Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2 и 177, стр. 13 и 141) |
| $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | H_2S | Желтый аморфный осадок CdS |
| $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | H_2S | Черный или коричневый аморфный осадок PbS |
| | HCl , HBr , HI | Кристаллы PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 (рис. 17, 18 и 246 стр. 17 и 187) |
| Раствор AgNO_3 в конц. HNO_3 | HCN | Кристалы AgCN (рис. 310, стр. 237) |
| Раствор NaCl в HCl и SiO_2 | HF | Кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (рис. 6, стр. 13) |
| Смесь ацетатов калия и двухвалентных меди и свинца и CH_3COOH | NO_2 | Кристалы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (рис. 147, стр. 118) |
| Раствор нитрона и H_2O_2 | NO_2 | Кристаллы нитрата нитрона (рис. 328, стр. 250) |
| KJ и крахмал | NO_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 | Синяя окраска крахмальных зерен |
| Раствор анилина в разб. H_2SO_4 | Br_2 | Кристаллы триброманилина (рис. 307, стр. 234) |
| Раствор <i>m</i> -фенилендиамина в разб. H_2SO_4 | Br_2 | Кристаллы трибром- <i>m</i> -фенилендиамина (рис. 307, стр. 234) |
| Раствор анилина и KJ в разб. H_2SO_4 | Cl_2 | Кристаллы анилинполиниодида (рис. 305, стр. 231) |
| $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ | NH_3 | Кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (рис. 150, стр. 120) |
| Смесь растворов пикриновой кислоты и CuSO_4 | NH_3 | Кристаллы $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2 \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ (рис. 165, стр. 129) |

поверхность небольшой металлической пластинки. В присутствии солей тяжелых металлов на пластинках появляются черные или серые пятнышки, которые рассматривают под микроскопом в отраженном свете.

С в и н е ц выделяется на магниевой или цинковой пластинках в виде дендритов, напоминающих папоротник с веточками, перпендикулярными к главному стволу (рис. 82).

С е р е б р о выделяется на пластинках в виде более нежных дендритов, ветви которых не перпендикулярны к главному стволу. В отраженном свете дендриты серебра окрашены в белый цвет. Если в каплю нейтрального или, лучше, слабо подкисленного азотной кислотой раствора соли серебра

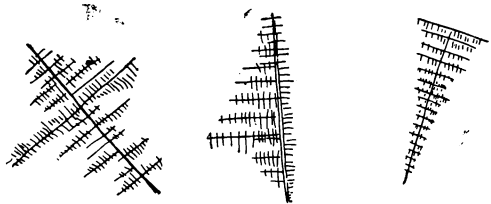


Рис. 82. Дендриты свинца.

ввести капельку ртути, то выделяются кристаллы серебра в виде серых игл и дендритов. Эта реакция³ удается даже при разбавлении 1 : 5000.

М е д ь выделяется в виде крупных дендритов (рис. 83), окрашенных в отраженном свете в темнокоричневый цвет. При достаточном количестве меди через несколько минут, кроме дендритов, выпадает осадок Cu_2Cl_2 в виде бесцветных октаэдров (рис. 84). Последние большей частью непрозрачны, поэтому в проходящем свете они кажутся черными, а в отраженном—белыми.



Рис. 83. Дендриты меди.

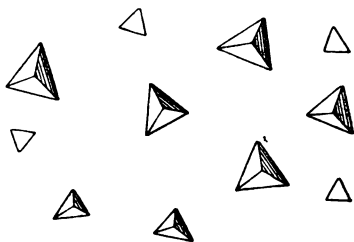


Рис. 84. Кристаллы Cu_2Cl_2 .

В и с м у т выделяется в виде густых мохоподобных мелковетвистых черных дендритов.

Ц и н к и к а д м и й, выделенные магнием, кристаллизуются наподобие маленьких веточек (рис. 85).

Другие металлы образуют темные пятнышки, не обнаруживающие под микроскопом кристаллического строения.

Гораздо удобнее наблюдать образование дендритов при замене металлических пластинок опилками соответствующих металлов.

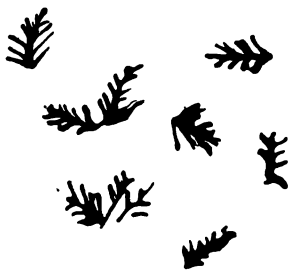


Рис. 85. Дендриты цинка или кадмия.

Отдельные частицы опилок должны иметь размер не более 0,1 мм. В подкисленную каплю вводят две-три крупинки металла. В таких случаях дендриты хорошо видны и в проходящем свете: крупинки введенного металла обрастают дендритами металла, выделяющегося из раствора.

На медной пластинке или проволоке, хорошо протертой ватой, смоченной водным раствором аммиака и затем обработанной каплей слабокислого раствора соли ртути, появляется серый налет (амальгама меди), который при трении о фильтровальную бумагу приобретает серебристый блеск (ртутное зеркало). При нагревании разбавленных растворов образование налета ускоряется.

Для идентификации ртути с полученным налетом производят следующие испытания. Часть медной пластинки или проволоки

с налетом помещают в запаянную с одного конца стеклянную трубку (калильная трубка) длиной 50—80 мм и диаметром 3—5 мм (рис. 86) и слабо нагревают. На холодных частях трубки оседают капельки ртути, которые легко можно узнать под микроскопом. Для идентификации капелек ртути их смачивают раствором нитрата серебра. Вследствие выделения серебра ртутью образуются дендриты металлического серебра.



Рис. 86. Трубка для возгонки.

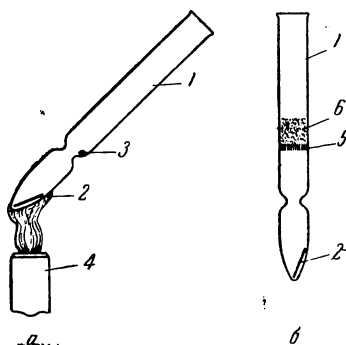


Рис. 87. Реакция на ртуть:

а—трубка при нагревании; б—трубка по окончании реакции; 1—стеклянная трубка; 2—проволока с налетом ртути; 3—кристаллик иода; 4—микрогорелка; 5—возгон иодида ртути; 6—возгон иода.

Другую часть пластинки с налетом ртути помещают в такую же трубку, имеющую сужение на расстоянии около 10—20 мм от запаянного края. В суженное место помещают кристаллик иода. Нижнюю часть трубки нагревают на маленьком пламени горелки (рис. 87). Пары возгоняющейся ртути, проходя через узкое место, соединяются с парами иода, образуя вначале кристаллы неустойчивого желтого, а затем устойчивого красного иодида ртути (рис. 88 и 89), оседающие в верхней, холодной,

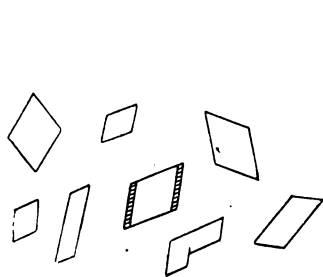


Рис. 88. Кристаллы HgI_2 (желтые).

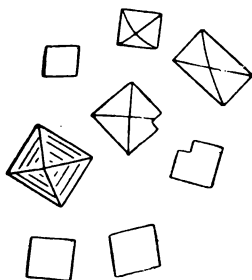


Рис. 89. Кристаллы HgI_2 (красные).

части трубки. При этом испытании следует избегать применения большого количества иода.

В случае очень малых количеств ртути кристаллы HgI_2 получаются очень мелкими и форму их трудно распознать даже при большом увеличении; замечают только небольшую желтую или

розовую полоску иодида ртути в трубке. Несколько выше налета иодида ртути оседают черные блестящие кристаллы иода.

Для открытия очень малых количеств ртути рекомендуется это испытание проводить следующим способом. Каплю исследуемого раствора вместе с кусочком тонкой медной проволоки нагревают в запаянном с обеих сторон капилляре (диаметр 1,5—2 мм, длина 20—30 мм), помещенном в пробирку с водой. Через несколько минут проволоку извлекают из капилляра, сушат и нагревают в маленькой трубке, после чего стенки трубки рассматривают под микроскопом. Нагревать следует только нижнюю часть трубки. При таком способе выполнения реакции можно заметить капельки ртути даже при содержании $0,2 \gamma \text{ Hg}^{2+}$ в капле исследуемого раствора в присутствии 100-кратного количества серебра.

В. А. Карницкий и Т. С. Зацепина⁴ рекомендуют оригинальный вариант этой реакции. Медную проволоку с полученным налетом промывают спиртом и эфиром и помещают на дно умеренно нагретого маленького фарфорового тигля. Тигель тотчас закрывают чистым предметным стеклом. На стекле получается возгон ртути. В центр возгона помещают кристаллик иода. При этом наблюдают под микроскопом движение шариков ртути, которые одновременно срываются со своих мест и движутся либо по направлению к иоду, либо в обратном направлении. Через некоторое время движение шариков прекращается, и они обрастают кристаллами иодида ртути. Чем меньше диаметр шариков, тем быстрее они движутся. При диаметре, большем 16 μ , движение очень слабое. Движение шариков объясняется изменением поверхностного натяжения ртути от действия паров иода.

Налеты мышьяка и сурьмы на медной пластинке имеют серый или черный цвет. При нагревании пластинки с налетом мышьяка в заплавленной с одного конца стеклянной трубке (диаметр 4—6 мм, длина 70—100 мм) получается белый возгон, состоящий из октаэдров As_2O_3 и металлического мышьяка. Окись сурьмы не образует октаэдров.

Свинец, серебро и олово образуют на медной пластинке или проволоке черные или серые налеты, не улетучивающиеся при нагревании.

Описанные выше реакции, как обратные, применяются для идентификации мельчайших металлических крупинок (стр. 317).

Осаждение в микропробирках

Для отделения по ходу качественного анализа одних ионов (или их групп) от других приходится проводить осаждение из сравнительно больших объемов растворов, с которыми неудобно работать на предметном стекле. При объемах исследуемой жидкости порядка 0,01—0,05 мл осаждение выполняют в микропробирках (см. рис. 59, стр. 46). При помощи капиллярной пипетки в микропробирку вводят каплю, т. е. 0,01—0,05 мл, анализируемого раствора, а затем другим капилляром вводят каплю соответствующего

реаكتива. Жидкость перемешивают тонкой стеклянной палочкой (см. рис. 46, стр. 41) или стеклянной нитью с шариком (рис. 90). Осаждение газообразными реактивами, чаще всего сероводородом, проводят, как показано на рис. 61—65 (см. стр. 47—49). При этом необходимо погружать трубку в осаждаемый раствор только тогда, когда в приборе начнется достаточно энергичное выделение газа, и прекращать пропускание газа еще до того, как окончится реакция в приборе для получения газа. Если этого не соблюдать, то вследствие понижения давления в приборе часть исследуемой жидкости с полученным осадком может всосаться в прибор.

Нередко при осаждении в микропробирках образующийся осадок флотируется, т. е. поднимается в верхние слои жидкости и скапливается у поверхности жидкости и на внутренних частях микропробирки, выше мениска. Это явление мешает дальнейшему отделению осадка от раствора. В таких случаях до осаждения в раствор следует вводить капельку этилового спирта или ацетона. При этом изменяется поверхностное натяжение жидкости и флотации не происходит.

Определение реакции раствора

Для определения реакции раствора лучше всего пользоваться синей и красной лакмусовой бумагой. Каплю исследуемого раствора объемом около 0,2 μ л помещают на лакмусовую бумагу⁵. Изменение окраски смоченного участка лакмусовой бумаги заметно при содержании 0,005—0,01 γ кислот или при 0,004—0,01 γ щелочей в указанном объеме раствора.

Для подкисления или подщелачивания очень малых объемов жидкостей раствор кислоты или щелочи вводят небольшими порциями, которые помещаются в ушке платиновой проволоки; эта же проволока служит для перемешивания подкисляемого или подщелачиваемого раствора и нанесения мелких капель на лакмусовую бумагу.

Для подкисления или подщелачивания капель раствора, находящихся на предметном стекле, их обрабатывают парами концентрированных кислот или аммиака.

Фильтрование и промывание

Для фильтрования очень малых объемов жидкости, порядка 0,1 мл и меньше, обычные способы фильтрования, конечно, непригодны. В зависимости от объема жидкости рекомендуются следующие методы фильтрования.

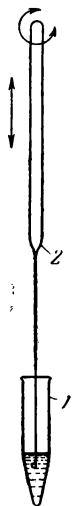


Рис. 90. Перемешивание жидкости в микропробирке:

1—микропробирка с жидкостью; 2—стеклянная нить с шариком. Стрелками показано направление перемешивания и вращения.

Фильтрация на предметном стекле по Геммесу. Около капли, которую необходимо профильтровать, помещают прямоугольный кусочек фильтровальной бумаги длиной не более 8—10 мм и шириной около 3—5 мм. При фильтровании очень маленьких капель берут полоску фильтровальной бумаги шириной 1 мм и длиной 3 мм. К краю бумажки слегка прижимают хорошо отшлифованный конец капилляра для фильтрования (см. рис. 45, стр. 40), а противоположный край бумаги вводят в каплю (рис. 91, а).

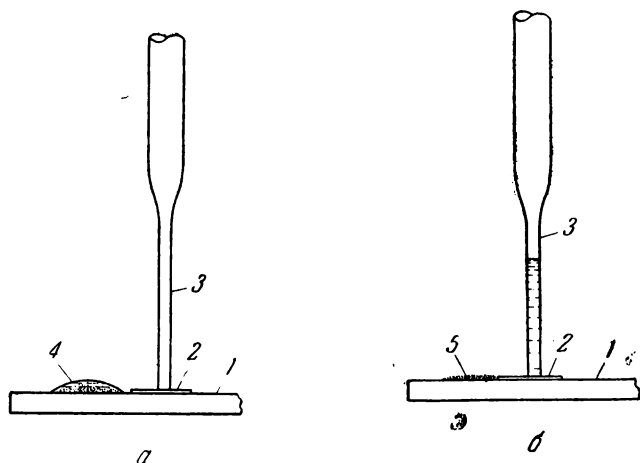


Рис. 91. Фильтрация при помощи капилляра:

а—раствор до фильтрования; б—окончание фильтрования.
1—предметное стекло; 2—полоска фильтровальной бумаги; 3—капилляр; 4—капля с осадком; 5—осадок.

Необходимо следить, чтобы в каплю погрузился только край бумаги (около 1 мм), что особенно важно при фильтровании больших капель. Во всяком случае участок бумаги, на котором находится кончик капилляра, не должен оказаться в капле, и жидкость должна попадать сюда только под действием капиллярных сил, проходя через слой бумаги. Когда этот участок делается достаточно влажным, по капилляру поднимется прозрачная жидкость (рис. 91, б). В большинстве случаев не требуется для ускорения фильтрования всасывать жидкость ртом. Фильтрат из капилляра применяют для дальнейших исследований. Осадок, оставшийся на предметном стекле, промывают. Для этого влажную бумажку удаляют; наносят на осадок каплю воды или другой промывной жидкости; рядом с каплей помещают новый кусочек фильтровальной бумаги и чистый капилляр для фильтрования; промывную жидкость отфильтровывают, как указано выше. Для промывания достаточно 2—3 капель промывной жидкости.

Если фильтрат не нужен, то маточный раствор и промывную жидкость удаляют, меняя несколько раз узкие полоски фильтро-

вальной бумаги, осторожно вводимые в край капли с осадком (рис. 92,а). Из фильтровальной бумаги вырезают прямоугольный треугольник; длина одного катета 15—20 мм, другого 2—4 мм. Держа отрезок в руке, вводят острый угол бумажки в край капли (рис. 92,а); при этом жидкость всасывается в бумагу; осадок остается на предметном стекле. Можно также вырезать из бумаги равнобедренный треугольник длиной 10—15 мм, с основанием в 4—5 мм, сложить его, как показано на рис. 92,б, и острие бумажки ввести в каплю с осадком. В обоих случаях бумага имеет очень маленькую поверхность соприкосновения с каплей, но может впитать сравнительно большой объем раствора.

Фильтрация по Стрижевскому основано на ускорении фильтрации центрифугированием. На дно пробирки центрифуги помещают кусочек ваты и вводят вторую, меньшую пробирку, служащую приемником фильтрата. Внутри меньшей пробирки помещают воронку Стрижевского (см. рис. 66, стр. 49) или какую-либо другую микроворонку (рис. 93). В том месте, где широкая часть воронки переходит в трубку, кладут комочек чистого асбеста или ваты (слоем 1—3 мм) и уплотняют его, нажимая тонкой стеклянной палочкой. Фильтруемую жидкость наливают в воронку (рис. 94). Центрифугу вращают сначала медленно, затем все быстрее, доводя скорость до 300—400 об/мин. Центрифугируют несколько минут. При правильно положенном слое асбеста или ваты получают вполне прозрачный фильтрат даже в том случае, если первоначальная жидкость была очень мутной. Если же фильтрующий слой был недостаточно уплотнен, то фильтрат оказывается мутным, и его надо повторно фильтровать.

Этим способом можно фильтровать очень малые объемы жидкости, порядка сотых долей миллилитра. Пробирку с фильтратом заменяют другой такой же пробиркой, в воронку вводят несколько капель воды или другой промывной жидкости и снова центрифугируют. Таким способом промывают осадок. Осадок в случае необходимости промывают еще 1—2 раза. Здесь же можно и растворить промытый осадок. Для этого берут чистый приемник фильтрата; на слой асбеста или ваты помещают 1—3 капли соответствующего растворителя, и через несколько минут раствор центрифугируют. В приемник поступает чистый профильтрованный раствор. При-

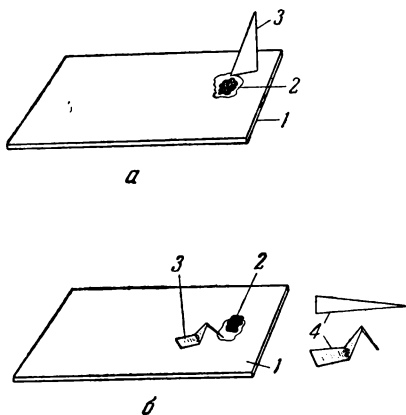


Рис. 92. Удаление раствора:

а, б—различные способы применения фильтровальной бумаги; 1—предметное стекло; 2—капля с осадком; 3—фильтровальная бумага, вводимая в каплю; 4—форма отрезка фильтровальной бумаги.

менение этого способа фильтрования особенно следует рекомендовать при разделении катионов на группы и при других случаях фильтрования растворов объемом не менее 0,01 мл.

Отделение осадка от раствора центрифугированием. Отделение этим способом рекомендуется при образовании небольшого осадка в сравнительно большом объеме жидкости. В центрифужную пробирку пинцетом вводят микропробирку с мутной жидкостью. Чтобы пробирки при центрифугировании не ударились одна о

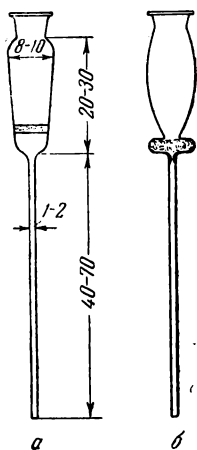


Рис. 93. Микроворонки:
а — с пористым стеклянным фильтром; б — с расширением для ваты или асбеста.

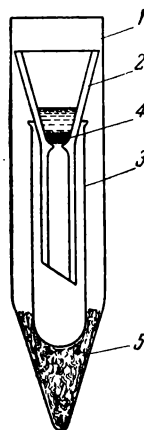


Рис. 94. Фильтрование по методу Стрижевского:

1 — центрифужная пробирка; 2 — воронка Стрижевского; 3 — приемник фильтрата; 4 — слой асбеста; 5 — вата.

другую и не разбились, на дно центрифужной пробирки помещают кусочек резины, пробки или ваты. При центрифугировании осадок собирается на дне микропробирки в виде слоя, резко отграниченного от прозрачного раствора.

В зависимости от свойств осадка и скорости центрифугирования требуется различная продолжительность центрифугирования. Кристаллические осадки оседают довольно быстро, и здесь ограничиваются центрифугированием в течение 2—3 мин. со скоростью 600—1000 об/мин. Аморфные осадки оседают значительно хуже, для их отделения необходимо увеличить скорость вращения центрифуги до 2000—3000 об/мин.

Никогда не следует центрифугировать более 4—5 мин. Если по истечении этого времени осадок не отделится от жидкости, то и дальнейшее центрифугирование не приведет к существенным результатам. В таких случаях твердая фаза находится в коллоидном состоянии, и осаждение ее достигается при нагревании раствора или при введении в него электролита; после этого раствор снова центрифугируют.

Для уменьшения поверхности соприкосновения осадка с жидкостью и для облегчения и более полного отделения жидкости следует пользоваться конической микропробиркой; при прочих равных условиях поверхность соприкосновения осадка с жидкостью после центрифугирования меньше в конической, а не в цилиндрической пробирке (рис. 95). Но и в случае применения конической микропробирки такое положение осадка создается только

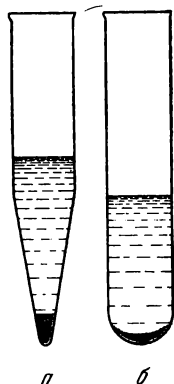


Рис. 95. Осадок после центрифугирования:
а — в конической пробирке; б — в цилиндрической пробирке.

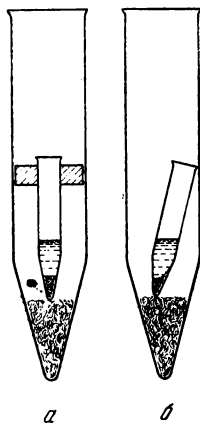


Рис. 96. Положение микропробирки при центрифугировании:
а — правильное; б — неправильное.

при условии, если ось конической пробирки во время центрифугирования параллельна оси центрифужной пробирки. Чтобы придать микропробирке требуемое положение, на ее верхний конец надевают резиновое или пробковое кольцо (рис. 96). При ином положении осадок во время и после центрифугирования окажется не только на дне микропробирки, но и на ее стенках; поэтому при последующем удалении жидкости захватывается и осадок, что нежелательно.

По окончании центрифугирования микропробирку извлекают из центрифужной пробирки пинцетом и, придав ей наклонное положение, осторожно отсасывают из нее жидкость капилляром (рис. 97). При соответствующем наклоне капилляра в него попадает достаточное количество жидкости. Отсасывание ртом недопустимо, так как это может привести к взмучиванию осадка. После удаления почти всей жидкости в микропробирку вводят для промывания 0,01—0,1 мл воды или другой промывной жидкости; содержимое микропробирки взбалтывают и снова центрифугируют. Промывную жидкость удаляют капилляром, а осадок, если необходимо, снова взбалтывают со свежей порцией воды, и повторяют операции до полного промывания.

Для отсасывания очень удобно пользоваться водоструйным насосом. Прибор (рис. 98) состоит из толстостенной капиллярной трубки 1, дважды согнутой под прямым углом; концы трубки от-

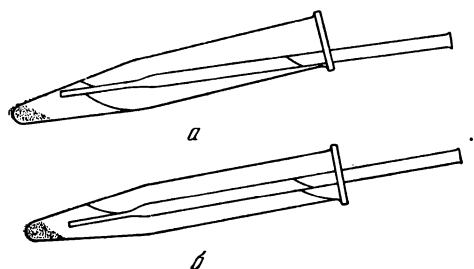


Рис. 97. Удаление центрифугата капилляром:

а — правильное положение капилляра; *б* — неправильное положение капилляра.

тянуты в тонкие капилляры. Общая длина трубки 120—150 мм, диаметр канала в ней — около 1 мм. Трубка 1 соединена с пробиркой 2, служащей приемником центрифугата. Пробирка 2 через боковую трубку 3 соединяется с колбой 4 для отсасывания. Колба 4 закрыта пробкой, через которую проходит трубка 5, соединяющая колбу 4 с пробиркой 2, и трубка с краном 6. Пробирку 7 с осадком подносят к капилляру 1 и опускают кончик его в жидкость. Затем полностью открывают кран 6 и включают водоструйный насос. При этом воздух проходит через кран 6 и колбу 4; через трубку 1 воздух пока не проходит и всасывания

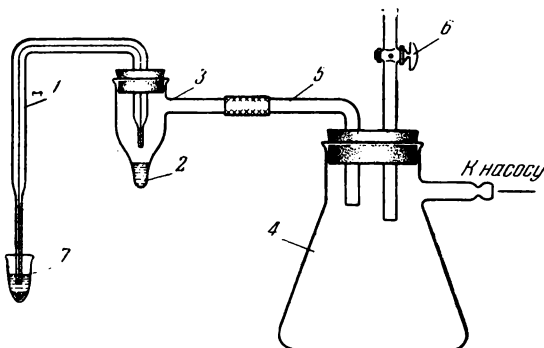


Рис. 98. Прибор для отсасывания жидкости:

1 — капиллярная трубка; 2 — приемник центрифугата; 3, 5 — трубки; 4 — колба для отсасывания; 6 — кран; 7 — пробирка с осадком и жидкостью.

жидкости в капилляр не наблюдается. После этого медленно начинают закрывать кран 6. При некотором положении крана отверстие для прохождения воздуха становится малым, сопротивление прохождению воздуха увеличивается и становится больше сопротивления, оказываемого трубкой 1. В этот момент давление в колбе 4 и пробирке 2 оказывается достаточно малым, и жидкость из пробирки 7 медленно, без толчков, входит в трубку 1 и вытекает в пробирку 2. Для прекращения всасывания жидкости полностью открывают кран 6.

Если при отсасывании держать пробирку рукой, то возможны невольные небольшие толчки или колебания. Чтобы избежать этого, пользуются специальным прибором (манипулятором). Пробирку 1 (рис. 99) помещают на столик 2, где она удерживается тремя пластинками 3 (на рисунке изображены только две из них). Столик укреплен на микрометрическом винте 4, вращающемся в гайке 5. До начала отсасывания винт 6 ослабляют, гайку 5 вместе со столиком 2 опускают; помещают между пластинками пробирку с раствором, который необходимо отсосать, и пробирку медленно поднимают до тех пор, пока капилляр 7 отсасывающего прибора не окажется почти на уровне поверхности жидкости в пробирке, после чего винт 6 закрепляют. Включают водоструйный насос и медленно вращают винт 4 в направлении против часовой стрелки. При этом происходит медленное, без толчков, погружение капилляра в жидкость и такое же медленное отсасывание. Поднимание пробирки и отсасывание прекращают, когда кончик капилляра 7 окажется на расстоянии около 0,5—1 мм от поверхности осадка.

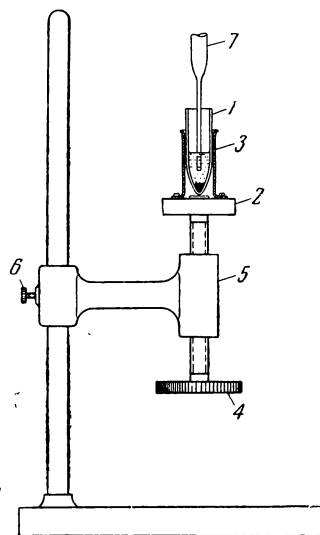


Рис. 99. Манипулятор:

1—пробирка с центрифугатом; 2—столик; 3—пластинки; 4—микрометрический винт; 5—гайка; 6—винт для крепления к штативу; 7—капилляр прибора для отсасывания.

Фильтрование при повышенном давлении.

Фильтрование 0,05 мл и больших объемов жидкости можно проводить в приборе Матвеева (см. рис. 67, стр. 49). В трубку 1 капилляром вводят жидкость, которую необходимо профильтровать, затем соединяют трубку с маленьким резиновым баллоном 6. При осторожном сжатии баллона жидкость проходит через фильтр 4 и прозрачный фильтрат собирается в пробирке 7.

Для промывания осадка в трубку 1 вводят 1—2 капли промывной жидкости, снова присоединяют баллон 6 и повторным сжатием его заставляют промывную жидкость пройти через фильтр с осадком.

Фильтровать при повышенном давлении можно также в приборе, изображенном на рис. 68 (стр. 49). На кусочек ваты 2 помещают жидкость с осадком, под фильтровальную трубку 1 ставят пробирку 4 для приема фильтрата, а в верхнюю часть трубки плотно вставляют маленькую грушу 5. Грушу постепенно сжимают рукой. Вследствие повышения давления воздуха раствор проходит через вату и поступает в приемник 4. Небольшие количества осадка в значительной мере теряются в сравнительно большой массе

ваты. Этот удобный способ можно применять в тех случаях, когда для дальнейшей работы нужен фильтрат.

О других способах фильтрации очень маленьких объемов жидкости сказано при описании приборов для фильтрации (стр. 48), а также в специальной литературе⁶.

Перекристаллизация осадков

Осадки таких соединений, как BaSO_4 , SrSO_4 , AgCl , AgCN и некоторых других, почти никогда не выпадают сразу в виде хорошо оформленных кристаллов; они выпадают в аморфном или мелкокристаллическом состоянии. В таких случаях для получения удовлетворительных кристаллов первоначальный продукт реакции должен быть перекристаллизован из соответствующего растворителя. С этой целью удаляют маточный раствор; на его место помещают каплю растворителя и нагревают. При последующем медленном охлаждении выделяются кристаллы. Если растворителем является аммиак, то растворяют в нем осадок на холоду и дают аммиаку свободно улетучиться. Осадок можно также растворить при обработке капли, содержащей осадок, парами аммиака.

Выделяющийся после перекристаллизации осадок обычно состоит из лучше сформированных и более крупных кристаллов, чем первоначальный осадок.

При осаждении из сравнительно концентрированных растворов кристаллы образуются быстро, что вызывает обильное выпадение нехарактерных по форме кристаллов осадка: кристаллы имеют искаженную форму или форму дендритов. В таких случаях можно достигнуть лучших результатов перекристаллизацией. Однако целесообразнее сначала разбавить первоначальный испытуемый раствор и затем с каплей разбавленного раствора провести реакцию заново (см. также стр. 16).

Выпаривание и прокаливание

Одним из способов получения кристаллического объекта для его идентификации под микроскопом является выпаривание капли исследуемого раствора на предметном стекле досуха. Это один из самых старых способов выполнения микрокристаллоскопических реакций, которым пользовались М. В. Ломоносов, В. И. Клементьев, А. Т. Болотов, Т. Е. Ловиц. Для выпаривания без нагревания каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло и оставляют в покое до высыхания.

Для выпаривания при нагревании каплю помещают на край предметного стекла (рис. 100) и, держа стекло в руке, осторожно нагревают его на

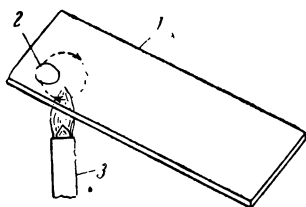


Рис. 100. Выпаривание капли на предметном стекле:
1—предметное стекло; 2—капля раствора; 3—микрогорелка.

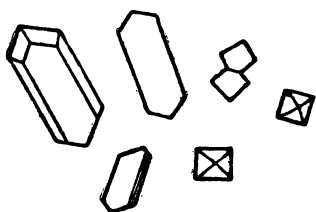


Рис. 101. Кристаллы NaBr.

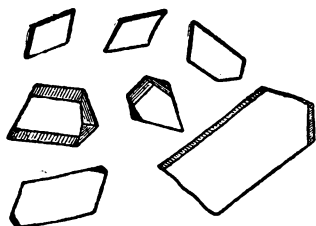


Рис. 102. Кристаллы $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

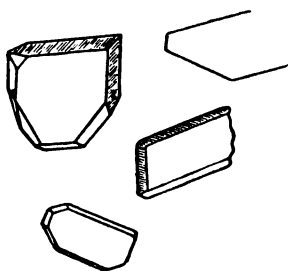


Рис. 103. Кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

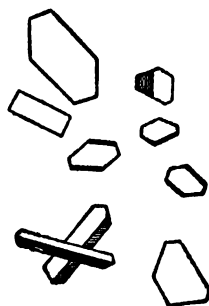


Рис. 104. Кристаллы K_2CO_3 .

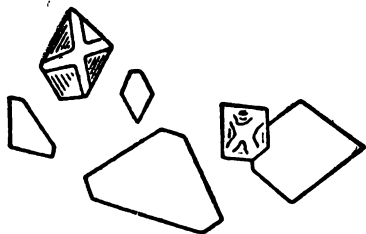


Рис. 105. Кристаллы KClO_3 .

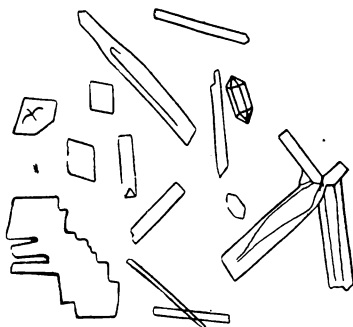


Рис. 106. Кристаллы KNO_3 .

микрогорелке, одновременно придавая стеклу небольшие круговые движения. И. П. Алимарин⁸ рекомендует очень удобный способ выпаривания капель раствора, заключающийся в прикосновении к обратной стороне стекла горячей толстой медной проволокой (диаметром около 2 мм).

Кристаллы высыхающего или высохшего остатка рассматривают под микроскопом. Полученные таким способом кристаллы многих соединений имеют характерную форму (рис. 101—106).

В настоящее время этот способ применяется, главным образом, для идентификации органических соединений, особенно тех, для которых еще не найдены удовлетворительные микрокристаллоскопические реакции осаждения.

При этих реакциях необходимо следить за скоростью испарения растворителя. Понятно, что в результате быстрого испарения (эфир, бензол и др.) получаются нехарактерные кристаллы осадка. Чтобы замедлить испарение, испытание проводят в газовой камере, на дно которой помещают каплю соответствующего чистого растворителя.

Равным образом нежелательно и очень медленное испарение (изоамиловый спирт и др.), отнимающее много времени у аналитика. Испарение можно ускорить слабым нагреванием стекла над микроспиртовкой, над включенной электрической лампой или над теплой плиткой.

Для выпаривания или концентрирования сравнительно больших капель их помещают на чистое часовое стекло, закрывающее небольшой стакан или колбу с кипящей водой; стакан или колба находится на электрической плитке. Чтобы ускорить испарение растворителя, на каплю через капилляр направляют струю чистого воздуха (рис. 107). Воздух подают аспиратором.

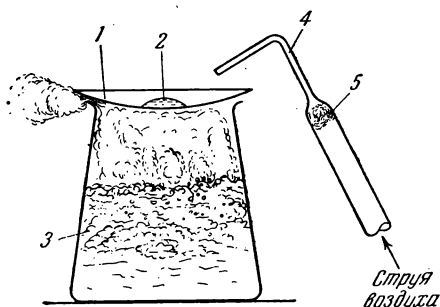


Рис. 107. Выпаривание капли раствора на часовом стекле:

1—часовое стекло; 2—капля раствора; 3—колба или стакан с кипящей водой; 4—трубка с капилляром для продувания воздуха; 5—вата для удержания пыли.

Для прокаливания остатка от выпаривания (например, при удалении солей аммония) предметное стекло с остатком осторожно нагревают на микрогорелке. Стекло нагревают равномерно в тех

местах, где находится сухой остаток. Нельзя нагревать стекло только в одной точке, так как это приведет к его растрескиванию. Для этих операций пользуются, по возможности, более тонкими предметными стеклами.

Возгонка

Возгонка является одним из способов получения кристаллического препарата для наблюдения и идентификации. Возгонку можно рассматривать как метод перекристаллизации и как способ отделения возгоняющихся веществ. Известен большой ряд веществ, способных возгоняться, т. е. улетучиваться, испаряться при нагревании и снова конденсироваться на холодных предметах с образованием возгонов, налетов. Твердое вещество при возгонке непосредственно превращается в пар, без промежуточного перехода в жидкое состояние. В некоторых случаях возгон состоит из мелких капелек, из которых при трении стеклянной палочкой выпадают кристаллы. Кристаллы возгона рассматривают под микроскопом.

Из веществ, способных возгоняться, отметим серу, селен, иод, ртуть, хлориды закиси и окиси ртути, аммония, цинка, сурьмы, висмута, иодид и цианид ртути, окись и сульфид мышьяка и др.

Из органических веществ возгоняются ванилин, сахарин, нафталин, камфора, бензойная кислота, салициловая кислота, α - и β -нафтолы, уротропин и мн. др.

Различные вещества возгоняются при разных температурах. Так, например, хлорид аммония возгоняется при сравнительно низкой температуре—около 100° , сера—при 150° , хлорид ртути (II) (сулема)—при 200° , хлорид висмута—при 300° и т. д. Многие органические соединения возгоняются при температуре не выше 100° (например, нафталин, камфора, бензойная кислота, салициловая кислота, α - и β -нафтолы, нитрозо- α -нафтол, уротропин, ацетанилид, уретан, сульфонал, трионал и др.).

Температура возгонки определяется только приблизительно. В табл. 8 (стр. 74) приведена краткая характеристика некоторых возгоняющихся органических соединений.

Ряд веществ возгоняется при пониженном давлении; например, пикрат аммония, некоторые алкалоиды и др.

Следует помнить, что в начале опыта возгоняется, т. е. испаряется и конденсируется, вода, всегда находящаяся на поверхности сухих на вид предметных стекол, стеклянных трубок и т. п.

Для возгонки всегда следует брать небольшое количество исследуемого вещества (крупинку величиною с булавочную головку и меньше), в противном случае получают обильный, слишком интенсивный возгон, негодный для наблюдения под микроскопом. Кроме наблюдения формы кристаллов возгона, проводят также поверочные микрокристаллоскопические испытания, например возгоны ртутных солей дополнительно идентифицируют в виде $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, соли аммония—в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и т. п.

Известно несколько способов получения возгона.

Таблица 8

Краткая характеристика некоторых возгоняющихся органических соединений

| Соединение | Приблизительная температура возгонки °С | Характеристика возгона под микроскопом |
|-------------------------------|---|--|
| Хлоральгидрат | 30—40 | Капли, при трении палочкой—иглы, прямоугольники |
| Ментол | 40 | Капли, при трении палочкой—иглы |
| Нафталин | 40—50 | Шестиугольники |
| Салол | 42—110 | Капли |
| Тимол | 30—50 | Капли, при трении палочкой—четырёхугольники |
| Кумарин | 55—65 | Капли, при трении палочкой—иглы, призмы |
| Бензойная кислота | 60 | Призмы, пластинки с зазубренными краями |
| Ванилин | 60 | Капли, при трении палочкой—шестиугольники |
| Иодоформ | 70 | Шестиугольники |
| α-Нафтол | 70—85 | Толстые иглы, призмы, трапеции |
| Фенацетин | 70—125 | Прямоугольники |
| Антипирин | 72—95 | Капли, при трении палочкой—четырёх- и шестиугольники |
| Тетронал | 75 | Шестиугольники |
| Трионал | 75 | Капли, при трении палочкой—четырёхугольники |
| Коричная кислота | 80—95 | Параллелограммы |
| β-Нафтол | 80—100 | Четырёхугольники |
| Пирокатехин | 80—90 | Прямоугольники, шестиугольники |
| Уротропин | 80—90 | Кубы |
| Салициловая кислота | 85—110 | Тонкие иглы, пучки игл |
| Резорцин | 85 | Капли, тонкие иглы |
| Кодеин | 85—110 | Длинные иглы, шестиугольники |
| Бензонафтол | 90 | Капли, при трении палочкой—тонкие иглы |
| Пропонал | 90—105 | Пучки тонких игл |
| Сульфонал | 90—95 | Призмы, прямоугольники |
| Бромурал | 95—120 | Тонкие иглы |
| Гидрохинон | 100 | Ромбы, шестиугольники |
| Антифебрин | 100—110 | Длинные тонкие иглы, пластинки |
| Янтарная кислота | 100 | Мелкие иглы |
| Мочевина | 105—110 | Иглы |
| Аспирин | 105—120 | Тонкие иглы, пластинки неправильной формы |
| Контаридин | 105—110 | Иглы, прямоугольники, квадраты |
| Сахарин | 110—150 | Призмы |
| Веронал | 110—120 | Иглы, призмы, шестиугольники |
| Пирогаллол | 110—115 | Прямоугольники, иглы, дендриты |
| Сантонин | 110—160 | Квадраты, прямоугольники |
| Люминал | 120 | Косоугольные призмы |
| Атофан | 130—180 | Иглы, прямоугольники |
| Морфин | 150—190 | Мелкие призмы, сферические кристаллы |
| Никотиновая кислота | 160 | Прямоугольники |
| Маннит | 160 | Иглы, призмы |
| Галловая кислота | 170 | Мелкие кристаллы |
| Нарцеин | 185—190 | Капли |
| Фенолфталеин | 210—215 | Иглы, призмы |

Возгонка с одного предметного стекла на другое. Крупинку возгоняемого вещества помещают на край предметного стекла и, держа в руке над ним другое предметное стекло, нагревают на микрогорелке. При этом возгон конденсируется на нижней поверхности верхнего стекла. Это стекло должно быть холодным. Для охлаждения стекла на его верхнюю поверхность помещают каплю воды или полоску мокрой фильтровальной бумаги. Полученный возгон рассматривают под микроскопом.

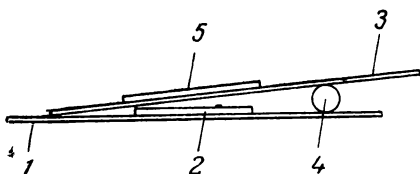


Рис. 108. Возгонка с полоски асбеста: 1—полоска асбеста; 2—покровное стекло; 3—предметное стекло; 4—стеклянная палочка; 5—фильтровальная бумага.

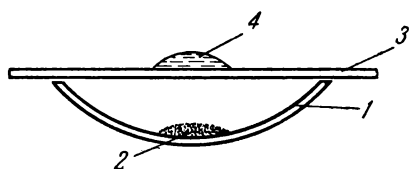


Рис. 109. Возгонка с часового стекла: 1—часовое стекло; 2—возгоняемое вещество; 3—предметное стекло; 4—капля воды.

Обязательным условием для получения хорошего возгона является небольшое пламя. При большом пламени может нагреваться верхнее стекло и, вследствие этого, возможна потеря возгона.

Если возгоняемое вещество находится в растворе, то сначала необходимо выпарить каплю исследуемого раствора досуха, как указано на стр. 70.

Возгонка с полоски асбеста или слюды. Возгонку при температуре выше 150° удобно проводить не с предметного стекла, а с полоски асбеста или слюды. На тонкую, толщиной 1—2 мм, асбестовую полоску 1 (рис. 108) помещают покровное стекло 2 с крупинкой возгоняемого вещества; над стеклом кладут наклонно, на расстоянии 1—2 мм, чистое предметное стекло 3, для чего под один из краев последнего помещают стеклянную палочку 4 толщиной около 5 мм и длиной 18—20 мм. При нагревании асбеста на микрогорелке находящееся на покровном стекле вещество возгоняется и собирается на предметном стекле. Для охлаждения и, следовательно, для более полного улавливания возгона на предметное стекло 3 кладут кусочек мокрой фильтровальной бумаги 5.

Асбестовую полоску необходимой толщины можно получить, расщепляя асбестовый картон.

Аналогичный прибор для микровозгонки с часового стекла изображен на рис. 109.

Возгонка в пробирке. Быстрой и удобной является возгонка в пробирке. Исследуемое вещество помещают в чистую и сухую пробирку и нагревают (рис. 110). На холодных частях пробирки собираются кристаллы возгона, которые рассматривают под микроскопом при малом увеличении. Цилиндрическая поверхность про-

бирки вызывает большие затруднения при рассматривании возгона при больших увеличениях.

Возгонка в вакууме. Чтобы уменьшить возможность разложения, возгонку вещества проводят в вакууме. Для этой цели пользуются прибором, изображенным на рис. 111. Он состоит из пробирки 1, заканчивающейся суженной частью 2. Суженную часть пробирки, куда помещена крупинка возгоняемого вещества, закрывают покровным стеклом 3. Пробирку закрывают пробкой, через которую пропущена трубка 4, соединен-

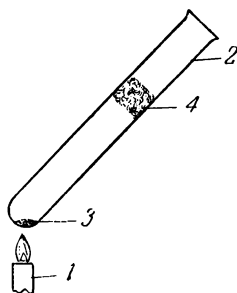


Рис. 110. Возгонка в пробирке:

1—микрогорелка; 2—пробирка; 3—возгоняемое вещество; 4—возгон.

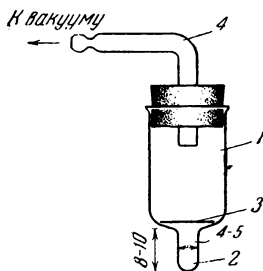


Рис. 111. Возгонка в вакууме:

1—пробирка для возгонки; 2—отросток для возгоняемого вещества; 3—покровное стекло; 4—трубка для соединения с вакуумом.

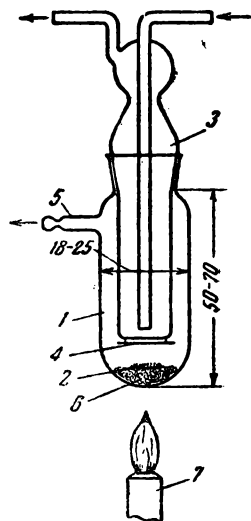


Рис. 112. Возгонка в вакууме

1—пробирка для возгонки; 2—часовое стекло с возгоняемым веществом; 3—холодильник; 4—покровное стекло; 5—трубка для соединения с вакуумом; 6—слой асбеста; 7—микрогорелка.

ная с вакуумом; суженную часть нагревают микрогорелкой. Налет возгоняемого вещества оседает на покровном стекле.

Покровное стекло, на которое должен осесть налет, желательно охлаждать в случае работы с веществами, легко возгоняющимися в вакууме. Для этой цели применяют прибор для микровозгонки, соединенный с холодильником (рис. 112). Прибор представляет собой пробирку 1, снабженную трубкой 5 для соединения с вакуумом. К пробирке пришлифован холодильник 3, к нижней поверхности которого при помощи капли глицерина прикреплено покровное стекло 4 для улавливания возгона. Возгоняемое вещество находится на маленьком часовом или покровном стекле 2. Для равномерного нагревания под этим стеклом помещают слой волокнистого асбеста 6.

Перегонка

Перегонку применяют для выделения некоторых элементов в виде их летучих соединений (например, для отделения мышьяка

в виде AsCl_3 и др.), и особенно для отделения летучих органических соединений от нелетучих (очистка, концентрирование).

Перегонка при нормальном давлении. В зависимости от объема отгоняемой жидкости и ее характера отгонку можно проводить в разных приборах, предназначенных для работ с малыми количествами вещества. Один из таких простейших приборов (рис. 113) состоит из пробирки 1 для перегонки и пришлифованной к ней колбы 2 для приема отгона. В пробирку 1 помещают 1—2 мл жидкости, которую требуется перегнать, и присоединяют колбу 2. Затем пробирку нагревают на водяной или масляной бане, а всю

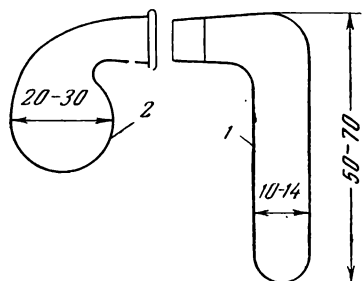


Рис. 113. Прибор для перегонки
1—2 мл жидкости:
1—пробирка для перегонки; 2—приемник.

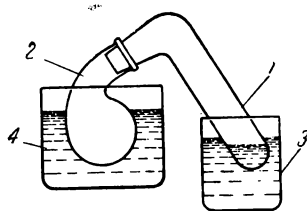


Рис. 114. Прибор для перегонки в рабочем положении:
1—пробирка с перегоняемым веществом; 2—приемник; 3—баня; 4—сосуд с холодной водой, снегом или льдом.

расширенную часть приемника погружают в сосуд с холодной водой, снегом или толченым льдом (рис. 114). При этом в приемнике конденсируется отгон, который подвергают дальнейшему анализу.

Для перегонки 0,5—1 мл высококипящих жидкостей пригоден прибор, изображенный на рис. 115. Он состоит из пробирки 1 и пришлифованной к ней дважды согнутой трубки 2, служащей холодильником. Направленная вниз часть холодильника имеет расширение 3, переходящее затем в узкую трубку. Для приема отгона служит микропробирка 4. Пробирку 1 с перегоняемой жидкостью нагревают на микрогорелке или в масляной бане. Охлаждение паров в холодильнике—воздушное. При перегонке низкокипящих жидкостей холодильник обертывают 2—3 слоями фильтровальной бумаги, смоченной водой. Расширение 3 служит для дополнительного увеличения поверхности охлаждения и для предотвращения обратного попадания отгона из приемника 4 в сосуд 1. Такое попадание возможно при понижении в сосуде 1 давления (при прекращении нагревания) в случае, когда оттянутый конец хо-

лодильника погружен в жидкость, находящуюся в пробирке 4.

Для отгонки 0,5—1 мл низкокипящей жидкости лучше применять прибор, снабженный холодильником (рис. 116). Весь прибор состоит из трех взаимно пришлифованных частей: колбы для отгонки, холодильника и приемника. Такое устройство предохраняет от потерь при перегонке.

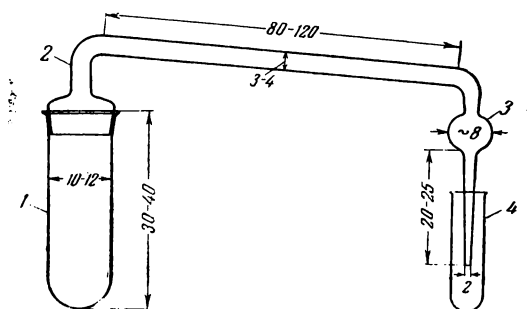


Рис. 115. Прибор для перегонки 0,5—1 мл высококипящей жидкости:

1—пробирка для перегонки; 2—холодильник;
3—расширение; 4—приемник.

На рис. 117—119 показаны схемы приборов для отгонки 0,5—1 мл жидкости. Действие приборов понятно без объяснений.

В некоторых приборах одновременно сочетаются резервуар для перегоняемой жидкости, холодильник и приемник. Примеры таких приборов даны на рис. 120 и 121. На рис. 121 показана трубка

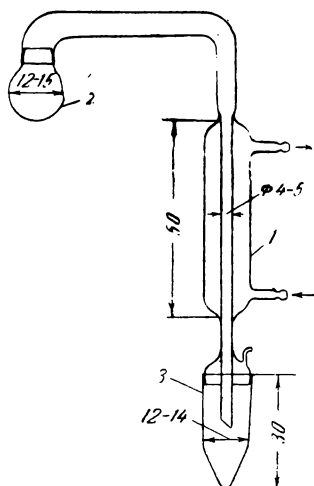


Рис. 116. Прибор для перегонки 0,5—1 мл низкокипящей жидкости:

1—холодильник; 2—колба для отгонки; 3—приемник.

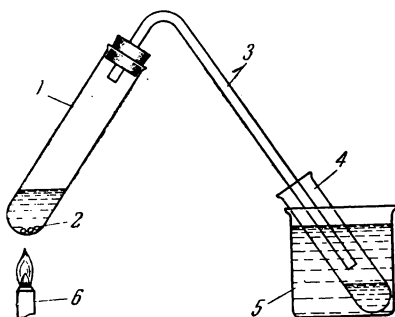


Рис. 117. Прибор для перегонки 0,5—1 мл жидкости:

1—пробирка с перегоняемой жидкостью; 2—кусочки стекла; 3—холодильник; 4—пробирка (холодильник и приемник); 5—стакан с холодной водой или снегом; 6—микрогорелка.

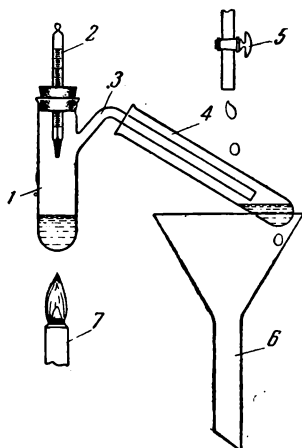


Рис. 118. Прибор для перегонки 0,5—1 мл жидкости:
1—пробирка для перегонки; 2—термометр; 3—боковая трубка-холодильник; 4—пробирка (холодильник и приемник); 5—кран резервуара с холодной водой; 6—воронка; 7—спиртовка.

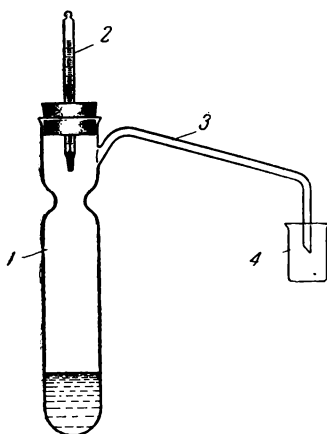


Рис. 119. Прибор для перегонки 0,5—1 мл жидкости:
1—пробирка для перегонки; 2—термометр; 3—боковая трубка-холодильник; 4—приемник.

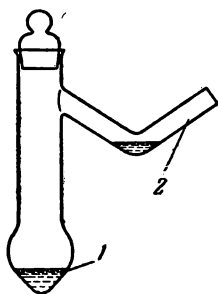


Рис. 120. Колба для перегонки 0,5—1 мл жидкости:

1—колба для перегоняемой жидкости; 2—боковая трубка (холодильник и приемник).

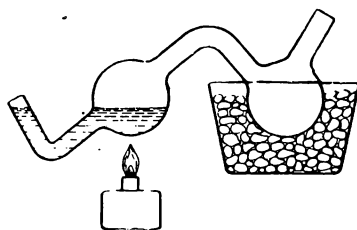


Рис. 121. Трубка для перегонки 0,2—0,5 мл жидкости.

для отгонки 0,2—0,5 мл жидкости. В двух местах трубка расширена в виде шарообразных утолщений диаметром 15—30 мм. В один из шариков помещают 0,2—0,5 мл жидкости, которую надо перегнать; при этом жидкость заполняет часть идущей вниз и согнутой

затем под прямым углом трубки (диаметр 3—5 мм). Жидкость в шарик вводят капилляром или пипеткой через эту трубку. Второй шарик погружают в снег или толченый лед. Жидкость нагревают микроспиртовкой до кипения, пары конденсируются во втором шарике.

Для перегонки 0,2—0,5 мл жидкости очень удобен прибор А. С. Комаровского и Н. С. Полуэктова⁷. Прибор (рис. 122) представляет собой пробирку 1 (диаметр 12—14 мм, длина 40—50 мм), укрепленную в треножнике 2 из проволоки. В пробирку помещают отгоняемую жидкость и спускают холодильник 3. Холодильник состоит из двух шариков (диаметр верхнего шарика 18—20 мм, нижнего—5—6 мм), наполненных водой. При нагревании пробирки жидкость испаряется и затем конденсируется на нижнем шарике. Постепенно количество отгона увеличивается, и на шарике образуется капля отгона 4. Теперь нагревание прекращают; дают прибору

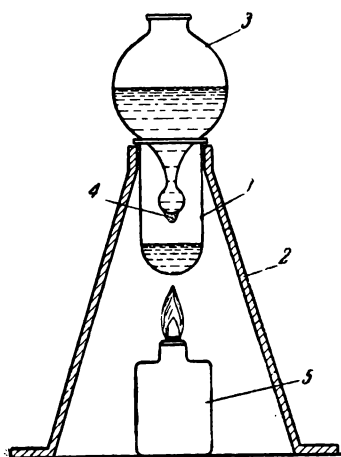


Рис. 122. Прибор Комаровского и Полуэктова для перегонки 0,2—0,5 мл жидкости:

1—пробирка с перегоняемой жидкостью; 2—треножник; 3—холодильник; 4—капля отгона; 5—микророселка.

остыть; вынимают холодильник, и висющую каплю жидкости набирают в капилляр, после чего, если необходимо, можно продолжить перегонку и собрать еще некоторое количество отгона.

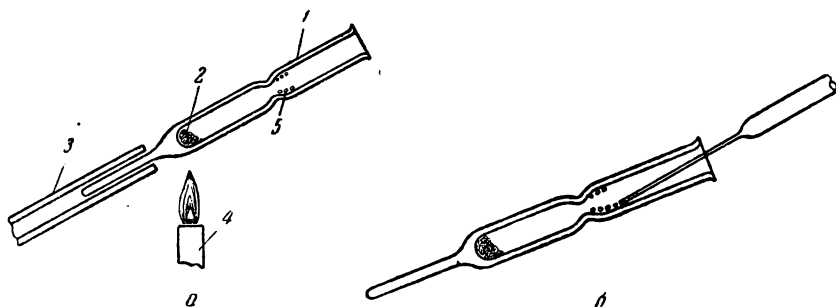


Рис. 123. Трубка для перегонки 0,05—0,1 мл жидкости:

а—схема трубки; б—собираение отгона капилляром; 1—трубка для перегонки; 2—асбест; 3—ручка (стеклянная трубка); 4—микророселка; 5—капли отгона.

остыть; вынимают холодильник, и висющую каплю жидкости набирают в капилляр, после чего, если необходимо, можно продолжить перегонку и собрать еще некоторое количество отгона.

Для перегонки 0,05—0,1 мл жидкости пользуются запаянной с одного конца трубкой (рис. 123,а) (длина 40—70 мм, диаметр 4—8 мм). В запаянный конец трубки 1 помещают кусочек чистого прокаленного асбеста 2, на который наносят капилляром перегоняемую жидкость. Если жидкость случайно попадает на стенки трубки, то центрифугированием переводят ее на асбест. Закрытый конец трубки нагревают на микроспиртовке 4, при этом трубку держат почти горизонтально и медленно вращают вокруг оси. При нагревании жидкость испаряется и вновь конденсируется на холодных верхних частях трубки. Капли 5 отгона собирают затем тонким капилляром (рис. 123,б).

Для перегонки еще меньших объемов жидкости (около 0,02—0,05 мл) можно воспользоваться газовой камерой (рис. 124).

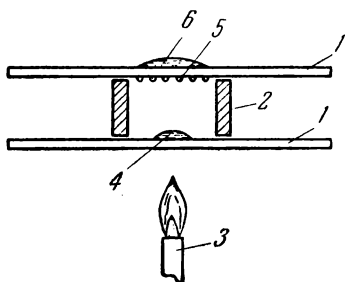


Рис. 124. Перегонка в газовой камере:

1—предметные стекла; 2—стеклянное кольцо; 3—микрогорелка; 4—капля перегоняемой жидкости; 5—капли отгона; 6—капля воды или свежеприготовленного раствора NH_4CNS .

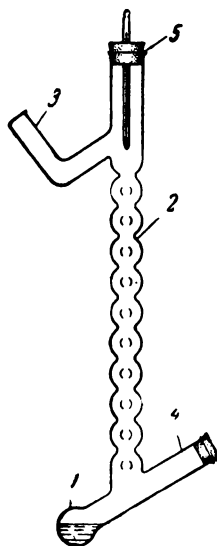


Рис. 125. Прибор с дефлегматором для перегонки 0,5—1 мл жидкости.

1—колба; 2—дефлегматор; 3—трубка-приемник; 4—отверстие для введения жидкости в колбу; 5—отверстие для термометра.

На нижнее предметное стекло газовой камеры помещают каплю отгоняемой жидкости, а на верхнюю поверхность верхнего стекла помещают, для лучшего охлаждения, полоску мокрой фильтровальной бумаги или каплю воды и кристалл NH_4CNS (при растворении NH_4CNS температура жидкости понижается). При осторожном нагревании микрогорелкой жидкость испаряется, и ее пары конденсируются на нижней поверхности верхнего стекла.

Другие способы перегонки очень малых объемов жидкостей описаны в соответствующей литературе⁶.

Перегонка при нормальном давлении с дефлегматором. Для перегонки с дефлегматором (рис. 125) служит маленькая колба 1 (длина 40—60 мм, диаметр шейки 6 мм, диаметр расширенной

части 10 мм), к шейке которой припаяна длинная трубка 2, являющаяся дефлегматором (длина 150—200 мм, диаметр 6—8 мм). К дефлегматору, в свою очередь, припаяна согнутая под прямым углом трубка 3 (длина 50—60 мм, диаметр 6 мм); эта трубка служит приемником для отгона. Через отверстие 4 в колбу 1 вводят 0,2—0,5 мл жидкости, которую необходимо перегонять; отверстие закрывают чистой корковой или хорошо притертой стеклянной пробкой. Отверстие 5 закрывают пробкой с пропущенным через нее термометром; шарик термометра находится против боковой трубки 3. Для лучшего охлаждения трубку 3 обертывают полосками фильтровальной бумаги, которые во время перегонки смачивают холодной водой. Жидкость в колбе 1 нагревают на спиртовке или бане; отгон собирается в трубке 3.

Перегонка с водяным паром. Схема прибора для перегонки 0,2—1 мл жидкости с водяным паром приведена на рис. 126. Прибор состоит из широкогорлой колбы 1 (с водой), помещенной на электрическую плитку, и из колбы 2 для отгонки; в колбу впаяна воронка 6, доходящая почти до дна колбы 2. К этой колбе припаяна также трубка 3, служащая холодильником. Трубка 3 проходит через пробку, закрывающую горло колбы 1. Колба 4 служит приемником для отгона. Размеры прибора: колба 1—емкость 50—100 мл; колба 2—высота 30—40 мм и диаметр самой широкой части 15—20 мм; длина трубки 3—от

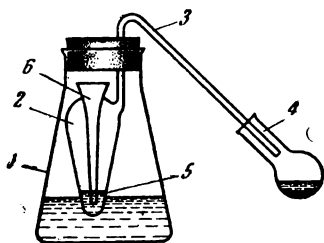


Рис. 126. Перегонка с водяным паром:

1—колба с водой; 2—колба для перегонки; 3—холодильник; 4—приемник; 5—перегоняемая жидкость; 6—воронка.

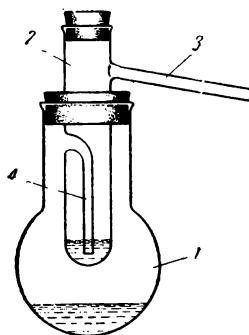


Рис. 127. Прибор для перегонки с водяным паром:

1—колба-парообразователь; 2—пробирка для отгоняемой жидкости; 3—трубка для соединения с холодильником; 4—трубка для охлаждения водяного пара.

150 до 200 мм, диаметр 5—8 мм. В колбу 1 помещают 20—30 мл воды, в колбу 2 через воронку 6 вливают 0,2—1 мл исследуемой жидкости. Затем колбу 2 вставляют в колбу 1, и пробку плотно укреплняют. Воду в колбе 1 доводят до кипения; водяные пары проходят через слой исследуемой жидкости, и далее уже вместе с парами перегоняемой жидкости попадают в трубку 3, где кон-

денсируются и вытекают в приемник 4. Конструкция другого прибора для перегонки с водяным паром показана на рис. 127.

Перегонка при пониженном давлении. На рис. 128 показана схема прибора для перегонки 0,3—1 мл жидкости при пониженном давлении. В пробирку 1 наливается испытуемая жидкость. К пробирке припаян дефлегматор 2, закрывающийся пробкой с

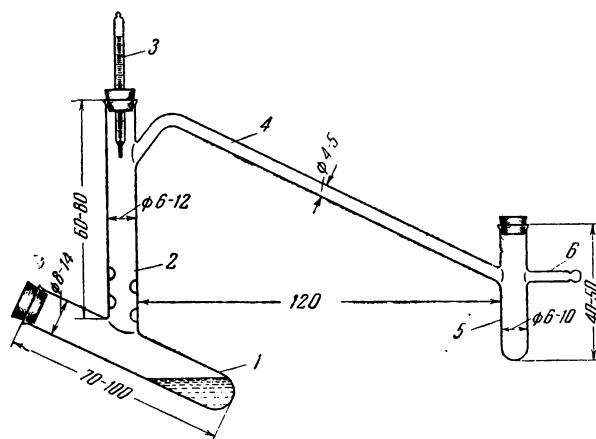


Рис. 128. Прибор для перегонки при пониженном давлении:
1—пробирка для перегонки; 2—дефлегматор; 3—термометр; 4—холодильник; 5—приемник; 6—трубка для присоединения к вакууму.

проходящим через нее термометром 3. К верхней части дефлегматора припаяна трубка 4, служащая холодильником. К холодильнику припаяна небольшая пробирка 5 для приема отгона, снабженная боковой трубкой 6 для соединения с вакуумом. Желательно обернуть холодильник несколькими слоями фильтровальной бумаги, которую во время перегонки смачивают холодной водой.

Экстрагирование

Экстрагирование—способ разделения веществ, основанный на их разной растворимости в различных растворителях. В качестве экстрагирующих веществ применяются углеводороды (бензол, толуол, ксилол, петролейный эфир), спирты (метилловый, этиловый, изопропиловый и др.), простые и сложные эфиры (этиловый эфир, этилацетат и др.), кетоны (ацетон, метилэтилкетон и др.), хлорированные углеводороды (хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и др.). В некоторых случаях для экстрагирования применяют воду.

Экстрагирование твердых веществ. Прибор для экстрагирования (рис. 129) состоит из пробирки 1, которая на расстоянии 20—30 мм от дна сужена до 3—4 мм; внутри в месте сужения имеются три стеклянных выступа. В пробирку вливают 1—1,5 мл соответствующего растворителя, а в суженное место пробирки поме-

щают небольшую воронку 2 с анализируемым веществом, завернутым в кусочек фильтровальной бумаги. В верхнюю часть пробирки опускают маленький холодильник 3, наружный диаметр которого на 2 мм меньше внутреннего диаметра пробирки 1.

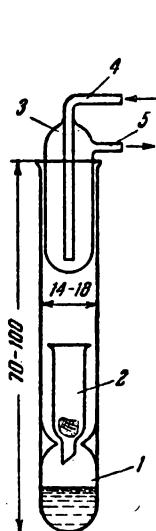


Рис. 129. Прибор для экстрагирования твердых веществ:

1—пробирка с растворителем; 2—воронка с экстрагируемым веществом, завернутым в фильтровальную бумагу; 3—холодильник; 4, 5—трубки для протекания воды.

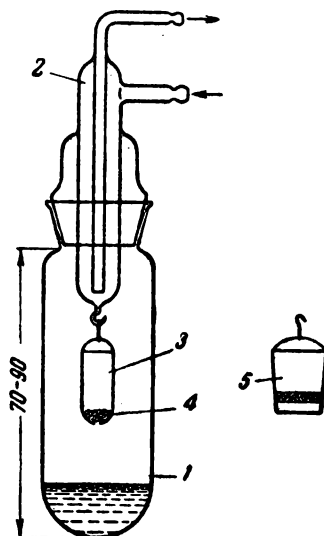


Рис. 130. Прибор для экстрагирования твердых веществ:

1—колба с растворителем; 2—холодильник; 3—пробирка с отверстием в дне; 4—слой ваты, на который помещают экстрагируемое вещество; 5—стеклянный микрофильтр с фильтрующей пластинкой (вместо пробирки 3 с ватой).

Холодильник представляет собою стеклянный цилиндр, в который впаяна идущая почти до дна трубка 4, соединенная с водопроводом; вода выходит из боковой трубки 5.

Нижнюю часть прибора помещают в водяную баню, нагреваемую до соответствующих температур (в зависимости от применяемой жидкости).

В случае экстрагирования этиловым эфиром баня должна быть нагрета до 35—40°; при работе с этиловым спиртом, изопропиловым спиртом, бензолом пользуются кипящей водяной баней. Одновременно с этим через холодильник пропускают воду. Пары органического растворителя попадают на охлаждаемую поверхность холодильника и конденсируются в капли, которые, стекая, пропитывают экстрагируемое вещество, извлекают из него растворимые составные части и попадают, наконец, в нижнюю часть прибора,

восполняя количество растворителя, израсходованное на испарение. Потери паров растворителя невелики.

По окончании экстрагирования растворитель с растворенным веществом выливают из пробирки в чашку или на часовое стекло; растворитель удаляют выпариванием, а оставшееся экстрагированное вещество подвергают дальнейшему анализу.

Прибор иного устройства, но действующий по такому же принципу, изображен на рис. 130.

Схема другого прибора для экстрагирования твердых веществ дана на рис. 131.

В пробирке 1, расширенной сверху, находится 1—1,5 мл соответствующего растворителя. В суженную часть пробирки помещают стеклянную пластинку 2 с большим количеством отверстий и на нее кладут фильтр 3 с исследуемым веществом; чтобы растворителем не уносились частицы экстрагируемого вещества, на фильтр помещают стеклянное кольцо 4. Пробирку закрывают пробкой с проходящей через нее трубкой 5 (длина 250—400 мм), служащей холодильником.

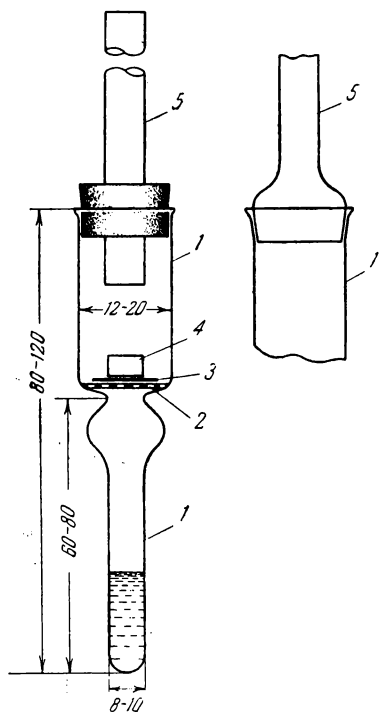


Рис 131. Прибор для экстрагирования твердых веществ:

1—пробирка; 2—пластинка с отверстиями; 3—фильтр; 4—стеклянное кольцо; 5—холодильник.

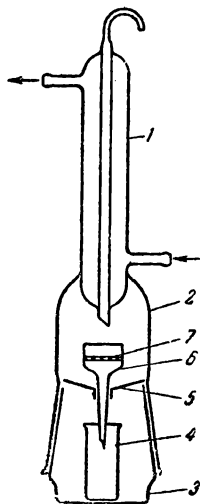


Рис. 132. Прибор для экстрагирования твердых веществ:

1—холодильник; 2—стеклянный колпачок; 3—колба; 4—микростақан; 5—стеклянное кольцо; 6—воронка; 7—диск с отверстиями.

Лучше, конечно, пользоваться холодильником, пришлифованным к пробирке, как показано на том же рисунке справа. Нижнюю часть пробирки погружают в водяную баню.

В более сложном приборе для экстрагирования (рис. 132) к холодильнику 1 с припаянным к нему стеклянным колпачком 2 пришлифована колба 3. В колбу 3 помещают маленький стакан 4

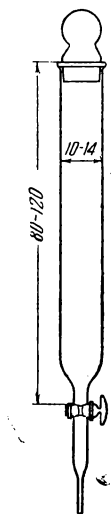


Рис. 133. Делительная воронка.

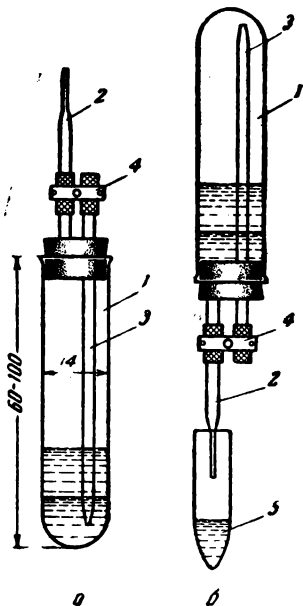


Рис. 134. Прибор для экстрагирования жидкостей:

a, б—различные положения прибора; 1—пробирка с двумя жидкостями; 2—трубка с капилляром для сливания жидкостей; 3—трубка для введения воздуха; 4—винтовой зажим; 5—применник.

с 1—2 мл растворителя; колбу закрывают стеклянным кольцом 5, имеющим ряд мелких отверстий, и носик воронки 6 вводят в кольцо. Воронка снабжена платиновой сеткой или стеклянным диском 7 с отверстиями, на который кладут фильтр с небольшим количеством исследуемого вещества.

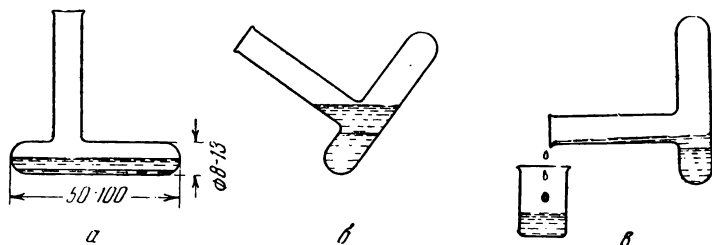


Рис. 135. Трубка для экстрагирования жидкостей:

a—положение при взбалтывании; *б*—отстаивание жидкости; *в*—сливание верхнего слоя.

Экстрагирование жидких веществ. Экстрагировать жидкие вещества органическими растворителями можно разными способами. Если объем обеих жидкостей достигает 3—5 мл, то экстрагирование проводят в небольших делительных воронках. Простую делительную воронку для этих целей можно сделать из укороченной бюретки с краном (рис. 133).

Для работы с такими же объемами жидкостей пригоден простой прибор (рис. 134, а и б), который нетрудно сделать в лаборатории.

Прибор состоит из пробирки 1, куда помещают экстрагируемую жидкость и соответствующий органический растворитель. Пробирку закрывают пробкой, через которую проходят две трубки. Одна трубка, короткая, проходит через пробку и оканчивается у нижней поверхности ее. К этой трубке встык при помощи отрезка резиновой трубки присоединяют стеклянный капилляр 2. Вторая трубка 3 доходит почти до дна пробирки. Наружные концы обеих трубок находятся на одном и том же уровне; имеющиеся на этих концах резиновые трубки закрываются общим винтовым зажимом 4. При закрытом зажиме 4 и плотно вставленной пробке жидкость в пробирке многократно взбалтывают. Затем жидкости дают отстояться, и прибор переворачивают, как показано на рис. 134,б. При открытом зажиме 4 воздух входит в прибор через трубку 3, а нижний слой жидкости вытекает по каплям в приемник 5.

Для экстрагирования объемов жидкости порядка 0,5—1 мл приблизительно таким же или немного меньшим объемом органического растворителя можно пользоваться Т-образной трубкой, применение которой понятно из рис. 135.

Другой прибор для экстрагирования жидкостей изображен на рис. 136. Конический сосуд 1 соединен капилляром с воронкой 2 и краном 3. В верхней части конического сосуда имеется горловина, к которой пришлифован толстостенный капилляр 4, соединенный с краном 5 и воронкой 6. К верхней же части сосуда припаяна трубка 7 с трехходовым краном 8. При одновременно открытых кранах 5 и 8 в сосуд вводят через воронку 6 экстрагируемую жидкость и органический растворитель. Не изменяя положения кранов, присоединяют трубку 9 к всасывающему насосу или аспиратору и

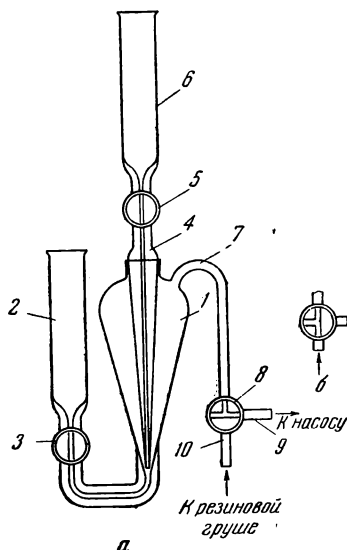


Рис. 136. Прибор для экстрагирования жидкостей:

а—схема прибора; б—положение трехходового крана при эвакуации содержимого конического сосуда. 1—конический сосуд; 2,6—воронки; 3,5—краны; 4—толстостенный капилляр; 7,9 и 10—соединительные трубки; 8—трехходовый кран.

протягивают через конический сосуд воздух в течение нескольких минут. Воздух, проходящий через кран 5 и капилляр, перемешивает обе жидкости и выходит через трубку 7. Затем кран 8 ставят в положение, показанное на рис. 136, б, закрывают кран 5 и открывают кран 3. Теперь к трубке 10 присоединяют резиновую грушу и осторожно ее сжимают. При этом нижний слой жидкости входит в воронку 2. Когда весь нижний слой жидкости будет переведен в воронку 2, закрывают кран 3, открывают кран 5 и продолжают сжимать грушу; при этом верхний слой жидкости поднимается по капилляру и входит в воронку 6. Оба слоя жидкости подвергают затем дальнейшим операциям, например, повторному извлечению, исследованию экстракта и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Л. М а л я р о в, Качественный микрохимический анализ. Изд. Московского государственного университета, 1951, стр. 41.
2. Н. А. М е н ш у т к и н, Аналитическая химия, 16 изд., 1931, стр. 398.
3. А. С е р г е е в, Укр. хем. журн., 5, 228 (1930).
4. В. А. К а р н и ц к и й и Т. С. З а ц е п и н а, ЖОХ, 18, № 12, 2049 (1948).
5. И. М. К о р е н м а н, Лабораторная практика, № 8, 26 (1934).
6. Л. М. К у л ь б е р г, Г. С. А л ь т е р з о н, Р. П. В е л ь т м а н, Капельный анализ, Госхимиздат, 1951, стр. 31.
7. А. С. К о м а р о в с к и й и Н. С. П о л у э к т о в, ЖПХ, 9, 159 (1936).
8. И. П. А л и м а р и н и В. Н. А р х а н г е л ь с к а я, Качественный полумикроанализ, Госхимиздат, 1952, стр. 53.

КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Форма выпадающих кристаллов осадка может иногда значительно изменяться под влиянием ряда факторов (см. стр. 14—22). Это обстоятельство затрудняет правильную идентификацию. Правда, в некоторых случаях значение имеет не столько форма кристаллов, сколько их окраска. Иногда характерные кристаллы можно получить путем последующей перекристаллизации осадка или же разбавлением первоначального раствора и повторением реакции, заменой одних реактивов другими и т. д. Если эти простые мероприятия не приводят к желаемой цели, то проводят хотя бы некоторые кристаллографические или кристаллооптические исследования кристаллов получаемого осадка. Такие признаки, как величина углов между ребрами кристаллов, угол погасания, показатель преломления и некоторые другие величины, являются постоянными (константами) для каждого кристаллического вещества. Этими признаками уже давно пользуются для идентификации кристаллов (стр. 23). Такой метод анализа называют микрокристаллометрическим⁹ или микроанализом на основе кристаллооптики¹.

Приведем только простейшие микрокристаллометрические определения, для выполнения которых требуется немного времени. Более подробные указания приводятся в специальной литературе^{1—8}.

Измерение угла между ребрами кристалла. Для этих измерений пользуются микроскопом с вращающимся столиком, на краях которого имеется лимб с делениями на градусы (от 0° до 360°). Около столика неподвижно укреплена небольшая пластинка с нониусом. Кроме того, необходим окуляр с крестообразно натянутыми нитями. Кристалл, находящийся на предметном стекле, устанавливают так, чтобы вершина измеряемого угла находилась на пересечении нитей или недалеко от него. Вращают столик до тех пор, пока одна из

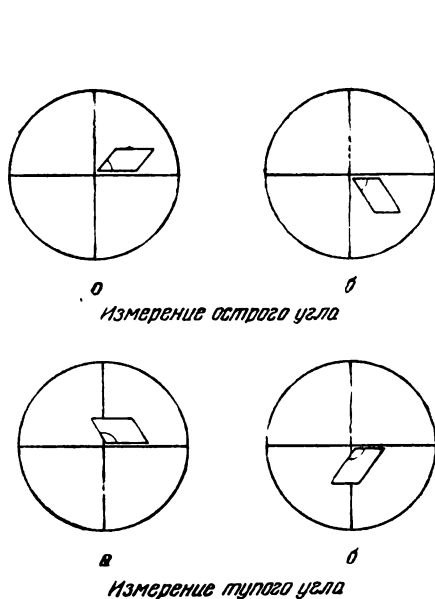


Рис. 137. Измерение углов между ребрами кристаллов:

a—положение кристалла при первом отсчете; *б*—положение кристалла при втором отсчете.

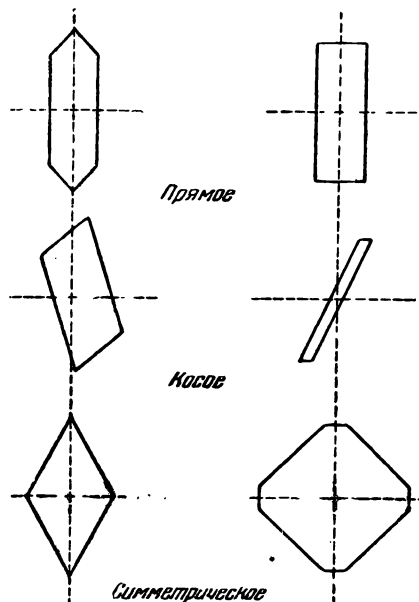


Рис. 138. Направление погасания кристаллов.

сторон измеряемого угла не совпадет или не станет параллельно одной из нитей (рис. 137, *a*), и отмечают положение лимба. Далее снова вращают столик микроскопа до тех пор, пока вторая сторона того же угла не совпадет или не будет параллельна той же нити (рис. 137, *б*), и отмечают новое положение лимба. Разность между вторым и первым отсчетами соответствует величине измеряемого угла.

Измерение угла погасания. Если кристалл рассматривать между скрещенными анализатором и поляризатором и вращать при этом предметный столик, то в некоторых положениях кристалл оказывается темным (погасание). Если направление погасания параллельно или перпендикулярно ребру кристалла, то имеем *прямое погасание*. Если направление погасания не образует с ребром кристал-

ла угла, равного 90° или 0° , то *погасание косое*. Отличают еще *симметрическое погасание*. В этом случае направление погасания совпадает с диагоналями четырехугольного кристалла (рис. 138).

Угол погасания определяют следующим способом. Кристалл помещают почти в центр поля зрения и при включенном поляризаторе вращают предметный столик до наступления погасания.

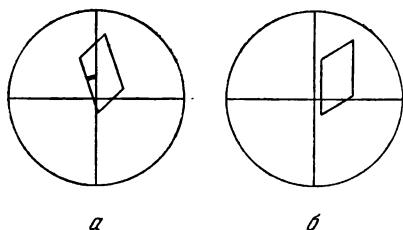


Рис. 139 Измерение угла погасания кристаллов:

а—положение кристалла при первом отсчете (погасание); *б*—положение кристалла при втором отсчете.

Затем отмечают показание лимба. После этого вращают столик до тех пор, пока наиболее длинное ребро кристалла не станет параллельным той нити, с которой оно имело меньший угол в момент погасания (рис. 139), и снова отмечают показание лимба. Разность двух отсчетов равна углу погасания.

Наблюдение плеохроизма и интерференционных окрасок. Изменение окраски кристаллов в зависимости от направления световых колебаний называется *плеохроизмом*. Для наблюдения этого явления помещают предметное стекло с кристаллическим осадком на столик поляризационного микроскопа и рассматривают кристаллы при выключенном анализаторе. При вращении столика микроскопа или поляризатора наблюдают окраски, которые приобретает кристалл при различных положениях его относительно плоскости поляризации.

Если наблюдаются две окраски, то явление называется *дихроизмом*, при трех окрасках — *трихроизмом*.

Гораздо чаще можно заметить интерференционные окраски, наблюдаемые при скрещенных николях. Эти окраски возникают вследствие разности хода двух волн, получающихся в кристалле при разложении входящего в него света.

В табл. 9 приведены характеристики интерференционных окрасок, плеохроизма и направления погасания кристаллов некоторых веществ.

Таблица 9

Интерференционные окраски, плеохроизм и направление погасания кристаллов некоторых веществ

| Состав кристаллов | Окраска (плеохроизм или интерференция) | Направление погасания |
|--|--|-----------------------|
| $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | Слабая | Прямое |
| $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | То же | — |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Не наблюдается | Косое |
| Ag_2SO_4 | Слабая | Прямое |
| Hg_2SO_4 | То же | — |

| Состав кристаллов | Окраска (плеохроизм или интерференция) | Направление погасания |
|--|---|-----------------------|
| $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Наблюдается только у крупных кристаллов | Косое |
| BaC_2O_4 | Слабая | Прямое |
| $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Интенсивная | То же |
| $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Слабая | Косое |
| PbC_2O_4 | Наблюдается только у крупных кристаллов | Прямое |
| PbCrO_4 | Желтая, зеленая | То же |
| PbCl_2 | Не наблюдается | » |
| KClO_4 | То же | Симметрическое |
| $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$ | Интенсивная | Прямое |
| $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$ | То же | То же |
| AgNO_2 | Не наблюдается | » |
| $\text{CH}_3\text{COOA}\text{g}$ | Слабая | » |
| $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Интенсивная красная | Косое |
| $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Не наблюдается | Прямое |
| $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | То же | То же |
| $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Интенсивная, желтая | Симметрическое |
| $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ | Не наблюдается | Прямое |
| $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ | То же | То же |
| $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | » | Косое |
| $\text{K}[\text{PbJ}_3]$ | Интенсивная | Прямое |
| $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ | То же | То же |
| $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]$ | » | » |
| $\text{Ti}[\text{AuCl}_4]$ | Слабая | Косое |
| $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{PtBr}_6]$ | Желтая, оранжево-желтая | То же |
| $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ | Слабая | Прямое |
| $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ | То же | То же |
| $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ | » | Косое |
| $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ | » | То же |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{AuBr}_4]$ | Бледножелтая, красно-бурая | » |
| $\text{Cs}_2\text{Ag}_2[\text{Co}(\text{CNS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Интенсивная | Прямое |
| $\text{Pb}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Слабая | Симметрическое |
| $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | То же | Прямое |
| $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | » | То же |
| $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | » | » |
| $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Не наблюдается | — |
| $\text{Cd}[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$ | То же | Прямое |
| $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CNS})_4]$ | » | То же |
| $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}](\text{CNS})_2$ | Слабая | Косое |
| $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}](\text{CNS})_2$ | То же | То же |
| $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON} \cdot \text{H}[\text{BiI}_4]$ | Желтая, зеленоватая | Косое (почти 90°) |
| Сульфат бензидина | Не наблюдается | Прямое |
| Диметилглиоксимат никеля | Голубая, синяя | То же |
| Диметилглиоксимат палладия | Розовая | Прямое |
| $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}(\text{Rb}, \text{Cs})$ | Интенсивная | То же |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$ | Желтая, зеленая, синеватая | » |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$ | Слабая | » |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Не наблюдается | » |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$ | Интенсивная | » |

Из табл. 9 видно, что кристаллы соединений, образованных одним и тем же реактивом, могут иногда отличаться по этим признакам.

Определение размеров кристаллов. Размеры кристаллов определяют при помощи микроскопа с окулярным микрометром (стр. 36).

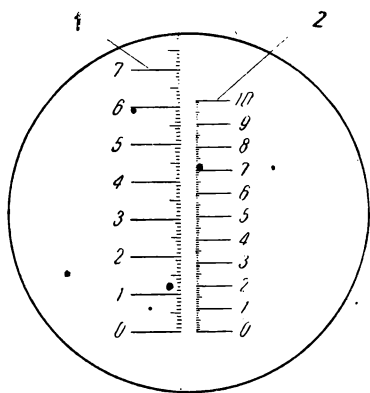


Рис. 140. Определение цены деления окулярного микрометра:

1—шкала объективного микрометра; 2—шкала окулярного микрометра.

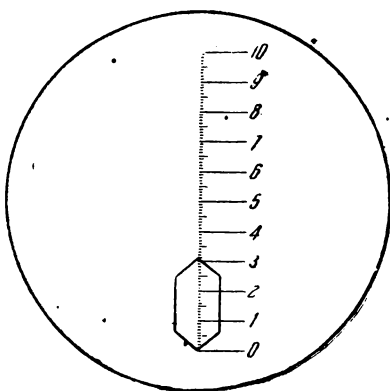


Рис. 141. Определение длины кристалла.

Предварительно определяют цену деления окулярного микрометра при данном увеличении микроскопа. Для этого на предметный столик микроскопа помещают объективный микрометр (стр. 37) так, чтобы начальное деление его шкалы совпадало с начальным делением шкалы окулярного микрометра, и определяют, какому числу делений объективного микрометра соответствует определенное число делений окулярного микрометра. Например, на рис. 140 всей длине окулярного микрометра, при некотором увеличении, соответствует 61 деление объективного микрометра. Так как одно деление последнего равно $10\text{ }\mu$, то очевидно, что 100 делениям окулярного микрометра соответствует $610\text{ }\mu$, а одному делению $6,1\text{ }\mu$.

При измерении длины кристаллов, находящихся на предметном стекле, последнее помещают так, чтобы одна из крайних точек кристалла совпала с нулевым делением шкалы окулярного микрометра, и отсчитывают, сколько делений занимает измеряемый кристалл. На рис. 141 показано измерение длины кристалла, занимающего 31 деление шкалы окулярного микрометра. Так как одно деление соответствует $6,1\text{ }\mu$, то длина кристалла равна $31 \cdot 6,1 \approx 189\text{ }\mu$.

Ошибка измерения не превышает половины значения деления шкалы микрометра. Чем больше измеряемый кристалл, тем меньшее требуется увеличение для измерения его длины.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Аншелес и Т. Н. Буракова, Микрохимический анализ на основе кристаллооптики, Изд. Ленинградского государственного университета, 1948.
2. В. Н. Лодочников, Основы микроскопических методов исследования кристаллического вещества, 2-е изд., Госхимтехиздат, 1932.
3. Д. С. Белянкин и В. П. Петров, Кристаллооптика, 4-е изд., Гостеоллиздат, 1951.
4. С. Д. Четвериков, Методика кристаллооптических исследований шлифов, Гостеоллиздат, 1949.
5. В. Б. Татарский, Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества, Изд. Ленинградского государственного университета, 1949.
6. Р. Н. Кирьянов, Методика исследования кристаллического вещества с помощью поляризационного микроскопа, ГОНТИ, 1939.
7. Н. М. Меланхольд, Измерение показателей преломления под микроскопом иммерсионным методом, Изд. АН СССР, 1949.
8. Т. Н. Буракова, Уч. зап. Ленинградского государственного университета, 178, 157 (1954).
9. C. Schmidt, De microcrystallometria, Диссертация, Юрьев (Дерпт), 1846.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СПЕЦИФИЧНОСТЬ РЕАКЦИЙ

Чувствительность и специфичность являются главнейшими критериями пригодности качественных реакций. Большинство микрохимических реакций отличается высокой чувствительностью, которая обычно выражается двумя взаимно связанными величинами: открываемым минимумом и предельной концентрацией.

Открываемый минимум

Открываемым минимумом называется наименьшее количество вещества (иона), которое при определенных условиях можно открыть действием данного реактива. Это количество, особенно в микроанализе, настолько мало, что пользоваться обычными единицами измерения массы (грамм, миллиграмм) оказывается неудобным. Почти всегда величины открываемого минимума в несколько тысяч раз меньше миллиграмма. Поэтому в микроанализе для выражения открываемого минимума вводят другую единицу—*микрограмм* (см. стр. 8).

Для большинства микрохимических реакций открываемый минимум выражается десятými, сотыми и даже тысячными долями микрограмма. Например, открываемый минимум при реакции образования $K_2[PtCl_6]$ достигает $0,1 \gamma K^+$ в капле объемом $1 \mu l^*$; открываемый минимум при реакции осаждения $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ равен $0,04 \gamma Ca^{2+}$ и т. п. Это значит, что при содержании в капле менее $0,1 \gamma K^+$ или $0,04 \gamma Ca^{2+}$ реакция уже не удастся.

* В этой книге открываемый минимум почти везде относится к содержанию обнаруживаемого иона в $1 \mu l$ раствора. В таких случаях объем раствора не указывается. Применение в отдельных случаях иных объемов отмечается при выполнении соответствующих реакций.

В некоторых случаях даже эта единица массы оказывается относительно большой, и тогда удобнее выражать массу тысячными долями микрограмма—*миллимикрограммами*, т. е.

$$1\text{м}\gamma = 10^{-3}\gamma = 10^{-9}\text{ г}$$

При количествах иона, значительно превышающих открываемый минимум, продукт реакции (например, осадок или окраска) образуется быстро. По мере уменьшения количества открываемого иона скорость образования продукта реакции замедляется, реакция протекает вяло, а при некоторых количествах, близких к открываемому минимуму, реакция, в результате небольших колебаний в условиях ее выполнения, может давать как положительный, так и отрицательный эффект—это так называемая *область ненадежной реакции*. При дальнейшем уменьшении количества вещества увеличивается число отрицательных исходов реакции и, наконец, реакция совсем не удается. Принято считать, что открываемый минимум соответствует такому количеству интересующего нас иона, при котором половина из общего числа проведенных реакций заканчивается положительным результатом.

Вопрос относительно области ненадежной реакции подробно рассмотрен И. П. Алимариным¹.

Для практических целей такое понимание открываемого минимума мало удобно. Обычно с исследуемым раствором проводят одно-два испытания, которые должны дать либо положительный, либо отрицательный результат. Поэтому открываемый минимум должен соответствовать такому минимальному количеству искомого иона, при котором реакция безусловно удастся. Эту величину И. П. Алимарин называет *уверенно открываемым минимумом*.

Реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум.

Предельная концентрация

Под предельной концентрацией или предельным разбавлением понимают наименьшую концентрацию вещества в растворе, при которой в известном объеме этого раствора еще может протекать положительная реакция. Предельная концентрация выражается в виде отношения количества открываемого иона, принимаемого за единицу, к количеству растворителя, выраженному в тех же единицах. Например, при микрореакции образования PbJ_2 предельная концентрация равна 1 : 5000, т. е. если в 5000 г воды (что практически равно 5000 мл воды) находится 1 г Pb^{2+} , то из капли этого раствора от действия иодида калия еще выпадет осадок PbJ_2 .

Реакция тем чувствительнее, чем предельная концентрация меньше.

Как уже отмечалось, открываемый минимум и предельная концентрация являются величинами взаимно связанными, сопряженными. Поэтому, зная объем раствора, взятый для реакции, можно

по одной из этих величин вычислить вторую. Для вычисления пользуются следующими формулами:

$$1 : C = 1 : \frac{V \cdot 10^6}{m}$$

$$m = \frac{V \cdot 10^6}{C}$$

$$V = \frac{C \cdot m}{10^6}$$

где $1 : C$ —предельная концентрация;

m —открываемый минимум, γ ;

V —объем раствора, требующийся для выполнения одной реакции, *мл*.

Примеры. 1. Микрореакция осаждения Cu^{2+} в виде $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ характеризуется открываемым минимумом $0,03\gamma$ Cu^{2+} в капле, объемом $1 \mu\text{л}$ (т. е. $0,001 \text{ мл}$). Определить предельную концентрацию:

$$1 : C = 1 : \frac{0,001 \cdot 10^6}{0,03} = 1 : 33\,000$$

2. Предельная концентрация при реакции осаждения Hg^{2+} в виде $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ равна $1 : 50\,000$, если для реакции пользоваться каплями объемом $2 \mu\text{л}$ (т. е. $0,002 \text{ мл}$). Вычислить открываемый минимум:

$$m = \frac{0,002 \cdot 10^6}{50\,000} = 0,04\gamma$$

3. Чувствительность реакции на Ni^{2+} с диметилглиоксимом характеризуется открываемым минимумом, равным $0,002 \gamma$ Ni^{2+} , и предельной концентрацией $1 : 1\,000\,000$ ($1 : 10^6$). Установить объем раствора, который применялся для выполнения одной реакции:

$$V = \frac{0,002 \cdot 10^6}{10^6} = 0,002 \text{ мл или } 2 \mu\text{л}$$

Другие способы выражения чувствительности реакции

Предложены и другие способы выражения чувствительности реакции. Так, например, концентрацию разбавленного раствора, еще дающего слабую положительную реакцию, выражают:

| | |
|---|-------------------------|
| в микрограммах на 1 мл раствора | $\gamma/\text{мл}$ |
| в граммах на 1 л раствора | $\text{г}/\text{л}$ |
| в миллиграммах на 1 л раствора | $\text{мг}/\text{л}$ |
| в виде нормальности раствора | $\text{г-экв}/\text{л}$ |
| в виде молярности раствора | $\text{моль}/\text{л}$ |

Чувствительность реакции определяют так же как величину, обратную открываемому минимуму², например: открываемый ми-

нимум 10γ , чувствительность $\frac{1}{10}$; открываемый минимум $0,2\gamma$, чувствительность $\frac{1}{0,2} = 5$ и т. п.

Под *эквивалентной чувствительностью*³ понимают число, выражающее наибольший объем раствора (в литрах), содержащий 1 г-экв искомого вещества и дающий еще при определенных условиях положительную реакцию. Эквивалентную чувствительность ($\chi_{\text{эkv.}}$) находят делением величины грамм-эквивалента (Θ), выраженной в граммах на величину открываемого минимума (m), выраженную в микрограммах:

$$\chi_{\text{эkv.}} = \frac{\Theta}{m}$$

Например, при микрореакции на алюминий (ат. вес 27, г-экв 9 г) открываемый минимум равен $0,3\gamma$ в капле объемом 1 $\mu\text{л}$. Эквивалентная чувствительность такой реакции равна:

$$\chi_{\text{эkv.}} = \frac{9}{0,3} = 30$$

М. Горский⁴ считает эквивалентную чувствительность недостаточно удобной для ионов, имеющих разную валентность. Так, например, равные по чувствительности реакции на Fe^{2+} и Fe^{3+} имеют разную эквивалентную чувствительность: реакция на Fe^{2+} окажется чувствительнее, чем на Fe^{3+} . Поэтому Горский заменяет эквивалентную чувствительность *атомной* (точнее—ионной) или *молекулярной* чувствительностью, под которой он понимает наибольший объем раствора в литрах, содержащий 1 г-атом (точнее—1 г-ион) или 1 г-мол вещества, который еще дает при известных условиях заметную реакцию.

Неудобством эквивалентной или атомной чувствительности является трудность сравнения величин для разных реакций. Реакции, характеризующиеся равным открываемым минимумом, имеют разные эквивалентные или атомные чувствительности.

Иногда при обозначениях чувствительности отмечают и способ выполнения реакции, объем исследуемого раствора и открываемый минимум⁵. Способ выполнения реакции отмечают сокращенно несколькими буквами, заключенными в скобки, например:

| | |
|---|----------------|
| микрокристаллоскопическая реакция | (микро.) |
| капельная реакция | (кап.) |
| пробирочная реакция | (проб.) |
| реакция осаждения | (осажд.) |
| реакция окрашивания | (окр.) и т. д. |

Внутри скобок помещают число, которое показывает объем исследуемого раствора в миллилитрах, необходимый для выпол-

нения одной реакции; число перед скобкой обозначает открываемый минимум в микрограммах; после скобок помещают химический символ соответствующего иона.

Примеры.

0,6 (осажд.⁵) Cu^{2+} — при помощи реакции осаждения можно в 5 мл раствора обнаружить 0,6 γ Cu^{2+}

0,08 (кап.^{0,03}) Ni^{2+} — в капле раствора объемом 0,03 мл капельной реакцией можно обнаружить 0,08 γ Ni^{2+}

0,3 (микро.^{0,001}) Al^{3+} — в 0,001 мл раствора микрокристаллоскопической реакцией можно обнаружить 0,3 γ Al^{3+}

Чувствительность качественных реакций целесообразно выражать через отрицательный логарифм предельной концентрации⁶ — показатель предельной концентрации рПК:

$$\text{рПК} = -\lg(1 : C) = \lg C$$

Например, в случае предельной концентрации, равной 1 : 100 000, рПК=5.

Выражение чувствительности через рПК особенно полезно при графическом изображении изменения чувствительности в зависимости от различных факторов.

Влияние различных факторов на чувствительность реакции

Чувствительность реакции не является постоянной величиной и, в зависимости от многих причин, может изменяться иногда в очень широких пределах. Чем чувствительнее реакция, тем меньшее количество вещества с ее помощью можно обнаруживать, тем выше ее ценность. С помощью малочувствительных реакций можно открыть тот или иной ион в сравнительно концентрированных растворах, тогда как высокочувствительные реакции дают возможность обнаруживать «следы» вещества, позволяют работать с очень малыми количествами исследуемого объекта и пользоваться очень разбавленными растворами. Несмотря на потери, которые особенно заметны при операциях с малыми количествами анализируемого вещества, при помощи высокочувствительных реакций удастся установить наличие того или иного иона в остатке. Применение чувствительных реакций имеет большое значение для дробного анализа (см. стр. 108).

Повышение чувствительности реакций важно и для количественного анализа. Чем чувствительнее реакция осаждения, тем полнее достигается осаждение того или иного иона при весовом его определении, тем меньше ошибки анализа. Чем чувствительнее цветная реакция, тем выше чувствительность соответствующего колориметрического определения.

Касаясь чувствительности отдельных реакций, можно отметить, что разные исследователи для одной и той же реакции приводят различные, иногда поразительно резко отличающиеся, величины чувствительности. Противоречия в данных о чувствительности од-

них и тех же реакций можно объяснить, главным образом, различием условий их выполнения и наблюдения. Задача аналитика, и особенно микрохимика, состоит, между прочим, в разработке таких условий выполнения данной реакции, которые приводили бы к возможно большей ее чувствительности.

Рассмотрим некоторые условия, влияющие на чувствительность качественных реакций.

Объем раствора. При увеличении объема раствора, применяемого для одной реакции, предельная концентрация уменьшается. Чем больше взятый объем раствора, тем больше, при прочих равных условиях, толщина слоя, тем легче заметить малейшую муть или слабую окраску. Например, предельная концентрация для Ca^{2+} в реакции с ферроцианидом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (появление мути $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) при применении 1 капли раствора равна 1 : 2000 и достигает 1 : 100 000 в случае пробирочной реакции¹.

Предельная концентрация для реакции осаждения смешанных кристаллов $(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (реакция на Cu^{2+}) в зависимости от объема раствора изменяется следующим образом⁷:

| | |
|--|----------------|
| при 1 мл исследуемого раствора | 1 : 2 000 000 |
| при 5 мл » » | 1 : 8 000 000 |
| при 10 мл » » | 1 : 12 000 000 |

В этих примерах имеет значение не столько объем раствора, сколько зависящая от него высота столба жидкости; с увеличением столба жидкости, при прочих равных условиях, предельная концентрация понижается, т. е. чувствительность реакции повышается.

С уменьшением объема исследуемого раствора предельная концентрация повышается, а открываемый минимум понижается. Такое же явление наблюдается и при микрокристаллоскопических реакциях.

С уменьшением объема испытуемого раствора в n раз открываемый минимум обычно уменьшается менее чем в n раз.

Концентрация реактивов. Для повышения чувствительности реакции подбирают соответствующую концентрацию применяемых реактивов. Для подавляющего большинства реакций не представляется возможным вычислить оптимальную концентрацию реактивов; она для каждой реакции и для данных условий ее выполнения определяется эмпирически: Во многих случаях можно предвидеть влияние концентрации реактивов. Например, при реакции образования осадка HgJ_2 (реакция на Hg^{2+}) имеет значение концентрация иона иода. Произведение растворимости (ПР) иодида ртути равно:

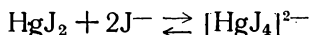
$$\text{ПР} = |\text{Hg}^{2+}| \cdot |\text{J}^-|^2$$

откуда

$$|\text{Hg}^{2+}| = \frac{\text{ПР}}{|\text{J}^-|^2}$$

Значит, с увеличением концентрации ионов J^- уменьшается концентрация ионов Hg^{2+} в растворе, т. е. происходит более полное

осаждение—реакция становится более чувствительной. Но при больших концентрациях иодида калия осадок HgJ_2 растворяется:



Следовательно, как при малых, так и при больших концентрациях КJ чувствительность реакции на Hg^{2+} невысока. Оптимальная концентрация находится между этими крайними значениями (табл. 10).

Из табл. 10 видно, что от изменения концентрации реактивов зависит чувствительность реакции, которая варьирует в широких пределах.

Реакция среды. Реакция среды оказывает большое, иногда решающее влияние на возможность получения положительных результатов. Некоторые

реакции протекают только в определенной среде. Например, реакции на Fe^{3+} с CNS^- или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ по вполне понятным причинам получаются только в нейтральных или кислых растворах, и чувствительность увеличивается с повышением (до известного предела) концентрации кислоты.

Некоторые реакции удаются и в кислой и в щелочной среде. При этом чувствительность реакции оказывается различной в зависимости от значений pH. Приведем для примера чувствительность цветной реакции на соли окиси ртути с дифенилкарбазидом⁸ (табл. 11).

Таблица 11
Влияние pH на чувствительность реакции соли окиси ртути с дифенилкарбазидом

| pH | Открываемый минимум $\gamma \text{ Hg}^{2+}/10 \text{ мл}$ | Предельная концентрация |
|-----|---|-------------------------|
| 1,2 | 100 | 1 : 100 000 |
| 2 | 50 | 1 : 200 000 |
| 3 | 20 | 1 : 500 000 |
| 4 | 10 | 1 : 1 000 000 |
| 5 | 5 | 1 : 2 000 000 |
| 6 | 3 | 1 : 3 300 000 |
| 7 | 2 | 1 : 5 000 000 |
| 8 | 1,5 | 1 : 6 600 000 |

Аналогично изменяются предельные концентрации при цветной реакции на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с тем же реактивом⁹:

в серноокислом растворе1 : 100 000 000—1 : 250 000 000
 в уксуснокислом »1 : 71 000 000
 в лимоннокислом »1 : 12 500 000

Такие же явления наблюдаются и при реакциях осаждения. Влияние pH на чувствительность (и специфичность) аналитических реакций обстоятельно освещено в трудах ряда советских ученых^{10—13}.

Температура. Известно, что скорость химических процессов зависит от температуры. При многих аналитических реакциях соблюдение определенных температурных условий влияет как на исход реакций, так и на интенсивность полученной окраски или помутнения.

Особенно заметно влияние температуры на медленно идущие реакции органических веществ. Многие цветные качественные реакции на органические вещества выполняются в присутствии концентрированной серной кислоты. При взбалтывании исследуемого раствора с таким реактивом и серной кислотой происходит его нагревание. Степень нагревания влияет на интенсивность получаемой окраски. Если исследуемый раствор, реактив и концентрированную H_2SO_4 смешивать осторожно, при охлаждении льдом, снегом или очень холодной водой, то окраска либо совсем не появляется, либо она очень слаба. Если пробирку с такой бесцветной смесью поместить в горячую воду, то окраска появляется. Следовательно, температура нагревания влияет на интенсивность окраски, а значит и на чувствительность реакции. В табл. 12 приведены примеры, иллюстрирующие эту зависимость¹⁴. Продолжительность опыта здесь 3 мин., интенсивность максимальной окраски условно принята равной 100%.

Таблица 12

Зависимость интенсивности окраски от температуры при реакциях с фурфуролсерной кислотой на амилен, амиловый спирт и амилацетат

| Температура, °C | Относительная интенсивность окрасок, % | | |
|-----------------|--|----------------|------------|
| | амилен | амиловый спирт | амилацетат |
| 60 | 56 | 18 | 7 |
| 70 | 64 | 23 | 11 |
| 80 | 72 | 31 | 14 |
| 90 | 82 | 46 | 30 |
| 100 | 100 | 100 | 100 |

В тех случаях, когда в состав реактива входит окислитель или когда проводится реакция на окислитель, может наблюдаться обратное явление—с повышением температуры интенсивность ок-

раски (и чувствительность) уменьшается. Это объясняется дальнейшей реакцией между окислителем и полученным окрашенным веществом.

Таким образом, в зависимости от химических свойств искоемых веществ и реактивов целесообразно в одних случаях выполнять реакцию при нагревании, в других—при охлаждении.

Продолжительность опыта. Только ионные реакции протекают очень быстро, но и их скорость значительно замедляется при малой концентрации искомого иона. Поэтому чувствительность реакции является функцией продолжительности опыта. При проведении реакций со слабыми электролитами или неэлектролитами эффект, особенно при малых концентрациях раствора, наблюдается только спустя некоторое время. Насколько значительно может изменяться чувствительность реакции в зависимости от этого фактора, показывают примеры¹⁵, приведенные в табл. 13.

Способ выполнения реакции. Чувствительность реакции иногда заметно меняется в зависимости от незначительного на первый взгляд изменения условий.

Последовательность смешения исследуемого раствора и реактивов иногда отражается на чувствительности реакции. На это обстоятельство при выполнении капельных реакций впервые обратил внимание Н. А. Тананаев¹⁶.

Для микрокристаллоскопических реакций чувствительность часто возрастает, если каплю исследуемого раствора предварительно выпарить и наносить реактив на охлажденный сухой остаток. Увеличение чувствительности объясняется здесь повышением концентрации открываемого иона. И хотя конечный объем при выпаривании испытуемого раствора уменьшается в два раза (если считать, что объемы раствора реактива и испытуемого раствора равны), чувствительность возрастает обычно более чем в два раза.

В табл. 14 (стр. 102) приведены результаты некоторых наших наблюдений.

Аналогичное повышение чувствительности наблюдается при употреблении реактивов не в растворе, а в газообразном или твердом виде. Например, в микроанализе в качестве реактивов часто применяют пары пиридина, хинолина, брома, газообразные аммиак, хлористый водород и т. п. Хорошо растворимые реактивы вводят в каплю исследуемого раствора в твердом виде. При этом не происходит разбавления исследуемого раствора раствором реактива и, следовательно, повышается чувствительность реакции.

Таблица 13

Предельная концентрация при микро-
реакциях на Na^+ и K^+ с магний-уранил-
ацетатом

| Ион | Продолжительность опыта | Предельная концентрация |
|---------------|----------------------------|----------------------------|
| Na^+ | Несколько секунд | 1 : 50 000 |
| | 15 мин. | 1 : 100 000 |
| | 1 час | 1 : 200 000 |
| K^+ | 15 мин. | 1 : 200 |
| | 24 часа | 1 : 2000 |

Влияние выпаривания на предельную концентрацию при
микрокристаллоскопических реакциях

| Ион | Реактив | Предельная концентрация | |
|--|--|-------------------------|-------------------|
| | | без выпаривания | после выпаривания |
| K+ | Гидротартрат натрия | 1 : 700 | 1 : 2700 |
| K+ | Пикриновая кислота | 1 : 1200 | 1 : 7500 |
| K+ | Дипикриламин | 1 : 2500 | 1 : 20 000 |
| Cu ²⁺ | Аммиачный раствор пикриновой кислоты | 1 : 200 000 | 1 : 800 000 |
| Zn ²⁺ | То же | 1 : 500 | 1 : 30 000 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ | Пиридин и CuSO ₄ | 1 : 4500 | 1 : 18 000 |
| [Fe(CN) ₆] ³⁻ | AgNO ₃ и NH ₄ OH | 1 : 1500 | 1 : 3000 |
| [Fe(CN) ₆] ³⁻ | CuSO ₄ и NH ₄ OH | 1 : 40 000 | 1 : 120 000 |
| Br ⁻ | Пиридин и ZnSO ₄ | 1 : 600 | 1 : 2400 |
| CNS ⁻ | CuSO ₄ и NH ₄ OH | 1 : 700 | 1 : 3000 |
| JO ₃ ⁻ | Sr(NO ₃) ₂ | 1 : 500 | 1 : 2000 |

На чувствительность микрокристаллоскопических реакций иногда оказывает влияние трение стеклянной палочкой. Некоторые соединения, выпадающие в осадок, образуют пересыщенные растворы. При трении стеклянной палочкой образуются мельчайшие крупинки стекла, которые служат центрами кристаллизации и вызывают выпадение осадка. Таким образом, трение стеклянной палочкой вызывает нарушение состояния пересыщения. Такой прием увеличивает чувствительность реакции в полтора-два раза.

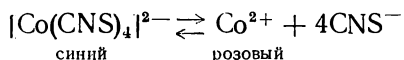
Флотация. При взбалтывании мутного водного раствора и не смешивающейся с ним органической жидкости муть (осадок) собирается на границе раздела обоих слоев, и осадок флотируется. Небольшое количество осадка, равномерно взвешенное в жидкости, не улавливается невооруженным глазом. Но после флотации практически весь осадок оказывается собранным в одном месте, — он образует тонкую пленку между обоими слоями жидкости. Таким образом происходит концентрирование осадка, после чего его нетрудно заметить¹⁷. В результате флотации чувствительность реакции возрастает в несколько раз.

Флотация разными органическими растворителями приводит к различному изменению чувствительности реакции. Например, в реакции на соли висмута с KJ и пиридином чувствительность возрастает в два раза при флотации толуолом или бензином, и в четыре раза при флотации хлороформом или этиловым эфиром¹⁸.

Экстрагирование. При взбалтывании водного раствора, содержащего очень малое и потому незаметное количество растворенного окрашенного продукта реакции, с небольшим объемом не смешивающегося с ним органического растворителя продукт реакции экстрагируется, т. е. переходит из водного раствора в слой органического растворителя. Небольшое количество окрашенного продук-

та реакции, находившееся в сравнительно большом объеме водного раствора, после экстрагирования почти полностью оказывается собранным в маленьком объеме органического растворителя.

Таким образом, концентрация и интенсивность окраски продукта реакции более высоки в слое органического растворителя. Это приводит иногда к значительному увеличению чувствительности реакции. Кроме того, при переходе из водного раствора в слой органического растворителя степень диссоциации окрашенного продукта реакции понижается. Например, продукт реакции, получающийся при взаимодействии соли кобальта с роданидом аммония в водном растворе в значительной мере диссоциирован:



и синюю окраску можно заметить только при сравнительно больших концентрациях. В эфирном растворе этот продукт реакции почти не диссоциирует, поэтому даже малые количества кобальта могут быть открыты по синей окраске, появляющейся при взбалтывании исследуемого раствора с эфиром после добавления роданида аммония.

Повышение чувствительности при экстрагировании может объясняться и тем, что молярный коэффициент погашения данного окрашенного вещества различен в разных растворителях.

Влияние экстрагирования на чувствительность реакции иногда весьма значительно. Например, при реакции на соли молибденовой кислоты с дифенилкарбазидом в присутствии конц. HCl предельная концентрация только 1 : 1500, но при извлечении эфиром предельная концентрация¹⁹ достигает 1 : 2 300 000.

Явление Тиндаля. Если появление очень слабых помутнений наблюдать в приборе, основанном на применении явления Тиндаля (рис. 142), то муть видна лучше, чем если ее наблюдать невооруженным глазом; таким образом повышается чувствительность реакции.

В табл. 15 (стр. 104) сравнивается чувствительность некоторых реакций при наблюдении невооруженным глазом и при наблюдении с использованием явления Тиндаля¹.

Контрольный опыт. При очень малых концентрациях продукт реакции—слабую муть или окраску—можно легче заметить, если параллельно с исследуемым раствором проводить контрольный опыт—такую же реакцию с чистой водой. При сравнении с контроль-

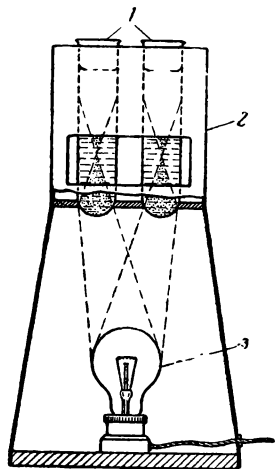


Рис. 142. Прибор для наблюдения слабых помутнений:

1 — пробирка; 2 — компаратор; 3 — электрическая лампа.

Таблица 15

Чувствительность реакций в зависимости от способа наблюдения

| Ион | Реактив | Открываемый минимум γ/2,5 мл | |
|------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---|
| | | наблюдение невооруженным глазом | наблюдение с использованием явления Тиндаля |
| Ba ²⁺ | H ₂ SO ₄ | 1,5 | 0,55 |
| Ni ²⁺ | Диметилглиоксим | 0,004 | 0,0014 |
| Al ³⁺ | Морин | 0,2 | 0,0001 |
| Ag ⁺ | KJ | 10 | 0,2 |
| Cl ⁻ | AgNO ₃ | 1,1 | 0,007 |

ным опытом можно обнаружить очень бледные окраски или слабые помутнения, т. е. удастся повысить чувствительность реакции (на 20—50%).

Осаждение смешанных кристаллов. Соединения, аналогичные по химическому составу, нередко образуют кристаллы с очень близкими кристаллографическими константами. Два (или несколько) таких соединения могут образовать смешанные кристаллы (изоморфная смесь). Изоморфно могут заменяться одинаково заряженные ионы при условии, что их ионные радиусы отличаются друг от друга не более чем на 15%. Что касается ионов, обладающих зарядом разной величины, то ионный радиус иона, имеющего больший заряд, должен быть приблизительно на 10% больше, чем радиус иона, имеющего меньший заряд.

Использование образования смешанных кристаллов в микрокристаллоскопическом анализе заключается в следующем. Если к очень разбавленному раствору, содержащему некоторый ион (микрокомпонент), прибавить реактив, осаждающий данный ион из более концентрированных растворов, то раствор остается прозрачным,—осадок не выпадает. Если теперь внести сюда достаточное количество какого-либо другого иона (макрокомпонент), тоже взаимодействующего с добавленным реактивом, то образуется соответствующий осадок. В построении кристаллов могут участвовать и ионы первоначально присутствовавшего, определяемого вещества. При этом образуются смешанные кристаллы, в которых микрокомпонент имеет концентрацию большую, чем в исходном растворе. Если макрокомпонент образует с реактивом бесцветный осадок, а определяемый компонент—окрашенный осадок, то смешанные кристаллы оказываются окрашенными даже в случае очень малого содержания определяемого иона в растворе. Таким образом, создается возможность прямого обнаружения определяемого иона в очень разбавленных растворах.

Если оба компонента одинаково окрашены, то при образовании смешанных кристаллов происходит только обогащение осадка, т. е. очень быстрое концентрирование почти всего количества микроком-

понента в небольшом объеме осадка, в котором уже определяемый ион нетрудно обнаружить дополнительной реакцией.

Приведем один пример. Только сравнительно большие количества солей меди и кобальта могут давать осадок с роданомеркуриатом аммония: соль меди образует желто-зеленый осадок $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, соль кобальта—синий осадок $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Если в растворе присутствуют соли цинка, которые легко дают белый осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, то одновременно соосаждаются даже чрезвычайно малые количества меди или кобальта. В этих случаях осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ приобретает фиолетовую (Cu^{2+}) или голубую (Co^{2+}) окраску вследствие образования смешанных кристаллов состава $(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ или $(\text{Zn}, \text{Co})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

Осаждение смешанных кристаллов приводит к значительному увеличению чувствительности реакции²⁸.

Размер кристаллов. Чувствительность микрокристаллоскопических реакций в значительной степени зависит от размера образующихся кристаллов осадка. Чем крупнее кристаллы, тем лучше они различимы под микроскопом.

Для обнаружения Ag^+ при пробирочной реакции пользуются преимущественно соляной кислотой и, в меньшей степени, применяя бихромат калия. Это объясняется тем, что растворимость AgCl ($1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 25°) значительно меньше растворимости $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 25°), и, следовательно, при проведении реакций в пробирках первая реакция чувствительнее второй. Обе эти реакции применяются и в микрокристаллоскопическом анализе. Здесь, несмотря на существенное различие в растворимости осадков, обе реакции оказываются одинаково чувствительными. Это объясняется тем, что чувствительность микрокристаллоскопических реакций зависит не только от растворимости осадка, но и от размера его кристаллов. AgCl плохо растворяется и образует очень мелкие кристаллы (10—20 μ); $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, напротив, растворяется лучше, но образует крупные кристаллы (до 2000 μ).

Характеристика микрокристаллоскопических реакций на SO_4^{2-} при помощи 0,05-молярных растворов солей бария и кальция приведена в табл. 16.

Таблица 16

Характеристика микрокристаллоскопических реакций на SO_4^{2-}

| Состав осадка | Растворимость осадка в воде | Размер кристаллов μ | Предельная концентрация |
|---|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1 : 380 | 60—90 | 1 : 900 |
| BaSO_4 | 1 : 410 000 | 5—12 | 1 : 14 000 |

Хотя растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в тысячу раз больше растворимости BaSO_4 , однако чувствительность реакции осаждения SO_4^{2-} в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ только в 15 раз меньше, чем чувствительность реакции осаждения BaSO_4 . Такое отклонение для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ объясняется тем, что это соединение образует очень крупные кристаллы, тогда как BaSO_4 оседает в виде мелких кристаллов.

Другие факторы, влияющие на чувствительность. Можно повысить чувствительность реакции осаждения, добавляя небольшое количество спирта или ацетона (понижение растворимости осаждаемого соединения). Применять спирт рекомендуется, например, для повышения чувствительности микрореакции на калий (осаждение гидротартрата и хлороплатината), на кальций (осаждение сульфата) и в ряде других случаев.

Иногда чувствительность реакции повышают, применяя реактив, заранее насыщенный осаждаемым веществом. Например, к раствору $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (реактив на калий) прибавляют небольшое количество раствора хлорида калия до появления осадка $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Фильтрат содержит $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, уже насыщенную относительно $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, и поэтому достаточно небольшого количества K^+ в исследуемом растворе, чтобы вызвать появление осадка $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Аналогично реактивы на натрий (растворы антимоната калия, цинк-уранилацетата) насыщают хлоридом натрия и т. д. Понятно, что, пользуясь такими реактивами, необходимо учитывать возможность выпадения кристаллов осадка при частичном испарении раствора даже в отсутствие определяемых ионов.

Чувствительность микрокристаллоскопических реакций зависит от степени увеличения микроскопа: чем больше увеличение, тем меньшие количества вещества можно обнаружить. Мелкие кристаллы осадка, выпадающие в небольшом количестве из раствора с невысокой концентрацией определяемого иона, незаметны при малых увеличениях микроскопа, и реакция оказывается отрицательной. Напротив, при больших увеличениях эти кристаллы становятся заметными, т. е. реакция дает положительный результат. Кристаллики осадка, наблюдаемые при малом увеличении, кажутся едва заметными бесформенными крупинками; при большом увеличении удастся различить форму кристаллов, т. е. увеличить не только чувствительность, но и точность реакции.

На чувствительность реакции оказывают влияние условия освещения и условия наблюдения под микроскопом образовавшихся кристаллов, индивидуальные особенности наблюдателя и т. д.

Перечисленными факторами, конечно, не исчерпываются все моменты, влияющие на чувствительность реакции. Но и приведенных данных достаточно, чтобы видеть зависимость чувствительности реакции от многих, иногда трудно учитываемых, причин. Поэтому понятно, почему чувствительность одной и той же реакции у разных исследователей различна. В силу этих же причин повтор-

ные определения чувствительности, проведенные одним и тем же лицом, не приводят к точному совпадению результатов. Удастся воспроизводить только порядок величины чувствительности.

Определение чувствительности реакции

Для определения чувствительности реакции на данный ион необходимо приготовить раствор с определенной концентрацией этого иона и раствор соответствующего реактива. Например, для определения чувствительности микрокристаллоскопической реакции на Pb^{2+} , выполняемой с 1 μ л раствора соли свинца и раствором иодида калия, готовят 0,1 н. раствор KJ и раствор $Pb(NO_3)_2$, содержащий, например, 10 мг Pb^{2+} в 1 мл (концентрация 1 : 100). Нетрудно вычислить, что этот раствор содержит 10 γ Pb^{2+} в 1 μ л. Путем последовательных разбавлений в два раза (или в большее число раз) готовят ряд растворов меньших концентраций. С 1 μ л каждого раствора проводят по 3—5 реакций; для этого к каждой пробе добавляют по 1 μ л раствора KJ и наблюдают под микроскопом образование кристаллов PbJ_2 . Пример записи полученных результатов приведен в табл. 17.

Таблица 17

Определение чувствительности реакции

| № растворов | Содержание Pb^{2+} | | Концентрация раствора | Результат реакции |
|-------------|----------------------|----------------|-----------------------|--|
| | мг/мл | γ/μ л | | |
| 1 | 10 | 10 | 1 : 100 | Все реакции дали положительный результат То же » » » » » |
| 2 | 5 | 5 | 1 : 200 | |
| 3 | 2,5 | 2,5 | 1 : 400 | |
| 4 | 1,25 | 1,25 | 1 : 800 | |
| 5 | 0,6 | 0,6 | 1 : 1600 | |
| 6 | 0,3 | 0,3 | 1 : 3200 | |
| 7 | 0,15 | 0,15 | 1 : 6400 | |
| 8 | 0,075 | 0,075 | 1 : 12 800 | Только одна проба из пяти дала слабую реакцию |
| 9 | 0,037 | 0,037 | 1 : 25 600 | |

Таким образом, наименьшая (предельная) концентрация, при которой каждая реакция дает положительный результат, равна 1 : 12 800, или, округленно, 1 : 13 000, а открываемый минимум—0,075 γ Pb^{2+} в 1 μ л раствора.

Для более точных определений можно приготовить ряд растворов с промежуточными концентрациями между 1 : 12 800 и 1 : 25 600 (например, 1 : 15 000, 1 : 20 000 и др.) и с ними провести такие же испытания. Однако, принимая во внимание, что чувствительность реакции—величина, подверженная большим колебаниям, и что практическое значение имеет только уверенно открываемый минимум (стр. 94), можно не уточнять эту величину.

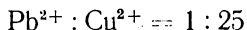
Предельные отношения

Реакцию, которую дает небольшое число веществ, называют ²⁰ *селективной*. Степень селективности реакции (реактива, метода) зависит от числа веществ, вызывающих аналогичный аналитический эффект. Реакция, которую дает только одно вещество (ион), называют *специфичной*.

Для увеличения скорости выполнения анализа и уменьшения потерь при исследовании желательно обнаруживать искомые ионы в растворах в присутствии других, сопутствующих ионов. При этом влияние посторонних ионов стараются уменьшить, создавая известные условия, особые для каждого иона и каждого реактива. Такие реакции называют *дробными реакциями* (специфичными). Дробные реакции впервые были предложены Н. А. Тананаевым^{16,21} в 1920 г.

В отличие от систематического анализа исследование на катионы и анионы при помощи дробных реакций может выполняться в любой последовательности. Таким образом, анализ можно начинать сразу с обнаружения интересующих нас ионов. К сожалению, не для всех ионов известны достаточно хорошие дробные реакции. Это, между прочим, объясняется тем, что не всегда еще удастся полностью исключить влияние посторонних ионов. Иногда посторонние ионы также могут взаимодействовать с применяемым реактивом. Например, при реакции на Ba^{2+} с H_2SO_4 могут реагировать также Sr^{2+} и Pb^{2+} , и образующиеся SrSO_4 и PbSO_4 маскируют осадок BaSO_4 . Но даже в тех случаях, когда посторонние ионы не взаимодействуют с реактивом на определяемый ион, присутствие их понижает чувствительность реакции, изменяет характер продукта реакции и т. п. Поэтому здесь весьма важно знать, при каких количествах посторонних ионов, пользуясь данной реакцией, можно открыть интересующий нас ион без его предварительного отделения. Это определяется так называемым *предельным отношением*. Предельным отношением называется отношение количества данного иона к количеству постороннего иона, при котором реакция на данный ион удастся без его отделения.

Например, при микрореакции осаждения PbJ_2 предельное отношение составляет:



Это отношение показывает, что Pb^{2+} при помощи реакции образования PbJ_2 можно обнаружить в присутствии не более 25-кратного избытка Cu^{2+} .

Знание величин предельных отношений необходимо для того, чтобы из большого числа известных реакций на данный ион выбрать такую, которая, наряду с достаточной чувствительностью, удастся при большем количестве посторонних ионов, т. е. характеризуется лучшими предельными отношениями. Предельные отношения являются, таким образом, мерой специфичности реакции.

При постоянных количествах искомого иона предельные отношения его к разным ионам при данной реакции различны. Предельные отношения для данной пары ионов в разных реакциях различны. В табл. 18 сопоставлены предельные отношения при микрореакциях на цезий²².

Таблица 18

Предельные отношения при микрореакциях на цезий

| Состав осадка | Открываемый минимум в чистых растворах γ Cs ⁺ | Предельные отношения при 3γ Cs ⁺ | | | |
|--|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | | Cs ⁺ : K ⁺ | Cs ⁺ : Na ⁺ | Cs ⁺ : Li ⁺ | Cs ⁺ : Mg ²⁺ |
| CsPb ₂ [Fe(CN) ₆](CH ₃ COO) ₂ | 0,6 | 1 : 20 | 1 : 10 | 1 : 3 | — |
| Cs ₂ [SnCl ₆] | 0,3 | 1 : 160 | 1 : 80 | 1 : 30 | 1 : 80 |
| Cs[BiJ ₄] | 0,06 | 1 : 400 | 1 : 160 | 1 : 125 | 1 : 500 |
| Cs[SbJ ₄] | 0,03 | 1 : 400 | 1 : 400 | 1 : 125 | 1 : 500 |
| Cs ₂ AuPdCl ₇ | 0,03 | 1 : 400 | 1 : 400 | 1 : 55 | 1 : 500 |

Для реакций получения трех осадков (Cs[BiJ₄], Cs[SbJ₄], Cs₂AuPdCl₇) предельные отношения (т. е. специфичность) являются лучшими.

Поэтому реакции образования этих соединений следует предпочесть для обнаружения цезия в присутствии других щелочных металлов (кроме рубидия). Очевидно, при прочих равных условиях, более чувствительные реакции оказываются и более специфичными.

При увеличении количества открываемого иона предельные отношения улучшаются. А. Бенедетти-Пихлер²³ высказывает предположение, что абсолютные количества вещества не влияют на предельные отношения. Однако это предположение противоречит многочисленным экспериментальным данным.

Предельные отношения при микрореакции на Zn²⁺ с роданомер-куриатом аммония:

Zn²⁺ : Cd²⁺ = 1 : 50 при 0,1 γ Zn²⁺ Zn²⁺ : Pb²⁺ = 1 : 180 при 0,1 γ Zn²⁺

Zn²⁺ : Cd²⁺ = 1 : 80 при 0,2 γ Zn²⁺ Zn²⁺ : Pb²⁺ = 1 : 400 при 0,2 γ Zn²⁺

Предельные отношения при микрореакции на Cr₂O₇²⁻ с уксуснокислым раствором бензидина имеют следующие значения:

| Содержание Cr ₂ O ₇ ²⁻ $\gamma/2\mu\text{л}$ | Предельные отношения Cr ₂ O ₇ ²⁻ : SO ₄ ²⁻ |
|--|--|
| 0,025 | 1 : 15 |
| 0,05 | 1 : 25 |
| 0,1 | 1 : 35 |
| 0,2 | 1 : 50 |
| 0,3 | 1 : 80 |

Эти данные, между прочим, показывают, что с улучшением предельных отношений уменьшается открываемый минимум. Другими словами, присутствие примесей понижает чувствительность реакции, и это понижение тем значительнее, чем выше концентрация примесей. Наибольшая чувствительность наблюдается в чистых растворах, не содержащих примесей.

Известны, однако, случаи, когда предельные отношения увеличиваются (улучшаются) в присутствии некоторых примесей. Это относится к тем примесям, присутствие которых повышает чувствительность данной реакции. Как было отмечено (стр. 104), при образовании смешанных кристаллов повышается чувствительность реакции. Здесь можно добавить, что одновременно улучшается и специфичность реакции, т. е. увеличиваются предельные отношения.

Следующие примеры показывают, насколько возрастает специфичность реакции, если вместо простых кристаллов осаждать смешанные кристаллы. Известно, что растворимые соли уксусной и винной кислот при добавлении AgNO_3 образуют осадки солей серебра, кристаллизующиеся в формах, весьма сходных с кристаллами Ag_2SO_4 . Поэтому реакция обнаружения SO_4^{2-} в присутствии CH_3COO^- или $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ при помощи AgNO_3 мало надежна. Если до осаждения добавить к анализируемой капле немного KMnO_4 , а затем уже AgNO_3 , то в осадке, кроме бесцветных кристаллов CH_3COOAg или $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ag}_2$, образуются окрашенные в розовый или розово-фиолетовый цвет смешанные кристаллы Ag_2SO_4 и AgMnO_4 (табл. 19).

Таблица 19

Влияние образования смешанных кристаллов на предельные отношения

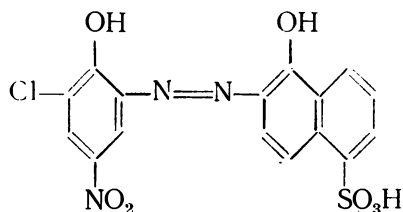
| Реакция | Предельные отношения | |
|--|--|--|
| | $\text{SO}_4^{2-} : \text{CH}_3\text{COO}^-$ | $\text{SO}_4^{2-} : \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ |
| Образование Ag_2SO_4 | 1 : 3,5 при $10\gamma \text{SO}_4^{2-}$ | 1 : 0,05 при $20\gamma \text{SO}_4^{2-}$ |
| Образование смешанных кристаллов Ag_2SO_4 и AgMnO_4 | 1 : 85 при $1\gamma \text{SO}_4^{2-}$ | 1 : 10 при $2\gamma \text{SO}_4^{2-}$ |

Если при взаимодействии данной пары компонентов получаются смешанные кристаллы, то в таких случаях наблюдаются лучшие предельные отношения, чем при парах, не образующих смешанных кристаллов²⁴.

Все это вновь приводит к заключению, что при прочих равных условиях предельные отношения тем больше (лучше), чем выше чувствительность реакции.

Предельные отношения становятся сравнительно большими и при других случаях индуцированного осаждения. Рассмотрим,

например, реакцию магния с 1-окси-4-нитро-6-хлор-(2-азо-2'-)-1-оксинафталин-5-сульфокислотой



проводимую в аммиачной среде при кипячении²⁵.

Соли магния при этой реакции образуют фиолетово-красный осадок, соли щелочноземельных металлов не дают такой реакции, но соли кальция, в отличие от солей бария и стронция, соосаждаются в присутствии малых количеств ионов магния. Поэтому присутствие кальция приводит к увеличению чувствительности реакции на магний; предельное отношение в присутствии иона кальция значительно выше, чем в присутствии ионов бария и стронция (табл. 20).

Т а б л и ц а 20

Характеристика реакции на магний в присутствии примесей

| Примесь 10 мг Mg^{2+} /мл | Открываемый минимум мг Mg^{2+} /мл | Предельная концентрация для Mg^{2+} | Предельные отношения $\text{Mg}^{2+} : \text{Me}^{2+}$ |
|---------------------------------------|---|--|--|
| Без примеси | 0,04 | 1 : 25 000 | — |
| Ba^{2+} | 0,2 | 1 : 5 000 | 1 : 50 |
| Sr^{2+} | 0,2 | 1 : 5 000 | 1 : 50 |
| Ca^{2+} | 0,013 | 1 : 80 000 | 1 : 800 |

Предельные отношения могут быть улучшены также путем введения соответствующих добавок, мешающих посторонним ионам вступать в реакцию. Такие добавки называют *маскирующими средствами*. Для пояснения приведем следующий пример. Реакции на медь, основанной на осаждении фиолетовых смешанных кристаллов $(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{I}$, мешает присутствие солей окиси железа, которые также могут давать смешанные кристаллы с бесцветным $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$; образующиеся при реакции кристаллы окрашены почти в такой же цвет, как и в присутствии соли меди. Чтобы устранить это влияние Fe^{3+} и сделать реакцию на медь более специфичной, в каплю исследуемого раствора предварительно вводят NaF или другую растворимую в воде соль фтористоводородной кислоты. Фторид-ион с ионом Fe^{3+} образует комплексный ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$, который не мешает реакции на медь.

В ряде случаев флотация и экстрагирование не только повышают чувствительность реакции (стр. 102), но и приводят к значительному увеличению предельных отношений. Приведем данные

о предельных отношениях при реакции солей палладия с диметилглиоксимом в слабнокислом растворе (табл. 21)²⁶.

Таблица 21

Влияние флотации на чувствительность реакций на палладий*

| Отношения ионов | Предельные отношения | |
|---------------------|----------------------|------------------------------|
| | без флотации | при флотации этиловым эфиром |
| $Pd^{2+} : Pt^{4+}$ | 1 : 9 000 (0,02) | 1 : 18 000 (0,01) |
| $Pd^{2+} : Co^{2+}$ | 1 : 150 (0,04) | 1 : 7 500 (0,02) |
| $Pd^{2+} : Pb^{2+}$ | 1 : 750 (0,04) | 1 : 2 000 (0,02) |
| $Pd^{2+} : Al^{3+}$ | 1 : 250 (0,04) | 1 : 500 (0,04) |

* В скобках указано содержание Pd^{2+} в миллиграммах в 3 мл раствора, при котором устанавливались предельные отношения.

Понятно, что приведенными примерами не исчерпываются возможности увеличения предельных отношений.

Определение предельных отношений

Предельные отношения можно определять:

- 1) при постоянной концентрации постороннего вещества;
- 2) при постоянной концентрации искомого вещества.

К первому случаю прибегают для выяснения влияния определенных количеств посторонних веществ; ко второму—для выяснения влияния посторонних веществ на обнаружение заданных количеств данного вещества. Первым приемом можно быстрее определять предельные отношения, так как он проще и, кроме того, пользуясь им, можно получить указания об изменении чувствительности реакции в присутствии посторонних веществ.

Определение при постоянной концентрации постороннего вещества²⁷. Для определения, кроме реактива, необходимо приготовить растворы испытуемого и постороннего веществ известной концентрации. Например, для определения влияния солей кадмия на реакцию взаимодействия иодида калия со свинцом готовят растворы $Pb(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$, содержащие, допустим, по 10 мг соответствующего катиона в 1 мл (т. е. растворы 1 : 100).

Техника определения предельного отношения не отличается от описанной на стр. 107 техники определения чувствительности реакции. Только при определении чувствительности испытуемый раствор разбавляют водой, здесь же некоторый объем испытуемого раствора разбавляют таким же объемом раствора постороннего вещества. Уже после 4—5 разбавлений концентрация постороннего вещества становится практически постоянной, равной первоначальной концентрации этого вещества. Концентрация испытуемого вещества при разбавлении уменьшается, следовательно, изменяется и от-

ношение количеств испытуемого и постороннего веществ. С каплей каждой смеси проводят соответствующую реакцию (в нашем примере с каплей 0,1 н. раствора КJ) и записывают результаты, как показано в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

Определение предельных отношений при постоянной концентрации постороннего вещества

| № смеси | Концентрация Pb^{2+} | $\gamma Pb^{2+}/\mu л$ | Концентрация Cd^{2+} | Отношение $Pb^{2+} : Cd^{2+}$ | Результат реакции |
|---------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|---|
| 1 | 1 : 100 | 10 | — | 1 : 0 | Все реакции дали положительный результат То же » » » |
| 2 | 1 : 200 | 5 | 1 : 200 | 1 : 1 | |
| 3 | 1 : 400 | 2,5 | 1 : 150 | 1 : 2,6 | |
| 4 | 1 : 800 | 1,25 | 1 : 125 | 1 : 6,3 | |
| 5 | 1 : 1 600 | 0,6 | 1 : 112 | 1 : 14 | |
| 6 | 1 : 3 200 | 0,3 | 1 : 106 | 1 : 30 | Все реакции дали слабый положительный результат Все реакции дали отрицательный результат |
| 7 | 1 : 6 400 | 0,15 | 1 : 103 | 1 : 62 | |
| 8 | 1 : 12 800 | 0,075 | 1 : 101 | 1 : 127 | |

Из этих данных можно сделать заключение, что предельное отношение между количествами Pb^{2+} и Cd^{2+} , при котором микрореакция на свинец с иодидом калия еще удастся, равно 1 : 62, или, округленно, 1 : 60, т. е. $Pb^{2+} : Cd^{2+} = 1 : 60$. При этом концентрация Pb^{2+} в растворе равна 1 : 6400. Сопоставляя эту величину с предельной концентрацией для этой же реакции, но в чистых растворах, т. е. 1 : 12 800 (стр. 107), найдем, что в присутствии кадмия (1 : 100) чувствительность реакции на свинец понижается в два раза.

Таким же способом определяют предельные отношения для любой пары ионов (веществ).

Определение при постоянной концентрации искомого вещества. В этом случае концентрация определяемого вещества во всех опытах должна оставаться постоянной, а концентрация постороннего—постепенно повышаться. Например, требуется определить предельное отношение $Pb^{2+} : Cd^{2+}$ при микрореакции на свинец с иодидом калия при условии, что концентрация Pb^{2+} равна 1 : 4000, т. е. 0,25 γ $Pb^{2+}/1$ мл. Для определения готовят растворы солей свинца и кадмия, содержащие 5 мг Pb^{2+} в 1 мл (т. е. раствор 1 : 200) и 50 мг Cd^{2+} в 1 мл (т. е. раствор 1 : 20). Если раствор соли свинца разбавить в 20 раз (1 мл этого раствора соли свинца и 19 мл воды), то получится раствор, содержащий Pb^{2+} в требуемой концентрации. Если до разбавления растворов в каждый из них ввести тот или иной объем раствора соли кадмия, а затем уже довести водой до указанного объема, то в растворе одновременно с солью свинца заданной концентрации будет содержаться и соль кадмия. Приготовив серию таких растворов, с каждым из них проводят по несколько микрореакций, отбирая 1 $\mu л$ раствора на одну реакцию. Все данные записывают, как показано в табл. 23.

Определение предельных отношений при постоянной концентрации искомого вещества

| № смеси | Взято раствора для получения смеси, мл | | | Концентрация раствора | | Отношение $Pb^{2+} : Cd^{2+}$ | Результат реакции |
|---------|--|--------------------|------|-----------------------|-----------|-------------------------------|---|
| | соли свинца (1:200) | соли кадмия (1:20) | воды | по свинцу | по кадмию | | |
| 1 | 1 | — | 19 | 1 : 4000 | — | 1 : 0 | Все реакции дали положительный результат |
| 2 | 1 | 1 | 18 | 1 : 4000 | 1 : 400 | 1 : 10 | То же |
| 3 | 1 | 2 | 17 | 1 : 4000 | 1 : 200 | 1 : 20 | » |
| 4 | 1 | 4 | 15 | 1 : 4000 | 1 : 100 | 1 : 40 | » |
| 5 | 1 | 8 | 11 | 1 : 4000 | 1 : 50 | 1 : 80 | » |
| 6 | 1 | 10 | 9 | 1 : 4000 | 1 : 40 | 1 : 100 | Все реакции дали слабый положительный результат |
| 7 | 1 | 12 | 7 | 1 : 4000 | 1 : 33 | 1 : 120 | Все реакции дали отрицательный результат |

Результаты этих определений показывают, что в 1 мл раствора при помощи КЖ можно обнаружить еще 0,25 γ Pb^{2+} в присутствии 100-кратного количества Cd^{2+} .

РЕАКТИВЫ

Для микрокристаллоскопического анализа применяются реактивы либо «химически чистые», либо «чистые для анализа». Реактивы сохраняют в стеклянных пробирках длиной 30—40 мм и диаметром 6—10 мм. Реактивы, которые могут разлагаться от действия света, помещают в пробирки из темного стекла. Для хранения фтористоводородной кислоты и ее солей, концентрированных растворов щелочей и кислот и некоторых других реактивов следует применять пробирки из эбонита, пластических масс или же стеклянные пробирки, покрытые внутри воском или парафином.

Не следует пользоваться склянками или пробирками с притертыми стеклянными пробками, так как это вызывает постепенное загрязнение реактивов мельчайшими пылинками стекла. Лучше пользоваться сосудами с притертыми колпачками (рис. 143); шлиф на наружной стенке сосуда не вызывает загрязнения реактива. Для закрывания пробирок или других сосудов с сухими реактивами допускается применение чистых гладких резиновых или корковых пробок без раковин (рис. 144).

Очень удобны и легко изготавливаются из пробирок и капилляров флаконы для жидких реактивов (рис. 145). Такие флаконы можно

приготовить из пробирок любого размера и соответствующих капилляров. Желательно, чтобы капилляр не касался дна пробирки. С этой целью на капилляр надевают резиновое кольцо (рис. 145,а) или же на капилляре выдувают шарик (рис. 145,б). Пробирки с летучими реактивами (бром, пиридин, анилин, аммиак, концентрированные кислоты) закрывают стеклянными колпачками и хранят отдельно от пробирок с нелетучими реактивами. Летучие основания (аммиак, пиридин, хинолин, анилин) хранят отдельно от кислот.

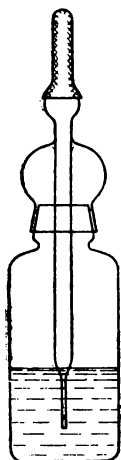


Рис. 143. СклЯнка для хранения реактивов.

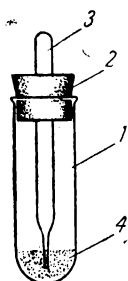


Рис. 144. Пробирка для хранения сухих реактивов:
1—пробирка; 2—пробка; 3—стеклянная палочка; 4—реактив в порошке.

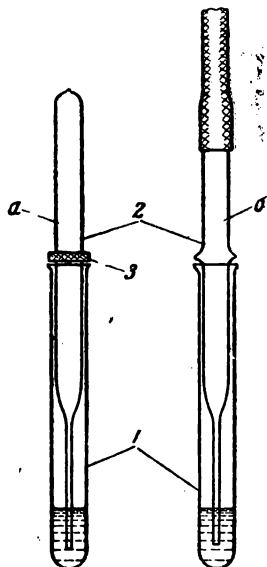


Рис. 145. Флаконы для жидких реактивов:
а, б—различные формы капилляров; 1—пробирка с раствором; 2—капилляр; 3—резиновое кольцо.

На каждую пробирку наклеивают этикетку с названием или формулой находящегося в ней реактива. В пробирку берут около 0,1—0,5 г реактива; этого запаса достаточно для работ в течение очень продолжительного времени. Запас жидких реактивов, особенно растворов щелочей и кислот, а также ежедневно применяемых растворов других реактивов, следует возобновлять возможно чаще, так как они загрязняются вследствие растворения стекла и поглощения паров кислот и оснований из воздуха лаборатории. Для растворения реактивов и исследуемых веществ пользуются только дистиллированной водой.

Пробирки с реактивами помещают в вертикальном положении в коробку или ящик. Для работ в стационарной лаборатории про-

бирки помещают в гнезда, высверленные в доске длиной около 200 мм, шириной 100 мм и толщиной 30—40 мм. Гнезда для пробирок диаметром 8—12 мм и глубиной 15—20 мм высверливают на равных расстояниях друг от друга. В доске указанного выше размера можно расположить не менее 50 гнезд.

В приложении (стр. 338) приведены формулы, методы применения и приготовление наиболее употребительных реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Алимарин, Усп. хим., 4, № 6, 854 (1935).
2. А. Л. Готлиб, ЖПХ, 11, 136 (1938).
3. F. Etmich, Lieb. Ann., 351, 428 (1907).
4. М. Горский, Z. anorg. Chem., 81, 315 (1913).
5. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений (под ред. проф. А. С. Комаровского), Госхимиздат, 1950, стр. 9.
6. И. М. Коренман, Ученые записки Горьковского государственного университета, 7, стр. 95 (1939).
7. И. М. Коренман, Зав. лаб., 3, 713 (1934).
8. Р. И. Алексеев, Зав. лаб., 6, 955 (1937).
9. N. M. Stover, Mikrochemie, 12, 333 (1933).
10. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951, стр. 52.
11. С. А. Вознесенский, Внутриклеточные соединения и их значение для аналитической химии, 1938, ГОНТИ.
12. В. И. Кузнецов, ЖАХ, 2, 67 (1947); ЖОХ, 20, 816 (1950).
13. Л. М. Кульберг, Органические реактивы в аналитической химии, Госхимиздат, 1950, стр. 36, 52.
14. И. М. Коренман, ЖПХ, 4, 940 (1931); 6, 1005 (1933); Советская фармация, № 17—18, 28 (1931); Лабораторная практика, № 12, 19 (1931).
15. E. Kahane, Z. anal. Chem., 99, 131 (1934).
16. Н. А. Тананаев, Капельный метод, ГОНТИ, 1939, стр. 89.
17. I. Stone, Chem. Zbl., II, 1843 (1932).
18. И. М. Коренман и Н. Т. Сорокина, ЖПХ, 12, 1740 (1939).
19. И. М. Коренман и Ф. С. Фрум, ЖПХ, 16, 416 (1943).
20. ЖПХ, 10, 1162 (1937).
21. Н. А. Тананаев, Дробный анализ, Госхимиздат, 1950.
22. И. М. Коренман и Г. Я. Ягнятинская, ЖПХ, 10, 1496 (1937).
23. А. Бенедетти-Пихлер, Техника неорганического микроанализа (перевод под ред. проф. И. П. Алимарина), Издат. ин. лит., 1951, стр. 47.
24. И. М. Коренман и Е. Н. Лукашева, Зав. лаб., 5, 1438 (1936).
25. И. М. Коренман, Ф. С. Фрум, М. И. Селина, Ученые записки Горьковского государственного университета, 17, 43 (1951).
26. И. М. Коренман и С. И. Капланский, ЖПХ, 14, 669 (1941).
27. И. М. Коренман и Ф. Р. Шеянова, Ученые записки Горьковского государственного университета, 15, 35 (1949).
28. И. М. Коренман, Усп. хим., 23, 89 (1954).

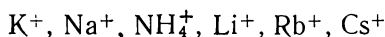
II. СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АНАЛИЗ КАТИОНОВ

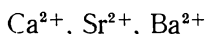
Катионы разделены на аналитические группы в соответствии с классической классификацией, впервые предложенной Н. А. Меншуткиным.

Согласно этой классификации все катионы делят на следующие пять групп.

I г р у п п а—катионы, не имеющие общего осадителя:

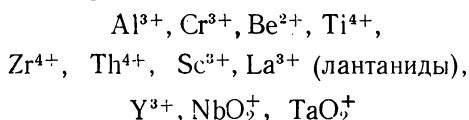


II г р у п п а—катионы, осаждаемые карбонатом аммония:

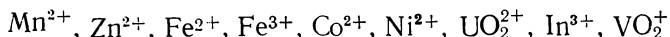


III г р у п п а—катионы, осаждаемые сульфидом аммония.

1 подгруппа—подгруппа алюминия:



2 подгруппа—подгруппа марганца:



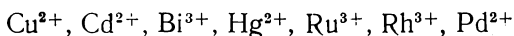
IV и V г р у п п ы—катионы, осаждаемые сероводородом.

IV г р у п п а—группа основных сульфидов.

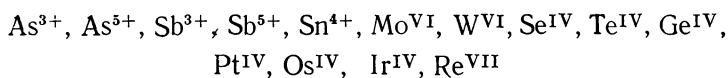
1 подгруппа—подгруппа серебра:



2 подгруппа—подгруппа меди:



V г р у п п а—группа кислотных сульфидов:



КАТИОНЫ I ГРУППЫ

(K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Rb^+ , Cs^+)

Калий

1. Битартрат натрия $C_4H_4O_6Na$ осаждает из нейтральных растворов солей калия кристаллический осадок битартрата калия $C_4H_4O_6HK$ —довольно крупные призмы и пластинки (рис. 146). Выпадение осадка можно ускорить трением стеклянной палочкой. Кристаллы битартрата калия обладают прямым погасанием и очень красивыми интерференционными окрасками. При высокой концентрации реактива (при подсыхании капли) могут выпасть кристаллы битартрата натрия в виде коротких палочек.

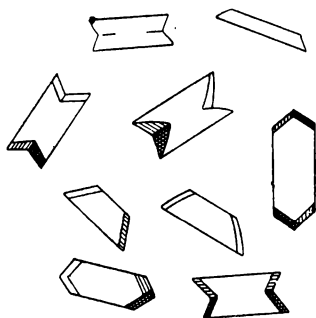


Рис. 146. Кристаллы $C_4H_4O_6HK$.

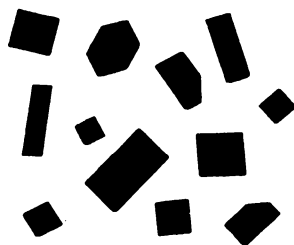


Рис. 147. Кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (черные).

Осадок $C_4H_4O_6HK$ растворяется в щелочах и минеральных кислотах. Поэтому кислые анализируемые растворы предварительно нейтрализуют, добавляя к ним 0,1—1 н. раствор $NaOH$, а щелочные—добавляя 0,1—1 н. раствор HCl . Щелочь можно нейтрализовать также разбавленной уксусной кислотой.

Открываемый минимум 0,25 γ K^+ .

Предельная концентрация 1 : 4000.

В присутствии этилового спирта реакция более чувствительна. Такую же реакцию дают соли аммония, рубидия и цезия.

2. Крупинку испытуемой соли вносят в каплю реактива на калий— $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. В присутствии калия выделяются черные, блестящие, быстро растущие кубы и прямоугольники (рис. 147) гексанитрита калия, свинца и меди— $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Трение стеклянной палочкой не рекомендуется, так как при этом выпадают мелкие кристаллы. Очень мелкие и тонкие кристаллы окрашены в темнооранжевый цвет, более толстые—в бурый и черный. При добавлении избытка $NaNO_2$ и нагревании черные кристаллы растворяются и при медленном охлаждении выделяются снова в виде крупных кубов. Кристаллы обесцвечиваются от действия аммиака, а от последующего добавления уксусной кислоты они приобретают сначала буровато-оранжевую, затем черную окраску.

Реакция протекает медленно, если вместо сухого исследуемого вещества брать его раствор. Поэтому каплю раствора, исследуемого на присутствие соли калия, выпаривают на предметном стекле досуха, охлаждают, и остаток смачивают каплей реактива.

Открываемый минимум 0,15 γ K⁺.

Предельная концентрация 1 : 6600.

Соли натрия, лития и щелочноземельных металлов не дают этой реакции; соли аммония, рубидия, цезия и таллия образуют такой же черный осадок, как и соли калия. Осадки солей рубидия, цезия и таллия состоят из очень мелких кристаллов (рис. 148).

Открываемый минимум 0,02 γ Rb⁺; 0,003 γ Cs⁺; 0,001 γ Tl⁺.

Предельные концентрации Rb⁺ 1 : 50 000; Cs⁺ 1 : 3 300 000; Tl⁺ 1 : 1 000 000.

3. Капля нейтрального или слабокислого раствора соли калия, смешанная с каплей раствора нитрокобальтата натрия, дает

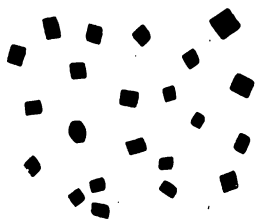


Рис. 148. Кристаллы Cs₂Pb[Cu(NO₂)₆] (черные). Увеличено в 150 раз.

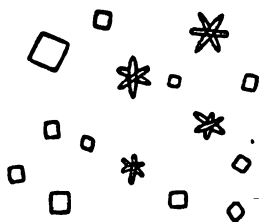


Рис. 149. Кристаллы (желтые). K₃[Co(NO₂)₆] или K₂Na[Co(NO₂)₆] Увеличено в 200 раз.

осадок, в котором под микроскопом наблюдают мелкие желтые кубы и друзы состава K₃[Co(NO₂)₆] или K₂Na[Co(NO₂)₆]·H₂O (рис. 149). Из разбавленных растворов кристаллизуются только мелкие кубы. Этой реакцией пользуются для отделения калия от натрия. Соли магния, щелочноземельных металлов, железа, алюминия, цинка и др. не мешают обнаружению калия. Соли аммония, рубидия, цезия и таллия также дают желтые мелкокристаллические осадки.

Открываемый минимум 0,12 γ K⁺.

Предельная концентрация 1 : 8000.

Чувствительность можно повысить, прибавив к капле анализируемого раствора этиловый спирт или добавив нитрат серебра к реактиву. При этом выпадает осадок состава K₂Ag[Co(NO₂)₆]. В исследуемом растворе должны отсутствовать анионы, реагирующие с нитратом серебра.

4. На предметное стекло помещают каплю нейтрального или слабокислого раствора соли калия и рядом с ней—каплю 10%-ного раствора H₂[PtCl₆]. Обе капли соединяют тонкой стеклянной палочкой. Выделяется хлороплатинат калия K₂[PtCl₆] в виде блестящих, сильно преломляющих свет лимонно-желтых октаэдров и комбинаций куба с октаэдром (рис. 150).

Открываемый минимум $0,1 \gamma K^+$.

Предельная концентрация $1 : 10\,000$.

Присутствие большого количества свободной минеральной кислоты понижает чувствительность реакции и вызывает образование кристаллов неправильной формы, часто с фигурами травления.

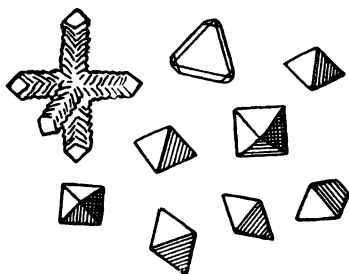


Рис. 150. Кристаллы $K_2[PtCl_6]$ (желтые).

Для открытия очень малых количеств калия исследуемый раствор выпаривают на предметном стекле, остаток растворяют в возможно меньшем количестве воды (увлажнить дыханием) и прибавляют к раствору не более $1 \mu\text{л}$ раствора $H_2[PtCl_6]$. Таким способом удастся обнаруживать даже $0,01 \gamma K^+$. Эту реакцию с успехом применяют для открытия калия в металлическом алю-

минии¹. Присутствие 100-кратного избытка солей натрия не мешает реакции.

Такую же реакцию, как и калий, дают аммоний ($0,1 \gamma NH_4^+$), рубидий ($0,5 \gamma Rb^+$), цезий ($0,1 \gamma Cs^+$) и таллий ($0,008 \gamma Tl^+$). $Cs_2[PtCl_6]$ и $Tl_2[PtCl_6]$ образуют очень мелкие октаэдры. Если в качестве реактива пользоваться насыщенным раствором хлороплатината калия, то положительную реакцию дают только рубидий, цезий и таллий.

Эту реакцию следует выполнять во влажной камере, в противном случае в капле довольно быстро появятся кристаллы хлороплатината калия.



Рис. 151. Кристаллы $K_2[PtJ_6]$ (черные).

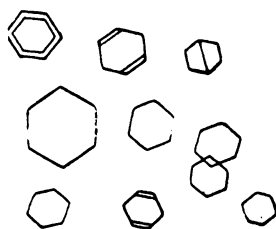


Рис. 152. Кристаллы $3K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$.

Если в качестве реактива пользоваться раствором $H_2[PtCl_6]$, к которому предварительно добавлен избыток иодида натрия, то в присутствии калия образуются черные кристаллы $K_2[PtJ_6]$ такой же формы, как и кристаллы $K_2[PtCl_6]$; кроме того, образуются кристаллы и другой формы (рис. 151). Такую же реакцию дают аммоний, рубидий и цезий.

5. Кристаллик исследуемого вещества, переведенного в сульфат путем выпаривания с серной кислотой, вводят в каплю раствора

сульфата висмута, подкисленного азотной кислотой. В присутствии K^+ образуются бесцветные шестиугольники (рис. 152), а иногда звездочки двойной соли $3K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$ со слабыми интерференционными окрасками.

Открываемый минимум 0,2 γ K^+ .

Предельная концентрация 1 : 5000.

Осадок растворим в минеральных кислотах.

Ионы аммония, рубидия и цезия дают с сульфатом висмута такую же реакцию².

Открываемый минимум 0,03 γ Rb^+ или Cs^+ .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Осадок, образованный солью калия, растворим в 4 н. H_2SO_4 (отличие от Rb^+ и Cs^+), что дает возможность открывать рубидий или цезий в присутствии калия³. Осадок, полученный при действии сульфата висмута, подсушивают при помощи кусочка фильтровальной бумаги и смачивают каплей 4 н. H_2SO_4 . Нерастворимый осадок свидетельствует о наличии рубидия или цезия. Этим способом можно обнаруживать 3 γ Rb^+ или Cs^+ в присутствии не более 90 γ K^+ .

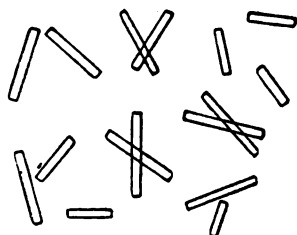


Рис. 153. Кристаллы $3Na_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$.

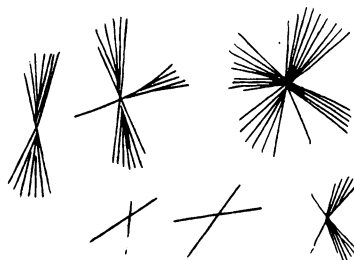


Рис. 154. Кристаллы $Bi_2(SO_4)_3$.

Соли натрия образуют с сульфатом висмута кристаллический осадок состава $3Na_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$, выпадающий в виде бесцветных палочек, часто собирающихся в звездчатые группы (рис. 153). Кристаллы характеризуются слабым погасанием.

Открываемый минимум 0,04 γ Na^+ .

Предельная концентрация 1 : 25 000.

По разной форме кристаллов можно обнаруживать калий и натрий при их одновременном присутствии в анализируемом растворе. Совместное присутствие этих катионов устанавливают следующим способом⁴. Каплю раствора сульфатов калия и натрия выпаривают досуха, охлажденный остаток смачивают каплей 2 н. H_2SO_4 и каплей подкисленного раствора нитрата висмута. Довольно быстро по краям капли появляются кристаллы $3K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$, позже кристаллизуется $3Na_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$.

Соли лития образуют осадок, кристаллы которого похожи на кристаллы $3K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$.

Щелочноземельные металлы и свинец мешают реакции. При высокой концентрации реактива по краям капли выкристаллизовываются иглы и пучки игл сульфата висмута (рис. 154), которые следует отличать от кристаллов осадка двойных солей.

В этой реакции сульфат висмута можно заменить сульфатом церия. Осадок $K_2SO_4 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ кристаллизуется в виде очень мелких шестиугольников, осадок $Na_2SO_4 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ —в виде мелких линз.

6. При внесении крупинки перхлората натрия NaClO_4 в каплю нейтрального или слабокислого раствора соли калия выпадает хорошо кристаллизующийся осадок перхлората калия, KClO_4 —бесцветные ромбы, шестиугольники, призмы (рис. 155) с симметрическим погасанием, без плеохроизма. Из разбавленных растворов солей калия осадок выпадает через несколько минут после того, как некоторая часть капли испарится.

Открываемый минимум 0,5 γ K^+ .

Предельная концентрация 1 : 2000.

Соли натрия не дают этой реакции. Осадок не выпадает в присутствии солей аммония, так как перхлорат аммония хорошо растворим в воде. Перхлорат аммония можно применять в качестве реактива на калий.

Соли рубидия и цезия образуют такой же осадок, как и соли калия.

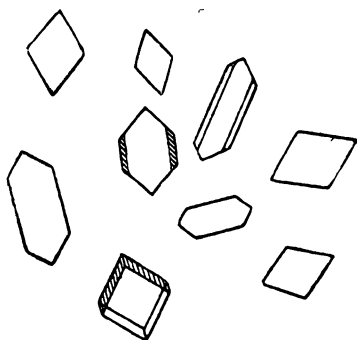


Рис. 155. Кристаллы KClO_4 или RbClO_4 .

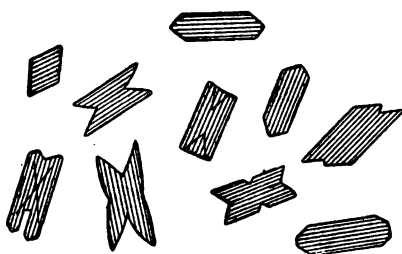


Рис. 156. Кристаллы RbMnO_4 или CsMnO_4 (черные, фиолетовые).

Отметим здесь аналогичную, но менее чувствительную реакцию⁵ с перманганатом натрия $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На предметное стекло помещают каплю раствора соли калия и каплю 0,3 М раствора перманганата натрия. Через некоторое время выпадает осадок менее растворимой соли KMnO_4 . Осадок появляется сначала по краям капли, затем во всей капле. При медленной кристаллизации выпадают черно-фиолетовые довольно крупные кристаллы в виде шестиугольников, трапеций; при быстром осаждении—иглы.

Открываемый минимум 40 γ K^+ .

Предельная концентрация 1 : 25.

Перманганат натрия дает аналогичные осадки также с солями аммония, рубидия и цезия (рис. 156), окрашенные в фиолетовый или почти черный цвет; Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} и Cu^{2+} не дают реакции; Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} и восстановители мешают реакции.

7. Насыщенный раствор пикриновой кислоты осаждает из растворов солей калия (а также аммония, рубидия и цезия) желтые длинные, иногда изогнутые иглы пикрата калия $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$, которые характеризуются прямым погасанием и красивым плео-

хроизмом. Эта реакция пригодна для исследования только сравнительно концентрированных растворов.

Открываемый минимум 0,8 γ K⁺.

Предельная концентрация 1 : 1200.

Чувствительность этой реакции, по наблюдениям А. Ф. Орленко и Н. Г. Фесенко⁶, увеличивается при следующем способе ее выполнения. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, выпаривают досуха и, после охлаждения, смачивают остаток капель насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. При этом появляются желтые иглы пикрата калия (рис. 157).

Открываемый минимум 0,13 γ K⁺.

Предельная концентрация 1 : 7500.

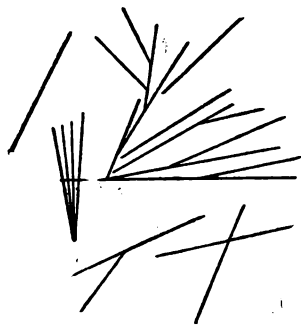


Рис. 157. Кристаллы пикрата калия $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]\text{K}$ или аммония $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]\text{NH}_4$ (желтые).

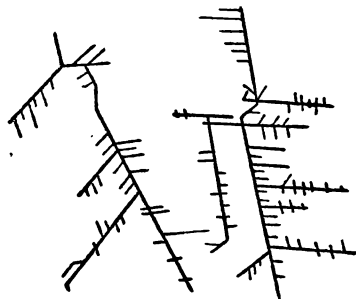


Рис. 158. Кристаллы пикрата таллия $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]\text{Tl}$ (желтые).

При добавлении перхлората или нитрокобальтата натрия осадок пикрата калия можно перевести в KClO_4 (рис. 155) или $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (рис. 149).

В сравнительно концентрированных растворах солей натрия при действии пикриновой кислоты образуется пикрат натрия, кристаллизующийся в виде розеток из тонких желтых игл (открываемый минимум 1 γ Na⁺); осадок растворяется при добавлении капли воды.

Кристаллы в форме игл образуются также при действии пикриновой кислоты на растворы солей магния, стронция, цинка и др.⁸. Отдельно следует отметить реакцию с солями бария, при которой образуются желтые параллелограммы; реакцию с ацетатом свинца, при которой осаждаются бесцветные иглы $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; реакцию на соли закиси и окиси ртути, при которой образуются оранжевые дендриты. При реакции с солями серебра выпадает кристаллический осадок—тонкие изогнутые желтые пластинки и иглы. Соли таллия при этой реакции кристаллизуются в виде желтых характерных дендритов (рис. 158). Все эти реакции отличаются малой чувствительностью.

Некоторые другие полинитросоединения, подобно пикриновой кислоте, способны образовывать труднорастворимые кристаллические соли калия. Особенно следует отметить гексанитродифениламин $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, впервые предложенный Н. С. Полуэктовым⁷ в качестве реактива на калий. О. Г. Шейнцис⁸ применяет

натриевую или магниевую соль гексанитродифениламина для микрорентгенофлуоресцентных реакций на соли калия, рубидия, цезия, а также таллия, свинца и ртути.

К капле нейтрального раствора соли калия добавляют каплю 2,5%-ного водного раствора магнийгексанитродифениламина. Образуется соответствующая соль калия, оседающая в виде желтых ромбоэдров и шестиугольных призм, а также темнооранжевых призм и параллелепипедов. Отдельные кристаллы достигают 160 μ длины.

Открываемый минимум 0,15 γ K⁺.

Предельная концентрация 1 : 7000.

Соли рубидия в этой реакции образуют мелкокристаллический осадок, в котором постепенно появляются темнооранжевые длинные призмы, параллелепипеды и желтые ромбоэдры.

Соли цезия кристаллизуются в виде мелких оранжевых игл и призм (открываемый минимум 0,04 γ Rb⁺ или Cs⁺).

Следует иметь в виду, что при добавлении реактива к кислым растворам (растворы кислот, солей некоторых металлов, например цинка, бериллия, алюминия и т. п.) выпадает кристаллический осадок свободного гексанитродифениламина⁹.

Другие микрореакции на калий см. стр. 125, 128, 138.

Натрий

1. Каплю раствора соли натрия выпаривают на предметном стекле; рядом с остатком помещают каплю 1 н. уксусной кислоты, в которую вводят крупинку ацетата уранила; нагревают до растворения. Когда раствор охладится, в него опускают заостренную стеклянную палочку и проводят ею черту через сухой остаток соли натрия. При этом в местах пересечения остатка с реактивом вскоре появляются желтые кристаллы натрий-уранил-ацетата состава

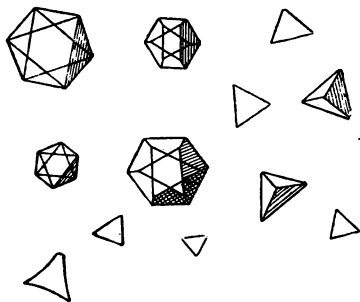


Рис. 159. Кристаллы $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (желтые).

имеющие форму тетраэдров и октаэдров (рис. 159).

Открываемый минимум 0,8 γ Na⁺.

Предельная концентрация 1 : 1250.

Пользуясь этой реакцией, можно обнаружить натрий в присутствии 100-кратного избытка калия и 10-кратного избытка аммония, рубидия и цезия.

При одновременном присутствии катионов магния (а также некоторых других двухзарядных катионов, например Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.) появляются кристаллы тройного ацетата $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти кристаллы также имеют форму

тетраэдров и октаэдров (рис. 159). При неблагоприятных условиях роста могут образовываться кристаллы в виде треугольников с вогнутыми сторонами.

Присутствие катионов некоторых двухвалентных металлов и образование тройных ацетатов повышает чувствительность реакции на натрий. Поэтому рекомендуется применять реактивы, содержащие ацетаты некоторых двухвалентных металлов и уранила. Одним из таких реактивов является магний-уранил-ацетат (стр. 346), осаждающий натрий в виде $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На предметном стекле смешивают каплю реактива и каплю исследуемого раствора. В осадок выпадают бледножелтые октаэдры и тетраэдры. Соли калия, аммония, рубидия и цезия не дают осадка. Однако реакция не удается при содержании калия в исследуемом растворе, в несколько раз большем, чем содержание натрия. Реакция не получается и при наличии больших количеств солей аммония и свободных сильных кислот. Мешает реакции также присутствие фосфатов, образующих аморфный осадок фосфата уранила UO_2HPO_4 . В этом случае натрий можно открыть реакцией с сульфатом висмута (стр. 121).

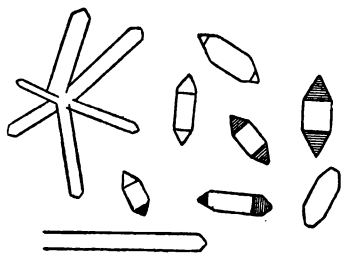


Рис. 160. Кристаллы $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Многие катионы (например, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} и др.) не мешают обнаружению натрия.

При осаждении кристаллов натрий-магний-уранил-ацетата $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Открываемый минимум 0,4 γ Na^+ .

Предельная концентрация 1 : 2500.

Для микрокристаллоскопического обнаружения Na^+ известна аналогичная, но более чувствительная реакция^{10,11}—осаждение натрий-цинк-уранил-ацетата $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 0,01 γ Na^+ .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

От добавления этилового спирта чувствительность реакции повышается. Присутствие 20-кратного количества K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} не мешает обнаружению натрия. Это дает возможность применять цинк-уранил-ацетат для открытия примеси натрия к солям указанных катионов.

Соли калия¹² образуют с этим реактивом кристаллический осадок $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (рис. 160).

Для открытия натрия в присутствии больших количеств калия удаляют избыток последнего осаждением перхлоратом цинка $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

Аналогично калию реагируют рубидий и цезий. Соли стронция, при достаточной концентрации, образуют кристаллы в форме тонких изогнутых длин-

ных игл, соли бария—тонкие иглы, затем квадратные или прямоугольные пластинки. Соли таллия образуют двойной ацетат, кристаллизующийся в форме тонких игл¹³.

Цинк-уранил-ацетат с солями лития дает такую же реакцию, как и с солями натрия. $\text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образует бледножелтые октаэдры¹⁴. Для реакции берут 3 μl раствора.

Открываемый минимум 0,15 γ Li^+ .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Известен ряд аналогичных реакций^{14—16} на натрий (и литий), заключающихся в осаждении соединений общего состава $\text{NaMe}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Cd}^{2+}$, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} .

Особенно рекомендуется реакция с никель-уранил-ацетатом, при которой образуются зеленые октаэдры и тетраэдры (открываемый минимум 0,4 γ Na^+). Эта реакция имеет то преимущество, что позволяет легко отличать натрий от калия и обнаруживать первый в присутствии избытка второго.

Как уже отмечалось, соли калия могут образовать осадок $\text{KUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, а соли натрия осаждаются в виде натрий-никель-уранил-ацетата. Следовательно, если в промытом осадке был открыт никель (реакция с диметилглиоксимом, стр. 170), то это свидетельствует о присутствии натрия в определяемом веществе.

2. В каплю насыщенного раствора антимоноата калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ вводят крупинку соли натрия или каплю исследуемого нейтрального или слабощелочного раствора; раствор выпаривают досуха и сухой остаток смачивают насыщенным раствором $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. При медленной кристаллизации или при незначительном количестве натрия получают призмы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (см. рис. 9, стр. 14), при быстрой кристаллизации образуется осадок того же состава в виде линз с прямым погасанием (см. рис. 10, стр. 14).

Антимонат натрия образует пересыщенные растворы, поэтому выделение осадка ускоряют трением стеклянной палочкой. Реакция позволяет обнаруживать натрий в присутствии 100-кратного избытка калия.

Открываемый минимум 0,3 γ Na^+ .

Предельная концентрация 1 : 3300.

Чувствительность можно повысить, применяя в качестве реактива раствор $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, насыщенный хлоридом натрия. При добавлении этилового спирта чувствительность реакции также увеличивается.

Нейтральные растворы солей магния образуют с антимоноатом калия осадок $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$, кристаллизующийся в виде шестисторонних призм (рис. 161).

Открываемый минимум 0,8 γ Mg^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1250.

Кристаллический осадок (шестиугольники, X-образные кристаллы, трапеции) образуют соли бария (рис. 162); а также соли лития (мелкие сферолиты из тонких игл, шестиугольники, трапеции). Соли кальция дают аморфный осадок. Присутствие солей магния, бария, кальция и лития мешает обнаружению натрия.

3. В каплю исследуемого раствора, подкисленного разбавленной соляной кислотой, вводят кристаллик фторосиликата аммония. В зависимости от содержания натрия более или менее быстро появляются кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в виде шестиугольников и шестилучевых розеток (см. рис. 6, стр. 13), окрашенных в бледно-розовый цвет. Розовая окраска фторосиликата натрия наблюдается не всегда; очевидно, окраска зависит от присутствия примесей.

Открываемый минимум 0,16 γNa^+ .

Предельная концентрация 1 : 6200.

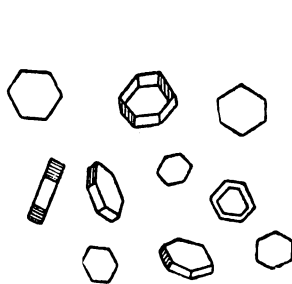


Рис. 161. Кристаллы $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$.

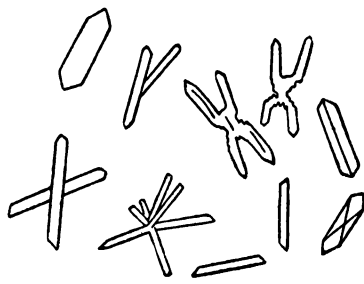


Рис. 162. Кристаллы $\text{Ba}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$.

При действии этого реактива, кроме соли натрия, кристаллизуются соли бария (0,1 γBa^{2+}) в виде игл и розеток (см. рис. 5, стр. 13), а также большие количества солей калия, лития, кальция, стронция, магния и др.

Другие микрореакции на натрий см. стр. 121, 123.

Аммоний

1. В каплю исследуемого раствора (3 μl) вводят по крупинке фосфата натрия и хлорида магния; перемешивают, помещают рядом каплю 1 н. раствора NaOH . При соединении капель получается аморфный осадок, из которого в присутствии солей аммония выделяются кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в виде характерных трапеций и прямоугольных призм, напоминающих крыши домов (см. рис. 11, стр. 14).

При быстрой кристаллизации или большом количестве аммония кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приобретают форму звездочек и дендритов (см. рис. 12, стр. 14). В нейтральных растворах солей аммония очень красивые и крупные кристаллы получаются и без подщелачивания. Кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не обладают плеохроизмом и имеют прямое погасание.

Открываемый минимум 0,1 γNH_4^+ .

Предельная концентрация 1 : 30 000.

В отсутствие солей аммония может образоваться бесцветный аморфный осадок гидрата окиси магния или фосфата магния.

Следует отметить, что от добавления Na_2HPO_4 и MgCl_2 к капле раствора, содержащего достаточное количество калия, может выпасть осадок состава $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в виде таких же кристаллов, как и кристаллы соответствующей соли аммония. Соли рубидия и цезия образуют кристаллы $\text{RbMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеющие форму тетраэдров (рис. 163). Следовательно, пользуясь этой реакцией, можно отличать соли аммония и калия от солей рубидия и цезия.

Реакцией образования $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно с успехом пользоваться для открытия аммиака или соли аммония в газовой камере. На предметном стекле смешивают разбавленные растворы

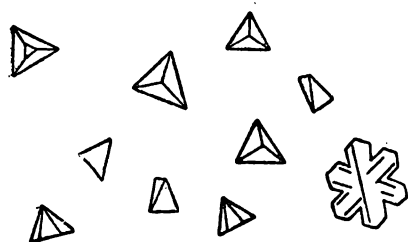


Рис. 163. Кристаллы $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

MgCl_2 и Na_2HPO_4 (по одной капле). Мутную каплю (аморфный осадок фосфата магния) помещают в газовую камеру, на дне которой находится 1—2 капли испытуемой жидкости, подщелоченные раствором NaOH . В присутствии аммония из жидкости выделяется аммиак, который при взаимодействии с реактивом в верхней капле образует характерные кристаллы

$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11 и 12, стр. 14).

2. На нижнем стекле газовой камеры смешивают каплю испытуемого раствора с каплей 1 н. раствора NaOH . Камеру закрывают стеклом, на нижней поверхности которого находится капля соответствующего реактива. На верхнее стекло помещают каплю 10%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и нижнее стекло слегка нагревают. Присутствие солей аммония обнаруживается по появлению в капле реактива кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, по форме и окраске не отличающихся от кристаллов $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (см. рис. 150, стр. 120). При сравнительно больших количествах аммония реакцию можно проводить без нагревания.

Открываемый минимум 0,1 γ NH_4^+ .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

3. На верхнее стекло газовой камеры помещают каплю 10%-ного раствора иодноватой кислоты,—при действии паров аммиака появляются квадратные и крестообразные кристаллы NH_4JO_3 (рис. 164). Водные растворы солей аммония не дают этой реакции¹⁷.

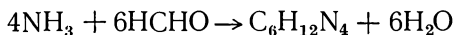
4. На верхнее стекло газовой камеры помещают каплю реактива на аммиак (стр. 349)—раствор пикриновой кислоты и сульфата меди¹⁸. При действии паров аммиака в капле реактива появляются желтовато-зеленые довольно крупные кристаллы состава $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2 \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ (рис. 165) с прямым погасанием и слабым плеохроизмом.

Открываемый минимум 2 γ NH_4^+ .

Предельная концентрация 1 : 500.

Пользуясь этой реакцией, можно обнаруживать до 0,01% аммиака в пиридине.

На верхнее стекло газовой камеры помещают каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты в формалине (стр. 349). Выделяющийся из исследуемого раствора аммиак образует с формальдегидом уротропин:



при взаимодействии которого с пикриновой кислотой получается труднорастворимая соль, кристаллизующаяся в виде желтых шестиугольников, прямоугольников и палочек.

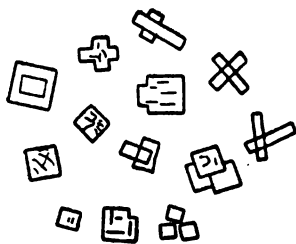


Рис. 164. Кристаллы NH_4JO_3 .



Рис. 165. Кристаллы $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2 \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ (желтовато-зеленые).

Реакции в газовой камере позволяют обнаруживать аммоний в присутствии всех других катионов.

Другие микрореакции на аммоний и аммиак см. стр. 118—122, 134.

Магний

1. На каплю раствора соли магния, содержащую немного хлорида аммония, действуют аммиаком. Для этого помещают предметное стекло (капель вниз) на склянку с 3%-ным раствором аммиака. Затем в каплю вносят кристаллик фосфата натрия Na_2HPO_4 —появляются характерные кристаллы осадка $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, описанные на стр. 127 (см. рис. 11 и 12, стр. 14). Реакция очень чувствительна.

Открываемый минимум 0,012 γ Mg^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 80 000.

В случае содержания сравнительно больших количеств магния в нейтральных растворах можно обнаружить этот катион действием Na_2HPO_4 и NH_4Cl без обработки аммиаком. Вообще при этой реакции необходимо вводить возможно меньшие количества NH_4Cl и особенно NH_4OH . Большие количества аммиака ускоряют осаждение, что приводит к выпадению очень мелких кристаллов. Хорошие результаты получают при введении в каплю раствора соли магния кристаллика $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При осаждении магния добавлением следов Na_2HPO_4 и очень малого избытка аммиака, в отсутствие хлорида аммония, можно обнаруживать очень малые количества Mg^{2+} .

Открываемый минимум—0,01 γ Mg^{2+} в 10 μl раствора.

Предельная концентрация 1 : 1 000 000.

Соли калия и натрия даже в большом количестве не мешают реакции. В присутствии лития магний осаждают действием раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Без отделения реакция удается при отношении Mg^{2+} : Li^+ не более чем 1 : 10. Щелочноземельные металлы мешают реакции, их удаляют действием растворов H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

В присутствии Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Co^{2+} можно обнаружить магний и без предварительного отделения, если проводить реакцию после добавления лимонной кислоты. К капле исследуемого раствора прибавляют немного лимонной кислоты в порошке; обрабатывают парами аммиака и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 3%-ном растворе аммиака и вносят кристаллик фосфата натрия—быстро выпадают небольшие, но хорошо сформированные кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Способ позволяет обнаруживать магний в присутствии 50-кратного избытка кальция. Присутствие цинка мешает реакции. Эта реакция рекомендуется для обнаружения магния в сплавах¹⁹.

Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} образуют с фосфатом натрия в присутствии аммонийных солей осадки изоморфных кристаллов общего состава $\text{NH}_4\text{MePO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти ионы предварительно удаляют, переводя их в осадок действием аммиака (Mn^{2+} , Fe^{2+}), аммиака и и перекиси водорода (Co^{2+} , Mn^{2+}) и диметилглиоксима (Ni^{2+}).

Осаждение $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может быть применено для обнаружения входящего в состав соединения двухзарядного катиона. Реакцию лучше всего проводить при помощи $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. стр. 129). Открываемый минимум 0,02 γ Mn^{2+} ; 0,4 γ Co^{2+} ; 0,01 γ Ni^{2+} . Для отличия этих ионов друг от друга можно пользоваться следующими реакциями. Кристаллы соединения Mn^{2+} и Co^{2+} буреют при обработке перекисью водорода и аммиаком (отличие от $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Осадок $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от добавления капли 0,1 н. раствора KMnO_4 окрашивается в интенсивный бурый цвет (отличие от аналогичных соединений Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+}). Только соединение кобальта окрашивается в синий цвет при нагревании с каплей глицерина.

Следует отметить аналогичную реакцию—образование $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В каплю нейтрального раствора соли магния вводят по кристаллику Na_2HPO_4 и CsCl ; при этом выпадают небольшие тетраэдры $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 163). Если в растворе присутствуют ионы марганца, то выпадают кристаллы CsMnPO_4 , имеющие форму шестиугольных пластинок.

2. К раствору хлорида магния прибавляют каплю насыщенного раствора хлорида рубидия или цезия. При этом выпадают кристаллы соединения, аналогичного карналиту— $\text{MgCl}_2 \cdot \text{RbCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

или $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CsCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Этой реакцией можно обнаруживать $5 \gamma \text{Mg}^{2+}$ в присутствии избытка кальция²⁰.

3. В каплю раствора соли магния, смешанную с каплей 15%-ного раствора уротропина, вводят крупинку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Тотчас выпадают кристаллы кремового цвета в форме октаэдров, переходящих вскоре в крестовидные и эллипсообразные кристаллы²¹.

Открываемый минимум $0,002 \gamma \text{Mg}^{2+}$.

Предельная концентрация $1 : 500\,000$.

Реакции мешает Ca^{2+} и не мешают Ba^{2+} , Sr^{2+} и Li^{+} .

4. В каплю раствора соли магния, обработанную на предметном стекле аммиаком, вводят каплю 5%-ного спиртового раствора о-оксихинолина²². Выпадает хлопьевидный зеленовато-желтый осадок оксихинолата магния состава $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, из которого постепенно образуются кристаллы—линзы и розетки (рис. 166) размером до 70μ .

Открываемый минимум $0,04 \gamma \text{Mg}^{2+}$

Предельная концентрация $1 : 25000$.

Соли аммония, лития, калия, рубидия, цезия не мешают реакции. Соли щелочноземельных металлов образуют аморфные осадки, не мешающие обнаружению кристаллов оксихинолата магния. Предельные отношения при этой реакции следующие:

$$\begin{array}{ll} \text{Mg}^{2+} : \text{Na}^{+} = 1 : 400 \text{ при } 0,3 \gamma \text{Mg}^{2+} & \text{Mg}^{2+} : \text{Sr}^{2+} = 1 : 500 \text{ при } 0,3 \gamma \text{Mg}^{2+} \\ \text{Mg}^{2+} : \text{K}^{+} = 1 : 700 \text{ при } 0,2 \gamma \text{Mg}^{2+} & \text{Mg}^{2+} : \text{Ba}^{2+} = 1 : 500 \text{ при } 0,2 \gamma \text{Mg}^{2+} \\ \text{Mg}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 200 \text{ при } 0,4 \gamma \text{Mg}^{2+} & \text{Mg}^{2+} : (\text{Na}^{+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+}) = \\ & = 1 : (200 + 100 + 200 + 200) \end{array}$$

Другие микрореакции на магний см. стр. 123, 126, 132.

Литий

1. Смесь уротропина с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает весьма характерную реакцию с солями лития¹⁴. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора ($3 \mu\text{л}$), которую смешивают здесь сначала с каплей 15%-ного раствора уротропина, затем с каплей 15%-ного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает желтый кристаллический осадок, в котором, под микроскопом видны крупные, правильно сформированные блестящие желтые октаэдры (рис. 167), имеющие состав $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум $0,06 \gamma \text{Li}^{+}$.

Предельная концентрация $1 : 50\,000$.

При очень малых количествах лития октаэдры появляются через несколько минут только по краям капли.

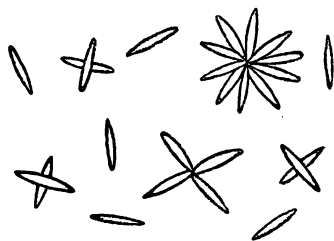


Рис. 166. Кристаллы $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (зеленовато-желтые).

Соли магния²¹ при этой реакции образуют кристаллический осадок $\text{MgK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в виде желтых прямоугольных пластинок (рис. 168).

Открываемый минимум 0,0005 γ Mg^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 4 000 000.

Благодаря разной форме кристаллов удается обнаруживать литий в присутствии магния. Другие катионы группы щелочных металлов не дают осадков и не мешают обнаружению лития. Предельные отношения следующие¹⁴:

$\text{Li}^+ : \text{Mg}^{2+} = 1 : 20$ при 0,6 γ Li^+

$\text{Li}^+ : \text{Rb}^+ = 1 : 100$ при 0,15 γ Li^+

$\text{Li}^+ : \text{Na}^+ = 1 : 50$ при 1,5 γ Li^+

$\text{Li}^+ : \text{Cs}^+ = 1 : 100$ при 0,15 γ Li^+

Следует отметить, что соли бария и стронция кристаллизуются в виде желтых октаэдров. Большие количества соли кальция (3—5 γ) образуют кристаллы в виде крупных призм (рис. 169).

2. К капле нейтрального раствора соли лития прибавляют каплю 5%-ного раствора Na_2HPO_4 ; дают медленно высохнуть при комнатной температуре. Выделяются сферолиты состава $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 170).

Открываемый минимум 0,4 γ Li^+ .

Предельная концентрация 1 : 2500.

Присутствие солей магния и щелочноземельных металлов мешает реакции.

3. В каплю раствора соли лития вводят кристаллик NaHCO_3 . Через некоторое время образуется осадок Li_2CO_3 , кристаллизующийся в виде шариков, покрытых шипами, и розеток из игл (рис. 171).

Открываемый минимум 0,25 γ Li^+ .

Предельная концентрация 1 : 4000.

Этой реакцией нельзя пользоваться в присутствии Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} .

4. Введенная в каплю раствора соли лития крупинка NH_4F осаждает LiF в виде кристаллов—розеток из прямоугольников и кубов (рис. 172).

Открываемый минимум 0,25 γ Li^+ .

Предельная концентрация 1 : 4000.

Другие микрореакции на литий см. стр. 121, 126.

Рубидий

1. При действии насыщенного раствора силикомолибдата аммония из растворов солей рубидия осаждаются мелкие желтые октаэдры состава $\text{Rb}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 0,7 γ Rb^+ .

Предельная концентрация 1 : 1400.

Такие же, но меньших размеров кристаллы образуют соли цезия. Калий, натрий и литий не осаждаются.

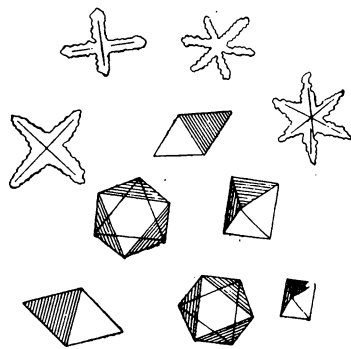


Рис. 167. Кристаллы
 $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(желтые).

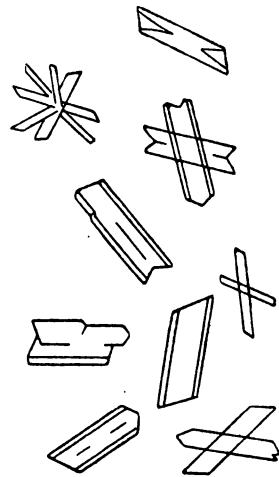


Рис. 169. Кристаллы $\text{Ca}^{2+} +$
уротропин $+ \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жел-
тые).

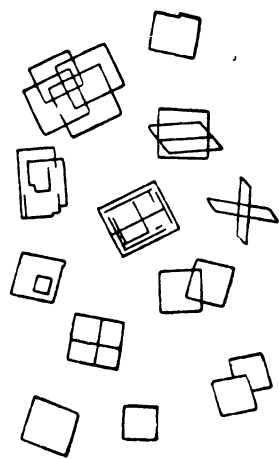


Рис. 168. Кристаллы
 $\text{MgK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
(желтые).

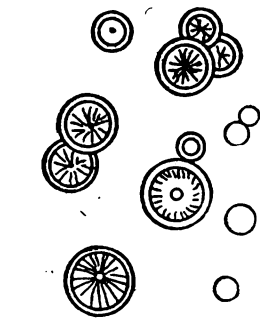


Рис. 170. Кристаллы $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

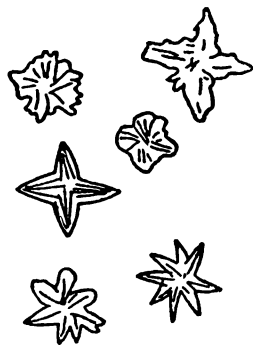


Рис. 171. Кристаллы Li_2CO_3 .
Увеличено в 150 раз.

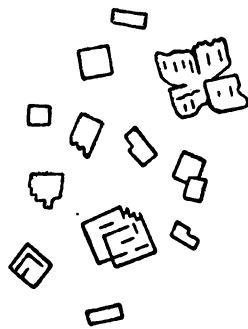


Рис. 172. Кристаллы LiF .

2. Если к капле анализируемого раствора прибавить каплю раствора хлоридов серебра и золота в конц. HCl (стр. 351), то выпадают кроваво-красные прямоугольники, призмы, реже иглы и кристаллы тройной соли $2AgCl \cdot 3AuCl_3 \cdot 6RbCl$ в виде крестиков.

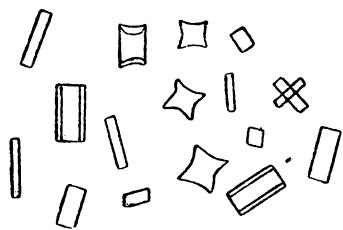
При слабом нагревании выпадение осадка ускоряется.

Открываемый минимум 0,1 γ Rb⁺.

Предельная концентрация 1:10000.

Форма и окраска кристаллов, а также их состав могут меняться в зависимости от количества AgCl и AuCl₃ в реактиве.

Рис. 173. Кристаллы $Cs_2Ag[AuCl_6]$ (почти черные).



По данным Е. С. Бурксера и С. Т. Рублева²³, пользуясь этой реакцией, можно обнаруживать рубидий в присутствии 50-кратного

количества натрия и 100-кратного количества калия. Натрий и калий не осаждаются этим реактивом. Аммоний образует такие же по форм кристаллы, как и рубидий.

С этим реактивом взаимодействуют также соли цезия, которые образуют осадок $Cs_2Ag[AuCl_6]$, состоящий из почти черных крестообразных кристаллов, четырехлучевых звезд и прямоугольников (рис. 173).

Открываемый минимум 0,1 γ Cs⁺.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Предельные отношения:

$$Cs^+ : K^+ = 1 : 200$$

$$Cs^+ : Na^+ = 1 : 50$$

Из раствора, содержащего рубидий и цезий, выпадают сначала черные кристаллы $Cs_2Ag[AuCl_6]$, позже осаждаются кроваво-красные кристаллы соединения рубидия.

Предельные отношения

$$Cs^+ : Rb^+ = 1 : 100$$

$$Rb^+ : Cs^+ = 1 : 10$$

В этой реакции хлориды серебра и золота можно заменить соответствующими иодидами и бромиды. На предметном стекле смешивают каплю раствора соли рубидия с маленькой каплей раствора иодидов серебра и золота в иодистоводородной кислоте (стр. 351). При этом образуется осадок состава $3AuJ \cdot AuJ_3 \cdot AgJ \cdot 4RbJ$ или $3AuJ \cdot AuJ_3 \cdot 2AgJ \cdot 3RbJ$ (кристаллы в виде черных шестиугольников).

Открываемый минимум 0,01 γ Rb⁺.

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Соли калия, натрия и аммония при этой реакции не осаждаются. *Предельные отношения:*

$$Rb^+ : Na^+ = 1 : 100$$

$$Rb^+ : K^+ = 1 : 30 - 1 : 40 \text{ при } 0,3 \gamma Rb^+$$

$$Rb^+ : K^+ = 1 : 100 \text{ при } 0,5 \gamma Rb^+ \text{ и больше}$$

Аналогичную, но более чувствительную реакцию дают соли цезия.

Другие микрореакции на рубидий см. стр. 118—122, 124, 125, 128, 134—138.

Цезий

1. Каплю исследуемого раствора (3 μ л) выпаривают досуха на предметном стекле. Смешивают равные объемы насыщенных растворов феррицианида калия и ацетата свинца (стр. 351) и на охлажденный остаток помещают каплю этой смеси.

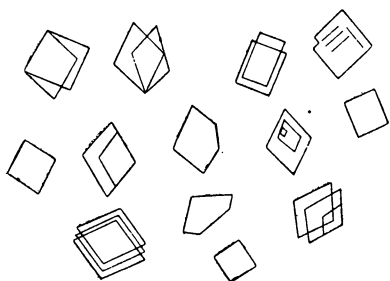


Рис. 174. Кристаллы $\text{CsPb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{CH}_3\text{COO})_2$ (желто-оранжевые).

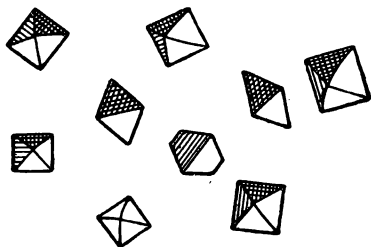


Рис. 175. Кристаллы $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$. Увеличено в 150 раз.

Более или менее быстро выпадают желто-оранжевые характерные кристаллы (пластинки) состава $\text{CsPb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2$ (рис. 174). В поляризованном свете кристаллы имеют темнокрасную окраску³.

Открываемый минимум 0,6 γ Cs^+ .

Предельная концентрация 1 : 5000.

Реакции мешают сульфаты и большие количества хлоридов (осаждение PbSO_4 и PbCl_2). Пользуясь этой реакцией, можно обнаруживать цезий в присутствии солей всех других щелочных металлов, в том числе и рубидия.

Предельные отношения:

$\text{Cs}^+ : \text{Rb}^+ = 1 : 10$ при 3 γ Cs^+ $\text{Cs}^+ : \text{Li}^+ = 1 : 3$ при 3 γ Cs^+

$\text{Cs}^+ : \text{K}^+ = 1 : 20$ при 3 γ Cs^+ $\text{Cs}^+ : \text{Mg}^{2+} = 1 : 2$ при 15 γ Cs^+

$\text{Cs}^+ : \text{Na}^+ = 1 : 10$ при 3 γ Cs^+

2. При взаимодействии солянокислого раствора тетрахлорида олова (стр. 348) с солями цезия образуется кристаллический осадок $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$, состоящий из мелких бесцветных октаэдров.

Открываемый минимум 1,6 γ Cs^+ .

Предельная концентрация 1 : 600.

При действии этого реактива на соли рубидия кристаллизуются более крупные октаэдры $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ (рис. 175); реакция на рубидий еще менее чувствительна.

Чувствительность этой реакции можно увеличить следующим способом. Каплю раствора, исследуемого на присутствие цезия или рубидия, выпаривают досуха на предметном стекле и, после охлаждения, на остаток наносят каплю раствора SnCl_4 в конц. HCl . Выпадение октаэдров происходит еще при содержании $0,3 \gamma \text{Cs}^+$ в $3 \mu\text{л}$ раствора ($1 : 10\,000$) и $1,5 \gamma \text{Rb}^+$ ($1 : 2000$). Реакция позволяет открывать цезий в присутствии K^+ , Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} без предварительного отделения их друг от друга.

Предельные отношения при $3 \gamma \text{Cs}^+$ следующие³:

$$\text{Cs}^+ : \text{K}^+ = 1 : 160$$

$$\text{Cs}^+ : \text{Li}^+ = 1 : 30$$

$$\text{Cs}^+ : \text{Na}^+ = 1 : 80$$

$$\text{Cs}^+ : \text{Mg}^{2+} = 1 : 80$$

3. В каплю раствора соли цезия ($3 \mu\text{л}$) вводят на предметном стекле крупинку $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ (стр. 342). Образуются красивые оранжево-красные правильные шестиугольники $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$ (см. рис. 15 и 16, стр. 17). В поляризованном свете кристаллы кажутся темно-красными.

Открываемый минимум $0,06 \gamma \text{Cs}^+$.

Предельная концентрация $1 : 50\,000$.

Осадок, имеющий такую же форму кристаллов, образуют большие количества солей рубидия, но реакция на рубидий в 50 раз менее чувствительна, чем на цезий.

Открываемый минимум $3 \gamma \text{Rb}^+$.

Предельная концентрация $1 : 1000$.

Катионы K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} не мешают реакции³.

Предельные отношения при $3 \gamma \text{Cs}^+$:

$$\text{Cs}^+ : \text{K}^+ = 1 : 400$$

$$\text{Cs}^+ : \text{Li}^+ = 1 : 125$$

$$\text{Cs}^+ : \text{Na}^+ = 1 : 160$$

$$\text{Cs}^+ : \text{Mg}^{2+} = 1 : 500$$

В этой реакции соединения висмута могут быть заменены соединениями сурьмы, что приводит к еще лучшей реакции. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора ($3 \mu\text{л}$), вводят в нее кристаллик иодида натрия и затем каплю раствора SbCl_3 в конц. HCl (стр. 352); при этом выпадают такие же кристаллы (шестиугольники), как и при описанной выше реакции с $\text{K}[\text{BiJ}_4]$.

Открываемый минимум $0,03 \gamma \text{Cs}^+$.

Предельная концентрация $1 : 100\,000$.

Соли рубидия дают такую же реакцию, но при концентрации не менее чем $1 : 2000$ ($1,5 \gamma \text{Rb}^+$). Другие щелочные металлы не мешают обнаружению цезия.

4. На предметном стекле соединяют каплю исследуемого раствора ($3 \mu\text{л}$) с каплей смеси равных объемов 10%-ного раствора AuCl_3 и 10%-ного раствора PdCl_2 . Быстро образуется осадок состава $\text{Cs}_2\text{AuPdCl}_7$, кристаллизующийся в виде квадратов, прямоугольников, восьмиугольников черного, красного или красно-оранжевого цвета (рис. 176)^{3,24}.

Открываемый минимум $0,03 \gamma \text{Cs}^+$.

Предельная концентрация $1 : 100\,000$.

Соли рубидия дают значительно менее чувствительную реакцию.

Открываемый минимум 0,15 γ Rb⁺.

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Форма кристаллов осадка зависит от концентрации исследуемого раствора²⁴. В 0,1 н. растворах солей рубидия и цезия образуется главным образом осадок, кристаллизующийся в виде восьмиугольников, в 0,01—0,05 н. растворах—в виде квадратов, в 0,002 н. растворах—в виде крестиков.

Обнаружение 3 γ Cs⁺ в виде Cs₂AuPdCl₇ удается без отделения от других катионов щелочных металлов при следующих предельных отношениях:

Cs⁺ : K⁺ = 1 : 400

Cs⁺ : Mg²⁺ = 1 : 500

Cs⁺ : Na⁺ = 1 : 400

Cs⁺ : Li⁺ = 1 : 55

В рассматриваемой реакции PdCl₂ можно заменить на ZnCl₂. Каплю исследуемого раствора (2 μ л) смешивают на предметном стекле с каплей растворов AuCl₃ и ZnCl₂ в конц. HCl (стр. 351). Вскоре появляются медно-красные кристаллы, имеющие состав CsZn[AuCl₆] в виде призм.

Открываемый минимум 1,5 γ Cs⁺.

Предельная концентрация 1 : 1400.

Соли рубидия, калия и натрия не дают этой реакции. Хлорид цинка можно заменить хлоридом меди; при этом образуются светлорубиновые кристаллы CsCu[AuCl₆] также в форме призм.

5. В каплю раствора соли цезия вводят каплю насыщенного раствора Na₂HPO₄ и затем каплю 1 %-ного раствора нитрата никеля. При этом появляется небольшой аморфный осадок фосфата никеля и постепенно образуются почти бесцветные довольно крупные (до 70 μ) тетраэдры CsNiPO₄. Если каплю обработать парами аммиака, то фосфат никеля растворяется, а кристаллы CsNiPO₄ остаются, и их можно легко заметить²⁵.

Открываемый минимум 0,1 γ Cs⁺.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Соли рубидия дают такую же, но менее чувствительную реакцию.

Открываемый минимум 1 γ Rb⁺.

Предельная концентрация 1 : 1000.

6. К капле раствора соли цезия добавляют каплю раствора 3 г нитрата празеодима и 10 г нитрата натрия в 100 мл воды. Об-

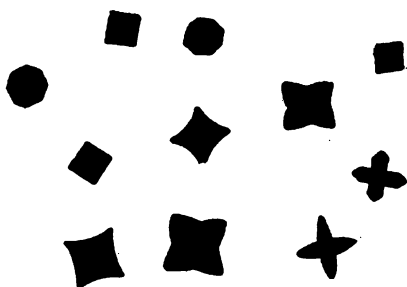


Рис. 176. Кристаллы Cs₂AuPdCl₇ (черные, красные или красно-оранжевые).

разуются светлозеленые октаэдры труднорастворимого гексани-триа $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Pr}(\text{NO}_2)_6]$.

Открываемый минимум 0,04 γ Cs^+ .

Предельная концентрация 1 : 25 000.

Соли рубидия и калия не дают этой реакции и не мешают обнаружению цезия. Вместо соли празеодима можно пользоваться также нитратами церия, лантана, неодима, самария, европия или гадолиния²⁶.

7. Каплю раствора перрената калия KReO_4 смешивают с 3—5 $\mu\text{л}$ конц. HJ (уд. вес 1,5); при этом образуется иодоренистая кислота $\text{H}_2[\text{ReJ}_6]$. К смеси прибавляют крупинку CsCl , RbJ или KJ ; нагревают до появления паров. Образуются гексаиодоренаты—темнобурые, почти черные кристаллы^{27,28} (табл. 24).

Таблица 24

Форма кристаллов и открываемый минимум при осаждении некоторых гексаиодоренатов

| Катион | Форма кристаллов | Открываемый минимум γ | Предельная концентрация |
|---------------|---|------------------------------|-------------------------|
| Cs^+ | Трех-, шести- реже четырехлучевые звезды, а также прямоугольники и квадраты | 0,003 | 1 : 1 000 000 |
| Rb^+ | Крестики, сrostки из трех правильных шестиугольников | 0,01 | 1 : 300 000 |
| K^+ | Одиночные кристаллы | 0,03 | 1 : 100 000 |

Другие микрореакции на цезий см. стр. 118—122, 124, 125, 128, 134.

Анализ смеси катионов I группы

Сначала проводят реакцию на аммоний в газовой камере (стр. 128); если в пробе аммоний обнаружен, его удаляют, прокаливая пробу на предметном стекле. Остаток растворяют в капле воды; прибавляют избыток баритовой воды и фильтруют.

Осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, выпадающий в присутствии солей магния, идентифицирует по реакции образования $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стр. 129). При отсутствии лития эта реакция удастся и без предварительного отделения магния в присутствии 250-кратного и даже большего количества солей калия и натрия.

Фильтрат, отделенный от бария карбонатом аммония, выпаривают несколько раз с конц. HCl на водяной бане. Полученный сухой остаток хлоридов извлекают абсолютным этиловым (или амиловым) спиртом, растворяющим только хлорид лития. Спиртовой раствор выпаривают, остаток растворяют в капле воды и испытывают на литий (стр. 131). Часть, не растворимая в спирте, может состоять из хлоридов натрия и калия.

Для обнаружения небольшого количества калия в присутствии большого избытка соли натрия осаждают $K_3[Co(NO_2)_6]$ или $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (стр. 119).

Этот осадок для проверки присутствия в нем калия можно перевести в $K_2[PtCl_6]$, для чего его прокаливают, остаток извлекают водой, раствор выпаривают с HCl и прибавляют к нему каплю раствора $H_2[PtCl_6]$ (стр. 119).

Для открытия малого количества натрия в присутствии большого количества соли калия поступают следующим образом. К раствору хлоридов натрия и калия в небольшом объеме воды прибавляют винную кислоту и перемешивают; через несколько минут к смеси прибавляют этиловый спирт; выпаривают почти досуха на водяной бане. Остаток извлекают спиртом, который растворяет только тартрат натрия и избыток винной кислоты. Спиртовый раствор выпаривают досуха и прокаливают. Получившийся при этом карбонат растворяют в капле разбавленной HCl , раствор выпаривают на предметном стекле и проводят реакцию с цинк-уранил-ацетатом (стр. 125).

В случае отсутствия лития можно рекомендовать следующий способ дробного анализа смеси NH_4^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} .

Каплю исследуемого раствора испытывают в газовой камере на присутствие аммония. В следующей капле обнаруживают калий реакцией с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ или $H_2[PtCl_6]$ (стр. 119). Если первая проба показала присутствие аммония, то перед испытанием на калий каплю выпаривают, и остаток прокаливают на предметном стекле. Полученный остаток после охлаждения растворяют в капле воды и проводят реакцию на калий.

Вместо того чтобы удалять соли аммония прокаливанием, рекомендуется²⁹ добавлять раствор формальдегида и соды, образующий с солями аммония гексаметилентетрамин (уротропин):



Малые количества уротропина не реагируют с $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Эта методика оказывается пригодной и для микрохимического обнаружения калия в присутствии солей аммония³⁰. Без прокаливания выполнение анализа ускорится.

На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и затем каплю раствора формальдегида и соды, к которому прибавлен фенолфталеин до интенсивной красной окраски (стр. 349). Если при смешивании красная окраска исчезает или резко бледнеет, то добавляют еще одну каплю этого реактива, после чего в раствор вводят $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Если калий присутствует, то быстро появляется мелкокристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Таким путем можно обнаружить 0,25 γ K^+ в присутствии 130-кратного избытка NH_4^+ .

Большое количество уротропина, получившееся в растворах с высокой концентрацией аммония, может дать кристаллический

осадок нитрокобальтата уротропина, который образует крупные желтые кристаллы. Нитрокобальтиат калия крупных кристаллов не образует.

В третьей капле обнаруживают натрий в виде тройного ацетата (стр. 125). И, наконец, в четвертой капле проводят реакцию на магний—осаждают Mg^{2+} в виде $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ (стр. 129).

Обнаружение этих четырех катионов длится около 10 мин.

Присутствие рубидия и цезия может быть установлено реакцией с хлоридами серебра и золота (стр. 134). Цезий можно обнаружить реакцией с феррицианидом калия и ацетатом свинца (стр. 135).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Никитина, Зав. лаб., **6**, 1206 (1937).
2. Н. А. Меншуткин, Аналитическая химия, ГИЗ, 16 изд., 1931, стр. 355, 398.
3. И. М. Коренман и Г. Я. Ягнятинская, ЖПХ, **10**, 1496 (1937).
4. G. Kramer, Z. anal. Chem., **109**, 16 (1937).
5. А. Книга, Калий, № 1, 32 (1935).
6. А. Ф. Орленко и Н. Г. Фесенко, ЖПХ, **9**, 2116 (1936).
7. Н. С. Полуэктов, Калий, № 10, 44 (1933).
8. О. Г. Шейнцис, Зав. лаб., **4**, 1047 (1935); ЖПХ, **13**, 1098, 1101 (1940).
9. М. Я. Шапиро, Зав. лаб., **7**, 790 (1938).
10. I. M. Kolthoff, Z. anal. Chem., **70**, 397 (1927).
11. В. П. Малицкий и В. А. Тубакаев, Z. anal. Chem., **81**, 190 (1931).
12. С. З. Макаров и В. В. Букина, ЖОХ, **3**, 881 (1933).
13. E. M. Chatot a. H. A. Bedieint, Mikrochemie, **6**, 13 (1928).
14. И. М. Коренман и М. М. Фурсина, ЖПХ, **10**, 1494 (1937).
15. Tao Cheng Chang a. Chao Lun Tsen, Chem. Abstr., **28**, 4333 (1934).
16. П. Фельдштейн, Зав. лаб., **1**, 83 (1932).
17. G. Denigès, Chem. Zbl., IV, 894 (1919); Compt. rend., **171**, 177 (1920); Chem. Zbl., II, 74 (1929).
18. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 11, 25 (1932).
19. Методы анализа металлов и электролитных ванн, Оборонгиз, 1944, стр. 349.
20. Т. Деринг, Обзор работ по аналитической химии, 1922, стр. 25, Научн. хим. техн. изд.
21. P. Ráу u. P. B. Sarkar, Z. anal. Chem., **96**, 378 (1934); Mikrochemie, **19**, 150 (1936).
22. М. В. Гапченко и О. Г. Шейнцис, ЖПХ, **9**, 541, 544 (1936).
23. Е. С. Бурксери С. Т. Рублев, Укр. хим. журн., № 4 (1926).
24. Н. А. Тананаев, А. Г. Канканыи М. В. Дарбинян, ЖПХ, **6**, 980 (1933).
25. М. В. Гапченко, ЖПХ, **13**, 1264 (1940).
26. P. B. Sarkar a. Goswami, J. Ind. Chem. Soc., **12**, 608 (1935).
27. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова, М. А. Аксенова, ЖПХ, **7**, 47 (1934); Е. С. Кронман и Н. Беркман, Z. anorg. Chem., **211**, 277 (1933).
28. И. Друзе, Рений (перевод под ред. А. В. Лапицкого), Издат. ин. лит., 1951, стр. 73—77.
29. Х. Н. Починок, ЖПХ, **8**, 524 (1935).
30. И. М. Коренман, Ученые записки Горьковского государственного университета, **10**, 68 (1941).

КАТИОНЫ II ГРУППЫ

(Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Кальций

1. Осаждение кальция в виде кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является одной из наиболее чувствительных и характерных реакций на кальций¹. К капле исследуемого раствора прибавляют каплю 1—2 н. H_2SO_4 . В присутствии солей кальция выпадают тотчас или через несколько минут, в зависимости от концентрации раствора, длинные иглы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, часто образующие розетки (см. рис. 2). Несколько позже, преимущественно из сравнительно концентриро-

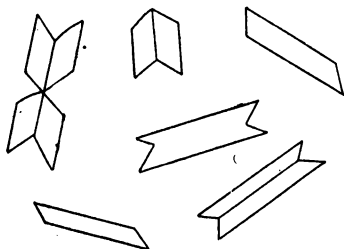


Рис. 177. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осажденные из сравнительно концентрированных растворов.

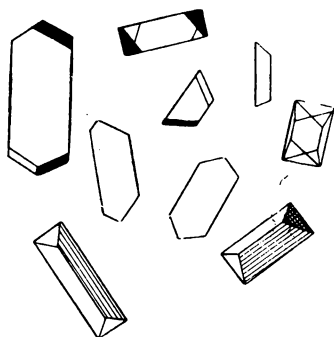


Рис. 178. Кристаллы $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ванных растворов, выделяются пластинки в форме ромбов и двойники (рис. 177). При перекристаллизации из горячей воды или 1 н. серной кислоты получаются, главным образом, пучки игл. Кристаллы гипса характеризуются косым погасанием и отсутствием плеохроизма.

В случае очень разбавленных растворов солей кальция к капле исследуемого раствора, находящейся на предметном стекле, прибавляют каплю разб. H_2SO_4 и выпаривают на водяной бане до начала кристаллизации, ход кристаллизации наблюдают под микроскопом. Кристаллы в виде пучков игл появляются преимущественно по краям капли.

Открываемый минимум 0,04 γ Ca^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 25 000.

Чувствительность реакции можно повысить, добавив к раствору серную кислоту, смешанную с этиловым спиртом.

Кристаллы гипса легко отличимы от мелкокристаллических осадков сульфатов бария и стронция (см. рис. 3 и 13, стр. 13 и 14).

В присутствии уксусной кислоты гипс постепенно растворяется в насыщенном растворе сегнетовой соли и затем образуется осадок в виде призм тартрата кальция $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 178).

Реакцией образования кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пользуются для обнаружения кальция в присутствии бария и стронция.

Соли алюминия, и особенно окисей хрома и железа, замедляют осаждение гипса, а иногда приводят к образованию кристаллов необычной формы; в таких случаях наблюдается образование мелких ромбов, параллелограммов и сферолитов.

2. Щавелевая кислота, введенная в каплю нейтрального раствора соли кальция, осаждает кристаллы оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в форме октаэдров, квадратов, иногда крестов (см. рис. 25, стр. 20). Иную форму кристаллов имеет иногда оксалат кальция, осажденный оксалатом аммония (см. рис. 26, стр. 20).

Открываемый минимум 0,05 γ Ca^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

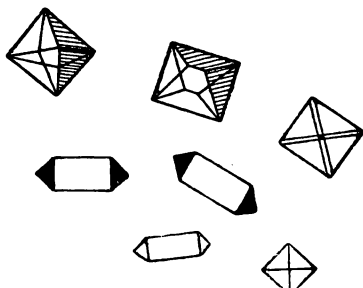


Рис. 179. Кристаллы SrC_2O_4 .



Рис. 180. Кристаллы $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для получения более крупных кристаллов оксалата кальция их осаждают из растворов, предварительно слабо подкисленных азотной кислотой. Крупные кристаллы оксалата кальция характеризуются интерференционными окрасками.

Со щавелевой кислотой вступают в реакцию и катионы многих других металлов; при этом образуются кристаллические осадки. Для того чтобы отличить оксалат кальция от других осадков, к нему прибавляют каплю 1 н. серной кислоты. Появление кристаллов гипса (см. стр. 13 и 141) указывает на присутствие кальция.

Для идентификации оксалата кальция обрабатывают промытый осадок раствором сульфата окиси ртути, подкисленным серной кислотой (стр. 351); при этом образуются характерные кристаллы гипса, а также призмы, пирамиды и ромбы оксалата ртути.

Щавелевая кислота дает положительную реакцию также с солями бария и стронция. При введении кристаллика щавелевой кислоты в каплю соли стронция образуются октаэдры SrC_2O_4 (рис. 179), значительно более крупные, чем кристаллы CaC_2O_4 . При тех же условиях оксалат аммония (крупинка) вызывает образование аморфного осадка, из которого кристаллизуются четырехлучевые розетки.

Открываемый минимум 0,8 γ Sr^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1250.

При таких же условиях из нейтральных растворов выпадает осадок $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде снопов и розеток из игл. Иной вид имеют кристаллы, осажденные крупинкой оксалата аммония. В таких случаях оксалат бария представляет собой ветвящиеся кристаллы и параллелограммы (рис. 180), обладающие прямым погасанием и слабо выраженными интерференционными окрасками.

Открываемый минимум $0,5 \gamma \text{ Ba}^{2+}$.

Предельная концентрация 1 : 2000.

Оксалаты кальция и стронция не образуют разветвленных кристаллов. Следует отметить, что если в растворе одновременно с соединениями бария присутствуют соли алюминия или окисного железа, то могут образоваться длинные волосовидные кристаллы двойных оксалатов бария и алюминия или железа; последние окрашены в буро-желтый цвет.

3. Тартрат калия и натрия (сегнетова соль), взятый в виде крупинки, введенной в каплю раствора соли кальция, образует характерные кристаллы тартрата кальция $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —ромбические призмы с клинообразными вершинами, шестиугольники, треугольники, трапеции (рис. 178, стр. 141). В разбавленных растворах солей кальция осадок выпадает медленно и имеет иную форму кристаллов². Кристаллы тартрата кальция отличаются прямым погасанием и интенсивными интерференционными окрасками; это явление особенно хорошо наблюдается у крупных кристаллов.

Открываемый минимум $0,03 \gamma \text{ Ca}^{2+}$.

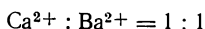
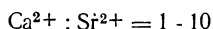
Предельная концентрация 1 : 33 000.

Чувствительность реакции увеличивается от добавления этилового спирта. Соли стронция образуют такой же осадок, как и соли кальция (открываемый минимум $0,4 \gamma \text{ Sr}^{2+}$, предельная концентрация 1 : 2500). Соли бария также образуют кристаллический осадок. Для отличия тартрата кальция от соответствующих солей бария и стронция действуют на промытый осадок 1 н. серной кислотой. Соединение кальция при этом кристаллизуется в виде крупных игл гипса (см. рис. 2, стр. 13 и рис. 177, стр. 141), которые нетрудно отличить от мелкокристаллических осадков сульфатов бария и стронция (см. рис. 3, 13 и 14, стр. 13 и 14).

4. К капле исследуемого раствора прибавляют каплю 13%-ного раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Сначала появляется хлопьевидный или мелкозернистый осадок, который скоро становится кристаллическим. Осадок $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде мелких параллелограммов, призм, ромбоэдров³. Реакцию можно выполнять в присутствии Fe^{3+} , Cr^{3+} и Al^{3+} . Соли бария, стронция и магния мешают реакции.

Если вместо карбоната натрия применять смесь равных объемов 50%-ного раствора КОН и насыщенного раствора K_2CO_3 , то выпадают шестисторонние таблички и шестилучевые звездочки $2\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эта реакция позволяет обнаруживать кальций в водопроводной воде и в растительных клетках³.

6. К раствору соли кальция добавляют каплю насыщенного раствора селенита натрия. Осаждается селенит кальция CaSeO_3 в виде группы бесцветных ромбов. Реакция удается даже при концентрации 1 : 10 000. Соли стронция при действии этого реактива выпадают в виде мелкозернистого осадка, соли бария кристаллизуются в виде сегментов. Обнаружение кальция возможно даже при следующих отношениях:



Другие микрореакции на кальций см. стр. 132, 145, 146, 171, 173.

Стронций

1. При действии капли разб. H_2SO_4 на каплю раствора соли стронция выпадает мелкокристаллический осадок SrSO_4 . При перекристаллизации SrSO_4 из горячей конц. H_2SO_4 образуются характерные кристаллы—довольно крупные крестики (см. рис. 13, стр. 14). Кристаллы сульфата стронция, перекристаллизованные из большого количества горячей конц. HCl , имеют форму мелких прямоугольников, ромбов (см. рис. 14, стр. 14), реже образуются крестики².



Рис. 181. Кристаллы $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

*Открываемый минимум 0,2 γ Sr^{2+} .
Предельная концентрация 1 : 5000.*

Присутствие солей бария и свинца мешает реакции.

Сульфат бария выпадает в виде аморфного или мелкозернистого осадка. После промывания и перекристаллизации из горячей конц. H_2SO_4 образуются мелкие крестики и четырехугольные пластинки (см. рис. 3, стр. 13). Образование кристаллов BaSO_4 наблюдается и без перекристаллизации, если до осаждения подкислить каплю исследуемого раствора азотной или соляной кислотой.

Форма и размер кристаллов BaSO_4 изучались многими исследователями. Было установлено, что эти признаки могут иногда сильно изменяться в зависимости от концентрации ионов бария и сульфата, от pH раствора и других факторов⁴.

Открываемый минимум 0,05 γ Ba^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Из раствора, содержащего приблизительно равные количества бария и стронция⁵, выпадают смешанные кристаллы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$, имеющие форму кристаллов SrSO_4 .

2. Иодат калия (взятый в виде крупинки или капли 5%-ного раствора), введенный в каплю приблизительно 0,05—0,1%-ного раствора соли стронция (2 μl), образует осадок иодата стронция $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде игл с расширением посредине. Иглы часто собраны в звездообразные группы (рис. 181).

Иногда появляются ромбические призмы и короткие бипирамиды. Из более концентрированных растворов выделяются дендриты.

Открываемый минимум 0,1 γ Sr^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

При одновременном присутствии солей бария и кальция эта реакция становится неприемлемой: соли бария при действии KJO_3 образуют дендриты состава $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Дендриты имеют вид связок изогнутых игл. При малых концентрациях осадок кристаллизуется в виде ромбов (рис. 182).

Открываемый минимум 0,03 γ Ba^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 65 000.

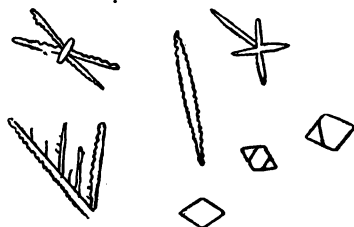


Рис. 182. Кристаллы $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

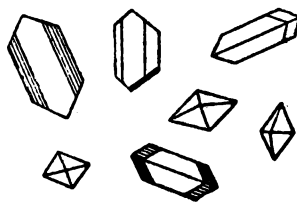


Рис. 183. Кристаллы $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$.

Соли кальция при этой реакции дают осадок $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$, кристаллизующийся, главным образом, в виде бипирамид (рис. 183).

Описанную здесь реакцию можно применять для идентификации сульфатов бария и стронция. Крупинку сульфата нагревают на платиновой проволоке—в верхней трети пламени спиртовой или газовой горелки. Сульфаты при этом восстанавливаются в сульфиды. После растворения последних в капле разб. HCl и выпаривания обнаруживают стронций или барий по реакции с иодатом калия.

3. Каплю анализируемого нейтрального раствора выпаривают досуха на предметном стекле², остаток после охлаждения слегка увлажняют дыханием и прибавляют к нему каплю 10%-ного раствора K_2CrO_4 . Выпадает осадок хромата стронция SrCrO_4 в форме игл, часто собранных в пучки (рис. 184).

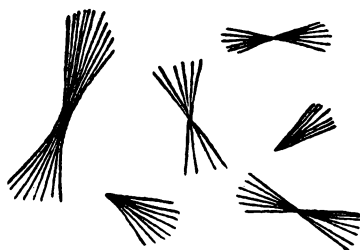


Рис. 184. Кристаллы SrCrO_4 (желтые).

Открываемый минимум 0,8 γ Sr^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1250.

При этой реакции нитрат и хлорид стронция реагируют медленнее, чем ацетат стронция. Реакция менее чувствительна, но при ней образуются лучше сформированные кристаллы.

В присутствии кальция осадок хромата стронция выпадает в виде мелких округленных зерен. Хромат бария, выпадающий из нейтрального раствора, образует аморфный осадок. При открытии

стронция в виде хромата должны отсутствовать соли бария и кальция. Хромат стронция растворяется в уксусной кислоте (отличие от BaCrO_4).

Другие микрореакции на стронций см. стр. 123, 125, 132, 142, 143, 173, 187.

Барий

1. На слабо подогретую каплю испытуемого слабоокислого раствора действуют крупинкой фторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$. В присутствии солей бария выпадает осадок $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ в форме небольших игл или линз, часто собранных по нескольку вместе (см. рис. 5, стр. 13). Эти кристаллы характеризуются прямым погасанием и отсутствием плеохроизма.

Открываемый минимум 0,1 γ Ba^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Осаждение бария в виде фторосиликата имеет значение для открытия Ba^{2+} в присутствии Sr^{2+} и Ca^{2+} . Только очень большие количества солей стронция и кальция мешают этой реакции на барий. Присутствие свободных минеральных кислот мешает реакции.

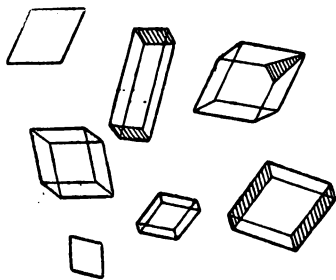


Рис. 185. Кристаллы $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (бледножелтые).

2. В каплю раствора соли бария вносят кристаллик ферроцианида калия; при этом выпадает осадок $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде бледножелтых ромбов, параллелограммов, треугольников и кристаллов других форм (рис. 185). Трение стеклянной палочкой ускоряет образование осадка. При наблюдении осадка $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в

поляризационном микроскопе кристаллы кажутся интенсивно желтыми. Кристаллы обладают симметрическим погасанием.

Открываемый минимум 0,2 γ Ba^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 5000.

Минеральные кислоты растворяют осадок. При действии избытка реактива на соли кальция образуются кристаллы—мелкие квадратные и прямоугольные таблички $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые мешают реакции. Соли стронция не мешают реакции.

Другие микрореакции на барий см. стр. 123, 126, 127, 132, 143—145, 173, 187.

Анализ смеси катионов II группы

Раствор, из которого удалены катионы III—V аналитических групп (стр. 172), кипятят с HCl , если нужно—фильтруют и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 1—2 каплях воды и осаждают карбонаты кальция, стронция и бария. Для этого

к раствору добавляют одну каплю 1 н. раствора карбоната аммония и одну каплю 1 н. раствора аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в 2—3 каплях 1 н. раствора уксусной кислоты. Полученный уксуснокислый раствор помещают в коническую пробирку, где смешивают с таким же объемом 5%-ного раствора бихромата калия; несколько минут кипятят. При таких условиях осаждается только хромат бария, а соединения стронция и кальция остаются в растворе; раствор центрифугируют. Центрифугат переносят в коническую пробирку, а осадок промывают водой и проводят поверочные реакции на барий. Барий можно обнаружить без отделения от стронция и кальция. Для этого пользуются реакцией осаждения фторосиликата бария (стр. 146).

К центрифугату добавляют аммиак до слабощелочной реакции и 1—2 капли раствора карбоната аммония. При этом выпадает осадок карбонатов стронция и кальция, который промывают водой и растворяют в возможно меньшем объеме 1—2 н. азотной кислоты. Полученный раствор выпаривают досуха на водяной бане. Сухие нитраты стронция и кальция смешивают с 1—2 каплями абсолютного этилового спирта в закрытой конической пробирке и взбалтывают. Часть, не растворимую в спирте, промывают абсолютным спиртом и испытывают на стронций. Таким образом можно отделить стронций от подавляющего избытка кальция.

Раствор в спирте выпаривают, и с остатком проводят реакции на кальций. Если в растворе присутствуют барий и стронций, то кальций можно обнаружить следующим способом. Каплю исследуемого уксуснокислого раствора выпаривают досуха в платиновом тигле или платиновой ложечке с избытком серной кислоты, остаток извлекают водой при слабом нагревании. Прозрачный водный раствор, содержащий сульфат кальция, подкисляют уксусной кислотой. Каплю полученного раствора помещают на предметное стекло. При испарении по краям капли появляются кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2 и 177, стр. 13 и 141).

Анализ смеси сульфатов кальция, стронция, бария и свинца

Осадок сульфатов нагревают на предметном стекле с большой каплей воды и отфильтровывают. При концентрировании фильтра выделяются кристаллы сульфата кальция. Обработку осадка сульфатов водой повторяют еще 2—3 раза с целью удаления всего $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затем остаток нагревают с соляной кислотой (1 : 1). Горячий раствор фильтруют, и фильтрат переносят на другое предметное стекло. При медленном выпаривании выпадают сначала кристаллы SrSO_4 (см. рис. 13 и 14, стр. 14), затем PbSO_4 (см. рис. 4, стр. 13). После вторичного извлечения горячей соляной кислотой наряду с кристаллами SrSO_4 образуются также кристаллы PbCl_2 (см. рис. 17 и 18, стр. 17).

Присутствие большого количества PbSO_4 в смеси мешает обнаружению SrSO_4 . В таких случаях извлекают PbSO_4 нагреванием

с 1 н. раствором NaOH и из щелочного раствора осаждают свинец в виде $PbCO_3$, который подвергают затем дальнейшей идентификации (см. «Свинец», стр. 186). После удаления $PbSO_4$ остаток промывают водой и извлекают $SrSO_4$ при нагревании с концентрированной HCl. Остаток после удаления $PbSO_4$ и $SrSO_4$ состоит из $BaSO_4$. Его смешивают с трехкратным количеством Na_2CO_3 , сплавляют в ушке платиновой проволоки, сплав обрабатывают малым количеством воды при нагревании, промывают 0,1—1 н. раствором карбоната натрия, затем водой. Промытый $BaCO_3$ растворяют в капле 2 н. соляной кислоты, и полученный раствор исследуют на присутствие бария.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Эмих, Микрохимический анализ, Госхимтехиздат, 1932, стр. 182—187.
2. Г. Беренс и П. Клей, Микрохимический анализ, часть первая, Л., НХТИ, 1928, стр. 46—60.
3. H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena, 1931, стр. 48—58.
4. R. B. Fischer, Anal. Chem., **23**, 1667 (1951); **25**, 1554 (1953); J. Chem. Educ., **24**, 484, (1947); S. Poroff a. E. Neuman, Ind. Eng. Chem., An. Ed., **2**, 45 (1930).
5. И. П. Алимарин, Усп. хим., **6**, 851 (1935).

КАТИОНЫ III ГРУППЫ

1 ПОДГРУППА—ПОДГРУППА АЛЮМИНИЯ

[Al^{3+} , Cr^{3+} , Ve^{2+} , Ti^{4+} , катионы, образуемые цирконием, торием, скандием, лантаном (и лантанидами), иттрием, ниобием и танталом]

Алюминий

1. При смешивании капли насыщенного раствора Cs_2SO_4 или, лучше, $CsHSO_4$ с едва влажным остатком от выпаривания капли раствора соли алюминия выделяются бесцветные кристаллы квасцов $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, имеющие форму октаэдров и комбинаций куба с октаэдрами (рис. 186). В концентрированных растворах образуются дендриты^{1,2}. Из разбавленных растворов кристаллы выпадают очень медленно. Квасцы часто образуют пересыщенные растворы; в таких случаях вызывают кристаллизацию трением стеклянной палочкой или платиновой проволокой. Еще более ускоряется образование осадка, если кончиком сухой стеклянной палочки сначала прикоснуться к калийным квасцам в порошке. На палочке остаются пылинки квасцов, которые, будучи введены в каплю пересыщенного раствора, тотчас вызывают кристаллизацию.

Открываемый минимум 0,08 γ Al^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 12 500.

Можно осаждать алюминий также в виде калиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, кристаллы которых имеют такую же форму, как и кристаллы цезиевых квасцов (рис. 186). К сухому веществу, испытываемому на присутствие алюминия, прибавляют кристаллик

KHSO_4 и возможно меньшее количество воды (увлажнение дыханием). Образуются характерные кристаллы квасцов.

Открываемый минимум 0,35 γ Al^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 3000.

Образованию квасцов мешает присутствие свободных кислот (уменьшение чувствительности) и большого количества солей щелочных металлов.

Соли окиси хрома дают аналогичную реакцию¹; наблюдается образование светлофиолетовых кристаллов хромовых квасцов состава $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

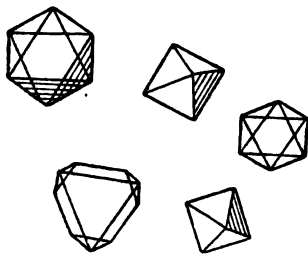


Рис. 186. Кристаллы $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

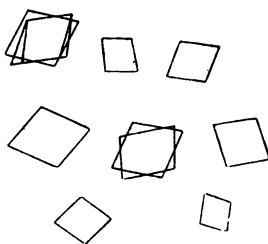


Рис. 187. Кристаллы $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$.

2. В каплю слабокислого раствора соли алюминия (2 μl) вводят по одной крупинке молибдата аммония и хлорида аммония^{3,4}. Вскоре под микроскопом наблюдаются бесцветные тонкие пластинки в форме ромбов (рис. 187). Образующемуся аммоний-алюминий-молибдату приписывают состав $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 0,06 γ Al^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 32 000.

Предельные отношения при 0,25 γ Al^{3+} следующие⁴:

$$\text{Al}^{3+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 300$$

$$\text{Al}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 250$$

$$\text{Al}^{3+} : \text{Mn}^{2+} = 1 : 1000$$

Соли цинка не мешают реакции. Большие количества солей окиси железа или хрома могут образовать аналогичный кристаллический осадок. При высокой концентрации свободной кислоты в капле жидкости могут образоваться кристаллы молибденовой кислоты в виде пучков тонких игл.

Соли бериллия также реагируют с молибдатом аммония, но, в отличие от солей алюминия, осадок получается даже в сильноокислом растворе. Каплю раствора соли бериллия смешивают на предметном стекле с каплей 0,5—1 н. азотной кислоты и к смеси прибавляют избыток молибдата аммония (в порошке)⁵. Вокруг реактива, а позже и по краям капли, появляется сначала мелкозернистый или аморфный осадок, затем образуются кристаллы—длинные иглы и пучки игл аммоний-бериллий-молибдата. Вскоре между иглами образуются ромбические кристаллы. Пучки игл почти такого же вида появляются

и в отсутствие бериллия (молибденовая кислота). Таким образом, присутствие бериллия подтверждается выпадением кристаллов только ромбической формы.

Открываемый минимум 0,15 γ Be²⁺.

Предельная концентрация 1 : 7000.

Соли таллия дают такую же реакцию, как и соли бериллия.

3. Если в каплю раствора соли алюминия ввести избыток фторида аммония (в порошке), то выпадает осадок в виде небольших бесцветных октаэдров состава $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$.

Открываемый минимум 0,3 γ Al³⁺.

Предельная концентрация 1 : 3300.

А. В. Новоселова⁶ показала, что при недостатке фторида аммония могут образоваться кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в форме шестигольников.

Аналогично реагируют и соли окиси железа (открываемый минимум 0,2 γ Fe³⁺). Чтобы отличить $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$ от соответствующего соединения алюминия, промытый водой осадок обрабатывают аммиаком. При этом кристаллы $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$ окрашиваются в бурый или желто-бурый цвет; окраска кристаллов $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ не изменяется.

4. К капле исследуемого раствора прибавляют салицилат натрия и хлорид цезия (по одной крупинке); обрабатывают

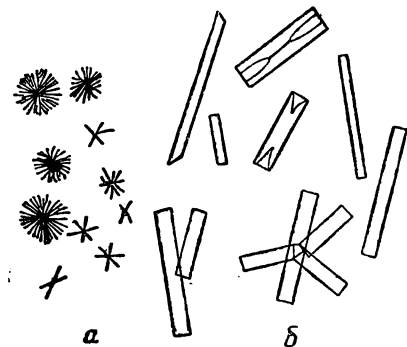


Рис. 188. Кристаллы, образуемые ионом Al³⁺:

а—при действии салицилата натрия, CsCl и NH₄OH; б—при действии салицилата натрия.

парами аммиака³. При высыхании капли образуются иглы и розетки из игл (рис. 188, а) только при наличии алюминия в растворе. Соли окиси хрома образуют аморфный осадок гидроокиси. Соли окиси железа вызывают появление фиолетовой окраски. Осадок, образованный солью алюминия, приобретает в присутствии железа бурую окраску. Реакция малочувствительна.

Следует отметить, что из сравнительно концентрированных растворов солей алюминия при действии одного только салицилата натрия выпадают кристаллы (вероятно салициловой кислоты) в виде игл и узких прямоугольников (рис. 188, б), отличающихся плеохроизмом и прямым погасанием; позже образуются более грубые иглы почти без плеохроизма и с косым погасанием.

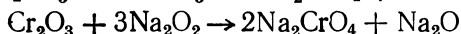
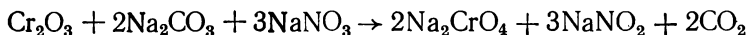
Другие микрореакции на алюминий см. стр. 155.

Хром

1. Для микрокристаллоскопического обнаружения солей окиси хрома известно очень мало реакций. Одна из них заключается в том, что к капле раствора CrCl₃ добавляют каплю почти насыщен-

ного раствора щавелевой кислоты и маленькую каплю хинолина. После перемешивания раствора палочкой появляются бесцветные призматические кристаллы $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$; угол погасания этих кристаллов $35\text{--}45^\circ$. Реакция удается в растворах CrCl_3 даже при концентрации 1 : 10 000. Реакции мешает присутствие катионов, образующих труднорастворимые оксалаты⁷.

Для проведения рассматриваемых ниже реакций соли окиси хрома должны быть окислены до солей хромовой кислоты. Для этого соли окиси хрома сплавляют в ушке платиновой проволоки с карбонатом натрия и нитратом натрия или перекисью натрия:



Плав растворяют в воде и подкисляют. Тех же результатов можно достигнуть, действуя перекисью водорода в щелочной среде при нагревании. Об окислении персульфатом аммония см. стр. 167.

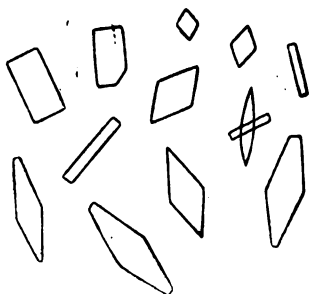


Рис. 189. Кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (оранжевые или буро-красные).

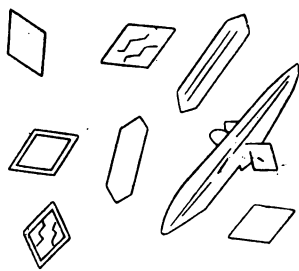


Рис. 190. Кристаллы Ag_2SO_4 .

2. К капле раствора соли хромовой кислоты (2 μl), слабо подкисленной азотной или уксусной кислотой, прибавляют каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 или, лучше, вводят в нее маленькую крупинку этого реактива. Выделяются крупные оранжевые или буро-красные кристаллы бихромата серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в виде игл, ромбов, прямоугольников и шестиугольников (рис. 189) с косым погасанием и интенсивно красной окраской (при наблюдении в поляризационном микроскопе).

Открываемый минимум 0,025 γ Cr.

Предельная концентрация 1 : 80 000.

Эту реакцию нельзя применять в присутствии большого количества хлоридов.

Пользуясь тем, что сульфаты образуют с AgNO_3 кристаллический осадок Ag_2SO_4 (рис. 190), изоморфный с хроматом серебра, можно увеличить чувствительность и специфичность реакции на хроматы следующим образом⁸. В каплю слабокислого раствора (2 μl), исследуемого на присутствие CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, вводят крупинку Na_2SO_4 и, по растворении последней,—кристаллик AgNO_3 .

В присутствии хроматов выпадающий осадок окрашен в светло-желтый цвет; образуются смешанные кристаллы $\text{Ag}_2(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$.

Открываемый минимум 0,0035 γ Cr.

Предельная концентрация 1 : 570 000.

В зависимости от количественного соотношения между CrO_4^{2-} и SO_4^{2-} кристаллы осадка окрашены в более или менее интенсивный желтый цвет. Поэтому количество добавляемого Na_2SO_4 отражается на результатах реакции. При большом избытке сульфата и малых количествах хромата реакция не получается, так как небольшое количество хромата серебра не может окрасить в заметный желтый цвет большое количество бесцветных кристаллов сульфата серебра. Реакция удается при 50—200-кратном избытке сульфата.

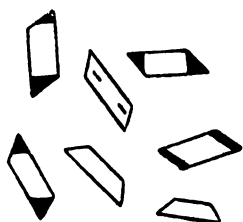


Рис. 191. Кристаллы PbCrO_4 (желтые).

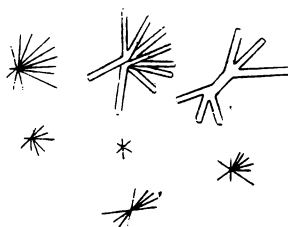


Рис. 192. Кристаллы основного хромата свинца (желтые и оранжево-красные).

Аналогичную реакцию дает также перманганат, в присутствии которого выпадающие кристаллы окрашиваются, в зависимости от содержания MnO_4^- , в черный, фиолетово-бурый, фиолетовый, серо-фиолетовый или розовый цвет. Эта окраска кристаллов является признаком наличия MnO_4^- в исследуемом растворе. Для реакции берут 3 μл раствора.

Открываемый минимум 0,01 γ MnO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 280 000.

3. Ацетат свинца (1%-ный раствор) в нейтральных или уксуснокислых растворах хроматов образует желтый кристаллический осадок PbCrO_4 (рис. 191). Кристаллы характеризуются пря-

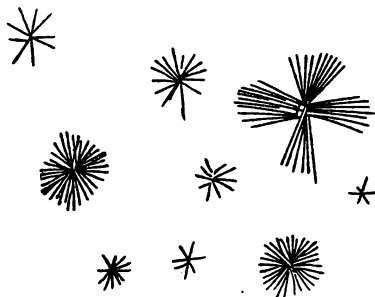


Рис. 193. Кристаллы продукта окисления бензидина (сине-фиолетовые).

мым погасанием и желто-зеленым плеохроизмом. При этой реакции часто образуется нехарактерный мелкокристаллический осадок. Если такой осадок промыть водой, немного подсушить и прибавить к нему каплю 1 н. раствора едкой щелочи, то образуется осадок основного хромата свинца (рис. 192), кристаллизующийся в виде характерных желтых или оранжево-красных друз и крестиков.

Открываемый минимум 0,02 γ Сг.

Предельная концентрация 1 : 50 000.

Этой реакцией можно пользоваться для обнаружения малых количеств хромата в присутствии избытка хлорида.

4. Уксуснокислым раствором бензидина осаждаются из разбавленных растворов хроматов кристаллы продукта окисления бензидина в виде сине-фиолетовых игл и пучков игл (рис. 193). В зависимости от концентрации реактива и хромата цвет осадка может меняться от зеленого и фиолетового до синего.

Открываемый минимум 0,01 γ Сг.

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Присутствие хлоридов не мешает реакции.

Синий кристаллический осадок с бензидином образуется и при действии некоторых других окислителей.

Другие микрореакции на хром и хроматы см. стр. 149.

Анализ смеси катионов алюминия и хрома (и железа)

Фильтрат после осаждения катионов группы сероводорода (IV и V групп, см. стр. 209) досуха выпаривают и затем растворяют в 1—2 каплях 1 н. раствора соляной кислоты. Раствор помещают в коническую пробирку и при нагревании осаждают сульфидом аммония в присутствии аммиака и хлорида аммония. Выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, FeS , MnS , ZnS , NiS и CoS .

Осадок промывают водой, содержащей немного сульфида аммония, затем чистой водой и, наконец, растворяют в 2 н. соляной кислоте; раствор фильтруют или центрифугируют. Нерастворенными остаются CoS и NiS , которые анализируют, как указано на стр. 172.

Раствор, содержащий Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} , кипятят с несколькими каплями конц. HNO_3 для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , осаждают гидраты окисей алюминия, хрома и железа избытком аммиака и фильтруют (центрифугируют). Раствор, содержащий Mn^{2+} и Zn^{2+} , анализируют, как указано на стр. 167. С осадком, в котором могут находиться гидроокиси алюминия, хрома и железа, производят следующие реакции.

Часть осадка растворяют в капле 2 н. раствора HCl и проводят реакцию на железо. При этом образуется берлинская лазурь (стр. 168).

Другую часть осадка растворяют в капле 2 н. раствора HCl или H_2SO_4 и обнаруживают алюминий, пользуясь реакцией с KHSO_4 или CsHSO_4 ; образуются квасцы (стр. 148). Эта реакция удаётся еще при отношении: $\text{Al}^{3+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 20$ и $\text{Al}^{3+} : \text{Cr}^{3+} = 1 : 50$.

При больших количествах хрома и железа необходимо предварительно отделить алюминий. Смесь гидроокисей, помещенную в платиновую ложечку, высушивают и прокалывают 1 мин. до темно-красного каления. Из прокаленного остатка 7%-ная азотная кислота извлекает только окись алюминия.

Для открытия хрома часть осадка гидроокисей окисляют, сплавляя с перекисью натрия, плав растворяют в воде, и раствор фильтруют. Фильтрат слабо подкисляют азотной кислотой и проводят реакции на хромат, как указано на стр. 151.

Бериллий

1. К нейтральному или слабо подкисленному уксусной кислотой раствору соли бериллия прибавляют крупинку биоксалата калия KHC_2O_4 . При этом осаждается двойная соль $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, кристаллы которой имеют форму сильно преломляющих свет ромбов и призм, сростающихся в двойники (рис. 194); реже появляются кристаллы овальной формы. Кристаллы обладают косым погасанием.

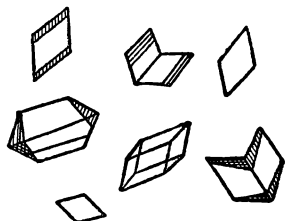


Рис. 194. Кристаллы $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Открываемый минимум 0,08 γ Be^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 12 500.

Реакции мешают соли металлов, осаждаемые в виде оксалатов.

2. Здесь можно отметить реакцию на бериллий с малоновой кислотой или малонатом калия $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{K}_2$. При выпаривании капли раствора соли бериллия с малонатом калия (крупинка) образуются ромбы и призмы малоната бериллия $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Be}$. Реакция малочувствительна.

Открываемый минимум 7 γ Be^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 150.

3. В каплю раствора соли бериллия вводят каплю насыщенного раствора ацетата уранила и немного ацетата натрия⁹. Образуется осадок—бледножелтые ромбоэдры тройной соли состава $\text{NaBe}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 0,08 γ Be^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 12 500.

В отсутствие бериллия выпадают тетраэдры $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Обнаружению бериллия мешают Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , которые также образуют осадки тройных солей. Соли алюминия не мешают реакции.

4. При действии ацетилацетона $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ на каплю уксуснокислого раствора ацетата бериллия образуются бесцветные кристаллы ацетилацетоната бериллия $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Be}$, имеющие вид шестиугольников и ромбов.

Открываемый минимум 0,01 γ Be^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Другие микрореакции на бериллий см. стр. 149.

Титан

1. При добавлении крупинки фторида аммония к кислому раствору сульфата титана образуется фторотитанат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$. Если теперь каплю нагреть и ввести в нее кристал-

лик хлорида рубидия, то медленно осаждаются кристаллы фторотитаната рубидия $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде тонких шестиугольных пластинок с косым погасанием (рис. 195).

Открываемый минимум $1 \gamma \text{ Ti}^{4+}$.

Предельная концентрация $1 : 1000$.

Замена хлорида рубидия солью цезия приводит к более быстрому выпадению осадка, но при этом получают мелкие кристаллы.

Кроме титана, аналогичную реакцию могут давать Al^{3+} , Zr^{4+} и Sn^{4+} .

2. К раствору соли титана в конц. HCl прибавляют спиртовый раствор хинолина и роданида аммония; при этом выпадает осадок состава $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{TiO}(\text{CNS})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде оранжево-желтых призм¹⁰.

Открываемый минимум $0,03 \gamma \text{ Ti}^{4+}$.

Предельная концентрация $1 : 33\,000$.

Соли железа не мешают реакции. Кристаллический осадок (дендриты) образуют также азотно-кислые растворы солей циркония.

При реакции на титан хинолин можно заменить пиридином.

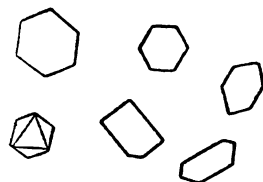


Рис. 195. Кристаллы $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Цирконий

1. Из кислых растворов солей циркония при действии оксалата калия осаждается $\text{K}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —соль, кристаллизующаяся в виде октаэдров.

Открываемый минимум $0,06 \gamma \text{ Zr}^{4+}$.

Предельная концентрация $1 : 16\,000$.

2. Каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло, предварительно покрытое слоем коллодия; вводят в нее крупинку фторида аммония; подкисляют соляной кислотой и добавляют кристаллик хлорида рубидия. Выпадает осадок $\text{Rb}_3[\text{ZrF}_7]$, кристаллизующийся в виде бесцветных октаэдров и шестиугольников, сильно преломляющих свет.

Открываемый минимум $0,5 \gamma \text{ Zr}^{4+}$.

Предельная концентрация $1 : 2000$.

Торий

1. К капле раствора соли тория прибавляют каплю 1 н. раствора карбоната аммония; при этом выпадает белый осадок карбоната тория.

Если осадок обработать аммиаком и избытком карбоната аммония, то он растворяется. От введения в этот раствор кристаллика TiNO_3 осаждается $\text{Ti}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_6]$ в виде мелких бесцветных ромбов с косым погасанием¹¹.

Открываемый минимум $0,05 \gamma \text{ Th}^{4+}$.

Предельная концентрация $1 : 20\,000$.

Соли уранила при этой реакции образуют бледножелтый осадок состава $Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$, кристаллизующийся главным образом в виде ромбов.

Открываемый минимум 0,1 γ UO_2^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Соли циркония, иттрия, бериллия не дают реакции.

2. Из нагретых кислых растворов солей тория при действии щавелевой кислоты (крупинка) осаждаются кристаллы оксалата тория $Th(C_2O_4)_2$ в виде мелких шестиугольников.

Открываемый минимум 0,1 γ Th^{4+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Другие микрореакции на торий см. стр. 157.

Скандий

1. Из азотнокислого раствора при действии щавелевой кислоты¹² осаждается оксалат скандия $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ в форме призм и X-образных кристаллов (рис. 196).

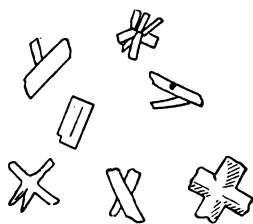


Рис. 196. Кристаллы $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$.

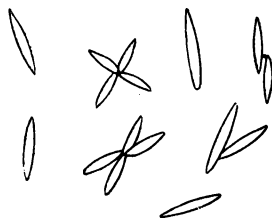


Рис. 197. Кристаллы скандий-калий-сульфата.

2. К капле сернокислого раствора соли скандия добавляют крупинку $KHSO_4$; при этом выпадает осадок двойной соли¹², в котором под микроскопом заметны мелкие линзовидные кристаллы (рис. 197).

3. От добавления кристаллика гексамминокобальтинитрата $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ и капли насыщенного раствора фторида натрия¹³ осаждаются желто-бурые кристаллы $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$ в виде мелких шестиугольников.

Открываемый минимум 10 γ Sc^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 100.

Другие микрореакции на скандий см. стр. 157, 159.

Лантан

1. К нейтральному раствору соли лантана прибавляют кристаллик сукцината (янтарнокислого) аммония $C_2H_4(COONH_4)_2$. Сначала выпадает крупнозернистый осадок; далее из него образуются кристаллы в виде больших параллелограммов, игл и розеток сукцината лантана $(C_4H_4O_4)_3La_2 \cdot nH_2O$; кристаллы имеют косое погасание¹⁴.

Соли церия при этой реакции¹⁵ кристаллизуются в виде розеток, а также сферолитов состава $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Ce}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 198); соли празеодима—бурые розетки из тонких игл; соли самария—линзы и розетки. Кристаллические осадки образуют также соли неодима и тория. Из раствора, содержащего лантан и празеодим, сначала выпадают кристаллы соли празеодима, затем осаждаются кристаллы сукцината лантана.

Если осадок смочить каплей аммиака, а затем каплей перекиси водорода, то только кристаллы соли церия окрашиваются в бурый или красно-бурый цвет¹⁴.

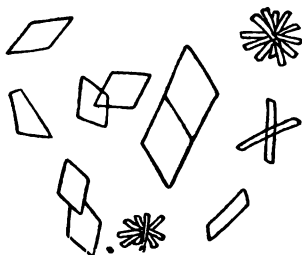


Рис. 198. Кристаллы $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{Ce}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

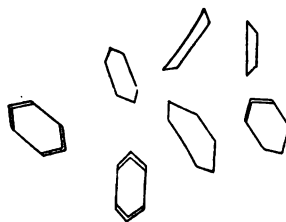


Рис. 199. Кристаллы $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

2. Каплю раствора соли лантана подкисляют азотной кислотой, нагревают и вводят в нее кристаллик щавелевой кислоты¹². Образуется осадок оксалата лантана $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде шестиугольников (рис. 199).



Рис. 200. Кристаллы $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, осажденные из азотнокислого раствора.



Рис. 201. Кристаллы $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, осажденные из нейтральных растворов.

Соли церия при таких же условиях¹⁵ кристаллизуются в виде призм состава $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 200). Из нейтральных растворов выпадает сначала мелкозернистый осадок, вскоре кристаллизующийся в виде игл, крестиков, квадратов (рис. 201).

Соли неодима, празеодима, самария, скандия и др. также образуют кристаллические осадки оксалатов.

Другие микрореакции на лантан см. стр. 158.

Церий

1. Муравьиная кислота или формиат натрия осаждают соли церия в виде $\text{Ce}(\text{HCOO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуется в форме пентагональных додекаэдров (рис. 202). Реакция мало чувствительна. Аналогичную реакцию дают также соли лантана, неодима, празеодима и самария.

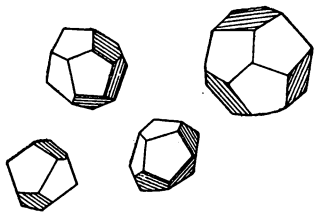


Рис. 202. Кристаллы $\text{Ce}(\text{HCOO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2. Каплю исследуемого раствора подкисляют серной кислотой, нагревают и вводят в нее крупинку сульфата натрия. Осаждается двойная соль $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующаяся в виде мелких линз и шестиугольников. Аналогично осаждаются соли лантана, празеодима, самария, а также висмута.

Другие микрореакции на церий см. стр. 157, 159.

Празеодим

В каплю раствора соли празеодима вводят крупинку хромата аммония. Выпадает хромат празеодима, кристаллизующийся в виде призм оранжевого цвета.

Аналогичную реакцию дают соли иттрия, а также соли неодима и эрбия.

Другие микрореакции на празеодим см. «Лантан» (стр. 156), «Церий» и «Иттрий».

Иттрий

1. Из нейтральных растворов солей иттрия щавелевая кислота¹² осаждает кристаллы оксалата иттрия $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в форме мелких палочек, шестиугольников, ромбов (рис. 203).

Открываемый минимум 0,03 γY^{3+} .

Предельная концентрация 1:33000.

2. При взаимодействии солей иттрия с хроматом аммония образуется осадок хромата иттрия в виде гексагональных кристаллов¹⁶. Если в качестве реактива применять раствор хромовой кислоты в конц. H_2SO_4 , то в присутствии солей иттрия кристаллизуются небольшие палочки, которые вырастают в крупные длинные кристаллы.

Кристаллические осадки образуют также соли эрбия, неодима и празеодима.

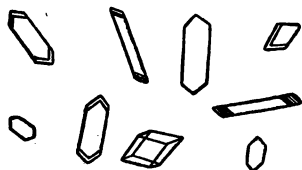


Рис. 203. Кристаллы $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

3. Хлорид иттрия дает с 10%-ным раствором хлорида палладия PdCl_2 кристаллический осадок двойной соли¹⁶.

Аналогичную реакцию дают хлориды эрбия, неодима и празеодима.

4. Соли иттрия дают кристаллические осадки с натриевыми солями вероната, люминала, ноктала и других производных барбитуровой кислоты¹³.

5. Каплю раствора соли иттрия выпаривают досуха, остаток смачивают водой и прибавляют каплю молочной кислоты. Образуется лактат иттрия, $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ в виде бесцветных игл. Аналогичную реакцию дают все иттриевые земли, а также скандий. Цериевые земли не дают этой реакции.

Ниобий

В ниобиевую кислоту или ее соль, растворенную в капле 2 н. раствора KOH , вводят кристаллик ацетата натрия или, лучше, капельку раствора NaOH . Выпадает осадок состава гексаниобата натрия $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ или NaNbO_3 в виде кристаллов разной формы—иглы, палочки, шестиугольники, шестилучевые звездочки. Форма кристаллов может изменяться в зависимости от количества свободной щелочи.

Открываемый минимум 0,6 γ Nb^V .

Предельная концентрация 1 : 1700.

При этих же условиях танталовая кислота образует осадок гексатанталата натрия $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуется в виде бесцветных шестисторонних табличек, розеток и палочек (рис. 204).

Открываемый минимум 1,2 γ Ta^V .

Предельная концентрация 1 : 800.

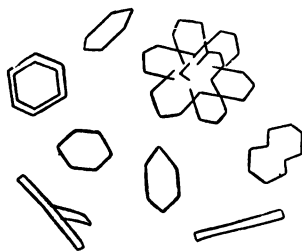


Рис. 204. Кристаллы $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Тантал

1. В танталовую кислоту, растворенную в капле 5%-ного раствора NH_4F в 10%-ной HCl , вводят крупинку соли калия, например¹⁷ KCl . Медленно выпадают кристаллы фторотанталата калия $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ в виде длинных палочек (рис. 205).

Открываемый минимум 6 γ Ta^V .

Предельная концентрация 1 : 170.

Соответствующая соль церия осаждается быстрее, но при этом образуются очень мелкие кристаллы.

Этой реакцией пользуются для обнаружения тантала в присутствии ниобия.

В щелочной (KOH) раствор танталовой и ниобиевой кислот вводят NaOH ; осадок натриевых солей обеих кислот после промыва-

ния водой растворяют в солянокислом растворе NH_4F . В раствор добавляют KCl ; при этом образуется осадок $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$.

2. В каплю исследуемого раствора вводят кристаллик фторида аммония, затем ее подкисляют соляной кислотой и добавляют каплю раствора сульфата ферродипиридила¹⁸; при этом образуются кристаллы в виде мелких темнокрасных призм (рис. 206).

Открываемый минимум 0,1 γ Ta^{V} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

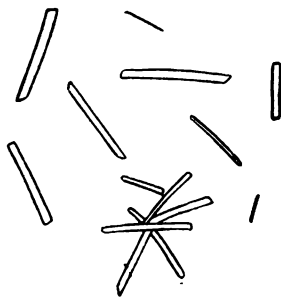


Рис. 205. Кристаллы $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$.

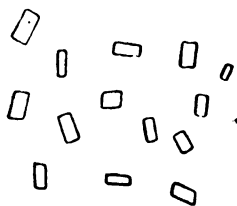


Рис. 206. Кристаллы фторотанталата ферродипиридила (красные).

Ниобий не дает такой реакции. Перманганаты, перренаты, метаванадаты и др. выпадают в осадок (см. стр. 177, 228).

2 ПОДГРУППА—ПОДГРУППА МАРГАНЦА

(Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , In^{3+} , VO^{2+})

Марганец

1. Крупинку щавелевой кислоты вводят в каплю раствора соли закиси марганца; при этом образуются кристаллы оксалата марганца $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в виде характерных трех-, шести- и многолучевых звезд (рис. 207). Кроме того, довольно часто встречаются кристаллы в виде длинных шестиугольников и розеток из них (рис. 208). Оксалат марганца имеет прямое погасание и весьма интенсивные интерференционные окраски. Осадок растворяется в аммиаке; после испарения растворителя выделяются кристаллы состава $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в виде пучков тонких игл.

Открываемый минимум 1 γ Mn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1000.

Двуокись марганца также реагирует со щавелевой кислотой. Крупинку двуокиси марганца помещают на предметное стекло и смачивают каплей насыщенного раствора щавелевой кислоты. Через 2—3 мин. образуются характерные кристаллы оксалата марганца.

При малых количествах MnO_2 кристаллы появляются по краям капли через несколько минут.

Открываемый минимум 10 γ MnO_2 .

Предельная концентрация 1 : 100.

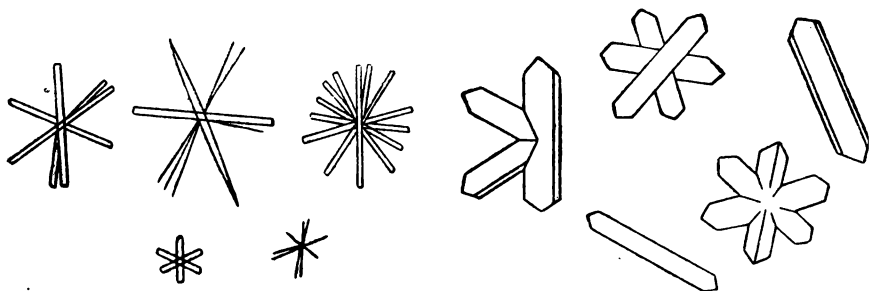


Рис. 207. Кристаллы $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$. Рис. 208. Кристаллы $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$.

Образованию кристаллов оксалата марганца мешает присутствие минеральных кислот, в которых осадок растворяется. Мешают реакции большие количества солей щелочных металлов, а также ионов, дающих осадки со щавелевой кислотой, например Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ и др.

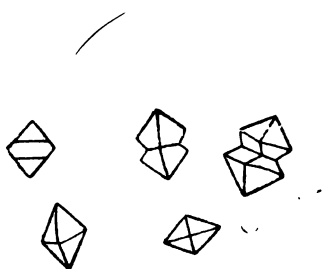


Рис. 209. Кристаллы $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

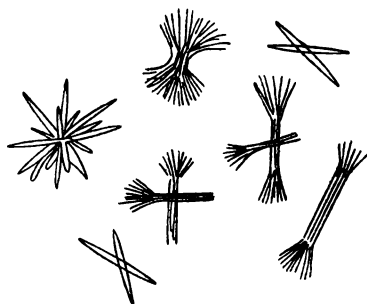


Рис. 210. Кристаллы $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, перекристаллизованные из аммиака.

Отметим здесь только реакцию с солями цинка. При действии щавелевой кислоты, взятой в виде кристаллика, из нейтрального раствора соли цинка осаждаются небольшие, отдельные или соединенные по два октаэдра (рис. 209) состава $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Осадок растворяют в аммиаке; после испарения последнего снова выделяются кристаллы в виде пучков игл и крупных розеток (рис. 210).

После перекристаллизации из аммиака кристаллы получаются лучше сформированными, чем при непосредственном осаждении оксалата цинка.

Открываемый минимум 0,1 γ Zn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

2. Перманганат-ион легко и быстро идентифицируется при действии метиленовой синей¹⁹. На предметном стекле смешивают

каплю разбавленного раствора перманганата (2 $\mu\text{л}$) с 0,15%-ным раствором метиленовой синей в 3%-ном растворе ацетата натрия. При этом выпадают кристаллы в виде красивых, крупных связок синих или сине-фиолетовых игл (рис. 211). Из очень разбавленных растворов выпадают кристаллы в виде отдельных игл. Кристаллы постепенно изменяют свой цвет. В этом состоит отличие перманганатов от соответствующего соединения хлорной кислоты. При этом можно заметить ряд переходных окрасок: зеленую, желто-зеленую, бурую. Наконец, вместо кристаллов образуется аморфный осадок MnO_2 .

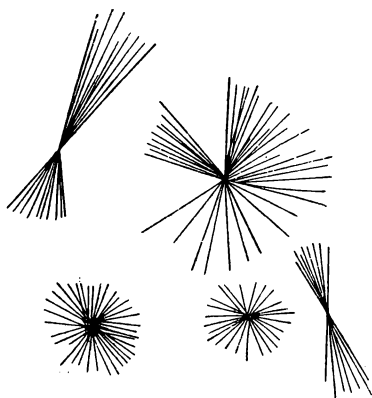


Рис. 211. Кристаллы перманганата метиленовой синей или перхлората метиленовой синей (фиолетовые или синие).

Открываемый минимум 0,15 γ MnO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 14 000.

Перхлораты осаждаются в виде кристаллов такой же формы и цвета²⁰. Для реакции берут 2 $\mu\text{л}$ раствора.

Открываемый минимум 0,02 γ ClO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

3. В каплю раствора (3 $\mu\text{л}$), исследуемого на присутствие перманганата, вводят кристаллик NaClO_4 или KClO_4 . Когда кристаллик растворится, добавляют крупинку хлорида или нитрата рубидия. Происходит осаждение смешанных

кристаллов перхлората и перманганата рубидия $\text{Rb}(\text{ClO}_4, \text{MnO}_4)$, окрашенных в зависимости от количества MnO_4^- в розово-фиолетовый или розовый цвет²¹.

Открываемый минимум 0,12 γ MnO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 25 000.

Без добавления NaClO_4 обнаружить перманганат можно только в сравнительно концентрированных растворах. Для реакции берут 3 $\mu\text{л}$ раствора. Выпадают темнофиолетовые, почти черные кристаллы RbMnO_4 (см. рис. 156, стр. 122).

Открываемый минимум 4,5 γ MnO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 660.

Другие микрореакции на марганец и перманганаты см. стр. 130, 152, 164, 171, 228.

Цинк

1. К капле раствора соли цинка, подкисленной разбавленной уксусной кислотой, прибавляют каплю роданомеркуриата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Образуются кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде характерных бесцветных крестов и дендритов (см. рис. 21, стр. 18). В растворах, подкисленных минеральной кислотой, или в разбав-

ленных растворах цинковых солей получают кристаллы в виде разносторонних треугольников или клиньев (см. рис. 22, стр. 18).

Открываемый минимум 0,1 γ Zn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Эта реакция является наиболее характерной микрореакцией на цинк; пользуясь ею, можно обнаруживать цинк в минералах и сплавах.

Присутствие незначительных количеств солей меди придает кристаллам $Zn[Hg(CNS)_4]$ фиолетовую окраску (стр. 196); присутствие солей кобальта придает голубую или синюю окраску (стр. 169). При одновременном присутствии соединений кадмия изменяется форма кристаллов осадка. При наличии в анализируемом растворе солей цинка, кобальта и следов меди появляются буро-фиолетовые сростки.

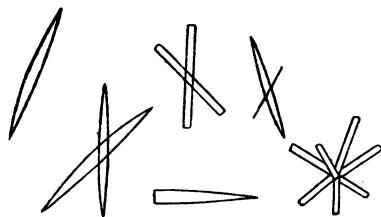


Рис. 212. Кристаллы $Fe[Hg(CNS)_4]$ (зеленовато-желтые).

При действии концентрированных растворов солей закиси железа на роданомеркуриат аммония образуются кристаллы $Fe[Hg(CNS)_4]$, имеющие вид зеленовато-желтых игл и звезд (рис. 212). Характерные кристаллы образуют также соли кадмия (см. рис. 7, стр. 13), свинца (рис. 213, 214), меди (см. рис. 23 и 24, стр. 19).

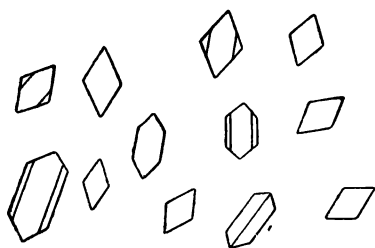


Рис. 213. Кристаллы $Pb[Hg(CNS)_4]$.

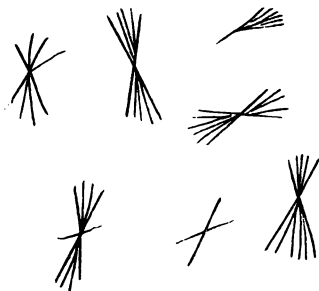


Рис. 214. Кристаллы $Pb[Hg(CNS)_4]$.

Кристаллы состава $Me[Hg(CNS)_4]$ характеризуются прямым погасанием, кроме $Pb[Hg(CNS)_4]$ (рис. 213), который имеет симметрическое погасание. Плеохроизм у кристаллов $Me[Hg(CNS)_4]$ выражен слабо.

Реакциям с роданомеркуриатом аммония мешает присутствие иодидов, тиосульфатов, едких щелочей и аммиака. В присутствии большого количества солей аммония чувствительность реакции понижается.

Роданомеркуриат аммония широко применяется в микрокристаллоскопии. В табл. 25 приведена краткая сводка этих реакций.

2. К капле уксуснокислого испытуемого раствора прибавляют крупинку Na_2CO_3 или капельку насыщенного раствора Na_2CO_3 . В присутствии солей цинка сначала образуется аморфный осадок карбоната цинка, быстро переходящий в двойную соль $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующуюся в форме небольших красивых тетраэдров и треугольных призм (рис. 215).

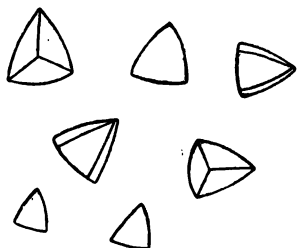


Рис. 215. Кристаллы $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Увеличено в 200 раз.

Эту реакцию проводят еще следующим способом. К раствору соли цинка, содержащему небольшой избыток NaOH , прибавляют крупинку карбоната аммония; осадок рассматривают под микроскопом. Часть кристаллов осадка имеет неправильную или округленную форму.

Открываемый минимум 0,01 γ Zn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Реакции мешают ионы металлов, образующих труднорастворимые карбонаты, например, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и другие.

3. В край капли (2 μл) азотнокислого раствора соли цинка вводят кристалл цианокобальтата калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (стр. 343). Около реактива появляются очень мелкие кристаллики осадка, а вдали от него образуются бесцветные квадраты, имеющие состав $^{22}\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 0,03 γ Zn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 25 000.

При действии этого реактива кристаллы такой же формы образуют соли кадмия и марганца; соли кобальта и закиси железа образуют розовые кристаллы, соли никеля—зеленоватые, соли меди—синеватые, соли окиси железа образуют желтоватый мелкозернистый осадок, соли серебра и закиси ртути—аморфные осадки; не осаждаются Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} и HgCl_2 .

Чтобы убедиться в том, что осадок действительно представляет собою соль цинка, проводят поверочную реакцию—переводят $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в ринманову зелень. Для этого осадок промывают на предметном стекле, здесь же высушивают и нагревают далее на микрогорелке. При этом осадок приобретает синюю, затем черную окраску и начинает тлеть. В этот момент нагревание прекращают. Охлажденный осадок окрашен в зеленый цвет, свидетельствующий о присутствии цинка.

4. Каплю анализируемого раствора помещают на предметное стекло, смешивают ее с каплей пиридина, и в край капли вводят кристаллик роданида или бромид калия^{23,24}. Выпадает осадок $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ или $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$, кристаллизующийся в виде тонких игл, призм, розеток (рис. 216) с косым погасанием (максимум 28°) и слабыми интерференционными окрасками.

Осадки, образующиеся при действии $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$

| Катион | Цвет осадка | Форма кристаллов |
|--|-------------------------------|---|
| Zn^{2+} | Белый | Непрозрачные дендриты (из нейтральных и слабокислых растворов) (см. рис. 21, стр. 18). |
| Zn^{2+} | То же | Прозрачные клинообразные кристаллы (из сильноокислых растворов) (см. рис. 22, стр. 18). |
| Cd^{2+} | » | Прозрачные призмы (см. рис. 7, стр. 13) |
| Pb^{2+} | » | Прозрачные ромбы, иглы (см. рис. 213, 214, стр. 163). |
| Ni^{2+} | Бледнозеленый | Мелкозернистый осадок, ромбы, параллелограммы. |
| Fe^{2+} | Желтовато-зеленый | Иглы, призмы, розетки (см. рис. 212, стр. 163). |
| Fe^{3+} | Красный | Шестиугольники, ромбы, розетки (при очень больших количествах Fe^{3+}). |
| Cu^{2+} | Желтый, желто-зеленый | Розетки из игл (из нейтральных растворов) (см. рис. 23, стр. 19). |
| Cu^{2+} | То же | Крупные иглы, утолщенные посередине (из кислых растворов) (см. рис. 24, стр. 19). |
| Co^{2+} | Синий | Иглы, призмы, розетки (см. рис. 8, стр. 13). |
| $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ | Черный, пурпурный | Призмы, сферолиты, зерна. |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$ | Грязнозеленый | Дендриты. |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ | Голубой, синий | То же. |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ | Фиолетовый | » |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ | То же | » |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ | Розовый | » |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$ | Грязнозеленый | Призмы. |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ | Голубой, синий | То же. |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ | Фиолетовый | » |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ | То же | » |
| $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ | Серо-голубой, серо-фиолетовый | Иглы, призмы. |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ | Буро-фиолетовый | Кристаллы разной формы. |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ | То же | То же. |
| Rh^{3+} | Желтый | » |
| Ag^+ | Белый | Аморфный. |

Открываемый минимум при реакции с бромидом— $1 \gamma \text{ Zn}^{2+}$, при реакции с роданидом— $0,05 \gamma \text{ Zn}^{2+}$.

Соли кадмия при действии этих реактивов образуют осадок $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ или $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$, в котором под микроскопом видны небольшие призматические кристаллы с прямым погасанием и слабым плеохроизмом (рис. 217.)

Открываемый минимум как в присутствии бромида, так и роданида одинаков— $0,05 \gamma \text{ Cd}^{2+}$.

Предельная концентрация 1 : 20 000.

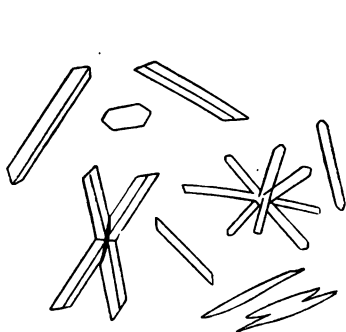


Рис. 216. Кристаллы $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ или $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$.

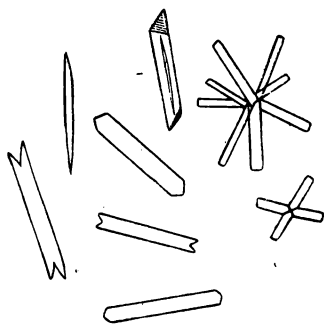


Рис. 217. Кристаллы $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ или $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$.

Цинк можно обнаружить в присутствии кадмия по косому погасанию кристаллов. Кристаллы комплексных солей кадмия от действия сероводорода желтеют, кристаллы комплексных солей цинка при этом становятся мутными.

Кристаллические осадки могут давать также Fe^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Соли цинка кристаллизуются в присутствии роданида также при замене пиридина другими основаниями. Одну из таких реакций предложил З. А. Битовт²⁵; это реакция с раствором пирамидона, роданида калия и уксусной кислоты. Соли цинка образуют кристаллы—белые розетки из игл—состава $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3)_2 \cdot \text{H}_2[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$ *. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Al^{3+} не мешают реакции. Реакция применялась для обнаружения цинка в минералах (сфалерит) и сплавах (электрон)**.

Другие микрореакции на цинк см. стр. 123, 161, 171, 175, 198, 201, 202, 208, 220.

Дробное открытие цинка. На 1—2 капли исследуемого раствора при нагревании действуют каплей сульфида аммония. Выпавший осадок промывают водой и обрабатывают роданомеркуриатом аммония, подкисленным соляной кислотой. В кислоте могут раствориться только ZnS , FeS , MnS , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Из числа образовавшихся хлоридов с роданомеркуриатом аммония взаимо-

* По В. И. Кумову²⁶, осадок имеет состав $[\text{Zn}(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3)_2](\text{CNS})_2$.

** См. также «Кобальт», стр. 168.

действует только ZnCl_2 . Под микроскопом наблюдают осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, окрашенный в случае присутствия кобальта в голубой цвет⁴.

Предельные отношения имеют следующие значения:



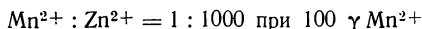
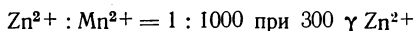
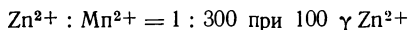
Присутствие Co^{2+} и Ni^{2+} обнаружению цинка не мешает.

Анализ смеси катионов марганца и цинка

Через раствор солей марганца и цинка, полученный, как указано на стр. 153, и подкисленный уксусной кислотой, пропускают сероводород. Осадок сульфида цинка после промывания помещают на предметное стекло и растворяют в 1—2 каплях 1 н. соляной кислоты. Раствор выпаривают, остаток растворяют в воде, затем проводят реакции на цинк с роданомеркуриатом аммония или карбонатом натрия (стр. 162).

Фильтрат от сульфида цинка выпаривают досуха, прокаливают до удаления аммонийных солей, и с остатком проводят реакцию на марганец со щавелевой кислотой (стр. 160).

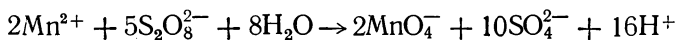
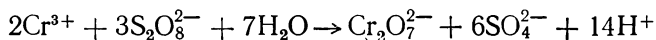
Указанным способом можно обнаружить цинк и марганец при следующих отношениях:



Открытие хрома и марганца

Для обнаружения хрома и марганца в пределах группы сульфида аммония Ф. Р. Шеянова⁴ рекомендует поступать следующим образом. В каплю исследуемого раствора, предварительно подкисленного 0,1 н. раствором азотной кислоты, вводят кристаллик AgNO_3 ; после слабого нагревания капли в нее вносят крупинку персульфата аммония. После этого каплю рассматривают под микроскопом. В присутствии хрома образуются желтые смешанные кристаллы состава $\text{Ag}_2(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$; если в растворе были ионы марганца, то выпадают серо-фиолетовые, бурые или почти черные смешанные кристаллы Ag_2SO_4 и AgMnO_4 .

Реакция основана на том, что в присутствии ионов серебра персульфат аммония окисляет хром и марганец соответственно до CrO_4^{2-} и MnO_4^- :



При действии AgNO_3 на ионы SO_4^{2-} выпадает осадок сульфата серебра, который с Ag_2CrO_4 и AgMnO_4 образует окрашенные смешанные кристаллы. В этой реакции персульфат является не только окислителем, но и источником ионов SO_4^{2-} . Равным образом AgNO_3 является не только катализатором при окислении, но и служит осадителем.

Предельные отношения имеют следующие значения:

| | |
|--|--|
| $\text{Cr}^{3+} : \text{Mn}^{2+} = 1 : 30$ при 0,7 γ Cr^{3+} | $\text{Mn}^{2+} : \text{Cr}^{3+} = 1 : 40$ при 0,5 γ Mn^{2+} |
| $\text{Cr}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 2000$ при 0,01 γ Cr^{3+} | $\text{Mn}^{2+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 200$ при 0,1 γ Mn^{2+} |
| $\text{Cr}^{3+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 1200$ при 0,02 γ Cr^{3+} | $\text{Mn}^{2+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 300$ при 0,07 γ Mn^{2+} |
| $\text{Cr}^{3+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 300$ при 0,07 γ Cr^{3+} | $\text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 600$ при 0,03 γ Mn^{2+} |
| $\text{Cr}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 2000$ при 0,01 γ Cr^{3+} | $\text{Mn}^{2+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 1000$ при 0,02 γ Mn^{2+} |
| $\text{Cr}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 2000$ при 0,01 γ Cr^{3+} | $\text{Mn}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 400$ при 0,05 γ Mn^{2+} |

Железо

При добавлении свежеприготовленного 1 %-ного раствора ферроцианида калия в 0,1 н. соляной кислоте к раствору соли окиси железа образуется темносиний осадок берлинской лазури. Для обнаружения весьма малых количеств железа каплю исследуемого раствора концентрируют на предметном стекле так, чтобы получившийся остаток занимал возможно меньшую поверхность. К охлажденному остатку прибавляют каплю раствора ферроцианида калия; под микроскопом наблюдается появление синих хлопьев берлинской лазури.

Открываемый минимум 0,07 γ Fe^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 14 000.

Соли закиси железа предварительно окисляют, выпаривая их растворы на предметном стекле с каплей азотной кислоты. Присутствие солей хрома и алюминия не мешает реакции.

Осаждение соединений железа в виде кристаллов практически не имеет значения. Об этих реакциях см. стр. 130, 149, 150, 163—166, 169, 173, 202, 208.

Кобальт

1. Каплю нейтрального или слабокислого раствора соли кобальта выпаривают досуха на предметном стекле. К сухому остатку прибавляют каплю роданомеркуриата аммония. Более или менее быстро, в зависимости от количества кобальта, выпадают красивые, интенсивно окрашенные в синий цвет кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Кристаллы имеют вид призм и неравносторонних треугольников (см. рис. 8, стр. 13). Следует избегать трения стеклянной палочкой, так как при этом образуются мелкие кристаллы.

Открываемый минимум 0,2 γ Co^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 5000.

Эта реакция применяется для обнаружения кобальта в минералах.

Только концентрированные растворы солей никеля образуют кристаллические осадки с роданомеркуриатом аммония. 10-кратный избыток никеля (по отношению к кобальту) мешает реакции (образование сферолитов). Реакция не удается в присутствии большого избытка солей щелочноземельных металлов. При одновременном присутствии избытка солей цинка или кадмия получаются голубые смешанные кристаллы.

Пользуясь свойством $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ образовывать смешанные кристаллы с $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ или с $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, можно значительно увеличить чувствительность реакции на кобальт²⁷.

Каплю раствора, испытываемого на присутствие кобальта, смешивают с каплей 0,25%-ного раствора сульфата или нитрата цинка; добавляют каплю роданомеркуриата аммония. Если в растворе имеются соли окиси железа, то до прибавления роданомеркуриата аммония вводят крупинку фторида аммония. В присутствии кобальта выпадают смешанные кристаллы $(\text{Zn}, \text{Co})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, окрашенные в более или менее интенсивный синий или голубой цвет. При малых количествах кобальта голубую окраску кристаллов наблюдают в отраженном свете.

Открываемый минимум 0,02 γ Co^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 50 000.

Предельные отношения⁴ достигают следующих значений:

$\text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 100$ при 0,2 γ Co^{2+} $\text{Co}^{2+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 1000$ при 0,02 γ Co^{2+}

$\text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 250$ при 0,08 γ Co^{2+} $\text{Co}^{2+} : \text{Mn}^{2+} = 1 : 1000$ при 0,02 γ Co^{2+}

$\text{Co}^{2+} : \text{Cr}^{3+} = 1 : 500$ при 0,04 γ Co^{2+}

Реакцию образования смешанных кристаллов можно выполнять и в присутствии большого избытка солей щелочных металлов.

2. Каплю раствора соли кобальта помещают на предметное стекло, подкисляют конц. HNO_3 и вводят в нее по одной капле насыщенных растворов NH_4CNS и пирамидона. При этом выпадает осадок, в котором под микроскопом заметны сине-зеленые пучки игл⁷. Реакция довольно чувствительна и позволяет обнаруживать 1 γ Co^{2+} в присутствии 100-кратного избытка никеля.

Согласно В. И. Кумову²⁸, состав осадка выражается формулой $[\text{Co}(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3)_2](\text{CNS})_2$. Соответствующее соединение кадмия при этой реакции кристаллизуется в виде бесцветных шестисторонних пластинок. Соли закиси железа образуют осадок в форме оранжевых ромбов и розеток, которые в присутствии Fe^{3+} приобретают красную окраску. Кристаллические осадки дают аналогичные соли Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} (см. также «Цинк», стр. 162).

В этих реакциях пирамидон можно заменить пиридином, хинолином, уротропином и некоторыми другими основаниями.

3. К капле раствора соли кобальта прибавляют кристаллик KNO_2 , нагревают и подкисляют уксусной кислотой. При медленном

охлаждении выделяются желтые небольшие кубы и друзы $K_3[Co(NO_2)_6]$ (см. рис. 149, стр. 119).

Открываемый минимум $0,1 \gamma Co^{2+}$.

Предельная концентрация $1 : 10\,000$.

При выполнении этой реакции в присутствии солей цезия или таллия чувствительность ее увеличивается в 2—3 раза.

Реакция дает возможность обнаруживать соли кобальта в присутствии большого избытка солей никеля. При наличии в растворе солей щелочноземельных металлов или свинца, а также никеля может образоваться кристаллический осадок в виде мелких желтых кубов и октаэдров состава $K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$ (см. «Никель»).

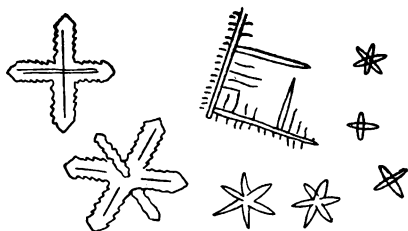


Рис. 218. Кристаллы нитрокобальтата уротропина (желтые).

К хорошим результатам приводит следующая модификация реакции²⁸. Каплю раствора соли кобальта подкисляют на предметном стекле каплей 6%-ной уксусной кислоты и вводят в нее сначала кристаллик $NaNO_2$, затем кристаллик уротропина. Довольно быстро образуются крупные желтые кристаллы нитрокобальтата уротропина в форме дендритов, трех-, четырех- и

шестилучевых звезд, октаэдров и кубов (рис. 218).

Открываемый минимум $0,008 \gamma Co^{2+}$.

Предельная концентрация $1 : 125\,000$.

Другие микрореакции на кобальт см. стр. 130, 164, 185, 198, 201, 202, 208.

Никель

1. К капле раствора соли никеля (2 μ л) прибавляют каплю насыщенного аммиачного раствора реактива Л. А. Чугаева—диметилглиоксима²⁹; выпадают кристаллы (иглы) диметилглиоксимата никеля $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$ красного цвета (рис. 219), имеющие прямое погасание и розово-желтый дихроизм.

Открываемый минимум $0,002 \gamma Ni^{2+}$.

Предельная концентрация $1 : 1\,000\,000$.

Соли кобальта не дают реакции и не мешают обнаружению никеля.

Предельные отношения имеют следующие значения⁴:

| | |
|--|--|
| $Ni^{2+} : Co^{2+} = 1 : 750$ при $0,03 \gamma Ni^{2+}$ | $Ni^{2+} : Cr^{3+} = 1 : 1000$ при $0,02 \gamma Ni^{2+}$ |
| $Ni^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 1000$ при $0,02 \gamma Ni^{2+}$ | $Ni^{2+} : Al^{3+} = 1 : 1000$ при $0,2 \gamma Ni^{2+}$ |
| $Ni^{2+} : Fe^{2+} = 1 : 200$ при $0,4 \gamma Ni^{2+}$ | $Ni^{2+} : Zn^{2+} = 1 : 1000$ при $0,02 \gamma Ni^{2+}$ |
| $Ni^{2+} : Mn^{2+} = 1 : 1000$ при $0,02 \gamma Ni^{2+}$ | |

Для обнаружения солей никеля пользуются также 10%-ным раствором сульфата дициандиамида $C_2H_6N_4O \cdot H_2SO_4$, который с аммиачными растворами солей никеля образует желтый кристал-

лический осадок $(C_2H_5N_4O)_2Ni \cdot 2H_2O$. Под микроскопом видны скопления кристаллов—пучки желтых палочек³⁰. Соли палладия также образуют осадок, состоящий из пучков желтых игл.

Аналогичную реакцию, приводящую к образованию желтых игл, дают растворы нитрозогуанидина³¹.

2. В каплю анализируемого уксуснокислого раствора вводят крупинку KNO_2 ; перемешивают и прибавляют кристаллик ацетата

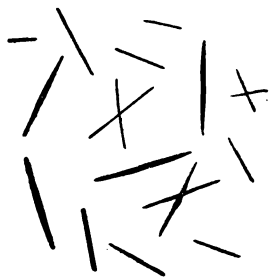


Рис. 219. Кристаллы диметилглиоксимата никеля $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$ (красные).

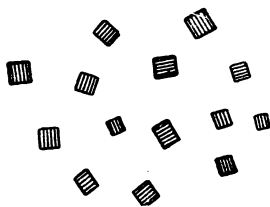


Рис. 220. Кристаллы $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ (желтые или буроватые). Увеличено в 150—200 раз.

свинца (или ацетата бария, стронция, кальция). Через некоторое время появляются желтые или буроватые кристаллы в виде кубов $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ (рис. 220).

Открываемый минимум 0,008 γ Ni^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 125 000.

При перекристаллизации из воды образуются более крупные кристаллы. Аналогичную реакцию дают соли меди, но кристаллы осадка крупнее и характеризуются черной окраской (стр. 195). Если в растворе присутствуют соли кобальта, то после прибавления KNO_2 происходит образование осадка $K_3[Co(NO_2)_6]$ (стр. 169). В присутствии сульфатов ацетат свинца заменяют соответствующей солью кальция.

Из аналогичных реакций необходимо отметить еще реакцию образования $K_2Sr[Ni(NO_2)_6]$ (почти бесцветные квадраты и кубы), позволяющую обнаруживать до 0,01 γ Ni^{2+} .

3. К капле исследуемого слабокислого раствора прибавляют избыток насыщенного раствора молибдата аммония, и раствор нагревают приблизительно до 70°. В зависимости от количества никеля более или менее быстро образуется зеленоватый осадок молибдата никеля в виде небольших кубиков и пластинок, часто с усеченными углами. Кристаллы такого же характера образуют соли цинка; соли кадмия и марганца кристаллизуются в иной форме. Соли кобальта не осаждаются, что позволяет обнаруживать никель в присутствии кобальта.

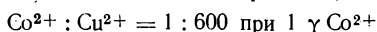
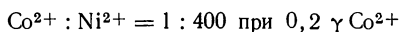
Другие микрореакции на никель см. стр. 130, 164—166, 185, 198, 201.

Анализ смеси катионов кобальта и никеля

Осадок сульфидов кобальта и никеля, полученный в ходе анализа (стр. 153), растворяют при нагревании в 1—2 каплях 1 н. HCl в присутствии перекиси водорода. Полученный раствор выпаривают досуха; растворяют остаток в 1—2 каплях воды; вводят кристаллик KNO_2 и избыток уксусной кислоты. Образуется осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, который после промывания растворяют при нагревании в конц. HCl; раствор выпаривают на предметном стекле досуха, и с полученным остатком проводят реакцию на кобальт (например, получение $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, стр. 168).

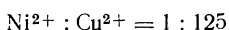
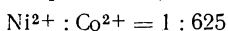
В фильтрате от $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ или в отдельной капле раствора открывают никель реакцией с диметилглиоксимом (стр. 170).

Дробное обнаружение кобальта и никеля. 1—2 капли анализируемого раствора помещают на часовое стекло; прибавляют избыток аммиака и фильтруют при помощи капилляра. В каплю фильтрата, помещенную на предметное стекло, вводят большую крупинку KNO_2 ; подкисляют уксусной кислотой. При наличии кобальта образуется желтый осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реакция удаётся еще при следующих предельных отношениях:



Следующую каплю фильтрата соединяют на предметном стекле с каплей аммиачного раствора диметилглиоксима; в присутствии никеля образуется осадок, кристаллизующийся в виде красных игл.

Предельные отношения при 0,05 γ Ni^{2+} составляют:



Для обнаружения кобальта и никеля требуется не более 5 мин.

Анализ смеси некоторых катионов групп карбоната и сульфида аммония

2—3 капли раствора, содержащего катионы групп карбоната и сульфида аммония, помещают в коническую пробирку; прибавляют каплю 2 н. раствора NH_4Cl и избыток аммиака, перемешивают и центрифугируют. Осадок содержит гидроокиси алюминия, хрома и железа; исследование этого осадка см. стр. 153.

К центрифугату добавляют каплю 3%-ной перекиси водорода; марганец выпадает в виде $\text{MnO}(\text{OH})_2$; раствор снова центрифугируют. Осадок промывают и растворяют в капле 2 н. HCl; с полученным раствором проводят поверочную реакцию на марганец. Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ можно также непосредственно обработать на предметном стекле каплей концентрированного раствора щавелевой кислоты; при этом образуются кристаллы $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Центрифугат после отделения $\text{MnO}(\text{OH})_2$ обрабатывают карбонатом аммония, вследствие чего осаждаются карбонаты бария, стронция и кальция. Полученный осадок растворяют в 1—2 каплях 2 н. уксусной кислоты и анализируют, как указано на стр. 146.

После отделения щелочноземельных металлов в центрифугате остаются Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} . Для обнаружения никеля в этом растворе применяют реакцию с диметилглиоксимом (стр. 170); для открытия кобальта и цинка на раствор действуют роданомеркуриатом аммония (стр. 162 и 168)³².

Уранил

1. Каплю слабокислого уксуснокислого раствора соли уранила выпаривают на предметном стекле почти досуха и к остатку прибавляют каплю насыщенного раствора ацетата натрия; при этом осаждаются кристаллы натрий-уранил-ацетата $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в виде тетраэдров (см. рис. 159, стр. 124).

Открываемый минимум 0,6 γ UO_2^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1600.

Чувствительность реакции возрастает при осаждении уранила в виде тройных ацетатов³³:

| Осаждаемый тройной ацетат | Открываемый минимум |
|---|----------------------------------|
| $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,5 γ UO_2^{2+} |
| $\text{NaNi}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,06 γ UO_2^{2+} |
| $\text{NaCd}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,06 γ UO_2^{2+} |

Присутствие избытка других ионов (например, Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и т. д.) мешает обнаружению уранила.

2. Каплю раствора соли уранила смешивают с каплей 1,25%-ного раствора сульфата спартеина в 12%-ном растворе роданида аммония; осаждаются зеленые кристаллы, имеющие вид водорослей. Реакция удается еще в растворах 1 : 3 000 000.

Соли окиси железа при этой реакции кристаллизуются в темно-красные палочки, однако 100-кратный избыток железа не мешает обнаружению уранила³⁴.

3. При смешивании капли раствора соли уранила с каплей 5%-ного водного раствора купферона выпадает осадок купфероната уранила $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_2\text{UO}_2$. Под микроскопом наблюдают сначала аморфный осадок, из которого постепенно образуются светло-желтые, сильно преломляющие свет кристаллы (рис. 221).

Кристаллические осадки дают также соли окиси железа (кирпично-красные сферические кристаллы), соли меди (зеленовато-желтые иглы), соли кадмия (рис. 222) и щелочноземельных металлов^{7,41}. В аммиачном растворе соли меди образуют зеленовато-желтые звездообразные кристаллы (рис. 223).

П. М. Исаков³⁵ применяет эту реакцию для обнаружения урана в минералах (уранинит, тьямунит, урановая смолка). Небольшое количество минерала, растертого в тонкий порошок, растворяют

при нагревании в разбавленной серной кислоте; раствор фильтруют. К капле фильтрата добавляют каплю раствора купферона; наблюдают образование описанных выше кристаллов. При обработке минералов, содержащих кальций, вначале выпадают кристаллы купфероната кальция, а затем уже кристаллы соединения уранила.

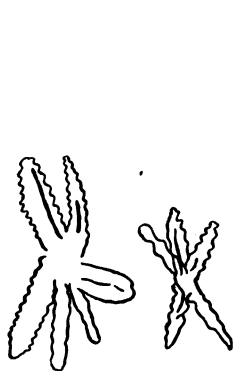


Рис. 221. Кристаллы купфероната уранила $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_2\text{UO}_2$ (светложелтые).

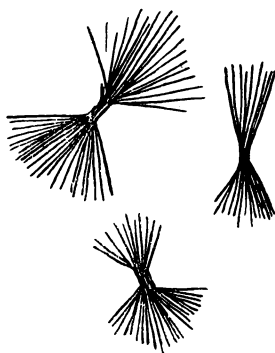


Рис. 222. Кристаллы купфероната кадмия $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_2\text{Cd}$.

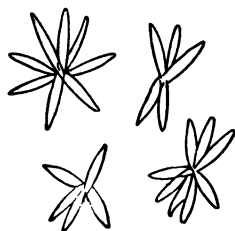


Рис. 223. Кристаллы купфероната меди $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_2\text{Cu}$ (зеленовато-желтые).

4. Каплю исследуемого раствора выпаривают досуха на предметном стекле, и остаток растворяют в капле воды. В полученный почти нейтральный раствор вводят 1—2 кристаллика антраниловой

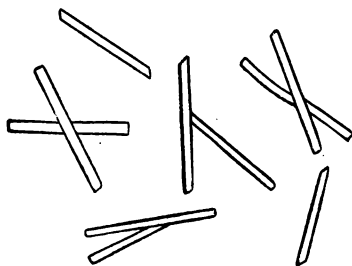


Рис. 224. Кристаллы антранилата уранила $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{UO}_2$.

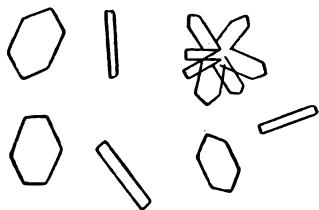


Рис. 225. Кристаллы антранилата меди $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{Cu}$ (светлозеленые).

кислоты; нагревают до растворения реактива³⁶. Вскоре выпадает осадок антранилата уранила $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{UO}_2$ в виде мелких тонких бесцветных игл и розеток из них (рис. 224).

Открываемый минимум 0,012 γ UO_2^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 80 000.

Однако антраниловая кислота (0,5%-ный раствор) взаимодействует и с солями других металлов³⁷. Соли меди при осаждении кристаллизуются в виде

светлозеленых шестиугольников, призм и розеток размером до 40 μ (рис. 225); открываемый минимум 0,013 γ Cu^{2+} ; реакция пригодна для обнаружения меди в рудах. При действии антраниловой кислоты на соли цинка получаются характерные кристаллы—бесцветные ромбы, шестиугольники, розетки размером до 100 μ (рис. 226); открываемый минимум 0,05 γ Zn^{2+} . Соли серебра при взаимодействии с антраниловой кислотой выпадают в осадок, состоящий из кристал-

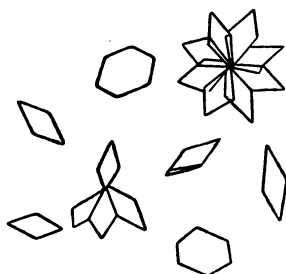


Рис. 226. Кристаллы антранилата цинка $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{Zn}$.

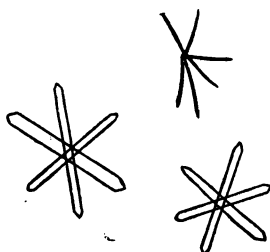


Рис. 227. Кристаллы антранилата серебра $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]\text{Ag}$.

лов в виде игл, призм, розеток (рис. 227); открываемый минимум 0,25 γ Ag^+ . Кристаллические осадки образуют также соли закиси ртути и палладия; в виде аморфных осадков выпадают соли кобальта и окиси железа.

Другие микрореакции на уранил см. стр. 156.

Индий

1. К разбавленному раствору сульфата индия, слабо подкисленному серной кислотой, прибавляют кристаллик CsCl ; образуются бесцветные октаэдры цезий-индиевых квасцов³⁸ $\text{CsIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Если в растворе присутствует хлорид или нитрат индия, то каплю раствора смешивают с каплей 2 н. серной кислоты и выпаривают досуха на предметном стекле; остаток смачивают маленькой каплей воды и вводят в нее кристаллик CsCl .

Такую же реакцию дают соли галлия, алюминия и хрома.

2. К капле раствора соли индия прибавляют избыток фторида аммония; происходит осаждение $(\text{NH}_4)_3[\text{InF}_6]$ в виде хорошо образованных бесцветных октаэдров, похожих на кристаллы соответствующего соединения алюминия (стр. 150).

3. Каплю раствора соли индия подкисляют соляной кислотой и вводят в нее кристаллик RbCl . При этом образуются кристаллы³⁹ хлороиндата рубидия $\text{Rb}_3[\text{InCl}_6]$ (рис. 228).

Открываемый минимум 0,25 γ In^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 4000.

Хлорид цезия образует осадок $\text{Cs}_3[\text{InCl}_6]$ (рис. 229).

Открываемый минимум 0,02 γ In^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 50 000.

4. Щавелевая кислота или оксалат аммония осаждают оксалат индия, кристаллы которого похожи на кристаллы оксалата цинка

(стр. 161). Реакция очень чувствительна. Присутствие свободных кислот замедляет осаждение, добавление аммиака ускоряет образование осадка. Оксалат индия не растворяется в аммиаке (отличие от оксалата цинка).

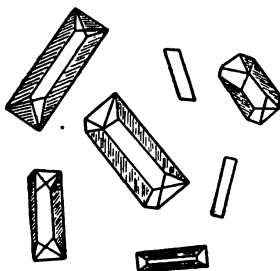


Рис. 228. Кристаллы $Rb_3[InCl_6]$.

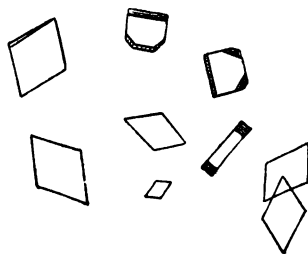


Рис. 229. Кристаллы $Cs_3[InCl_6]$.

5. К азотнокислomu раствору соли индия прибавляют кристаллик NH_4CNS и затем хинолин; выпадают розовые кристаллы в виде бипирамид⁴⁰. Если вместо хинолина действовать уротропином, образуются розовые шестиугольники; трение палочкой ускоряет появление кристаллов.

Другие микрореакции на индий см. стр. 208.

Ванадий

1. При добавлении крупинки $AgNO_3$ к горячему раствору метаванадата, сильно подкисленного уксусной кислотой, осаждается пированадат серебра $Ag_4V_2O_7$, кристаллизующийся в виде оранжевых палочек, вытянутых шестиугольников и звездочек (рис. 230).

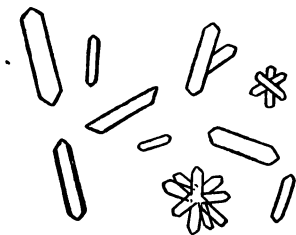


Рис. 230. Кристаллы $Ag_4V_2O_7$ (оранжевые).



Рис. 231. Кристаллы $TiCl \cdot VOCl_3$.

Открываемый минимум 0,07 γ V.

Предельная концентрация 1 : 15 000.

Пированадат серебра легко растворяется в азотной кислоте и от добавления ацетата натрия снова выпадает.

2. От прибавления кристалликов NH_4Cl и TiNO_3 к горячему раствору метаванадата получаются при охлаждении бесцветные кристаллы овальной формы, вероятно, состава $\text{TiCl} \cdot \text{VOCl}_3$ или $\text{Ti}[\text{VOCl}_4]$ (рис. 231).

Открываемый минимум 0,07 γ V.

Предельная концентрация 1 : 15 000.

3. К капле исследуемого раствора добавляют каплю 2 н. азотной кислоты и вводят туда же кристаллик NH_4CNS и затем маленькую каплю хинолина или пиридина. При действии хинолина образуются светлокрасные ромбы; при реакции с пиридином выпадает кристаллический осадок в виде светлофиолетовых призм, состав которых, вероятно, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{VO}(\text{CNS})_4]$.

4. К капле нейтрального или слабоаммиачного раствора ванадата добавляют каплю раствора сульфата ферродипиридила¹⁸. Образуется красный кристаллический осадок состава $[\text{Fe}(\text{Dip})_3](\text{VO}_3)_2$ в виде ромбов, звездочек до 300 μ длины (рис. 232).

Открываемый минимум 0,025 γ V.

Предельная концентрация 1 : 40 000.

При действии этого реактива на молибдаты и вольфраматы образуются незначительные мелкозернистые осадки.

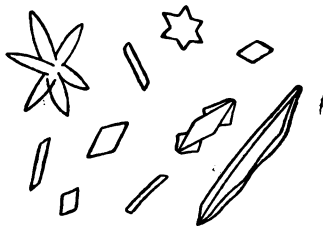


Рис. 232. Кристаллы $[\text{Fe}(\text{Dip})_3](\text{VO}_3)_2$ (красные).

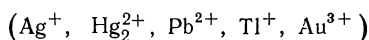
ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Э м и х, Микрoхимический анализ, Госхимтехиздат, 1932, стр. 175.
2. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений (перевод под редакцией проф. А. С. Комаровского), Госхимиздат, 1950, стр. 97.
3. C. v a n Z i j p, Z. anal. Chem., **96**, 347 (1934); Chem. Zbl., **II**, 1066 (1935).
4. Ф. Р. Ш е я н о в а, Микроанализ катионов третьей аналитической группы, Диссертация, Горький, 1944.
5. G. К г а т е г, Z. anal. Chem., **111**, 169 (1937).
6. А. В. Н о в о с е л о в а, ЖОХ, **10**, 1547 (1940).
7. А. M a r t i n i, Mikrochemie, **6**, 152 (1928); **7**, 30, 231 (1929); **8**, 143 (1930); **12**, 392 (1932).
8. И. М. К о р е н м а н, Зав. лаб., **2**, 39 (1933).
9. V. C a g l i o t i, Chem., Zbl, **II**, 1739 (1927).
10. A. R o s e n h e i m u. R. C o h n, Z. anorg. Chem., **28**, 167 (1901).
11. A. R o s e n h e i m и сотр., Z. anorg. Chem., **35**, 436 (1903).
12. W. G e i l m a n n, Bilder zur qual. Mikroanalyse anorg. Stoffe, 1934, стр. 16.
13. G. В е с к, Chem. Zbl., **I**, 4507 (1938); Mikrochemie, **29**, 206 (1941).
14. R. М е у е г, Z. anorg. Chem., **33**, 31 (1902).
15. О. М. А н ш е л е с и Т. Н. Б у р а к о в а, Микрoхимический анализ на основе кристаллооптики, Изд. Ленинградского государственного университета, 1948, стр. 85.
16. M. E. P o z z i - E s c o t e t H. C o u q u e t, Compt. rend., **130**, 1136 (1900); Z. anal. Chem., **47**, 172 (1908).

17. К. Комáрек, Mikroanalýsa kvalitativní, Прага, 1948, стр. 59.
18. Н. С. Полуэктов и В. А. Назаренко, ЖПХ, **10**, 2105 (1937).
19. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 8, 26 (1934).
20. D. K ü g e r u. F. T s c h i r c h, Z. anal. Chem., **85**, 171 (1931).
21. И. М. Коренман, ЖПХ, **10**, 932 (1937).
22. A. A. Benedetti-Pichler, Z. anal. Chem., **70**, 257 (1927).
23. I. M. Kolthoff u. H. Hamer, Mikrochemie, **2**, 92 (1924).
24. Н. Југану, Mikrochemie, **26**, 314; **28**, 14 (1940); **29**, 273 (1941); **34**, 398, 412 (1949).
25. З. А. Битовт, ЖАХ, **4**, 173 (1949).
26. В. И. Кумов, ЖОХ, **19**, 1236 (1949).
27. И. М. Коренман, Зав. лаб., **3**, 713 (1934).
28. И. М. Коренман, Ученые записки Горьковского государственного университета, **10**, 70 (1941).
29. Л. А. Чугаев, ЖРФХО, **37**, 243 (1905).
30. Н. Grossmann u. R. Schöck, Z. anal. Chem., **47**, 168 (1908).
31. И. М. Коренман и С. А. Орлова, Ученые записки Горьковского государственного университета, **17**, 111 (1951).
32. K. Zerf, Z. anal. Chem., **67**, 296 (1925).
33. E. M. Chamot a. H. A. Bedient, Mikrochemie, **6**, 13 (1928).
34. Th. Duval u. Cl. Duval, Z. anal. Chem., **132**, 52 (1951).
35. П. М. Исаков, ЖПХ, **16**, 325 (1943).
36. Н. Г. Фесенко, Зав. лаб., **10**, 491 (1941).
37. О. Г. Шейнцис, ЖОХ, **8**, 596 (1938).
38. A. C. H u s s e, Z. anal. Chem., **39**, 9 (1900).
39. Г. Беренс и П. Клей, Микрохимический анализ, часть первая, Л., НХТИ, 1928.
40. G. Klein u. R. Strebing er, Fortschritte d. Mikrochem., Вена, 1928.
41. П. М. Исаков, Ученые записки Ленинградского государственного университета, **40**, 179 (1939).

КАТИОНЫ IV ГРУППЫ

I ПОДГРУППА — ПОДГРУППА СЕРЕБРА



Серебро

1. К капле раствора соли серебра, подкисленного уксусной или разбавленной азотной кислотой, прибавляют кристаллик $K_2Cr_2O_7$; осаждается $Ag_2Cr_2O_7$ в виде крупных буро-красных или оранжевых кристаллов, обладающих косым погасанием и группирующихся вокруг крупинки $K_2Cr_2O_7$ (см. рис. 189, стр. 151). Тонкие кристаллы окрашены в желтый цвет. Осадок растворим в аммиаке и азотной кислоте¹.

Открываемый минимум 0,15 γ Ag^+ .

Предельная концентрация 1 : 7000.

Чувствительность реакции уменьшается в присутствии избытка азотной кислоты.

Если в исследуемом растворе присутствуют сульфаты, то при осаждении бихроматом калия выпадают смешанные кристаллы хромата и сульфата серебра, окрашенные в более или менее интенсивный желтый или оранжевый цвет.

Даже в присутствии 10-кратного количества свинца нетрудно отличить кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ от кристаллов PbCrO_4 как по окраске, так и по форме. Соли ртути мешают этой реакции.

2. Каплю исследуемого раствора смешивают с каплей 2 н. HNO_3 ; затем добавляют каплю 2 н. HCl . В присутствии солей серебра выделяется белый аморфный осадок AgCl , который для получения кристаллов перекристаллизуют из аммиака.

К промытому осадку прибавляют каплю 10%-ного раствора аммиака, в котором AgCl растворяется. При малых количествах AgCl осадок можно обработать парами аммиака. Полученный раствор оставляют в покое. После испарения избытка аммиака остаются характерные кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ в виде мелких шестиугольников, четырехугольников, треугольников, звездочек (рис. 233 и 234).

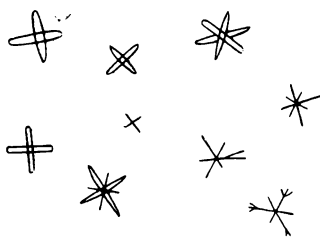


Рис. 233. Кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Увеличено в 200 раз.

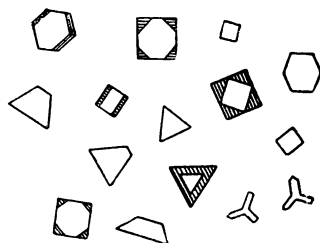


Рис. 234. Кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Увеличено в 200 раз.

Открываемый минимум 0,1 γAg^+ .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

В присутствии значительных количеств серебра выпадение кристаллов происходит через несколько секунд после растворения в аммиаке; при малых количествах серебра необходимо выждать несколько минут до появления кристаллов. Чем меньше серебра, тем мельче образующиеся кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Нельзя растворять AgCl в аммиаке при нагревании, нельзя также нагревать полученный аммиачный раствор. Это приводит к выпадению чрезвычайно мелких кристаллов или к образованию аморфного осадка. Наоборот, при замедленном испарении аммиака осадок выпадает медленно, кристаллы образуются более крупными. Для уменьшения скорости испарения предметное стекло с каплей аммиачного раствора серебра накрывают тиглем или часовым стеклом.

Кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ бесцветны. На сильном свете происходит постепенное разложение, вследствие чего кристаллы окрашиваются в бледно-голубой, фиолетовый или серый цвет.

Кристаллизующийся из аммиака $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ может адсорбировать некоторые вещества. Например, в присутствии KMnO_4 выпадающие кристаллы имеют красную окраску, заметную в отра-

женном свете. Если к аммиачному раствору прибавить метиленовую синюю, эозин или некоторые другие красители, то при испарении аммиака выпадают кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, окрашенные в соответствующий цвет.

При перекристаллизации AgCl из горячей конц. HCl и при медленном охлаждении выделяются кристаллы AgCl в виде небольших крестиков и кубиков. Присутствие солей свинца и закиси ртути мешает этой реакции на серебро. В таких случаях необходимо отделить серебро (см. стр. 190).

Поверочной реакцией может служить восстановление AgCl до металла и последующее образование кристаллов $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Осадок AgCl помещают на край предметного стекла и нагревают.

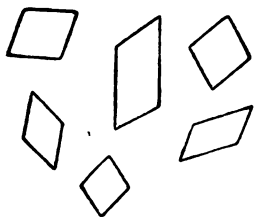


Рис. 235. Кристаллы $\text{NH}_4[\text{AgJ}_2]$.

AgCl благодаря нагреванию довольно прочно пристает к стеклу, что в дальнейшем облегчает промывание. Осадок смачивают каплей 2 н. HCl и вносят в нее маленький кусочек чистого цинка. Через 1—2 мин. цинк удаляют. Остаток—восстановленное металлическое серебро—сначала промывают 2 н. соляной кислотой, затем теплой водой и растворяют, при нагревании, в капле 1 н. азотной кислоты. Раствор осторожно выпаривают для удаления избытка азотной кислоты; остаток раство-

ряют в капле 0,1 н. HNO_3 и вводят в нее крупинку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; при этом образуются кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Таким способом удается перевести в $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ еще 0,3 γ AgCl .

Другая поверочная реакция заключается в том, что на крупинку свежеосажденного и промытого хлорида серебра действуют каплей раствора AuCl_3 и RbCl в конц. HCl . При этом образуются темнокрасные кристаллы $2\text{AgCl} \cdot 3\text{AuCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$.

Открываемый минимум 0,1 γ Ag^+ .

Предельная концентрация 1:10 000.

3. Каплю раствора соли серебра (2 μl) смешивают с каплей 20%-ного раствора KJ , затем вводят каплю 10%-ного раствора аммиака и тотчас рассматривают под микроскопом². Появляются почти бесцветные кристаллы (вероятно, состава $\text{NH}_4[\text{AgJ}_2]$ или $(\text{NH}_4)_3[\text{AgJ}_4]$) в форме ромбов и прямоугольников (рис. 235), размер которых достигает 50—60 μ . Исключительной особенностью этих кристаллов является их самая разнообразная, очень яркая окраска, наблюдаемая в отраженном свете. Через несколько минут кристаллы мутнеют, покрываются пленкой AgJ . При этом форма кристаллов сохраняется, но окраска в отраженном свете уже не наблюдается.

Открываемый минимум 0,3 γ Ag^+ .

Предельная концентрация 1 : 6500.

Реакцию дают и труднорастворимые соли серебра (AgCl , AgBr , AgJ , AgCN , AgCNS), которые растворяются в 20%-ном

растворе КJ. Сульфид серебра сначала растворяют в 2 н. HCl, насыщенной иодидом калия, затем добавляют к нему 10%-ный раствор аммиака.

4. Галоидные соли серебра растворяются в насыщенном растворе AgNO_3 ; при этом образуются комплексные соли состава $[\text{Ag}_3\text{X}](\text{NO}_3)_2$, где X—ионы Cl^- , Br^- , J^- , CN^- или CNS^- .

Если небольшую крупинку галоидной соли серебра обработать каплей насыщенного раствора AgNO_3 с таким расчетом, чтобы осталось немного нерастворившейся галоидной соли, то под микроскопом можно наблюдать кристаллы указанного состава².

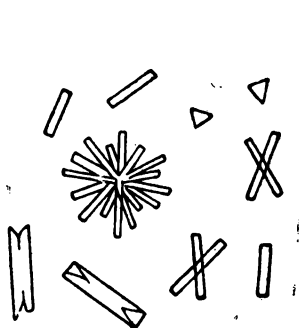


Рис. 236. Кристаллы $[\text{Ag}_3\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

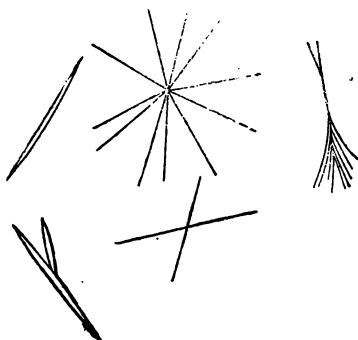


Рис. 237. Кристаллы $[\text{Ag}_3\text{J}](\text{NO}_3)_2$.

Хлорид серебра. Крупинку AgCl смешивают с каплей насыщенного раствора AgNO_3 и выпаривают досуха. Остаток смачивают каплей воды. Под микроскопом наблюдают появление кристаллов $[\text{Ag}_3\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ в виде прямоугольников до 50 μ длины и розеток из них (рис. 236).

Бромид серебра—дает такую же реакцию, как и AgCl .

Иодид серебра. После растворения AgJ в капле насыщенного раствора AgNO_3 наблюдают появление кристаллического осадка $[\text{Ag}_3\text{J}](\text{NO}_3)_2$ в виде крупных красивых игл и пучков из них (рис. 237). Отдельные иглы достигают 800 μ . Пользуясь этой реакцией, можно отличать AgJ от других галоидных солей серебра.

Роданид серебра растворяют в капле насыщенного раствора AgNO_3 и раствор разбавляют каплей воды. Выпадает осадок, в котором заметны иглы, палочки и X-образные кристаллы.

Цианид серебра не дает характерной реакции.

5. Из других реакций, удающихся не только с растворимыми, но и с галоидными солями серебра, следует отметить реакцию К. Б. Яцимирского и А. А. Асташевой³. К капле нейтрального или слабокислого раствора соли серебра (5 μl) или к маленькой крупинке галоидного серебра добавляют каплю насыщенного раствора тиомочевины и затем каплю насыщенного раствора пикрата калия. Выпадает кристаллический осадок, состав которого

$[\text{Ag}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2] \cdot [\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$; под микроскопом наблюдают кристаллы, имеющие вид игл и розеток.

Открываемый минимум 0,003 γ Ag^+ .

Предельная концентрация 1 : 1 500 000.

Это одна из самых чувствительных микрореакций на серебро. Кристаллические осадки с этими реактивами образуют также соли Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} .

6. При введении кристаллика KJO_3 в каплю раствора соли серебра осаждаются кристаллы—иглы и многолучевые небольшие звезды AgJO_3 (рис. 238).

Открываемый минимум 0,15 γ Ag^+ .

Предельная концентрация 1 : 7000.

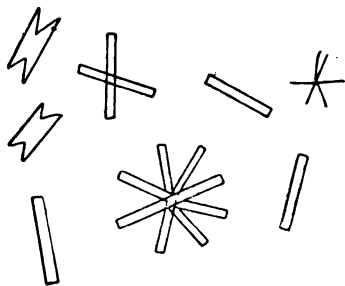


Рис. 238. Кристаллы AgJO_3 .

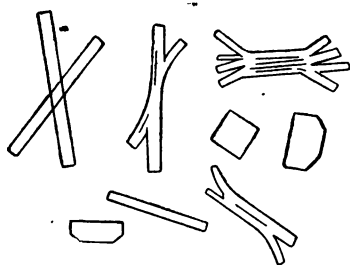


Рис. 239. Кристаллы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$.

При действии KJO_3 на соли закиси ртути и свинца образуются мелкокристаллические осадки. Соли щелочноземельных металлов должны отсутствовать.

7. В каплю раствора соли серебра вносят каплю 15%-ного раствора уротропина. В зависимости от концентрации раствора, с большей или меньшей скоростью выделяется белый кристаллический осадок $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$. Под микроскопом видны характерные кристаллы—раздвоенные по концам палочки или пластинки, тонкие иглы и прямоугольники (рис. 239), обладающие прямым погасанием и интенсивными интерференционными окрасками.

Открываемый минимум 5 γ Ag^+ .

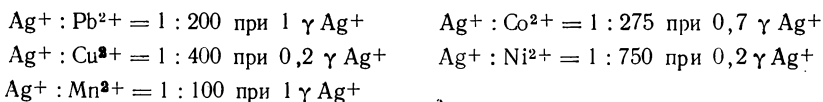
Предельная концентрация 1 : 200.

Осадок растворяется в азотной кислоте, аммиаке и в избытке AgNO_3 . Кристаллические осадки с уротропином образуют и другие катионы.

Другие микрореакции на серебро см. стр. 123, 175, 184, 189, 198, 199.

Дробное обнаружение серебра. К капле анализируемого раствора прибавляют аммиак до сильнощелочной реакции; перемешивают и фильтруют. В каплю прозрачного фильтрата вводят крупинку NaCl . При испарении аммиака выделяются кристаллики $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (см. рис. 233 и 234, стр. 179).

Обнаружение серебра этим способом удается еще при следующих предельных отношениях:



Обнаружению серебра мешают соли закиси ртути, которые поэтому предварительно следует удалить прокаливанием.

Ртуть

1. Каплю раствора соли закиси ртути смешивают с каплей 2 н. HNO_3 и осторожно выпаривают почти досуха*. К остатку прибавляют маленькую каплю концентрированного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4CNS (стр. 338). Образуются интенсивно синие кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде призм, треугольников и розеток из игл (см. рис. 8, стр. 13), имеющих прямое погасание.

Открываемый минимум 0,04 γ Hg^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 25 000.

Реакция применяется для обнаружения ртути в минералах. В присутствии большого количества солей свинца или висмута может выпасть нехарактерный осадок. Присутствие соляной кислоты замедляет кристаллизацию, понижает чувствительность; если имеется достаточное количество ртути, то образуются очень крупные иглы и розетки.

Чувствительность-реакции повышается⁴ в присутствии конц. HNO_3 .

Для обнаружения очень малых количеств ртути реакцию выполняют следующим способом. Осторожно выпаривают каплю исследуемого раствора, к сухому остатку прибавляют крупинку сухого реактива. Смесь увлажняют дыханием и рассматривают под микроскопом. Таким способом можно обнаружить до 0,01 γ Hg^{2+} .

Аналогичная реакция происходит при действии концентрированного раствора сульфата цинка и роданида аммония, к которому добавлено немного соли окиси железа⁵. При смешивании капли этого реактива с каплей раствора соли ртути (2 μl) выделяются длинные, широкие, заостренные по концам иглы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, окрашенные солью железа в кирпично-красный цвет (рис. 240). Кристаллы имеют прямое погасание.

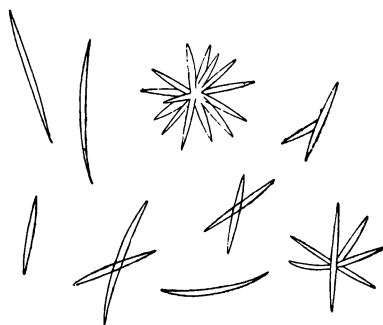


Рис. 240. Кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

* Соли окиси ртути дают реакцию без предварительного выпаривания с азотной кислотой.

Открываемый минимум 0,012 γ Hg²⁺.

Предельная концентрация 1 : 160 000.

Растворимые и нерастворимые в воде соли закиси ртути дают такую же реакцию.

Открываемый минимум 0,025 γ Hg₂²⁺.

Предельная концентрация 1 : 80 000.

При действии этого реактива на соли кадмия и серебра образуются кристаллические осадки (рис. 241 и 242).

Cd²⁺—узкие длинные прямоугольники, заостренные иглы и розетки; кристаллы имеют прямое погасание.

Открываемый минимум 0,25 γ Cd²⁺.

Предельная концентрация 1 : 8000.

Ag⁺—аморфный осадок, из которого кристаллизуются бесцветные раздвоенные кристаллы и иглы.

Открываемый минимум 0,4 γ Ag⁺.

Предельная концентрация 1 : 5000.

Осадок представляет собой Ag₂[Zn(CNS)₄] или, возможно, AgCNS.

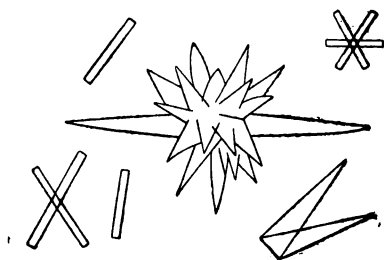


Рис. 241. Кристаллы
Cd[Zn(CNS)₄].



Рис. 242. Кристаллы Ag₂[Zn(CNS)₄]
(или AgCNS).

2. На каплю раствора соли ртути действуют маленькой каплей 0,3%-ного раствора КЖ. Сначала выпадает желтый, затем красный осадок иодида ртути (см. рис. 88 и 89, стр. 61). При осаждении из горячего раствора или при перекристаллизации из горячей воды и медленном охлаждении выделяются хорошо сформированные, довольно крупные темнокрасные кристаллы. Поверочное испытание—возгонка иодида ртути.

Открываемый минимум 0,075 γ Hg²⁺.

Предельная концентрация 1 : 13 000.

Следует избегать больших количеств КЖ растворяющего осадок HgJ₂. Чувствительность реакции зависит от концентрации применяемого раствора КЖ. С повышением концентрации раствора КЖ чувствительность реакции возрастает, достигая максимума при 0,15—0,3%-ных растворах КЖ. От дальнейшего повышения концентрации реактива чувствительность реакции уменьшается.

Можно осаждают иодид ртути раствором КЖ, содержащим КВг. Последний замедляет осаждение, поэтому образуются хорошо сформированные, довольно крупные темнокрасные кристаллы HgJ₂, имеющие вид кубов и октаэдров⁶.

3. Каплю исследуемого раствора (3 μ л) смешивают на предметном стекле с каплей насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и обрабатывают парами пиридина⁷. Ион Hg^{2+} образует при этом осадок $[Hg(C_5H_5N)_4]Cr_2O_7$ в виде желтых характерных X-образных кристаллов (рис. 243,а), реже образуются розетки или пучки игл (рис. 243,б).

Открываемый минимум 0,075 γ Hg^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 40 000.

Ион Hg_2^{2+} образует осадок, кристаллизующийся в виде длинных желтых игл.

При указанном способе выполнения реакции кристаллический осадок дают только ионы ртути; Pb^{2+} , Ag^+ и Fe^{3+} образуют аморфные осадки; при действии реактива на Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{3+} осадки не выпадают.

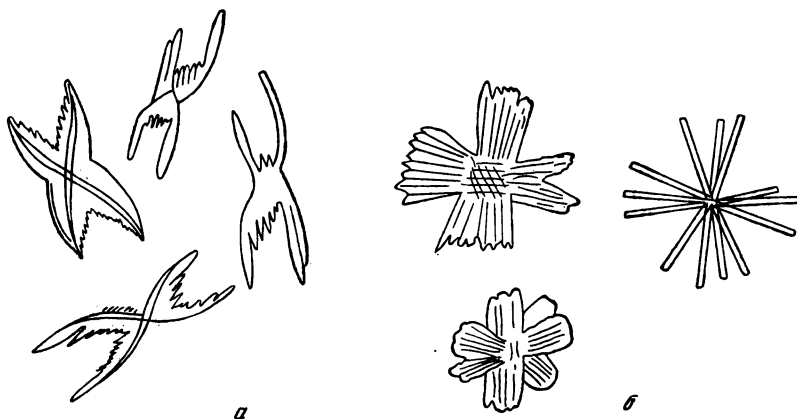


Рис. 243. Кристаллы $[Hg(C_5H_5N)_4]Cr_2O_7$ (желтые).

Если после обработки парами пиридина стекло потерять стеклянной палочкой и каплю повторно обработать пиридином, то кристаллические осадки могут образовывать также и ионы некоторых других металлов:

Cu^{2+} — мелкие желтые прямоугольники.

Открываемый минимум 0,1 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Cd^{2+} — мелкие желтые шестиугольники, трапеции, параллелограммы, палочки и кристаллы других форм.

Открываемый минимум 0,3 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 6500.

Co^{2+} — мелкие желтые прямоугольники.

Открываемый минимум 0,1 γ Co^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Ni^{2+} — мелкие желтые прямоугольники.

Открываемый минимум 0,4 γ Ni^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 5000.

4. В каплю раствора соли ртути (Hg^{2+}) вводят, при нагревании, каплю 1%-ного раствора $SnCl_2$ в 5%-ной соляной кислоте. Выпадает осадок Hg_2Cl_2 , кристаллизующийся в виде мелких

крестиков и палочек (рис. 244). На холоду получается мелкозернистый осадок¹.

Открываемый минимум 0,05 γ Hg^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

При избытке SnCl_2 ртуть восстанавливается до металла. Поверочной реакцией является образование HgJ_2 из восстановленной ртути. С осадка сливают жидкость и осторожно его подсушивают; рядом с осадком помещают маленький кристалл иода и накрывают покровным стеклом. Вскоре появляются кристаллы HgJ_2 (см. рис. 88 и 89, стр. 61).

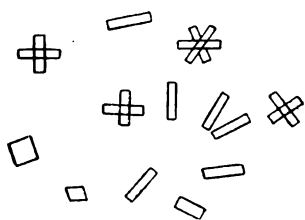


Рис. 244. Кристаллы Hg_2Cl_2 , полученные при восстановлении хлоридом олова. Увеличено в 150—200 раз.

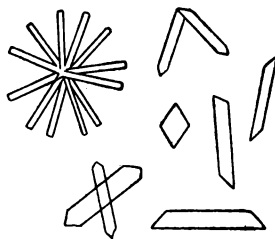


Рис. 245. Кристаллы Hg_2Cl_2 , полученные при осаждении хлоридом натрия. Увеличено в 150 раз.

Кристаллы Hg_2Cl_2 могут быть получены при действии крупинки NaCl на каплю раствора соли закиси ртути. В этих условиях в капле образуются кристаллы, представляющие собой небольшие розетки из игл, пластинки и Х-образные кристаллы (рис. 245). Кристаллы Hg_2Cl_2 чернеют при обработке аммиаком.

Другие микрореакции на ртуть см. стр. 123, 124, 169, 175, 182, 185, 189, 198, 200, 206, 207.

Свинец

1. Каплю раствора соли свинца выпаривают с каплей 3%-ного раствора ацетата меди. Кохлажденному остатку прибавляют каплю концентрированного раствора ацетата аммония и нитрита калия в 50%-ной уксусной кислоте. Выпадают кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ в виде черных кубов (см. рис. 147, стр. 118). О свойствах кристаллов см. стр. 118. Это одна из наиболее характерных реакций на свинец.

Открываемый минимум 0,03 γ Pb^{2+} .

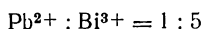
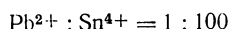
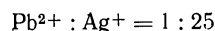
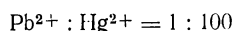
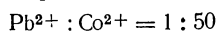
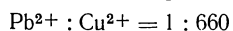
Предельная концентрация 1 : 33 000.

Чувствительность реакции возрастает при осаждении свинца в виде $\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ или $\text{Ti}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Вследствие присутствия ацетат аммония эту реакцию дает и сульфат свинца.

Следующий способ приводит к более чувствительной реакции⁶. Сухой остаток от выпаривания капли раствора соли свинца смачивают каплей свежеприготовленного реактива, состоящего из смеси

равных объемов 30%-ной уксусной кислоты и насыщенных растворов KNO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$. Быстро образуются кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Таким способом можно обнаружить $0,01 \gamma \text{ Pb}^{2+}$.

Реакция позволяет обнаруживать $0,5 \gamma \text{ Pb}^{2+}$ без отделения от других катионов при следующих предельных отношениях:



Для обнаружения свинца в присутствии двухвалентного олова последнее должно быть окислено до четырехвалентного.

Кроме свинца, аналогичную, но значительно менее чувствительную реакцию дают только соли щелочноземельных металлов. Однако осадки, образуемые с этими катионами, отличаются от соединения свинца своей окраской: $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ —почти бесцветные кристаллы; $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ —имеют зеленую окраску.

При выполнении описанных реакций вместо соли меди можно брать соль никеля (стр. 171).

2. К капле $0,1$ — $0,2$ н. раствора KJ прибавляют каплю раствора соли свинца, подкисленного уксусной кислотой; при этом осаждается иодид свинца PbJ_2 , кристаллизующийся в виде желтых тонких шестиугольников и треугольников (рис. 246). В отраженном свете кристаллы имеют различную, очень красивую окраску.

Открываемый минимум $0,07 \gamma \text{ Pb}^{2+}$.

Предельная концентрация $1 : 13\,000$.

В случае выпадения мелкокристаллического осадка его, для получения крупных кристаллов можно перекристаллизовать из горячей воды или уксусной кислоты. Осаждение PbJ_2 смесью растворов KJ и KBr также приводит к образованию крупных кристаллов. Бромид калия замедляет осаждение PbJ_2 . При выполнении реакции следует избегать больших количеств KJ , в котором PbJ_2 растворяется с образованием комплексной соли $\text{K}[\text{PbJ}_3]$. Поэтому чувствительность реакции образования PbJ_2 в значительной степени зависит от концентрации раствора KJ , применяемого для осаждения. Большая чувствительность наблюдается при применении $0,1$ — $0,2$ н. раствора KJ .

Реакция образования PbJ_2 дает возможность открывать $0,5 \gamma \text{ Pb}^{2+}$ при следующих предельных отношениях⁸:

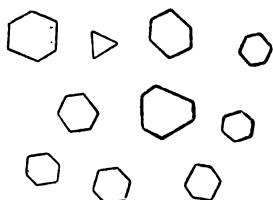
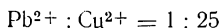
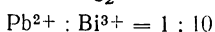
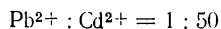
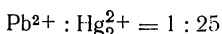
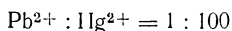
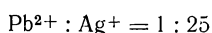
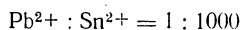


Рис. 246. Кристаллы PbJ_2 (желтые).

Эта реакция применяется для обнаружения свинца в сплавах и минералах.

При сравнительно больших количествах Pb^{2+} и KJ или после испарения большей части раствора могут выпасть пучки бесцветных тонких и очень длинных игл $K[PbJ_3] \cdot 2H_2O$ (рис. 247), имеющие прямое погасание и интенсивный плеохроизм. Кристаллы от добавления воды окрашиваются в желтый цвет. В случае малых количеств свинца в каплю исследуемого раствора кроме KJ вводят кристаллик хлорида или нитрата цезия; при этом выпадают кристаллы $Cs[PbJ_3]$, по форме не отличающиеся от кристаллов $K[PbJ_3] \cdot 2H_2O$. Реакция осаждения $Cs[PbJ_3]$ очень чувствительна⁹.

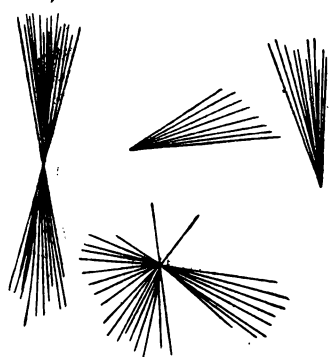


Рис. 247. Кристаллы $K[PbJ_3] \cdot 2H_2O$.

Открываемый минимум 0,01 γ Pb^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Прибавление капли этилового спирта повышает чувствительность реакции. Этой реакции на свинец мешают Tl^+ , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} .

Необходимо отметить аналогичную реакцию образования $PbCl_2$. Для осаждения пользуются 3—5 н. соляной кислотой. Из сравнительно концентрированных растворов солей свинца получаются преимуще-

ственно дендриты (см. рис. 18, стр. 17), из разбавленных—призмы и шестиугольники с прямым погасанием без плеохроизма (см. рис. 17, стр. 17).

Открываемый минимум 0,2 γ Pb^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 5000.

0,5 γ Pb^{2+} можно обнаружить в виде $PbCl_2$ в присутствии других катионов при следующих предельных отношениях:

$$Pb^{2+} : Ag^+ = 1 : 100$$

$$Pb^{2+} : Cu^{2+} = 1 : 10$$

$$Pb^{2+} : Hg_2^{2+} = 1 : 80$$

$$Pb^{2+} : Cd^{2+} = 1 : 40$$

$$Pb^{2+} : Hg^{2+} = 1 : 25$$

$$Pb^{2+} : Bi^{3+} = 1 : 10$$

3. Из растворов солей свинца 0,25—1 н. серная кислота осаждает $PbSO_4$. Кристаллы последнего, в зависимости от концентрации раствора соли свинца, имеют различную форму: из приблизительно 0,1%-ного раствора $Pb(NO_3)_2$ выпадают дендриты и ромбы (см. рис. 4, стр. 13), из более разбавленных растворов осаждаются кристаллы преимущественно в виде шестиугольников и X-образной формы¹.

Открываемый минимум 0,04 γ Pb^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 25 000.

В случае получения мелкозернистого осадка он может быть перекристаллизован при нагревании из 2 н. HNO_3 или HCl . Если осадить сульфат свинца из растворов, подкисленных азотной кислотой, то всегда сразу получается кристаллический осадок.

Осадки труднорастворимых сульфатов, образующиеся при осаждении щелочноземельных металлов, мешают реакции на свинец. От сульфатов этих металлов PbSO_4 может быть отделен обработкой раствором щелочи или ацетата аммония (см. также «Отделение смеси сульфатов щелочноземельных металлов и свинца», стр. 147). Труднорастворимые сульфаты образуют также соли закиси ртути (рис. 248) и соли серебра (см. рис. 190, стр. 151). Эти реакции мало чувствительны.

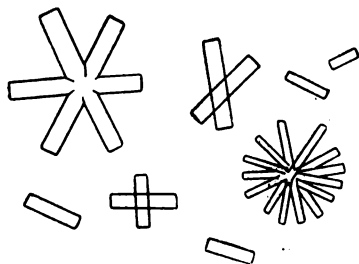


Рис. 248. Кристаллы Hg_2SO_4 .



Рис. 249. Кристаллы PbCO_3 .

Для идентификации сульфата свинца и отличия его от труднорастворимых сульфатов других металлов можно провести следующие реакции. Осадок PbSO_4 обрабатывают каплей реактива на свинец—раствором ацетатов аммония и меди, нитрита калия и уксусной кислоты. При этом образуются черные кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 186).

На осадок PbSO_4 действуют каплей нейтрального или подкисленного 20%-ного раствора KJ ; при этом образуются кристаллы PbJ_2 (стр. 187). Можно также растворить PbSO_4 в капле 2 н. раствора KOH , в раствор ввести кристаллик KJ и каплю обработать парами HCl ; в результате такой обработки появляются кристаллы PbJ_2 и $\text{K}[\text{PbJ}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. При введении крупинки NaHCO_3 в каплю нейтрального раствора соли свинца выпадает осадок PbCO_3 , кристаллизующийся обычно в виде раздвоенных по концам палочек (рис. 249).

Открываемый минимум 0,06 γ Pb^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 16 000.

5. Каплю исследуемого раствора выпаривают на предметном стекле досуха. К остатку добавляют капельку разбавленной азотной кислоты и кристалл тиомочевина. Осаждаются кристаллы [имеющие состав $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$] в виде небольших бесцветных игл¹⁰. Соли таллия и меди дают аналогичную реакцию. Соли серебра образуют кристаллы в виде длинных тонких игл; соли окиси ртути—в виде игл, растворимых в избытке тиомочевина.

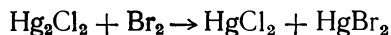
Другие микрореакции на свинец см. стр. 128, 124, 148, 163, 182, 204.

Анализ смеси катионов серебра, ртути и свинца

К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют 1—2 капли 1 н. раствора HCl; перемешивают стеклянной палочкой; при этом выпадает белый осадок AgCl , PbCl_2 и Hg_2Cl_2 . Осторожно вводят кусочек фильтровальной бумаги и отсасывают жидкость. Осадок промывают; для этого его смачивают 1—2 каплями 1 н. HCl и снова таким же способом удаляют жидкость. Если в исследуемом растворе находятся незначительные количества Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} , то такая обработка осадка может привести к существенным потерям. В этих случаях осаждение проводят в конической пробирке, и осадок отделяют от жидкости центрифугированием. Этот способ применяют и в тех случаях, когда фильтрат необходимо исследовать дальше.

Промытый осадок хлоридов помещают на предметное стекло, высушивают и возгоняют. Hg_2Cl_2 улетучивается; на холодном стекле образуется возгон, который исследуют на ртуть.

Возгон обрабатывают парами брома для окисления соли закиси ртути в соль окиси ртути:



и прибавляют каплю роданокобальтиата аммония. В присутствии ртути медленно образуются синие кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (стр. 183). При возгонке Hg_2Cl_2 часть ее теряется.

Если работать с 10 мг хлоридов, то рассматриваемым способом можно обнаружить Hg_2^{2+} в присутствии 1000-кратного количества Pb^{2+} и Ag^+ .

Остаток после возгонки нагревают с каплей 1 н. HCl, в которой растворяется хлорид свинца. В полученном растворе открывают свинец по реакции образования кристаллов PbJ_2 или $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 186). Обнаружение свинца удается в присутствии 1000-кратного количества Ag^+ и Hg_2^{2+} .

Нерастворимую в соляной кислоте часть осадка промывают теплой 1 н. HCl и испытывают на серебро; для этого проводят перекристаллизацию из аммиака (стр. 179). Способ позволяет обнаруживать 100 γ AgCl в присутствии 100-кратных количеств PbCl_2 и Hg_2Cl_2 .

Свинец можно отделить от серебра и ртути осаждением серной кислотой. Осадок PbSO_4 идентифицируют в виде $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 186).

Для разделения AgCl и Hg_2Cl_2 хлорид одновалентной ртути окисляют, нагревая с каплей царской водки. Образующийся при этом хлорид двухвалентной ртути (сулему) растворяют в капле воды и добавляют роданокобальтиат аммония. В остатке находится хлорид серебра, который кристаллизуют из аммиака.

Труднорастворимые хлориды исследуют также следующим способом.

Сначала из смеси хлоридов горячей водой отмывают PbCl_2 и в фильтрате обнаруживают свинец в виде PbSO_4 . Из остатка извлекают AgCl аммиаком. Капле этого раствора дают испариться на предметном стекле и наблюдают кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Наконец, растворяют Hg_2Cl_2 в капле конц. HNO_3 при нагревании. В полученном растворе обнаруживают ртуть в виде $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

Таллий

1. При добавлении капли 2 н. HCl или NaCl к сравнительно концентрированному раствору соли таллия (Tl^+) образуется осадок хлорида таллия. Под микроскопом наблюдают кристаллы

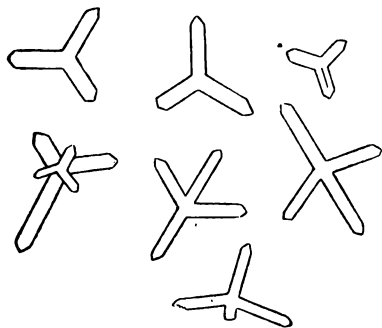


Рис. 250. Кристаллы TlCl .

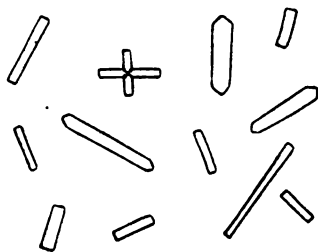


Рис. 251. Кристаллы $\text{Tl}_2[\text{HgJ}_4]$ (желтые).

TlCl в виде непрозрачных крестиков и трехлучевых звездочек (рис. 250). В проходящем свете кристаллы кажутся черными, в отраженном—белыми. Из менее концентрированных растворов выпадают кристаллы, имеющие форму мелких кубов:

Открываемый минимум 0,15 γ Tl^+ .

Предельная концентрация 1 : 7000.

Если проводить осаждение иодидом калия, то образуется TlJ в виде небольших желтых кубов:

Открываемый минимум 0,03 γ Tl^+ .

Предельная концентрация 1 : 35 000.

Осадки TlCl и TlJ можно перекристаллизовать из 1—2 н. уксусной кислоты.

Если осадить TlCl в присутствии окислителя, то при достаточном количестве таллия образуются также треугольные и шестиугольные кристаллы TlCl_3 . Эти кристаллы могут образоваться и при некоторых других микрореакциях на таллий.

2. От добавления капли 10%-ного раствора AuCl_3 к капле раствора соли таллия выпадают кристаллы $\text{Tl}[\text{AuCl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в виде желтых длинных игл. Растворы нитрата и сульфата таллия реагируют на холоду. При выполнении реакции с растворами

хлорида таллия после добавления реактива каплю необходимо нагреть; при охлаждении капли по ее краям появляются желтые иглы. Аналогичную реакцию дают соли рубидия и цезия.

3. К капле раствора соли таллия добавляют большую каплю воды (0,02—0,03 мл); нагревают до кипения, вводят маленькую каплю $K_2[HgJ_4]$. Постепенно выпадает $Tl_2[HgJ_4]$, кристаллизующийся в виде желтых узких прямоугольников 10—80 μ длины (рис. 251). Кристаллы имеют прямое погасание и желтый, оранжево-красный, зеленый и сине-зеленый плеохроизм⁹.

Открываемый минимум 0,1 γ Tl^+ .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Соли серебра, свинца и ртути при действии реактива образуют осадки трудно-растворимых иодидов, например:

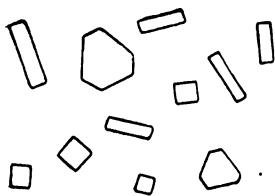
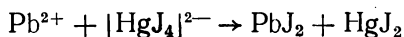


Рис. 252. Кристаллы $Cs[TlJ_4]$ (оранжево-красные).

4. Соли окиси таллия от добавления насыщенного раствора NaJ образуют черные мелкие кристаллы TlJ_3 , растворимые в избытке NaJ с интенсивной желтой окраской. Если в каплю желтого раствора ввести капельку 1%-ного раствора $CsCl$, то более или менее быстро⁹, в зависимо-

сти от концентрации таллия, оседают оранжево-красные кристаллы $Cs[TlJ_4]$ в виде шестиугольников, прямоугольников, квадратов, кубов (рис. 252). Средний размер кристаллов около 20 μ .

Открываемый минимум 0,06 γ Tl^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 16 000.

Если в растворе присутствует соль закиси таллия, то в него добавляют конц. HCl и немного $KClO_3$. При последующем взбалтывании раствора с этиловым эфиром извлекается $TlCl_3$. Каплю эфирного раствора выпаривают досуха, остаток растворяют в капле 10%-ной HCl , затем добавляют каплю насыщенного раствора NaJ и капельку 1%-ного раствора CsJ .

Другие микрореакции на таллий см. стр. 119, 120, 123, 124, 126, 189.

Золото

При добавлении крупинки уротропина к слабокислым растворам солей золота (2 μ л) осаждаются кристаллы, имеющие вид светложелтых ветвящихся игол, обладающих прямым погасанием и плеохроизмом (рис. 253). Осадок растворим в соляной кислоте.

Открываемый минимум 0,65 γ Au^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 3000.

При этих же условиях соли платины $[PtCl_6]^{2-}$ образуют осадок, кристаллизующийся в виде октаэдров¹¹.

Открываемый минимум 0,5 γ Pt .

Кристаллические осадки с уротропином образуют также ионы других тяжелых металлов, например Ag^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} (стр. 206), а также Ir^{4+} (2 γ) и Pd^{2+} (15 γ).

В этой реакции вместо уротропина можно пользоваться некоторыми другими органическими основаниями. Чувствительность

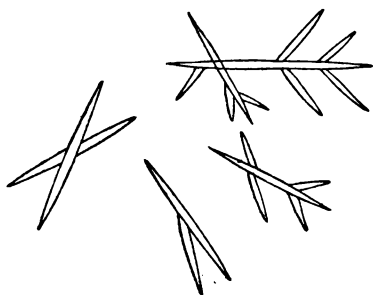


Рис. 253. Кристаллы $\text{AuCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (светложелтые).

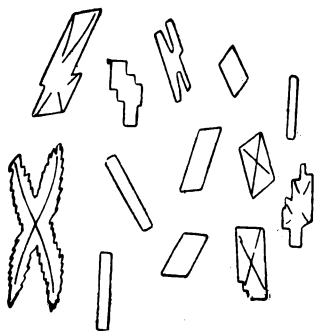


Рис. 254. Кристаллы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{AuBr}_4]$ (бурые).

реакций возрастает, если их выполнять в присутствии бромидов или роданидов. Из таких реакций отметим реакцию с раствором пиридина в бромистоводородной кислоте, при которой образуется осадок состава $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{AuBr}_4]$ в виде бурых призматических кристаллов с интенсивным желто-зеленым и красно-бурным плеохроизмом¹².

Реакцию проводят следующим образом. Раствор KBr или, лучше, NaBr смешивают с конц. HCl . Каплю этого раствора обрабатывают на предметном стекле парами пиридина и затем прикладывают к ней каплю раствора, испытываемого на присутствие золота.

Можно также в каплю исследуемого раствора ввести кристаллик NaBr и затем добавить каплю раствора пиридина в избытке конц. HCl ; при этом выпадают бурые кристаллы бромаурата пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{AuBr}_4]$. Из разбавленных растворов солей золота осадок выпадает в виде правильно сформированных кристаллов, имеющих вид ромбов, параллелограммов (рис. 254); из концентрированных растворов осаждаются дендриты. Этот способ выполнения реакции позволяет обнаруживать 0,1 γ Au^{3+} при предельной концентрации 1 : 20 000.

Следует помнить, что при действии пиридина на не очень разбавленные, подкисленные соляной кислотой растворы AuCl_3 (без добавления NaBr) образуется желтый кристаллический осадок $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{AuCl}_4]$.

Хлороплатинаты образуют с NaBr и пиридином в присутствии HCl осадок $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{PtBr}_6]$ в виде крупных желтых и желто-оранжевых кристаллов в форме прямоугольников, параллелограммов и призм, обладающих плеохроизмом и косым погасанием. Реакция на $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ мало чувствительна.

Кроме пиридина, такие же труднорастворимые соединения с солями золота могут образовывать и другие основания, например α -аминопиридин, хинолин, толуидины, фенилендиамин, нафтиламин, анилин и т. д.

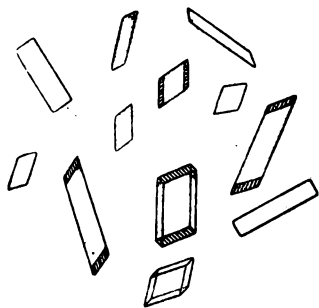


Рис. 255. Кристаллы $\text{Rb}[\text{AuCl}_4]$ или $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ (желтые).

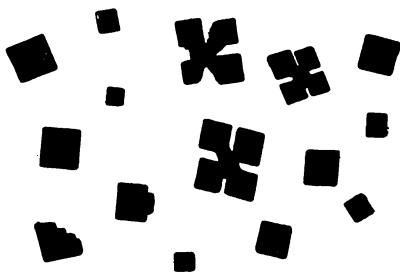


Рис. 256. Кристаллы $\text{Rb}[\text{AuJ}_4]$ или $\text{Cs}[\text{AuJ}_4]$ (черные).

2. В каплю раствора AuCl_3 вносят кристаллик TlNO_3 . Вокруг нитрата таллия появляются кристаллы в виде длинных желтых игл $\text{Tl}[\text{AuCl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, обладающие косым погасением и плеохроизмом. В случае разбавленных растворов AuCl_3 осадок образуется только после испарения жидкости. Реакция характерна, но мало чувствительна.

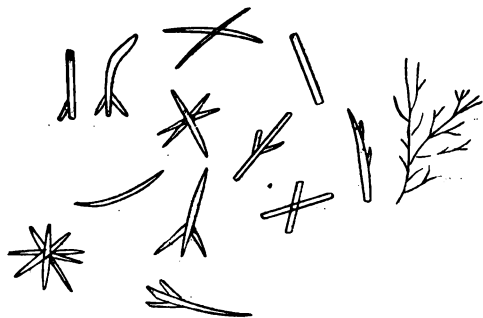


Рис. 257. Кристаллы $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CNS})_4]$ (оранжево-желтые).

Открываемый минимум $6 \gamma \text{ Au}^{3+}$.

Предельная концентрация 1 : 160.

Аналогичная реакция получается при замене соли таллия хлоридом рубидия или хлоридом цезия; происходит образование желтых призматических

кристаллов $\text{Rb}[\text{AuCl}_4]$ или $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ (рис. 255).

Если к капле раствора AuCl_3 сначала добавить крупинку NaJ и тотчас в каплю ввести кристаллик CsCl или RbCl , то выпадают кристаллы в виде черных кубов, реже крестиков $\text{Cs}[\text{AuJ}_4]$ или $\text{Rb}[\text{AuJ}_4]$ (рис. 256).

3. При введении в каплю раствора AuCl_3 (3 μl) кристаллика роданида аммония выпадает оранжево-желтый осадок $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CNS})_4]$. Под микроскопом видны кристаллы — изогнутые иглы, розетки, длинные узкие прямоугольники, имеющие прямое погасение (рис. 257).

Открываемый минимум 0,6 γ Au³⁺.

Предельная концентрация 1 : 3000.

Если после введения NH₄CNS в каплю добавить кристаллик CsCl, то чувствительность реакции возрастает¹³.

Открываемый минимум 0,4 γ Au³⁺.

Предельная концентрация 1 : 5000.

Осадок Cs[Au(CNS)₄] образует кристаллы той же формы, что и кристаллы соответствующей соли аммония.

4. Если в каплю раствора AuCl₃ ввести каплю раствора AgCl и CsCl в конц. HCl, то выпадает кристаллический осадок Cs₂Ag[AuCl₆] (см. рис. 173, стр. 134)⁶.

Открываемый минимум 0,01 γ Au³⁺.

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Другие микрореакции на золото см. стр. 198, 208, 213.

Отделение хлорида золота от хлоридов платины, иридия, палладия, осмия и рутения. 0,5 мл анализируемого раствора помещают в маленькую пробирку; содержимое пробирки взбалтывают с 1 мл этилацетата¹⁴. В эфирный слой переходит хлорид золота, но не соли платиновых металлов. Эфирный слой отсасывают тонкой пипеткой, эфир выпаривают досуха, остаток растворяют в капле 1 н. HCl и вносят в раствор крупинку NH₄CNS; в присутствии золота из раствора осаждаются кристаллы NH₄[Au(CNS)₄].

2 ПОДГРУППА—ПОДГРУППА МЕДИ*

(Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Ru⁴⁺, Rh³⁺, Pd²⁺)

Медь

1. К капле раствора соли меди прибавляют немного уксусной кислоты и крупинку ацетата свинца. После растворения Pb(CH₃COO)₂ в раствор вносят кристаллик KNO₂ (этот реактив должен быть в избытке). Выпадают кристаллы K₂Pb[Cu(NO₂)₆] в виде черных кубов (см. рис. 147, стр. 118), свойства которых рассматривались на стр. 118.

Открываемый минимум 0,03 γ Cu²⁺.

Предельная концентрация 1 : 33 000.

От добавления RbCl, CsCl или TlNO₃ чувствительность реакции возрастает до 0,01 γ Cu²⁺. Выпадающие кристаллы Rb₂Pb[Cu(NO₂)₆], Cs₂Pb[Cu(NO₂)₆] или Tl₂Pb[Cu(NO₂)₆] имеют такой же цвет и форму, как кристаллы соответствующего калийного соединения, но отличаются от последнего очень малыми размерами (см. рис. 148, стр. 119).

Одной из самых характерных микрореакций на медь является образование K₂Pb[Cu(NO₂)₆] и аналогичных соединений. Реакция удается при следующих предельных отношениях:

$$\text{Cu}^{2+} : \text{Pb}^{2+} = 1 : 1000$$

$$\text{Cu}^{2+} : \text{Cd}^{2+} = 1 : 100$$

* Реакции ионов Pb²⁺ см. стр. 186; реакции ионов Hg₂²⁺ см. стр. 183.

При действии указанных реактивов на соли никеля образуются кристаллы $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ —желтые небольшие кубы (стр. 171).

2. В каплю раствора соли меди, слабо подкисленного уксусной кислотой, вводят каплю роданомеркуриата аммония. Выпадает осадок $Cu[Hg(CNS)_4] \cdot H_2O$, кристаллизующийся в виде желто-зеленых розеток (см. рис. 23 и 24, стр. 19).

Открываемый минимум 0,1 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

В присутствии свободных минеральных кислот чувствительность реакции уменьшается, но при значительных количествах меди происходит образование очень крупных кристаллов.

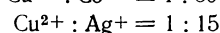
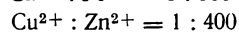
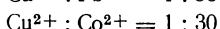
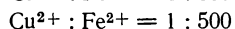
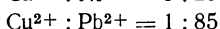
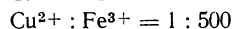
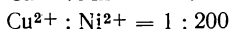
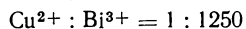
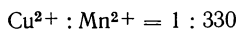
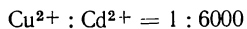
Пользуясь изоморфизмом кристаллов $Cu[Hg(CNS)_4]$ и соответствующих бесцветных кристаллов соединения цинка, можно значительно увеличить чувствительность микрореакции на медь¹⁵. Каплю анализируемого раствора (2 μ л) смешивают с каплей 0,25%-ного раствора сульфата или нитрата цинка и прибавляют каплю роданомеркуриата аммония. При этом образуются фиолетовые смешанные кристаллы состава $(Zn,Cu)[Hg(CNS)_4]$.

Открываемый минимум 0,015 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 130 000.

В отсутствие меди выпадают бесцветные кристаллы $Zn[Hg(CNS)_4]$. По фиолетовой окраске этих кристаллов можно обнаружить небольшую примесь меди в цинке и его солях. Соли окиси железа тоже образуют фиолетовые смешанные кристаллы, что мешает обнаружению меди. В таких случаях перед осаждением добавляют крупинку фторида натрия для перевода Fe^{3+} в $[FeF_6]^{3-}$ или же восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} , введением в раствор крупинки гипофосфита натрия.

Особенно легко обнаружить следы меди в присутствии кадмия или при предварительном введении кадмия в исследуемый раствор. От добавления роданомеркуриата аммония выпадают крупные прозрачные кристаллы $Cd[Hg(CNS)_4]$ (стр. 202), окрашенные примесью меди в фиолетовый цвет. В этом случае открываемый минимум¹⁶ достигает 0,005 γ Cu^{2+} . При одновременном присутствии Fe^{3+} поступают, как указано выше. Медь можно обнаруживать по реакции образования смешанных кристаллов состава $(Cd,Cu)[Hg(CNS)_4]$ при следующих предельных отношениях:



Проба с роданомеркуриатом аммония применяется для обнаружения меди в сплавах и минералах. Применение этого реактива для обнаружения других катионов описано на стр. 165.

3. Для приготовления реактива получают насыщенный раствор анилина в воде или в 1 н. соляной кислоте; к этому раствору при-

бавляют роданид аммония до насыщения. При смешивании капли полученного реактива с каплей раствора соли меди (2 μ л) появляются зеленовато-желтые X-образные крупные кристаллы¹⁷ (рис. 258) состава $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}](\text{CNS})_2$. Из разбавленных растворов осадок выпадает через 2—3 мин.

Открываемый минимум 0,05 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 40 000.

Соли кадмия в сравнительно концентрированных растворах образуют бесцветный осадок, кристаллизующийся в виде вытянутых параллелограммов и трапеций (рис. 259).

Открываемый минимум 3 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1300.

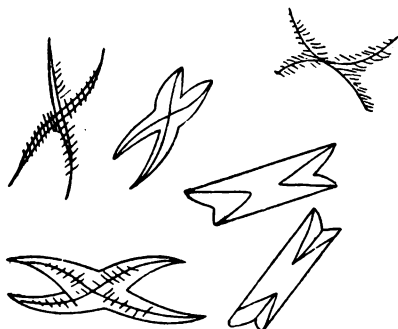


Рис. 258. Кристаллы $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}](\text{CNS})_2$ (зеленовато-желтые).

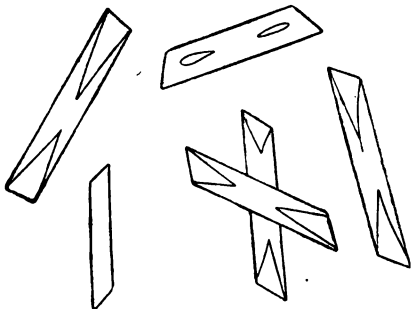


Рис. 259. Кристаллы $\text{Cd}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{CNS}$.

Для кристаллов осадка соли меди или кадмия характерно косое погасание и слабый плеохроизм.

Присутствие кадмия не мешает обнаружению меди. Малые количества меди окрашивают выпадающие кристаллы соединения кадмия в желтый цвет (смешанные кристаллы). По желтой окраске можно обнаружить даже 0,01 γ Cu^{2+} в присутствии 100 γ Cd^{2+} .

Соли серебра образуют аморфный осадок, растворимый в избытке реактива. Одновременное присутствие ионов Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и в небольших количествах Hg^{2+} не мешает реакции на медь. Реакции мешают соли трехвалентной сурьмы и четырехвалентного олова.

4. При действии аммиачного раствора пикриновой кислоты (стр. 350) на раствор соли меди (3 μ л) выпадают светлые желтовато-зеленые кристаллы, состава $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^*$ (см. рис. 165, стр. 129). Кристаллы отличаются слабым плеохроизмом.

Открываемый минимум 0,05 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 60 000.

* Состав приводится по данным Н. П. Агафошина¹⁸. Согласно другим указаниям, соединение содержит одну, три или четыре молекулы кристаллизационной воды^{19,20}.

Чувствительность реакции значительно возрастает при следующем способе ее выполнения. На предметном стекле выпаривают досуха каплю исследуемого раствора, и охлажденный остаток смачивают каплей полунасыщенного раствора пикриновой кислоты в 10%-ном растворе аммиака. В присутствии меди образуются кристаллы в виде желтых палочек²¹.

Открываемый минимум 0,0012 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 800 000.

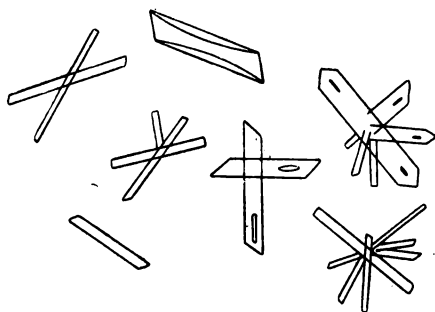


Рис. 260. Кристаллы $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]$ (желтые).

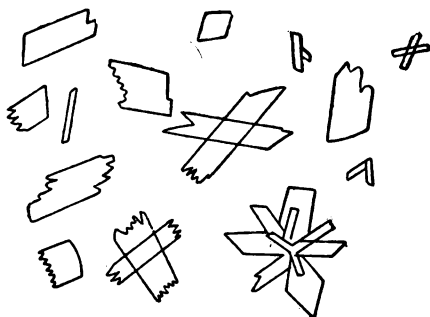


Рис. 261. Кристаллы $\text{Ag}^+ + \text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ (желтые).

При действии этого реактива на ионы некоторых других металлов образуются кристаллические осадки.

Cd^{2+} —желтые крупные параллелограммы, розетки $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]$ (рис. 260). Кристаллы обладают слабым плеохроизмом.

Открываемый минимум 1 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1000.

Zn^{2+} —желтые кристаллы—иглы, обладающие слабым плеохроизмом.

Открываемый минимум 2 γ Zn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 500.

Чувствительность возрастает до 0,03 γ Zn^{2+} , если выполнять реакцию с остатком после выпаривания капли исследуемого раствора.

Co^{2+} —кристаллы в виде связок тонких игл, обладающих слабым плеохроизмом.

Открываемый минимум 0,3 γ Co^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 3300.

Ni^{2+} —кристаллы в виде мелких шестиугольников, прямоугольников, параллелограммов, часто с фигурами травления. Обладают желтым, зеленым, синеватым плеохроизмом.

Открываемый минимум 0,1 γ Ni^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Hg^{2+} —кристаллы в виде длинных изогнутых игл.

Открываемый минимум 0,15 γ Hg^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 7500.

Ag^+ —кристаллы в виде ромбов, розеток, пластинок с неровными краями (рис. 261). Обладают интенсивным плеохроизмом.

Открываемый минимум 20 γ Ag^+ .

Предельная концентрация 1 : 50.

Au^{3+} —кристаллы в виде X-образных дендритов и игл (рис. 262).

Открываемый минимум 0,2 γ Au^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 5000.

5. В каплю раствора соли меди, содержащую избыток аммиака, вносят маленький кристалл ферроцианида калия. По мере испарения аммиака выпадает осадок $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, кристаллизующийся в виде светложелтых или красноватых дендритов и пластинок с неправильными очертаниями; реже наблюдаются квадраты и ромбы (рис. 263). Кристаллы имеют прямое погасание и слабый плеохроизм.

Открываемый минимум 0,1 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Значительно лучше удается реакция, если ее проводить следующим способом. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и рядом каплю раствора ферроцианида калия.

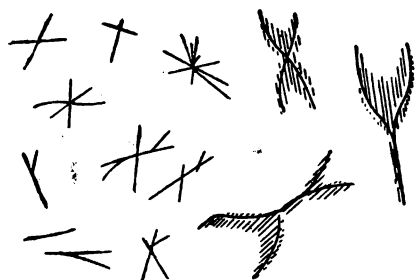


Рис. 262. Кристаллы $\text{Au}^{3+} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ (желтые).

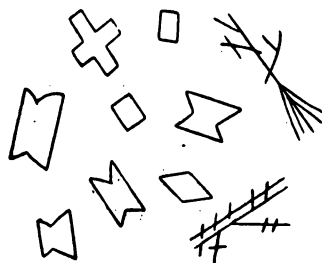


Рис. 263. Кристаллы $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перекристаллизованные из аммиака (красноватые).

Обе капли одновременно обрабатывают парами аммиака и только после этого их соединяют. По мере испарения аммиака выпадают описанные выше кристаллы. При действии уксусной кислоты на кристаллы они, сохраняя свою форму, окрашиваются в интенсивный кровавокрасный цвет.

6. Для обнаружения солей закиси меди²² пользуются раствором изатина в 5%-ном растворе аммиака. Если крупинку соли закиси меди $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2, \text{Cu}_2\text{Br}_2, \text{Cu}_2\text{J}_2, \text{Cu}_2(\text{CNS})_2]$, а также Cu_2O ввести в каплю реактива, то выпадают почти бесцветные звездообразные кристаллы. Соли серебра кристаллизуются в виде пучков красных игл.

Другие микрореакции на медь см. стр. 164, 166, 173, 174, 182, 185, 189, 201, 202, 208.

Кадмий

1. К капле раствора соли кадмия объемом 2 μл прибавляют каплю насыщенного раствора бруцина в разбавленной серной или уксусной кислоте и затем каплю 5%-ного раствора бромид калия²³. Тотчас образуется белый осадок. Под микроскопом наблюдается следующее явление: сначала все поле зрения заполнено

мелкими крупинками; вскоре из крупинок образуются быстро растущие розетки из игл (рис. 264), которые постепенно превращаются в розетки из ромбов и параллелограммов (рис. 265).

Открываемый минимум 0,12 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 16 000.

По данным Е. И. Никитиной²⁴, состав осадка выражается формулой $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{CdBr}_4]$. Реакция применяется для обнаружения кадмия в сплавах.

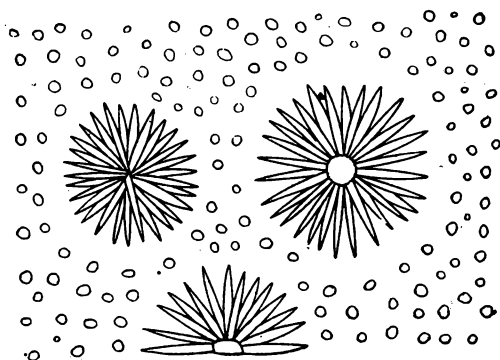


Рис. 264. Кристаллы $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{CdBr}_4]$ (первая фаза реакции).

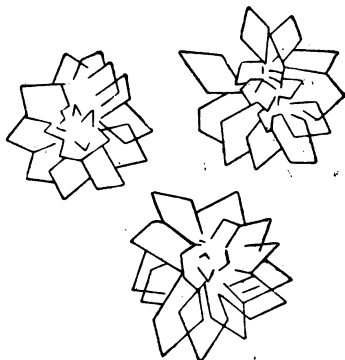


Рис. 265. Кристаллы $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{CdBr}_4]$ (вторая фаза реакции).

Соли меди этой реакции не дают. Соли закиси и окиси ртути с этим реактивом реагируют подобно кадмию. При этом образуются кристаллы нескольких видов. Для реакции берут 2 μл раствора.

Открываемый минимум 0,4 γ Hg_2^{2+} (или Hg^{2+}).

Предельная концентрация 1 : 5000.

Соли висмута образуют кристаллы в виде зеленовато-желтых игл и розеток из игл (рис. 266). Для реакции берут 2 μл раствора.

Открываемый минимум 0,4 γ Bi^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 5000.

Соли сурьмы образуют быстро увеличивающийся осадок—зернышки, которые вскоре превращаются в бесцветные розетки из игл и палочек (рис. 267). Для реакции берут 2 μл раствора.

Открываемый минимум 0,3 γ Sb^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 6500.

В описанной реакции вместо бруцина можно пользоваться некоторыми другими органическими основаниями, а вместо бромида—роданидом или иодидом. Отметим несколько таких реакций.

К капле раствора соли кадмия прибавляют каплю пиридина и вводят в нее кристалл KBr или NH_4CNS . Выпадает осадок $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ или $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ в виде мелких призматических кристаллов²⁵.

Открываемый минимум 0,05 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Реакцию дают и ионы некоторых других металлов:

Zn^{2+} —кристаллы в виде тонких игл.

Открываемый минимум в присутствии КВг составляет 1 γ Zn^{2+} (1 : 1000), в присутствии NH_4CNS —0,05 γ Zn^{2+} (1 : 20 000).

Cu^{2+} —зеленые кристаллы $[Cu(C_5H_5N)_2](CNS)_2$ в виде розеток из палочек; кристаллы с неправильными очертаниями; X-образные, изогнутые кристаллы.

Ni^{2+} —голубой кристаллический осадок состава $[Ni(C_5H_5N)_2](CNS)_2$.

Co^{2+} —кристаллический осадок.

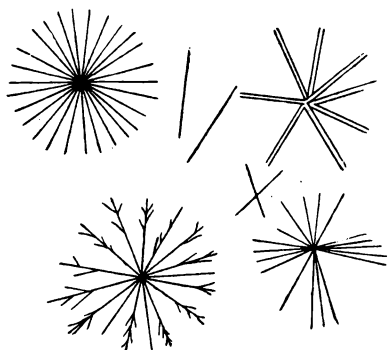


Рис. 266. Кристаллы Bi^{3+} +бруцин+КВг (зеленовато-желтые).

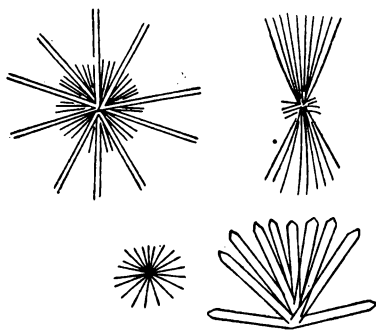


Рис. 267. Кристаллы Sb^{3+} +бруцин+КВг.

Для открытия кадмия можно также применять смесь равных объемов хинолина и насыщенного раствора роданида аммония. При приготовлении смеси прибавляют разб. HNO_3 до полного растворения хинолина.

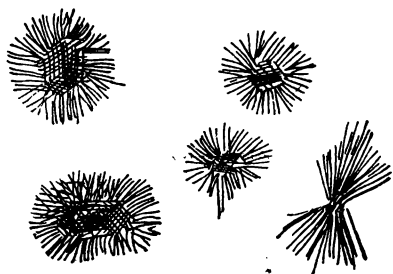


Рис. 268. Кристаллы Cd^{2+} +хинолин+ NH_4CNS .

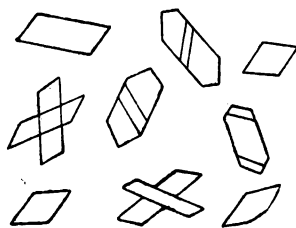


Рис. 269. Кристаллы $[Cd(C_6H_{12}N_4)_2](CNS)_2 \cdot 6H_2O$.

При действии этого реактива характерные осадки дают следующие катионы: Cd^{2+} —медленно выпадают комочки, покрытые тонкими иглами (рис. 268).

Открываемый минимум 3 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 330.

Cu^{2+} —кристаллический осадок.

Zn^{2+} —кристаллический осадок—ромбы, параллелограммы и шестиугольники, сильно преломляющие свет; реакция малочувствительна.

Co^{2+} —синие или голубые призмы, кубы, а также кристаллы других форм.
 Fe^{2+} —красные кристаллы неправильной формы, выпадающие при трении палочкой.

Открываемый минимум 0,3 γ Fe^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 3300.

Каплю водного раствора, содержащего 10% уротропина и 5% роданида аммония, смешивают с каплей раствора соли кадмия (2 μл). При трении стеклянной палочкой выпадают кристаллы в виде бесцветных параллелограммов, ромбов, а также кристаллы других форм (рис. 269).

Состав осадка $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2](\text{CNS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 2 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1000.

Подкисленные растворы солей меди (2 μл) дают с этим реактивом кристаллы, имеющие вид зеленоватых или зеленовато-желтых прямоугольников; кроме того, образуются и X-образные кристаллы (рис. 270), имеющие состав $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2](\text{CNS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 0,2 γ Cu^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Этим реакциям на кадмий и медь мешают ионы Hg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} , которые также вызывают образование кристаллических осадков.

В присутствии иодида калия уротропин образует с солями кадмия осадок, кристаллизующийся в виде бесцветных шестиугольников и шестисторонних призм²⁶.

Открываемый минимум 1 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1000.

Присутствие ионов Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} и Sn^{2+} не мешает этой реакции.

С. И. Гусев²⁷ предложил микрореакцию на кадмий с 5%-ным раствором антипирина в 10%-ном растворе бромиды калия. Каплю раствора соли кадмия смешивают с каплей этого реактива и подкисляют серной кислотой.

Выпадают кристаллы $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2) \cdot \text{H}_2[\text{CdBr}_4] \cdot 2\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ в виде призм, дендритов, а также X-образные кристаллы. Соли меди, цинка и малые количества Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} и Sn^{2+} не мешают реакции. Следует отметить, что, по данным В. И. Кумова²⁸, при выполнении реакции с неподкисленным раствором антипирина и бромида калия образуется осадок состава $[\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_2]\text{Br}_2$; если в растворе был цинк, то образуется аналогичное соединение цинка.

2. К капле нейтрального или слабокислого раствора соли кадмия прибавляют каплю роданомеркуриата аммония. Выпадают кристаллы $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде бесцветных прозрачных призм (см. рис. 7, стр. 13).

Открываемый минимум 1 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 1000.

В присутствии ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} или Zn^{2+} образуются смешанные кристаллы и изменяется цвет или форма кристаллов

осадка. В присутствии солей кобальта образуются смешанные кристаллы $(\text{Cd}, \text{Co})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ голубого или синего цвета; примесь Fe^{3+} или Cu^{2+} придает кристаллам фиолетовую окраску. По окраске кристаллов можно обнаружить весьма малую примесь Co^{2+} , Fe^{3+} или Cu^{2+} к кадмию или его солям¹⁶.

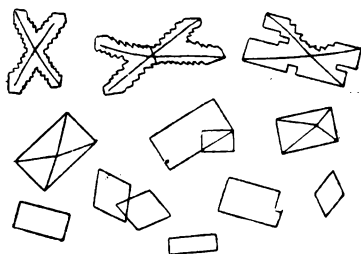


Рис. 270. Кристаллы $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2](\text{CNS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (зеленовато-желтые).

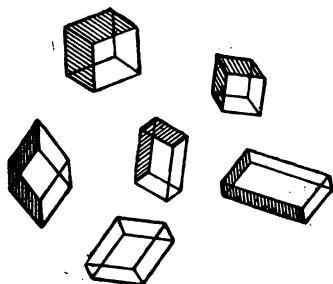


Рис. 271. Кристаллы $\text{Rb}_4[\text{CdCl}_6]$.

О других реакциях с роданомеркуриатом аммония см. стр. 165.

3. Каплю исследуемого раствора выпаривают на предметном стекле. Полученный сухой остаток смачивают каплей насыщенного раствора хлорида рубидия. Выпадают кристаллы $\text{Rb}_4[\text{CdCl}_6]$ в виде бесцветных прозрачных ромбоэдров (рис. 271).

Открываемый минимум 0,01 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

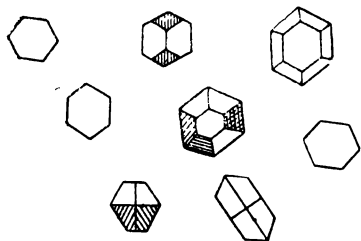


Рис. 272. Кристаллы $\text{Cs}_4[\text{CdCl}_6]$.

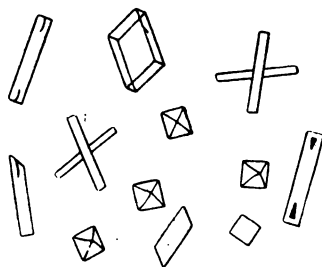


Рис. 273. Кристаллы $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В качестве осадителя вместо RbCl можно применять CsCl . Осаждение кадмия в виде $\text{Cs}_4[\text{CdCl}_6]$ (рис. 272) является еще более чувствительной реакцией. Обнаружению кадмия мешают ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} и Bi^{3+} , образующие кристаллические осадки CsCl .

Для выполнения этих реакций испытуемую соль следует перевести в хлорид или нитрат. Сульфат кадмия дает осадок, состоящий из кристаллов иной формы.

Внешний вид кристаллов осадка в значительной степени зависит от количества кадмия; иногда $\text{Rb}_4[\text{CdCl}_6]$ кристаллизуется в форме бипирамид и шестиугольников, а $\text{Cs}_4[\text{CdCl}_6]$ нередко выпадает в виде ромбоэдров¹³.

4. При внесении в каплю нейтрального раствора соли кадмия крупинки шавелевой кислоты или оксалата аммония осаждаются $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуется в виде длинных бесцветных призм, крестов и ромбов (рис. 273), имеющих косое погасание и слабые интерференционные окраски.

Открываемый минимум 0,35 γ Cd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 3000.

Реакции мешает присутствие солей висмута (стр. 208), цинка (стр. 161), меди и свинца. Соли свинца при таких же условиях образуют кристаллы PbC_2O_4 в виде мелких игл, дендритов и шестиугольников с прямым погасанием.

Открываемый минимум 0,2 γ Pb^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 5000.

Другие микрореакции на кадмий см. стр. 165, 166, 169, 171, 173, 182, 185, 197, 198, 208, 220.

Дробное обнаружение меди и кадмия. 2—3 капли исследуемого раствора обрабатывают избытком аммиака на предметном стекле и фильтруют²³.

В одной капле фильтрата обнаруживают медь по образованию смешанных кристаллов $(\text{Cd}, \text{Cu})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (стр. 196). Каплю подкисляют уксусной кислотой, добавляют каплю 20%-ного раствора нитрата кадмия и затем каплю роданомеркуриата аммония. В присутствии меди выпадают фиолетовые смешанные кристаллы. Ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Ag^+ не мешают обнаружению меди.

Предельные отношения следующие:

$$\text{Cu}^{2+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 2300 \text{ при } 4 \gamma \text{ Cu}^{2+}$$

$$\text{Cu}^{2+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 50 \text{ при } 10 \gamma \text{ Cu}^{2+}$$

$$\text{Cu}^{2+} : \text{Ag}^+ = 1 : 1000 \text{ при } 5 \gamma \text{ Cu}^{2+}$$

Во второй капле аммиачного фильтрата обнаруживают кадмий, пользуясь реакцией с раствором бруцина и бромида калия (стр. 199). Каплю выпаривают досуха, и остаток прокаливают для удаления следов ртути. Остаток растворяют в капле 2 н. серной кислоты и смешивают с каплей раствора бруцина и бромида калия. Реакция на кадмий удастся при следующих предельных отношениях:

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 550 \text{ при } 0,3 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 170 \text{ при } 0,6 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 170 \text{ при } 0,6 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 1000 \text{ при } 0,3 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Ag}^+ = 1 : 280 \text{ при } 0,8 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Cr}^{3+} = 1 : 120 \text{ при } 1,2 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 70 \text{ при } 0,6 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 300 \text{ при } 0,3 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Mn}^{2+} = 1 : 400 \text{ при } 0,3 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Pb}^{2+} = 1 : 1000 \text{ при } 0,6 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Bi}^{3+} = 1 : 600 \text{ при } 0,6 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Sn}^{2+} = 1 : 440 \text{ при } 0,8 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Sb}^{3+} = 1 : 120 \text{ при } 0,8 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

$$\text{Cd}^{2+} : \text{Hg}^{2+} = 1 : 370 \text{ при } 0,6 \gamma \text{ Cd}^{2+}$$

В присутствии большого количества солей цинка по краям капли образуются кристаллы в виде грубых шестиугольников, прямоугольников и другие кристаллы, легко отличимые от кристаллов соединения кадмия.

В присутствии серебра аморфный осадок AgBg выпадает раньше, чем образуются кристаллы соединения кадмия; поэтому образование AgBg не мешает реакции на кадмий. В присутствии щелочноземельных металлов и свинца лучше пользоваться не сернокислым, а уксуснокислым раствором бруцина.

Висмут

1. При введении большой крупинки RbCl в каплю слабокислого солянокислого раствора соли висмута выпадают кристаллы $\text{Rb}_2[\text{BiCl}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в виде крупных ромбических пластинок и шестиугольников (рис. 274).

Открываемый минимум $0,13 \gamma \text{Bi}^{3+}$.

Предельная концентрация $1 : 7500$.

В этой реакции вместо RbCl можно применять CsCl . Кристаллы $\text{Cs}_2[\text{BiCl}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ мельче кристаллов соответствующего соединения рубидия.

Соли трехвалентной сурьмы дают такую же реакцию. При действии RbCl или CsCl соли меди, кадмия, свинца образуют кристаллические осадки.

Если проводить реакцию в присутствии NaBg , то осаждаются как в присутствии висмута, так и сурьмы кристаллы, имеющие вид шестисторонних зелено-желтых листочков.

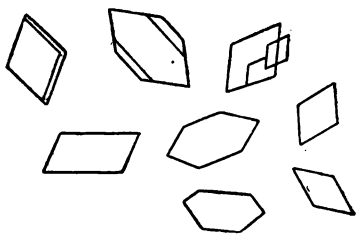


Рис. 274. Кристаллы $\text{Rb}_2[\text{BiCl}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Реакция становится более характерной, если до введения RbCl или CsCl в каплю внести крупинку KJ . В присутствии висмута образуется осадок $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$, кристаллизующийся в виде красных шестиугольников (см. рис. 15 и 16, стр. 17).

Соли сурьмы образуют при этом осадок $\text{Cs}[\text{SbJ}_4]$, цвет и форма кристаллов которого почти не отличаются от цвета и формы кристаллов $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$.

Открываемый минимум $0,1 \gamma \text{Sb}^{3+}$.

Предельная концентрация $1 : 10\,000$.

$\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$ отличается от соответствующего соединения сурьмы отношением к щелочному раствору SnCl_2 . Раствор, находящийся над осадком, удаляют кусочком фильтровальной бумаги, и осадок смачивают каплей свежеприготовленного раствора SnCl_2 в KOH . Соединение висмута окрашивается при этом в черный цвет (восстановление до металлического висмута); соединение сурьмы растворяется в этом реактиве. Можно также подействовать на кристаллы каплей раствора сульфида аммония; кристал-

лы, в состав которых входит висмут, приобретают темнокоричневую окраску (образование Bi_2S_3); соответствующее соединение сурьмы либо не меняет своей окраски, либо растворяется в сульфиде аммония.

Реакции образования $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$ и $\text{Cs}[\text{SbJ}_4]$ применяются для обнаружения висмута и сурьмы в сплавах.

Необходимо указать, что аналогичную реакцию дают и соединения мышьяка²⁹. As_2O_3 (возгон) или другое соединение мышьяка растворяют в капле 50%-ной HNO_3 и осторожно выпаривают досуха на предметном стекле. Остаток растворяют в капле 10%-ной HCl , вводят кристаллик хлорида цезия и оставляют стоять на несколько минут. Отсутствие осадка свидетельствует о том, что в растворе нет сурьмы. Затем в раствор вводят кристалл нитида калия. В присутствии мышьяка выпадает яркокрасный осадок $\text{Cs}_2[\text{AsJ}_5]$ или $\text{Cs}_3[\text{AsJ}_6]$, кристал-

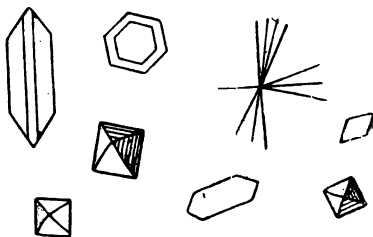


Рис. 275. Кристаллы $3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{BiCl}_3$.

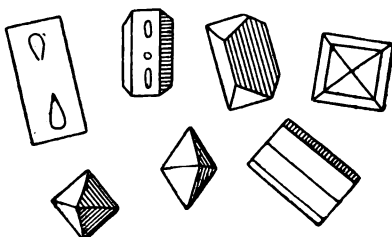


Рис. 276. Кристаллы $3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{SbCl}_3$.

лизующийся в виде правильных шестисторонних звездочек и шестиугольников, похожих на кристаллы $\text{Cs}[\text{SbJ}_4]$. Соединения различаются по отношению к парам пиридина: $\text{Cs}_2[\text{AsJ}_5]$ от действия пиридина растворяется, и по краям капли появляются кристаллы—зеленовато-желтые иглы; $\text{Cs}[\text{SbJ}_4]$ при этом теряет свою окраску, но шестиугольная форма кристаллов сохраняется. Реакция позволяет обнаруживать до $0,01 \mu \text{ As}$. При добавлении капли насыщенного раствора NaJ и внесении крупинки CsCl в каплю⁹ солянокислого раствора SnCl_4 образуется осадок $\text{Cs}[\text{SnJ}_5]$, кристаллизующийся в виде черных квадратов и ромбов длиной до 20μ .

2. Крупинку соли висмута растворяют в капле смеси равных объемов воды и конц. HCl . В полученный раствор вносят крупинку уротропина или прибавляют каплю его раствора в разб. HCl . Появляются октаэдры, ромбы, а также кристаллы другой формы. Состав осадка $3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{BiCl}_3$ (рис. 275); особенностью кристаллов является сильное преломление света.

Открываемый минимум $0,4 \gamma \text{ Bi}^{3+}$.

Предельная концентрация $1 : 25000$.

При этих же условиях кристаллические осадки образуют также ионы Sb^{3+} и Sn^{2+} (рис. 276 и 277).

Открываемый минимум достигает $0,4 \gamma \text{ Sb}^{3+}$ ($1 : 2500$) и $0,2 \gamma \text{ Sn}^{2+}$ ($1 : 5000$).

В слабокислой среде характерную реакцию с уротропином дают соли ртути. В растворах хлорида двухвалентной ртути (сулемы) образуется осадок $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде характерных многолучевых звезд, тетраэдров, октаэдров и др. (рис. 278). Кристаллы характеризуются прямым погасанием и отсутствием плеохроизма.

Открываемый минимум $6 \gamma \text{ Hg}^{2+}$.

Предельная концентрация $1 : 350$.

Чувствительность реакции возрастает от прибавления этилового спирта.

В растворах нитрата закиси ртути уротропин образует осадок, кристаллизующийся в виде шестиугольников, палочек и розеток из длинных игл (рис. 279). Эти кристаллы характеризуются прямым погасанием и, в отличие от осадка, образованного сулемой, имеют интенсивные интерференционные окраски.

Открываемый минимум $1 \gamma \text{ Hg}_2^{2+}$.

Предельная концентрация $1 : 2000$.

Реакцию малой чувствительности дают с уротропином также соли кадмия.

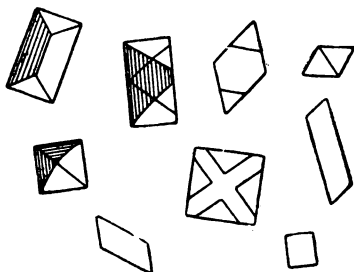


Рис. 277. Кристаллы $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

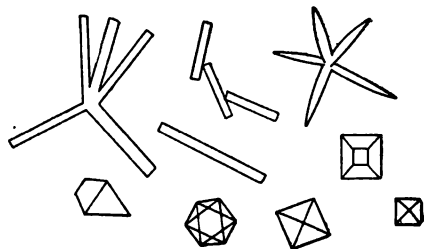


Рис. 278. Кристаллы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Реакция на висмут с уротропином становится более чувствительной и характерной при ее выполнении в присутствии иодида калия²⁶: 1%-ный раствор КИ в 10%-ном водном растворе уротропина образует с слабокислыми растворами солей висмута

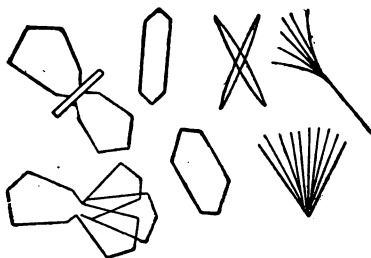


Рис. 279. Кристаллы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

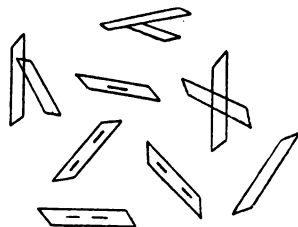


Рис. 280. Кристаллы $[\text{Bi}(\text{CNS})_6]\text{H}_3 \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (оранжево-желтые).

(объем $3 \mu\text{л}$) оранжево-желтый кристаллический осадок состава $5(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HJ}) \cdot 3(\text{HBiJ}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Под микроскопом наблюдаются оранжево-желтые шестиугольники.

Открываемый минимум $0,05 \gamma \text{ Bi}^{3+}$.

Предельная концентрация $1 : 60\,000$.

Соли сурьмы дают кристаллический осадок такого же цвета и формы. Кристаллические осадки образуют также соли двухвалентного олова (желтые октаэдры), кадмия (бесцветные шестиугольники) и двухвалентной ртути.

Следует отметить, что при действии окислителей выделяется иод, который с уротропином образует бурые кристаллы уротропин-полиииодидов $C_6H_{12}N_4 \cdot J_4$ и $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2$. Кристаллы имеют вид крупных шестиугольников и красно-бурых прямоугольников.

Аналогичные реакции на висмут дают, в присутствии иодида калия, также многие другие амины, например хинолин, *о*-окси-хинолин³⁰, β -нафтиламин³¹, пиридин, пиперазин, антипирин, пирамидон.

3. Соли висмута образуют кристаллические осадки со многими органическими основаниями в присутствии роданида аммония. Если каплю раствора соли висмута (2 μ л) смешать с каплей 1 %-ного раствора роданида аммония и добавить к смеси каплю 0,5 %-ного раствора акридина в 0,5 н. серной кислоте, то осаждаются кристаллы $[Bi(CNS)_6]H_3 \cdot (C_{13}H_9N)_3 \cdot 6H_2O$ в виде оранжево-желтых параллелограммов (рис. 280), обладающие прямым погасением³².

Открываемый минимум 2 γ Bi^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 1000.

При действии этого реактива образуются кристаллические осадки и с некоторыми другими катионами. Особенно чувствительной является реакция с солями цинка; в этом случае сначала выпадает мелкозернистый желтый осадок, иногда же кристаллизуются мелкие иглы, в дальнейшем—параллелограммы, бипирамиды (рис. 281). Состав осадка $[Zn(CNS)_4]H_2 \cdot (C_{13}H_9N)_2$.

Открываемый минимум 0,01 γ Zn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 100 000.

Соли кадмия, меди и кобальта кристаллизуются в форме розеток из игл: реакция в этом случае мало чувствительна. Соли окиси железа при достаточно высокой концентрации образуют темнокрасные призматические кристаллы. При действии этого же реактива образуются кристаллические осадки с солями индия (мелкие призмы), золота (желтые изогнутые иглы), палладия (шестиугольники), платины и иридия³³.

М. В. Гапченко и О. Г. Шейнцис³⁴ рекомендуют реакцию на висмут с насыщенным водным раствором хинолина и роданидом аммония. В результате реакции выпадает желтый аморфный осадок, в котором быстро образуются золотисто-желтые X-образные кристаллы длиной до 150 μ , а также четырехугольники и палочки.

Открываемый минимум 0,3 γ Bi^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 3300.

4. К капле раствора соли висмута прибавляют каплю конц. HCl и маленький кристалл оксалата калия; нагревают до кипения и разбавляют 2—3 каплями воды. При охлаждении выпадает осадок оксалата висмута и калия $K[Bi(C_2O_4)_2]$ в виде сильно преломляющих свет характерных кристаллов, преимущественно бипирамид, реже ромбов (рис. 282).

Открываемый минимум 0,3 γ Bi^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 3300.

Реакции мешают ионы Sn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} и др., образующие оксалаты, трудно растворимые в кислотах.

5. В каплю сернокислого раствора соли висмута вводят крупинку K_2SO_4 или Na_2SO_4 . Выпадает осадок двойного сульфата висмута и калия или натрия (см. рис. 152 и 153, стр. 120 и 121).

Открываемый минимум $0,3 \gamma Bi^{3+}$.

Предельная концентрация $1 : 3300$.

Реакция позволяет обнаруживать Bi^{3+} в присутствии Sb^{3+} , Sn^{4+} и As^{3+} . Свободные HCl или HNO_3 мешают реакции, так же

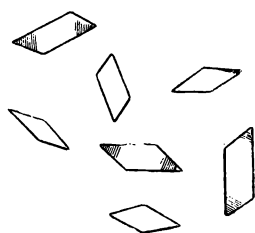


Рис. 281. Кристаллы $[Zn(CNS)_4]H_2 \cdot (C_{13}H_9N)_2$ (желтые).

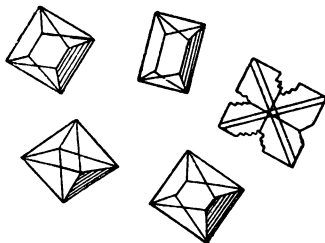


Рис. 282. Кристаллы $K[Bi(C_2O_4)_2]$.

как и соли щелочноземельных металлов и свинца. Кроме солей висмута, аналогичную реакцию с K_2SO_4 или Na_2SO_4 дают соли церия.

Другие микрореакции на висмут см. стр. 165, 200, 217.

Анализ смеси катионов висмута, меди, ртути, свинца и кадмия

Раствор, из которого удалены катионы подгруппы серебра (стр. 190), выпаривают досуха и остаток растворяют в 2—3 каплях 2 н. HCl . Раствор помещают в коническую пробирку и пропускают через него в течение 1 мин. сероводород, затем разбавляют в несколько раз водой, нагревают, снова пропускают сероводород и центрифугируют. Жидкость отсасывают, переносят в другую коническую пробирку и анализируют, как указано на стр. 153. Осадок сульфидов промывают сероводородной водой и слабо нагревают с 1—2 каплями раствора полисульфида аммония. Раствор, содержащий As^{3+} , Sn^{4+} и Sb^{3+} , отделяют центрифугированием и анализируют, как указано на стр. 220, а осадок промывают раствором полисульфида аммония и сероводородной водой.

Осадок, содержащий сульфиды ртути, свинца, висмута, меди и кадмия, нагревают в маленькой пробирке с каплей 25%-ной азотной кислоты и отделяют от нерастворившейся части (HgS и серы) центрифугированием. Осадок после промывания разбавленной HNO_3 растворяют в капле царской водки или в конц. HCl , к которой добавлен пергидрол; каплю раствора осторожно выпаривают, и остаток испытывают на ртуть, например, пользуясь реакцией образования $Co[Hg(CNS)_4]$ (стр. 183).

Полученный азотнокислый раствор выпаривают с 1—2 каплями 2 н. серной кислоты досуха; остаток обрабатывают 1—2 каплями 2 н. серной кислоты и центрифугируют. Нерастворившуюся часть (PbSO_4) испытывают на свинец [реакция образования $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, стр. 186], а раствор концентрируют, добавляют к нему 1—2 капли воды и нагревают. Выпадающий при этом осадок основного сульфата висмута промывают водой (центрифугирование) и испытывают на висмут, например, реакцией с KJ и CsCl (стр. 205).

После удаления основного сульфата висмута остается раствор, содержащий сульфаты меди и кадмия; его переносят в микротигель или на фарфоровую пластинку, где выпаривают досуха; остаток прокаливают в течение 1 мин. до начала темнокрасного каления. По охлаждении прибавляют 1—2 капли воды и нагревают. Сульфат кадмия переходит в раствор. Кадмий открывают реакцией с роданомеркуриатом аммония (стр. 202). Остаток, после удаления CdSO_4 , промывают водой, растворяют в 1—2 каплях 2 н. азотной кислоты и испытывают на медь (стр. 195).

Приведенный способ анализа позволяет обнаруживать свинец в присутствии 1000-кратного количества висмута, а висмут—в присутствии 100-кратного количества меди и обнаруживать кадмий даже при 10 000-кратном избытке меди.

Рутений

1. Если в каплю раствора $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ внести крупинку CsCl , то выпадают очень мелкие красновато-бурые кристаллики $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_6]$.

Открываемый минимум 0,8 γ Ru^{IV} .

Предельная концентрация 1 : 1200.

Если пользоваться в этой реакции TlNO_3 вместо CsCl , то образуются несколько более крупные кристаллы $\text{Tl}_2[\text{RuCl}_6]$. В качестве осадителей можно пользоваться и некоторыми органическими основаниями или их хлоридами.

Например, в присутствии хлорида метиламина по мере испарения растворителя выделяются очень крупные серо-зеленые кристаллы—кубы¹⁴.

2. Бромид тетраэтиламмония $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$, взятый в виде 10%-ного раствора, медленно осаждает кристаллы—красные розетки, состоящие из трех листочков¹⁴. Реакция удается и в присутствии палладия, платины и иридия.

Родий

1. В каплю раствора соли родия вводят крупинку KNO_3 . Выпадают кристаллы состава $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ в виде мелких желтых кубов.

Открываемый минимум 0,1 γ Rh^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Чувствительность реакции повышается, если проводить осаждение в присутствии CsCl. Выпадает осадок $\text{Cs}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Следует отметить, что в растворах солей родия, при достаточной концентрации, от прибавления одного только CsCl выпадает осадок $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_6]$, кристаллизующийся в виде розово-красных игл и палочек; реакция мало чувствительна.

2. К капле раствора RhCl_3 прибавляют каплю конц. HNO_3 и затем каплю роданомеркуриата аммония. Выпадает желтый кристаллический осадок³³. В 0,01%-ном растворе RhCl_3 осадок появляется только после прибавления ZnSO_4 (образуются смешанные кристаллы).

Другие микрореакции на родий см. стр. 212.

Палладий

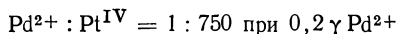
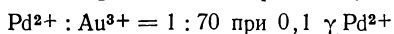
1. При добавлении спиртового раствора или кристаллика диметилглиоксима к капле солянокислого раствора PdCl_2 выпадает желтый осадок диметилглиоксимата палладия. Под микроскопом видны кристаллы—иглы такой же формы, как и кристаллы соответствующих соединений никеля (см. рис. 219, стр. 171). В проходящем свете иглы кажутся бурыми, в отраженном—зелено-желтыми. Кристаллы имеют прямое погасание и розово-желтый плеохроизм¹⁴.

Следующий способ повышает чувствительность реакции³⁵. Каплю исследуемого раствора выпаривают досуха на предметном стекле. После охлаждения сухой остаток смачивают каплей насыщенного раствора диметилглиоксима в смеси равных объемов 96%-ного этилового спирта и 5%-ной уксусной кислоты. Быстро появляются кристаллы диметилглиоксимата палладия в виде игл.

Открываемый минимум 0,005 γ Pd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 200 000.

Реакция позволяет обнаруживать палладий в присутствии большого избытка некоторых других катионов:



Реакция удается в присутствии других платиновых металлов³⁵. Обнаружить Pd^{2+} можно легко, если он присутствует в количестве, в несколько сот раз меньшем количества Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

2. В солянокислый раствор хлорида палладия вводят кристалл тиомочевин $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. В присутствии больших количеств палладия образуются кристаллы $[\text{Pd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$ в виде бурых дендритов; позже выпадают крупные желтые иглы с зазубренными, неровными краями. При меньших количествах палладия

получаются кристаллы в виде желтых квадратов, октаэдров (рис. 283), реже—в виде игл и шестиугольников¹⁴.

При этой реакции образуются кристаллические осадки: хлороплатины—красновато-бурые дендриты, соли родия (RhCl_3)—мелкие красновато-бурые шестиугольники, соли иридия (IrCl_3)—мелкие бесцветные розетки. Отметим, что при добавлении реактива к соли рутения (RuCl_3) появляется синяя окраска.

3. В каплю раствора PdCl_2 вносят крупинку KCl и, после ее растворения, добавляют каплю этилового спирта; выпадают кристаллы в виде бесцветных маленьких кубов и длинных тонких бледножелтых игл и пластинок. Состав осадка $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (рис. 284). В концентрированных растворах образуются крис-

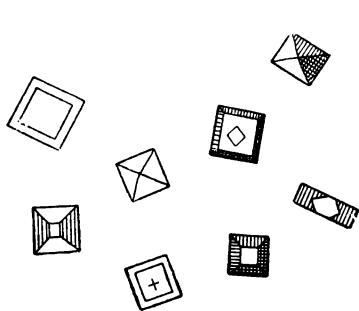


Рис. 283. Кристаллы $[\text{Pd}(\text{CS}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$ (желтые).

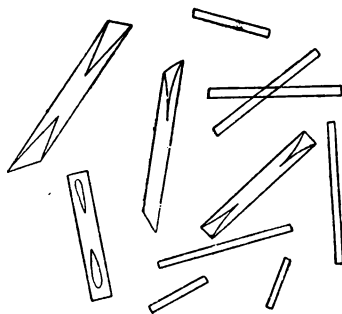


Рис. 284. Кристаллы $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ или $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]$ (бледножелтые).

таллы и без добавления спирта. Такая же, но несколько более чувствительная реакция происходит при употреблении в качестве реактива крупинки RbCl и CsCl . Если осаждают крупинкой TiNO_3 , то образуются кристаллы $\text{Ti}_2[\text{PdCl}_4]$ в виде бурых палочек и игл. Все эти кристаллы обладают прямым погашением и интенсивным плеохроизмом.

Открываемый минимум $0,2 \gamma \text{ Pd}^{2+}$ (при осаждении $\text{Ti}_2[\text{PdCl}_4]$).

Предельная концентрация $1 : 5000$.

Если до прибавления соли калия (рубидия или цезия) ввести в каплю крупинку NaBr , то образуются кристаллы $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$, имеющие форму таких же игл и призм, как и соответствующие кристаллы хлористых соединений; в отличие от кристаллов хлористых соединений, эти кристаллы окрашены в красно-бурый или оранжево-красный цвет.

Если проводить осаждение не галоидной солью, а крупинкой KNO_2 , то получаются кристаллы $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ в виде бледножелтых игл и прямоугольников.

4. К капле раствора соли палладия прибавляют избыток роданида аммония. Раствор нагревают и вводят в него крупинку TiNO_3 . При охлаждении осаждаются буро-желтые кристаллы $\text{Ti}_2[\text{Pd}(\text{CNS})_4]$ —прямоугольники, крестики и розетки.

Открываемый минимум 0,07 γ Pd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 14 000.

Соли четырехвалентной платины при этой реакции образуют кристаллический осадок (ромбы). Кристаллический осадок дают также соли золота.

5. К капле раствора соли палладия прибавляют каплю 2%-ного раствора КJ. Выпадает темнобурый осадок иодида палладия PdJ_2 . Осадок растворяют в аммиаке. Из полученного раствора вскоре кристаллизуется $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$ —желтые или бурые прямоугольные дендриты (рис. 285).

Открываемый минимум 0,1 γ Pd^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Реакции мешает избыток КJ, в котором растворяется осадок PdJ_2 . Следует отметить, что если в растворе присутствует соль свинца, то от добавления КJ и аммиака могут выпасть желтоватые кристаллы $\text{NH}_4[\text{PbJ}_3]$ в виде игл.

6. Крупинка кофеина, введенная в каплю раствора PdCl_2 , осаждает кристаллы соответствующего соединения в виде неправильных прозрачных листочков. Соли золота при этом образуют кристаллический осадок—толстые светло-желтые иглы. Реакция позволяет обнаруживать палладий и золото при одновременном их присутствии¹⁴.

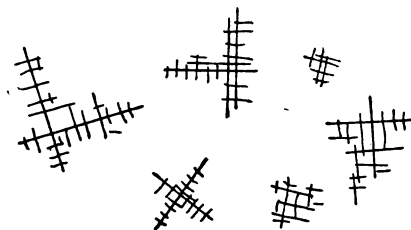


Рис. 285. Кристаллы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$ (желтые или бурые).

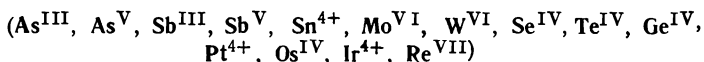
Другие микрореакции на палладий см. стр. 171, 193, 208, 225.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Беренс и П. Клей, Микрохимический анализ, часть первая Л., НХТИ, 1928, стр. 108—110.
2. И. М. Коренман, ЖПХ, **16**, 413 (1943).
3. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, ЖАХ, **7**, 43 (1952).
4. Б. Ормонт, Z. anal. Chem., **70**, 308 (1928).
5. И. М. Коренман, Труды Одесского государственного университета, **133** (1936).
6. Ф. Эмих, Микрохимический анализ, Госхимтехиздат, 1932, стр. 153—155.
7. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 10, 21 (1932).
8. И. М. Коренман и Ш. Месонжник, Зав. лаб., **5**, 168 (1936).
9. Н. Югану, Mikrochemie, **27**, 8 (1939).
10. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений (перевод под редакцией проф. А. С. Комаровского), Госхимиздат, 1950, стр. 26.
11. R. Vivario и M. Wagenaar, Z. anal. Chem., **67**, 298 (1925).
12. C. Putnam и сотр., Z. anal. Chem., **79**, 147 (1927).
13. И. М. Коренман, Ученые записки Горьковского государственного университета, **10**, 68 (1941).
14. W. Whitmore, H. Schneider, Mikrochemie, **17**, 279 (1935).
15. И. М. Коренман, Зав. лаб., **3**, 713 (1934).

16. И. М. Коренман и Е. Н. Лукашева, Зав. лаб., 5, 1438 (1936).
17. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 12, 24 (1932).
18. Н. П. Агафшин, ЖОХ, 7, 2235 (1937).
19. А. Захаров, ЖПХ, 6, 5 (1933).
20. Н. Я. Угнячев и Д. А. Рихтер, Зав. лаб., 4, 1062 (1935).
21. И. М. Коренман, ЖХП, 4, № 3, 276 (1931).
22. И. В. Мепке, Chem. Zbl., II, 706 (1923).
23. И. М. Коренман, Зав. лаб., 6, 1461 (1937).
24. Е. И. Никитина, Зав. лаб., 7, 409 (1938).
25. I. M. Kolthoff и H. Namer, Mikrochemie, 2, 92 (1924).
26. I. Cole, Chem., Zbl. 1923, IV, 559.
27. С. И. Гусев, ЖАХ, 4, 175 (1949).
28. В. И. Кумов, ЖОХ, 19, 1236 (1949).
29. А. Н. Крылова, Аптечное дело, № 2, 22 (1952).
30. И. М. Коренман, Фармацевтический журнал, № 3, 98 (1934).
31. Ю. Д. Гнесин, Вестник фармации, № 4, 188 (1930).
32. A. Langer, Mikrochemie, 25, 71 (1938); Z. anal. Chem., 121, 40 (1941).
33. A. Martini, Mikrochemie, 25, 9 (1938); 26, 227 (1939); 29, 173 (1941); 30, 195 (1942); Z. anal. Chem., 99, 197 (1934); 104, 284 (1936).
34. М. В. Гапченко и О. Г. Шейнцис, ЖПХ, 9, 541, 544 (1936).
35. И. М. Коренман, ЖПХ, 13, 1523 (1940).

КАТИОНЫ V ГРУППЫ



Мышьяк

1. Каплю испытуемого раствора соединяют с каплей магниальной смеси. Осадок $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в присутствии мышьяковой кислоты или ее солей, изоморфен с соответствующей солью фосфорной кислоты (см. «Аммоний», стр. 127, и «Магний», стр. 129).

Открываемый минимум 0,05 γ As^{V} .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Из разбавленных растворов солей мышьяковой и фосфорной кислот выпадают отдельные кристаллы (см. рис. 11, стр. 14), из более концентрированных растворов образуются кристаллы, имеющие вид звездочек и дендритов (см. рис. 12, стр. 14). $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отличается от соответствующей соли фосфорной кислоты отношением к нитрату серебра. Осадок промывают водой и смачивают каплей 0,1 н. раствора AgNO_3 ; соль мышьяковой кислоты окрашивается при этом в бурый цвет, соль фосфорной кислоты—в желтый цвет.

Следует иметь в виду, что 0,5—1%-ные и более концентрированные растворы солей мышьяковистой кислоты также образуют осадок с магниальной смесью; выпадающие кристаллы весьма сходны по форме с кристаллами, образованными солью мышьяковой кислоты.

Такая же реакция происходит при осаждении аналогичной соли кальция. В каплю аммиачного раствора соли мышьяковой кислоты вводят кристаллик ацетата кальция; накрывают покровным стеклом (для предохранения от действия углекислого газа воздуха). Сначала получается аморфный осадок, из ко-

торого скоро выделяются кристаллы $\text{NH}_4\text{CaAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в виде характерных, иногда раздвоенных, прямоугольных палочек (рис. 286).

Открываемый минимум $0,035 \gamma \text{ As}^{\text{V}}$.

Предельная концентрация $1 : 30\,000$.

Фосфаты при этой реакции образуют аморфный осадок. Присутствие большого количества NH_4Cl , а также сульфатов, карбонатов и оксалатов мешает реакции.

Из аммиачного раствора можно осадить также соль, имеющую состав $\text{NH}_4\text{ZnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; форма кристаллов этой соли такая же, как и у соли кальция.

2. К капле исследуемого раствора добавляют каплю 10%-ного раствора аммиака и каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 . В присутствии солей мышьяковой или мышьяковистой кислот сначала выпадает аморфный осадок, переходящий через некоторое время в кристаллический. Осадок Ag_3AsO_4 кристаллизуется в виде бурых звездочек и палочек (рис. 287); осадок Ag_3AsO_3 —в виде более крупных желтых кристаллов (рис. 288), несколько напоминающих кристаллы Ag_3AsO_4 . Фосфаты также образуют желтый кристаллический осадок (рис. 289), отличающийся по форме кристаллов от осадков Ag_3AsO_4 и Ag_3AsO_3 .

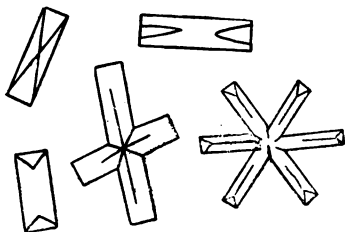


Рис. 286. Кристаллы $\text{NH}_4\text{CaAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Если в каплю разбавленного нейтрального раствора соли мышьяковой кислоты ввести кристалл AgNO_3 , то выпадают коричневые кристаллы Ag_3AsO_4 —трехлучевые розетки и палочки.

Открываемый минимум $0,08 \gamma \text{ As}^{\text{V}}$.

Предельная концентрация $1 : 12\,500$.

Оба варианта этой реакции непригодны для обнаружения солей мышьяковой или мышьяковистой кислот в присутствии фосфатов, хлоридов и других солей, реагирующих с AgNO_3 .

Аналогичная реакция происходит при замене нитрата серебра нитратом закиси ртути. В каплю нейтрального или слабо подкисленного азотной кислотой раствора соли мышьяковой или мышьяковистой кислоты вводят кристалл нитрата закиси ртути. Образуется аморфный осадок, быстро переходящий в кристаллический—светложелтые крупные звезды и дендриты Hg_3AsO_4 (рис. 290).

Открываемый минимум $0,3 \gamma \text{ As}^{\text{V}}$.

Предельная концентрация $1 : 3500$.

При действии этого реактива на растворы фосфатов сразу выпадает кристаллический осадок Hg_3PO_4 (рис. 291). Реакции мешает присутствие солей галоидоводородных и других кислот, образующих осадки с нитратом закиси ртути.

3. Каплю испытуемого на мышьяк раствора слабо нагревают с избытком азотнокислого раствора молибдата аммония. Выпадает желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (рис. 292). Иногда выпадает мелкозернистый

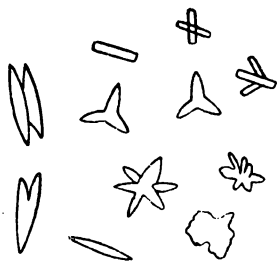


Рис. 287. Кристаллы Ag_3AsO_4 (бурые).

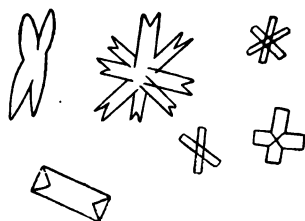


Рис. 288. Кристаллы Ag_3AsO_3 (желтые).

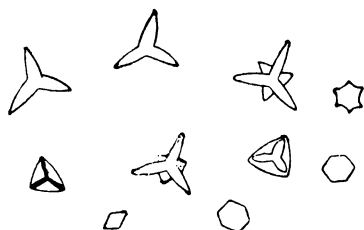


Рис. 289. Кристаллы Ag_3PO_4 (желтые).

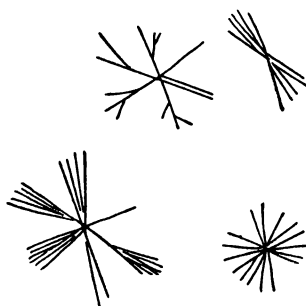


Рис. 290. Кристаллы Hg_3AsO_4 (светложелтые).

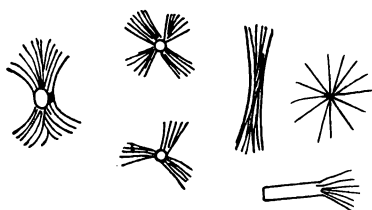


Рис. 291. Кристаллы Hg_3PO_4 .

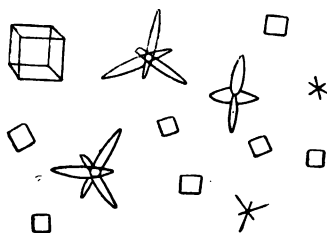


Рис. 292. Кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ или $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (желтые).

осадок, в котором под микроскопом видны мелкие желтые крупинки.

Открываемый минимум 0,2 γ As^V.

Предельная концентрация 1 : 5000.

Реакцию дают как соли мышьяковой, так и мышьяковистой кислоты.

Фосфаты образуют с молибдатом аммония на холоду осадок, имеющий состав $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, кристаллы которого по форме идентичны кристаллам соответствующего соединения мышьяка.

Открываемый минимум 0,8 γ P_2O_5 .

Предельная концентрация 1 : 1200.

Растворимые соли кремневой кислоты образуют при этой реакции желтый осадок силикомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Эти кристаллы имеют такую же форму, как и кристаллы соответствующих соединений мышьяковой и фосфорной кислот¹.

Открываемый минимум 0,3 γ SiO_3^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 3300.

Следует иметь также в виду, что соли висмута с молибдатом аммония в кислой среде образуют кристаллический осадок.

Для идентификации растворяют осадок арсеномолибдата аммония в аммиаке и добавляют ацетат цинка. Выпадают кристаллы состава $\text{NH}_4\text{ZnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Согласно И. П. Рязанову и Л. В. Чурман-тееву², чувствительность реакции на арсенаты и фосфаты значительно увеличивается при осаждении соответствующих солей моноэтаноламина. Реактив в этом случае представляет собой азотнокислый раствор молибдата аммония и моноэтаноламина. Реакцию на фосфаты проводят на холоду, на арсенаты—при слабом нагревании. Образуется осадок $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_5 \cdot \text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Под микроскопом наблюдаются желтые ромбы.

Открываемый минимум 0,015 γ As_2O_5 или P_2O_5 .

Предельная концентрация 1:75 000

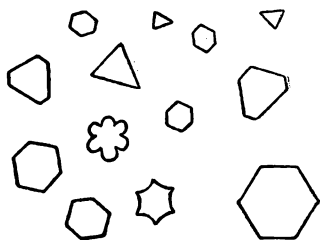


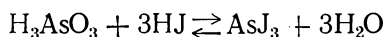
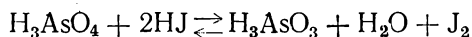
Рис. 293. Кристаллы AsJ_3 (желтые).

4. При действии насыщенного раствора KJ в конц. HCl соли мышьяковой кислоты образуют красивые желтые кристаллы иодида мышьяка AsJ_3 в виде шестиугольников, иногда в виде треугольников (рис. 293). В разбавленных растворах образуется желтая муть. Для реакции берут 3 μл раствора.

Открываемый минимум 0,2 γ As.

Предельная концентрация 1 : 15 000.

Реакцию дают как соли мышьяковистой, так и мышьяковой кислоты. Соли мышьяковой кислоты при действии KJ в кислой среде сначала восстанавливаются до мышьяковистой кислоты:



Реакция становится более чувствительной при следующем способе ее выполнения. Каплю нейтрального или слабощелочного исследуемого раствора (3 μл) выпаривают досуха на предметном стекле; к охлажденному остатку добавляют каплю раствора KJ

в конц. HCl. Образуются желтые кристаллы AsJ_3 , которые заметны даже при очень малых количествах мышьяка.

Открываемый минимум 0,02 γ As.

Предельная концентрация 1 : 150 000.

Фосфаты не дают этой реакции и не мешают обнаружению мышьяка. Предельное отношение $\text{As} : \text{P} = 1 : 500$ при содержании 0,1 γ As.

По цвету и форме кристаллы AsJ_3 напоминают кристаллы PbJ_2 ; иодид мышьяка отличается от иодида свинца нерастворимостью AsJ_3 в избытке раствора KJ и легкой растворимостью в воде.

Ионы Sn^{2+} образуют с KJ желтый кристаллический осадок SnJ_2 (см. рис. 19 и 20, стр. 17).

При достаточном количестве иона Sn^{2+} кристаллы могут достигать в длину 5—7 мм. Кристаллы, смоченные водой, становятся буро-красными. Соли четырехвалентного олова образуют такой же осадок, иногда кристаллизующийся в виде кубов.

Соли трехвалентной сурьмы образуют оранжевый или красный мелкокристаллический осадок SbJ_3 . При действии воды SbJ_3 переходит в желтую подокись сурьмы SbOJ .

5. Каплю исследуемого раствора смешивают на предметном стекле с каплей конц. HCl (уд. вес 1,19); добавляют каплю концентрированного раствора NaJ; перемешивают и затем прибавляют каплю хинолина³. Образуется желто-оранжевый осадок, в котором под микроскопом видны иглы.

Открываемый минимум 0,0004 γ As^{III} .

Предельная концентрация 1 : 500 000.

В этой реакции хинолин можно заменить уротропином.

Другие микрореакции на мышьяк см. стр. 206.

Сурьма

1. Крупинку соли трехвалентной сурьмы нагревают с каплей царской водки для получения сурьмяной кислоты. Полученную жидкость упаривают почти досуха, и остаток смачивают каплей 2 н. раствора КОН. Полученный щелочной раствор нагревают до кипения; охлаждают и добавляют к нему крупинку NaCl. Образуется кристаллический осадок антимоната натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (см. рис. 9 и 10, стр. 14).

Открываемый минимум 0,5 γ Sb^{3+} .

Предельная концентрация 1 : 2000.

Реакция дает возможность обнаруживать сурьму в присутствии Sn^{4+} , AsO_4^{3-} и Bi^{3+} .

2. Для обнаружения очень малых количеств сурьмы применяют окисление гипоиодидом. Исследуемый раствор подщелачивают раствором КОН, вводят в него каплю раствора иода в иодиде калия и затем добавляют кристаллик NaCl. Пробу оставляют в покое. Через некоторое время выделяются кристаллы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Иногда следует дать капле испариться, и остаток

снова смочить водой. Таким способом удастся обнаруживать до $0,05 \gamma \text{ Sb}^{3+}$.

Эту реакцию можно выполнять также следующим способом. Крупинку исследуемого вещества смешивают с 3—6-кратным количеством KNO_3 , и смесь сплавляют на фарфоровой пластинке. Сплав растворяют в 2—3 каплях горячей воды. Каплю полученного раствора смешивают с каплей 1%-ного раствора NaCl . При этом образуются кристаллы антимоната натрия.

3. Для микрохимического обнаружения тартрата антимионил и калия (рвотный камень) проводят реакцию⁴ с 10%-ным раствором AgNO_3 . Около капли раствора рвотного камня помещают каплю раствора AgNO_3 и обе капли соединяют заостренной стеклянной палочкой. Выпадают кристаллы тартрата антимионил и серебра $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ag}(\text{SbO})$ в виде шестиугольников и розеток (рис. 294). Иногда вначале выпадает аморфный осадок; трение стеклянной палочкой ускоряет кристаллизацию.

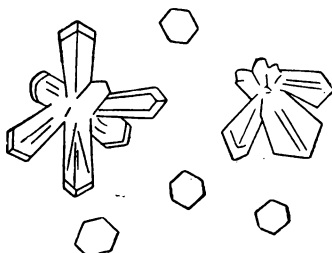


Рис. 294. Кристаллы $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ag}(\text{SbO})$.

Открываемый минимум $2 \gamma \text{ C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO})$.

Предельная концентрация 1 : 500.

Если реакцию проводить в присутствии анилиновой синей, то получают синие кристаллы.

Другие микрореакции на сурьму см. стр. 193, 200, 205—207.

Олово

1. В каплю солянокислого раствора SnCl_4 вводят кристаллик RbCl . Выпадают мелкие октаэдры $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ (см. рис. 175, стр. 135).

Открываемый минимум $0,2 \gamma \text{ Sn}^{4+}$.

Предельная концентрация 1 : 5000.

SnCl_2 не реагирует с RbCl и поэтому должен быть предварительно окислен в SnCl_4 . Это лучше всего сделать, обрабатывая каплю исследуемого раствора парами брома.

Реакция позволяет обнаруживать Sn^{4+} без отделения от Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и других катионов, а также в присутствии сурьмы.

Предельное отношение $\text{Sn}^{4+} : \text{Sb}^{3+} = 1 : 100$.

Вместо RbCl можно применять CsCl . В этом случае образуются октаэдры $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$. Очень малая растворимость $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ является причиной появления весьма мелких кристаллов. Поэтому желательно выполнять эту реакцию в присутствии конц. HCl как средства, замедляющего осаждение. В присутствии 25%-ной HCl осаждение происходит медленно и получаются более крупные октаэдры.

Из других реакций осаждения хлоростанната следует отметить реакцию, предложенную В. А. Назаренко⁵. В каплю солянокислого раствора SnCl_4 , помещенную на предметное стекло, вводят кристаллик хлорида натрия, рядом помещают вдвое меньшую каплю 0,1 М раствора сульфата ферродипиридила $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{SO}_4$ и обе капли соединяют. Более или менее быстро появляются темнокрасные кристаллы $[\text{Fe}(\text{Dip})_3][\text{SnCl}_6]$ в форме шести- и четырехлучевых звездочек. Величина кристаллов 15—20 μ .

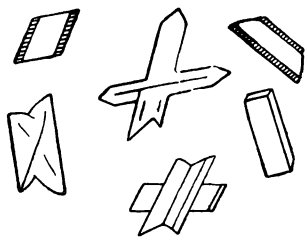
Открываемый минимум 0,001 γ Sn^{4+} .

Предельная концентрация 1 : 1 000 000.

SnCl_2 дает малочувствительную реакцию.

Соли цинка кристаллизуются в виде красных игл, трапеций, звездочек (0,3 γ Zn^{2+}), соли кадмия—почти черные кристаллы; реакция на кадмий мало чувствительна. SbV и AsO_4^{3-} не дают реакции.

2. Кристалл оксалата калия, введенный в каплю раствора SnCl_2 , осаждает SnC_2O_4 . Образуются кристаллы в виде X-образных сростков; кроме того, наблюдаются ромбические, сильно преломляющие свет кристаллы (рис. 295), обладающие косым погасанием.



Открываемый минимум 0,1 γ Sn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

В кислой среде кристаллические осадки с этим реактивом дают также ионы Zr^{4+} , Th^{4+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , La^{3+} .

Рис. 295. Кристаллы SnC_2O_4 .

3. К капле насыщенного раствора сулемы добавляют каплю раствора SnCl_2 . В зависимости от количества Sn^{2+} сулема восстанавливается до каломели (см. рис. 244, стр. 186) или до металлической ртути.

Открываемый минимум 0,07 γ Sn^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 15 000.

Реакцию дают и другие восстановители.

Другие микрореакции на олово см. стр. 155, 206, 207, 218.

Анализ смеси соединений мышьяка, сурьмы и олова

В фильтрате, полученном, как описано на стр. 209, и содержащем соединения мышьяка, олова и сурьмы, разлагают тиосоли. Для этого к раствору добавляют избыток HCl при нагревании. Осаждаются сульфиды мышьяка, сурьмы и олова, содержащие иногда в виде примеси серу и небольшие количества HgS и CuS .

5—10 мг промытого осадка нагревают в конической пробирке с 3—4 каплями 25%-ной соляной кислоты до прекращения выделения сероводорода и центрифугируют. Жидкость переносят в другую пробирку и анализируют, как указано ниже, а остаток, нерастворимый в соляной кислоте (сульфид мышьяка), на-

гревают на предметном стекле с каплей царской водки. При этом сульфид мышьяка окисляется в мышьяковую кислоту, которую идентифицируют по реакции образования соединения, имеющего состав $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стр. 214).

Сульфид мышьяка можно также окислить в мышьяковую кислоту, нагревая его на предметном стекле с каплей 10%-ного раствора аммиака и каплей пергидрола. Получается вполне прозрачный раствор, из которого, после прибавления капли магниевой смеси, выпадают кристаллы $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Полученный раствор в соляной кислоте (см. выше) делят на две части. В одной части обнаруживают олово, пользуясь реакцией с RbCl (стр. 219). С другой частью проводят реакцию на сурьму (стр. 218). Образуются кристаллы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или $\text{Cs}[\text{SbJ}_4]$. Реакция с CsCl и NaJ (стр. 205) позволяет одновременно обнаруживать в одной и той же капле олово в виде $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ и сурьму в виде $\text{Cs}[\text{SbJ}_4]$. Предельные отношения: $\text{Sn}^{4+} : \text{Sb}^{3+} = 1 : 100$ и $\text{Sb}^{3+} : \text{Sn}^{4+} = 1 : 100$.

Метод обнаружения малых количеств олова в присутствии большого количества сурьмы ($\text{Sn}^{4+} : \text{Sb}^{3+} = 1 : 500—1 : 1000$) основан на значительной растворимости сульфида олова в 3—4%-ной соляной кислоте. Осадок сульфидов нагревают на водяной бане с 3—4%-ной соляной кислотой, охлаждают, фильтруют, и в фильтрате обнаруживают олово, применяя реакцию с RbCl (стр. 219). В фильтрат может переходить и сурьма, но в сравнительно незначительном количестве, не мешающем реакции на олово.

Малые количества сурьмы в присутствии избытка олова ($\text{Sb}^{3+} : \text{Sn}^{4+} = 1 : 1000$) удается обнаружить, если предварительно выделить сурьму на цинковой пластинке или на станиоле (стр. 58). Полученную при этом металлическую сурьму растворяют в HCl и H_2O_2 и идентифицируют по образованию $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (стр. 218).

Молибден

Для выполнения указанных ниже реакций соединения молибдена следует окислить до молибденовой кислоты. Это достигается при сплавлении крупинки анализируемого вещества с 10-кратным количеством смеси соды и селитры. Сплав растворяют на предметном стекле в капле воды и сильно подкисляют азотной кислотой.

1. К капле раствора молибдата, сильно подкисленного азотной кислотой, добавляют крупинку NH_4Cl и каплю 5%-ного раствора Na_2HPO_4 . При нагревании выпадают мелкие желтые кристаллы фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (см. рис. 292, стр. 216).

Открываемый минимум 0,1 γ Mo^{VI} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

В таких же условиях вольфраматы образуют осадок фосфоровольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$. Эти кристаллы, в отличие от аналогичных кристаллов соединения молибдена, бесцветны.

Открываемый минимум 0,12 γ W^{VI} .

Предельная концентрация 1 : 8000.

2. Каплю раствора молибдата, помещенную на предметное стекло, слабо подщелачивают раствором NaOH и вносят в нее кристалл TiNO_3 . Образуются кристаллы молибдата таллия Ti_2MoO_4 , имеющие вид тонких желтоватых шестиугольников и шестилучевых звездочек (рис. 296).

Открываемый минимум 0,03 γ Mo^{VI} .

Предельная концентрация 1 : 33 000.

При наблюдении в затемненном поле зрения и в отраженном свете тонкие кристаллы этого осадка кажутся окрашенными в разные цвета.

Следует отметить, что реакция не удастся с молибдатом аммония вследствие влияния освобождающегося аммиака.

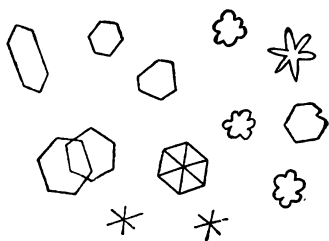


Рис. 296. Кристаллы Ti_2MoO_4
(желтоватые).

Вольфраматы дают аналогичную реакцию.

Открываемый минимум 0,08 γ W^{VI} .

Предельная концентрация 1 : 12 000.

Реакции на молибдаты и вольфраматы мешают $[\text{GeCl}_6]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и другие ионы, образующие осадки с солями таллия. Ниобий и тантал не мешают реакции.

3. Если к капле раствора молибдата прибавить каплю конц. HCl и затем ввести в нее кристалл NH_4CNS и добавить каплю хинолина, то выпадают крупные желтые кристаллы⁶.

4. В каплю раствора молибдата вводят кристалл уротропина; при этом осаждаются характерные кристаллы—бипирамиды и призмы.

Аналогичную реакцию дают вольфраматы⁷.

Вольфрам

1. При действии избытка соляной кислоты на растворы вольфрамовых кислот осаждается вольфрамовая кислота (молибдаты не дают осадка). Осадок промывают и растворяют в малом количестве конц. NH_4OH . Из этого раствора постепенно выкристаллизовывается паравольфрамат аммония $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в виде четырехугольных листочков и длинных игл.

Открываемый минимум 100 γ WO_3 .

Предельная концентрация 1 : 10.

2. В каплю нейтрального или слабощелочного раствора вольфрамата (2 μl) вводят кристаллик хлорида аммония; начинают

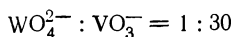
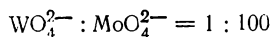
быстро выпадают кристаллы паравольфрамата аммония⁸ в виде бесцветных ромбов и палочек, достигающие иногда больших размеров. В разбавленных растворах кристаллы осадка появляются только после введения в раствор большого избытка хлорида аммония. Характерной особенностью этих кристаллов является их красивая разнообразная окраска и блеск, наблюдаемые в сильном падающем свете, а иногда и в проходящем свете.

Открываемый минимум 0,15 γ W.

Предельная концентрация 1 : 14 000.

Молибдаты и метаванадаты не осаждаются и не мешают обнаружению вольфрамов.

Предельные отношения:



Присутствие хлоридов, сульфатов и других солей также не мешает реакции.

Селен

1. При добавлении KJ к раствору SeO_2 в соляной кислоте выпадает осадок, кристаллизующийся в виде красных табличек. При разбавлении водой образуется красный осадок SeJ_4 .

Открываемый минимум 1 γ Se^{IV} .

Предельная концентрация 1 : 1000.

2. На предметном стекле выпаривают досуха каплю раствора селенита натрия. Остаток смачивают каплей вазелинового масла, добавляют к нему каплю 5%-ного раствора хлорида кальция и накрывают покровным стеклом. Постепенно осаждаются кристаллы селенита кальция CaSeO_3 в форме бесцветных игл, собранных в звездообразные розетки.

3. Для обнаружения элементарного селена его окисляют в селенистую кислоту; для этого слабо нагревают крупинку исследуемого вещества с каплей азотной кислоты (уд. вес 1,4). Каплю полученного раствора разбавляют 1—2 каплями воды и для осаждения вводят в нее крупинку нитрита закиси ртути⁹. Выпадают кристаллы Hg_2SeO_3 в виде игл и розеток из игл (рис. 297).

Другая реакция на элементарный селен заключается в обработке крупинки исследуемого вещества каплей 10%-ного раствора брома в хлороформе. Крупинка покрывается кристаллами, имеющими вид игл; позже образуются шарики красновато-желтого цвета¹⁰.

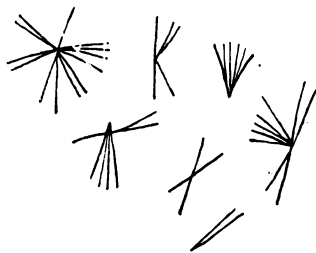


Рис. 297. Кристаллы Hg_2SeO_3 .

Теллур

1. В солянокислый раствор TeO_2 вводят кристалл CsCl . Выпадают небольшие кристаллы $\text{Cs}_2[\text{TeCl}_6]$ в виде светложелтых октаэдров, похожих на кристаллы $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (см. рис. 150, стр. 120). От прибавления KJ кристаллы $\text{Cs}_2[\text{TeCl}_6]$ тотчас же приобретают темную или черную окраску.

Открываемый минимум 0,3 γ Te .

Предельная концентрация 1 : 3300.

Если к раствору TeO_2 в соляной кислоте сначала прибавить KJ , то получается желтый раствор, из которого, после внесения кристалла CsCl , выпадает осадок $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ —небольшие темные октаэдры, звездочки, крестики. Вместо CsCl можно ввести в каплю крупинку NH_4Cl ; при этом образуются кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{TeJ}_6]$ в виде желтых и темнобурых призм. Желтый или бурый кристаллический осадок (призмы) появляется также при добавлении к раствору TeO_2 хлорида анилина и других органических оснований.

2. Для идентификации элементарного теллура на предметное стекло помещают крупинку исследуемого вещества и обрабатывают ее двумя каплями 20%-ного раствора брома в хлороформе. Через 1—2 мин. хлороформ и бром испаряются, остается TeBr_4 . Для перекристаллизации TeBr_4 обрабатывают каплей смеси, состоящей из двух объемов хлороформа и одного объема этилового спирта, и подсушивают при 35—40°. После испарения растворителя остаются кристаллы, имеющие вид желтых октаэдров.

Вместо раствора брома можно пользоваться 10%-ным спиртовым раствором иода и проводить реакцию при нагревании на спиртовой горелке. Под микроскопом, при сильном увеличении, видны кристаллы TeJ_4 .

Германий

1. Исследуемое вещество помещают в газовую камеру и нагревают с 1—2 каплями конц. HCl . Испаряющийся при этом тетрахлорид германия GeCl_4 (т. кип. 86°) улавливают на фотопленку (освобожденную от светочувствительного слоя), которой накрывают камеру. Если к отгону прибавить каплю раствора NH_4F и внести в него кристалл NaCl , а затем осторожно нагреть, то выпадает кристаллический осадок $\text{Na}_2[\text{GeF}_6]$ —шестисторонние пластинки и звездочки.

Открываемый минимум 0,1 γ Ge^{IV} .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Летучесть GeCl_4 может быть использована для отделения германия от титана, циркония, олова, марганца и других металлов.

2. Германий можно осадить в виде мелких октаэдров германо-молибдата рубидия. Каплю раствора (отгона) нагревают с каплей азотнокислого раствора молибдата аммония и два раза выпари-

вают досуха с азотной кислотой. Остаток германомолибденовой кислоты $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ растворяют в капле воды и вводят кристалл RbCl . Осаждается бледножелтый германолибдат рубидия.

Открываемый минимум 0,02 γ Ge^{IV} .

Предельная концентрация 1 : 50 000.

Платина

1. При внесении кристалла KCl в каплю раствора хлорида платины или хлороплатината выпадают кристаллы $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в виде светложелтых октаэдров (см. рис. 150, стр. 120). Если исследуемый раствор очень разбавлен, то каплю его предварительно выпаривают почти досуха.

Открываемый минимум 0,6 γ Pt^{IV} .

Предельная концентрация 1 : 1600.

Соли двухвалентной платины, например PtCl_2 , также образуют осадок с KCl . Кристаллы $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ представляют собою фиолетовые квадратные столбики.

Ионы Pd^{2+} и Ir^{4+} дают аналогичную реакцию: $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ кристаллизуется в виде желтых палочек и игл; $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ —в виде красновато-черных октаэдров. Если одновременно с платиной (Pt^{IV}) в растворе присутствует иридий, то выпадающие кристаллы $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ приобретают красноватую окраску.

При применении RbCl вместо KCl чувствительность реакции повышается до 0,2 γ Pt^{IV} , а при употреблении TiNO_3 удается обнаружить даже 0,004 γ Pt^{IV} . Кристаллы $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Ti}_2[\text{PtCl}_6]$ выпадают в виде очень мелких октаэдров. В этих реакциях соли калия, рубидия или таллия можно заменить некоторыми органическими основаниями.

2. После внесения крупинки хлорида *m*-толуидина в раствор солей платины осаждаются пучки желтых кристаллов. Если в каплю раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ внести крупинку *m*-фенилендиамин, то через некоторое время по краям капли появляются длинные светложелтые иглы¹¹.

3. Приведем вариант весьма характерной реакции. К капле анализируемого раствора добавляют каплю аммиака до слабощелочной реакции и затем в нее вводят кристалл иодида натрия. Выпадают кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{PtJ}_6]$ в виде темнокрасных или почти черных игл и розеток (см. рис. 151, стр. 120). Реакции мешает только присутствие больших количеств палладия и рутения¹².

4. Для выполнения рассматриваемых ниже реакций PtCl_4 или $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ должны быть предварительно восстановлены до Pt^{2+} . Это достигается при их обработке раствором SnCl_2 или, лучше, H_2SO_3 .

Если к раствору PtCl_2 или $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ прибавить избыток аммиака, то выпадает кристаллический осадок $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (соль Магнуса)—зеленые иглы. Реакция малочувствительна.

В каплю исследуемого раствора сначала вводят кристалл ацетата меди, затем каплю NH_4Cl и NH_4OH до сильно щелочной реакции. В зависимости от количества PtCl_2 более или менее быстро образуется фиолетовый осадок $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (соль Милона), кристаллизующийся в форме игл. Окраска игл особенно хорошо видна в отраженном свете.

Открываемый минимум 0,06 γ Pt^{2+} .

Предельная концентрация 1 : 16 000.

Другие микрореакции на платину см. стр. 193, 208, 212, 227.

Осмий

1. Осмиевую кислоту растворяют в 1 н. растворе KOH . Если к капле полученного желто-бурого раствора добавить каплю этилового спирта, то OsO_4 восстанавливается и выпадает сравнительно трудно растворимый кристаллический осадок осмата калия $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —красные или красновато-фиолетовые октаэдры.

Открываемый минимум 0,1 γ Os.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

2. Если после восстановления OsO_4 этиловым спиртом в раствор внести кристалл NH_4Cl , то образуются кристаллы $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в виде светложелтых палочек и дендритов.

Отметим, что кристаллы $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ очень трудно растворимы.

Открываемый минимум 0,05 γ Os.

Предельная концентрация 1 : 20 000.

3. В каплю солянокислого раствора осмиевой кислоты вводят крупинку хлорида цезия; при этом образуется осадок, кристаллизующийся в виде зеленовато-желтых октаэдров.

Открываемый минимум 0,1 γ Os.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

4. В каплю солянокислого раствора осмиевой кислоты вводят крупинку тиомочевины. Раствор окрашивается в красный цвет¹³, а спустя некоторое время осаждаются кристаллы состава $[\text{Os}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3\text{OH}$, имеющие вид розовых игл и темнокрасных шестиугольников. Реакция позволяет обнаруживать только до 10 γ Os.

Иридий

1. В каплю раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ вводят крупинку KCl . Выпадают кристаллы $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ в виде темнокрасных октаэдров. Такие же кристаллы в виде красных октаэдров, но меньшего размера, образуют $\text{Rb}_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{IrCl}_6]$.

Открываемый минимум 0,1 γ Ir при осаждении $\text{Rb}_2[\text{IrCl}_6]$.

Предельная концентрация 1 : 5000.

2. Хлорид метиламина осаждает из растворов солей иридия кристаллы хлороиридата метиламина¹¹ $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, имеющие вид интенсивно красных октаэдров и шестиугольных листочков. В присутствии иридия реактив позволяет обнаруживать так-

же и платину; хлороплатинат метиламина кристаллизуется в виде мелких светложелтых октаэдров.

Другие микрореакции на иридий см. стр. 193, 208, 212, 225.

Отделение платиновых металлов

5—6 капель жидкости, оставшейся после экстрагирования золота (стр. 195), и такой же объем конц. HNO_3 помещают в прибор для отгонки и нагревают. При этом отгоняется OsO_4 , которая поглощается 10%-ным раствором KOH ; отгон имеет желтый цвет (при больших количествах OsO_4 отгон имеет красный цвет). Смешивают каплю этого раствора с каплей этилового спирта; при испарении на предметном стекле кристаллизуются красные октаэдры $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Остаток после отгонки OsO_4 выпаривают досуха, смачивают 1—2 каплями конц. HCl и выпаривают почти досуха на водяной бане. Остаток растворяют в возможно меньшем объеме воды. С отдельными капельками этого раствора выполняют следующие реакции: на палладий—с диметилглиоксимом (стр. 211), на платину—с *м*-фенилендиамином (стр. 225), на иридий и платину—с хлоридом метиламина (стр. 226), на рутений—с тетраэтиламмонийбромидом (стр. 210).

Рений

1. Соединения трехвалентного рения образуют в солянокислом растворе с RbCl кристаллы $\text{Rb}[\text{ReCl}_4]$ в виде красных или оранжевых ромбов и шестиугольников, характеризующиеся прямым погасанием и желтым и красным дихроизмом.

Открываемый минимум $6 \gamma \text{Re}^{3+}$.

Предельная концентрация 1 : 160.

Пользуясь более чувствительной реакцией с CsCl , можно обнаруживать до $0,2 \gamma \text{Re}^{3+}$ по образованию кристаллов $\text{Cs}[\text{ReCl}_4]$, имеющих вид темнокрасных бипирамид¹⁴.

Аналогичные реакции происходят при осаждении хлоридами пиридина, хинолина, *о*-оксихинолина, акридина, анилина, бруцина, уротропина и других оснований.

2. Соли четырехвалентного рения образуют с KCl , RbCl или CsCl зелено-желтые октаэдры состава $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ и т. п. (стр. 138). К появлению кристаллических осадков приводит также действие хлоридов акридина, бруцина, *о*-оксихинолина^{14—16}.

3. Перренаты (ион ReO_4^-) дают ряд реакций, аналогичных реакциям на MnO_4^- и ClO_4^- , а именно: они образуют кристаллические осадки с солями калия, рубидия, цезия (рис. 299), серебра и таллия, а также с нитроном (иглы, пучки игл), с метиленовой синей (темносиние иглы с желтым и фиолетово-красным дихроизмом), с бруцином (бесцветные иглы и призмы), со стрихнином и акридином.

4. Каплю раствора перрената смешивают с каплей раствора сульфата ферродипиридила¹⁷. Выпадают кристаллы перрената ферродипиридила в виде красных палочек длиной до 120 μ и мелких шестиугольников и кубиков (рис. 300). Вероятный состав осадка $[\text{Fe}(\text{Dip})_3](\text{ReO}_4)_2$.

Открываемый минимум 0,5 γ ReO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 2000.

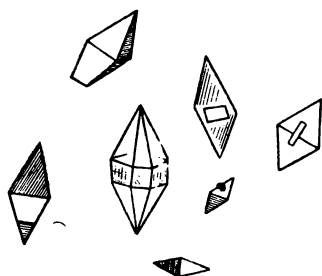


Рис. 298. Кристаллы KReO_4 .



Рис. 299. Кристаллы CsReO_4 .

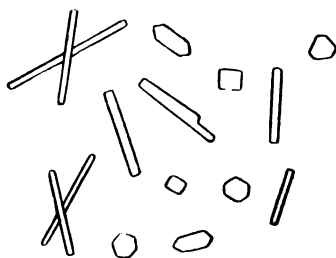


Рис. 300. Кристаллы $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{ReO}_4)_2$ (красные).



Рис. 301. Кристаллы $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{MnO}_4)_2$ (темнофиолетовые, почти черные).

В результате этой реакции перманганаты образуют кристаллический осадок—темнофиолетовые, почти черные шестиугольники и звездочки (рис. 301).

Открываемый минимум 0,08 γ MnO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 12 500.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Л. М а л я р о в, Качественный микрохимический анализ, Изд. Московского государственного университета, 1951, стр. 208.
2. И. П. Р я з а н о в, Л. В. Ч у р м а н т е е в, ЖАХ, 6, 49 (1951).
3. A. Martini, V. Berisso, Mikrochemie, 19, 142, 181 (1936).
4. А. М а й е р г о ф е р, Фармацевтические препараты и яды, Научн. хим.-техн. изд. НТУ. ВСНХ 1929, стр. 142.

5. В. А. Назаренко, ЖПХ, **14**, 419 (1941).
6. J. Klein, R. Strebingер, Fortschritte der Mikrochemie, Вена, 1928.
7. R. Vivario, M. Wagenaar, Z. anal. Chem., **67**, 298 (1925).
8. И. М. Коренман, ЖПХ, **18**, 571 (1945).
9. G. Denigès, Ann. chim. anal. appl., **20**, 57 (1915); Compt. rend., **163**, 332 (1916); **170**, 996 (1920).
10. G. Denigès, Z. anal. Chem., **115**, 435 (1939); **121**, 212 (1941).
11. W. F. Whitmore и H. Schneider, Mikrochemie, **17**, 279 (1935).
12. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений (перевод под редакцией проф. А. С. Комаровского), Госхимиздат, 1950.
13. Л. А. Чугаев, ЖРФХО, **49**, 644 (1917).
14. W. Geilmann и сотр., Z. anal. Chem., **87**, 214* (1932); **113**, 221 (1938).
15. Е. С. Кронман, В. И. Библикова, М. А. Аксенова, ЖПХ, **7**, 47 (1934).
16. И. Друце, Рений (перевод под редакцией А. В. Лапицкого), Издат. ин. лит., 1951, стр. 73—77.
17. Н. С. Полуэктов, В. А. Назаренко, ЖПХ, **10**, 2105 (1937).

АНАЛИЗ АНИОНОВ

Анионы делят на семь групп в соответствии со свойствами бариевых и серебряных солей:

I группа—анионы, образующие с AgNO_3 нерастворимые в азотной кислоте осадки; BaCl_2 не дает осадка с анионами этой группы. В I группу входят хлориды, бромиды, иодиды, цианиды, роданиды, ферроцианиды, феррицианиды.

II группа—анионы, образующие с AgNO_3 осадки, растворимые в азотной кислоте; с анионами II группы BaCl_2 не дает осадка. II группу составляют нитриты, сульфиды (ацетаты, форматы).

III группа—анионы, образующие с AgNO_3 и BaCl_2 белые осадки, растворимые в азотной кислоте. В эту группу входят сульфаты, карбонаты, бораты, иодаты, пиродифосфаты (оксалаты, тартраты, цитраты).

IV группа—анионы, дающие с AgNO_3 окрашенные осадки, растворимые в азотной кислоте; BaCl_2 образует осадки, растворимые в азотной кислоте. В IV группу входят фосфаты, тиосульфаты (арсенаты, арсениты, хроматы).

V группа—анионы, не дающие осадков с AgNO_3 и BaCl_2 . В анионы V группы входят: нитраты, хлораты, перхлораты (перманганаты).

VI группа—анионы, не дающие осадков с AgNO_3 ; при действии хлорида бария образуются осадки, нерастворимые в азотной кислоте. VI группу составляют: сульфаты, фториды, фторосиликаты.

VII группа—анионы нелетучих труднорастворимых кислот, образующих с катионами щелочных металлов растворимые соли, например силикаты (вольфраматы и др.).

АНИОНЫ I ГРУППЫ

$(\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, \text{CNS}^-)$

Хлорид-ион

1. В каплю раствора хлорида вводят каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 . Выпадает белый аморфный осадок AgCl , который для получения кристаллов перекристаллизовывают из аммиака, как указано на стр. 179 (см. рис. 233 и 234).

Открываемый минимум $0,05 \gamma \text{Cl}^-$.

Предельная концентрация $1 : 20\,000$.

Под действием света кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ окрашиваются в голубой, фиолетовый и, наконец, в черный цвет (отличие от цианида серебра, который окрашивается только в бурый цвет).

Бромиды дают такую же реакцию, но перекристаллизовывать в этом случае необходимо из горячего 10%-ного раствора аммиака.

Открываемый минимум $0,05 \gamma \text{Br}^-$.

Предельная концентрация $1 : 20\,000$.

Роданиды при действии AgNO_3 осаждаются в виде белого осадка AgCNS . Кристаллы AgCNS после перекристаллизации на холоду из аммиака (рис. 302 и 303) нетрудно отличить от кристаллов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (см. рис. 233 и 234, стр. 179).

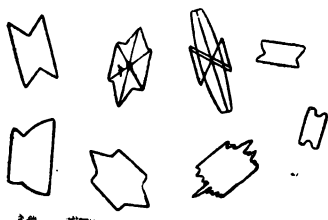


Рис. 302. Кристаллы AgCNS .

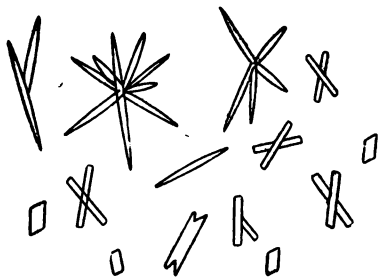


Рис. 303. Кристаллы AgCNS .

2. При смешивании капли раствора хлорида с каплей 1%-ного раствора сульфата берберина в 5%-ной уксусной кислоте образуется осадок хлорида берберина $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$, кристаллизующийся в виде желтых розеток из тонких игл (рис. 304).

Открываемый минимум $0,01 \gamma \text{Cl}^-$.

Предельная концентрация $1 : 100\,000$.

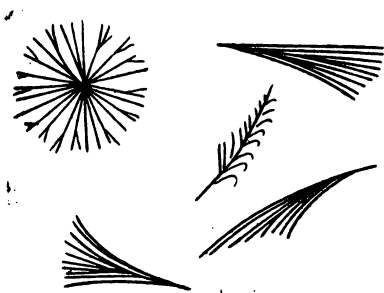


Рис. 304. Кристаллы хлорида берберина $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ (желтые).

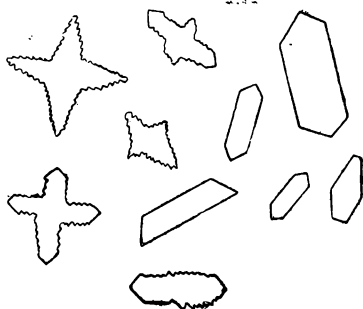


Рис. 305. Кристаллы $6\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_4$ (буро-красные и оранжево-красные).

Бромиды и иодиды образуют кристаллы такой же формы. При осаждении солей некоторых других кислот берберинном образуются кристаллы иной формы (стр. 239, 242, 251, 252).

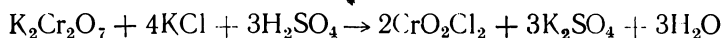
3. Для обнаружения свободного хлора², выделяющегося, например, при подкислении растворов гипохлоритов, пользуются раствором анилина в серной кислоте, к которому прибавлен KJ. Каплю исследуемого раствора помещают в газовую камеру, подкисляют соляной кислотой, и камеру закрывают предметным стеклом, на нижней поверхности которого находится капля реактива. В зависимости от количества выделяющегося хлора, в капле реактива более или менее быстро появляется буро-красный или оранжево-красный кристаллический осадок полииодида анилина $6C_6H_5NH_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot HJ \cdot J_4$ в форме ромбов, шестиугольников, трапеций. Большая часть кристаллов имеет неправильные очертания (рис. 305). В отраженном свете кристаллы обладают характерным зеленым блеском.

Открываемый минимум 1 γ Cl_2 .

Предельная концентрация 1 : 1000.

Реакции мешает присутствие брома и нитритов.

Дробное открытие хлоридов. Каплю исследуемого раствора смешивают с каплей 5%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ и выпаривают до суха. Остаток помещают в газовую камеру, где смешивают с каплей конц. H_2SO_4 . Камеру закрывают предметным стеклом, на нижней поверхности которого находится капля 1%-ного раствора соды. Нижнее стекло слабо нагревают 1—2 мин. Происходит реакция



в результате которой в присутствии хлорида выделяется газообразный хромилхлорид CrO_2Cl_2 , и в капле раствора соды на верхнем стекле получаются хромат и хлорид:



Образовавшийся хромат обнаруживают после подкисления азотной кислотой по реакции с $AgNO_3$. Однако обнаружение кристаллов $Ag_2Cr_2O_7$ затруднено одновременно выпадающим осадком $AgCl$. Открываемый минимум только 50—100 γ Cl^- .

Полученный хромат можно обнаружить по образованию смешанных кристаллов сульфата и хромата серебра; при этом чувствительность реакции значительно повышается. Хромилхлорид в таком случае удобно поглощать каплей 0,5%-ного раствора Na_2SO_4 . Затем каплю обрабатывают парами азотной кислоты (подкисление) и вводят в нее крупинку $AgNO_3$. Выпадают крупные смешанные кристаллы, окрашенные, в зависимости от количества хромата, в более или менее интенсивный желтый или оранжево-желтый цвет. Эти кристаллы и их окраску можно легко заметить и в присутствии большого количества $AgCl$. Образование смешанных кристаллов способствует увеличению чувствительности и специфичности реакции на хлориды.

Открываемый минимум 3 γ Cl^- .

Предельная концентрация 1 : 660.

При отсутствии хромата, что указывает также и на отсутствие хлорида в исследуемом растворе, в капле, находящейся на верхнем стекле, образуются совершенно бесцветные кристаллы сульфата серебра.

Бромиды и иодиды не образуют летучих соединений хрома и не дают описанной реакции. Под действием бихромата при нагревании в кислой среде из них выделяется только бром и иод.

Бромид-ион

1. В каплю раствора бромидов вводят маленькую каплю 10%-ного раствора AuCl_3 и кристалл TiNO_3 ; образуются кристаллы $\text{Ti}[\text{AuBr}_4]$ в виде оранжево-красных крупных призм.

Открываемый минимум 0,006 $\gamma \text{ Br}^-$.

Предельная концентрация 1 : 160 000.

В отсутствие бромидов могут выпасть желтые кристаллы $\text{Ti}[\text{AuCl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для этой реакции вместо TiNO_3 можно брать соли цезия или рубидия. Осадок $\text{Cs}[\text{AuBr}_4]$ и $\text{Rb}[\text{AuBr}_4]$ кристаллизуется в виде оранжево-красных ромбов и параллелограммов. В результате такой замены реакция на бромиды становится менее чувствительной. Присутствие иодидов мешает реакции.

2. Чтобы отличить бромиды от хлоридов, пользуются смесью растворов CdSO_4 , CuSO_4 или ZnSO_4 с пиридином, хинолином или акридином и 30%-ной уксусной кислотой. При действии этих реактивов на бромиды образуются кристаллические осадки, но хлориды не осаждаются. Акридин и CuSO_4 в уксуснокислом растворе образуют с бромидом характерные бурые кристаллы³.

Если эти испытания проводить в отсутствие уксусной кислоты, то особенно хорошие результаты можно получить с солями кадмия. Реактивом служит смесь равных объемов 10%-ного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и пиридина. Каплю исследуемого раствора выпаривают досуха на предметном стекле; после охлаждения на остаток наносят каплю реактива; каплю трут стеклянной палочкой и рассматривают ее под микроскопом. Выпадающие кристаллы состоят из бесцветных прямоугольников, X-образных кристаллов, розеток и игл.

Открываемый минимум 0,03 $\gamma \text{ Br}^-$.

Предельная концентрация 1 : 33 000.

3. Отмеченную на стр. 199 реакцию на кадмий с бруцином и КВг можно как обратную применять для обнаружения бромидов.

4. Каплю раствора бромидов (3 μl) смешивают с каплей насыщенного водного раствора хлорида метилртути⁴ CH_3HgCl . Выпадают кристаллы CH_3HgBr в виде квадратов, часто с фигурами травления (рис. 306). Размер кристаллов—до 120 μ .

Открываемый минимум 10 $\gamma \text{ Br}^-$.

Предельная концентрация 1 : 300.

Реакция позволяет обнаруживать бромиды в присутствии хлоридов. Иодиды дают мелкокристаллический, нехарактерный осадок.

док. Не образуют осадков CN^- , CNS^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CrO_4^{2-} , JO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- и др.

Реакции большей чувствительности, но меньшей специфичности дают также фосфат этилртути, гидроокись фенилртути и др.

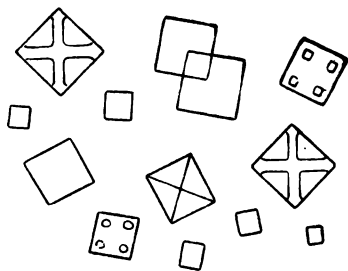


Рис. 306. Кристаллы CH_3HgBr .

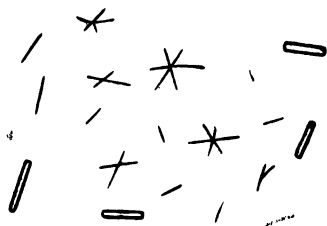


Рис. 307. Кристаллы 2,4,6-трибром-*м*-фенилендиамина $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{NH}_2)_2$. Увеличено в 150 раз.

5. Для обнаружения свободного брома пользуются реакцией образования труднорастворимого осадка 2,4,6-трибром-*м*-фенилендиамина $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{NH}_2)_2$, кристаллизующегося в виде мелких игл и розеток (рис. 307). Для получения осадка прибавляют слабокислый раствор *м*-фенилендиамина к капле водного раствора брома. Из растворов гипобромитов (BrO^-), броматов (BrO_3^-) и

бромидов можно выделить бром и обнаружить его этим реактивом в газовой камере. Хлориды и иодиды не дают этой реакции.

Открываемый минимум 0,3 γ Br_2 .

Предельная концентрация 1 : 6600.

Для обнаружения брома можно применять аналогичную реакцию—получение триброманилина $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2$, кристаллизующегося в виде мелких игл, палочек и, иногда, в форме волосовидных образований (рис. 308). Реактивом служит водный или сернокислый раствор анилина.

Рис. 308. Кристаллы триброманилина $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2$. Увеличено в 150 раз.

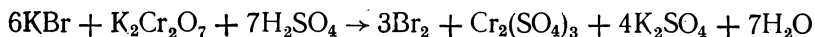
Открываемый минимум 0,5 γ Br_2 .

Предельная концентрация 1 : 2000.

Иод не дает кристаллического осадка с анилином; хлор окисляет анилин, но при этом кристаллический осадок не образуется.

Для обнаружения бромидов эту реакцию можно выполнять следующим способом. Каплю исследуемого раствора досуха выпаривают на дне маленького тигля; остаток смешивают с несколь-

кими крупинками $K_2Cr_2O_7$; к смеси добавляют каплю конц. H_2SO_4 и слабо нагревают:



На каплю сернокислого раствора анилина, находящуюся на нижней поверхности предметного стекла, закрывающего тигель, действует выделяющийся бром; при этом образуется триброманилин.

Другие микрореакции на бромиды см. стр. 231, 236, 238.

Иодид-ион

1. При добавлении капли 10%-ного раствора $PdCl_2$ к растворам иодидов образуются темнубурые хлопья иодида палладия PdJ_2 . Каплю обрабатывают парами аммиака до растворения осадка. При последующем испарении аммиака выпадает бурый или оранжевый осадок $[Pd(NH_3)_2J_2]$, кристаллизующийся в виде прямоугольных дендритов (см. рис. 285, стр. 213).

Открываемый минимум 0,1 γ J^- .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Реакция дает возможность устанавливать наличие иодидов в присутствии хлоридов и бромидов, не образующих осадка с солями палладия. Следует иметь в виду, что осадок PdJ_2 растворяется в избытке раствора KJ .

Осадок PdJ_2 можно обработать каплей насыщенного раствора тиомочевины; из полученного раствора медленно осаждаются буро-желтые кристаллы в виде палочек, квадратов, ромбов⁵.

2. Смешивают каплю 10%-ного раствора нитрона в 5%-ной уксусной кислоте с каплей раствора иодида; при этом выпадает осадок иодида нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HJ$, кристаллизующийся в виде палочек, часто собранных в розетки (рис. 309).

Открываемый минимум 2 γ J^- .

Предельная концентрация 1 : 500.

Реакция позволяет обнаруживать иодиды в присутствии бромидов и хлоридов. Предельные отношения здесь следующие:

$$J^- : Cl^- = 1 : 10$$

$$J^- : Br^- = 1 : 25$$

Некоторые другие анионы также образуют кристаллические осадки с нитроном (см. стр. 242, 250, 251, 253).

3. К капле разбавленного раствора иодида прибавляют каплю насыщенного раствора хлорида двухвалентной ртути (сулемы).

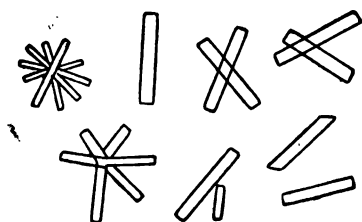


Рис. 309. Кристаллы иодида нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HJ$.

Выпадают кристаллы иодида ртути (см. рис. 88 и 89, стр. 61).

Открываемый минимум $0,2 \gamma J^-$.

Предельная концентрация $1 : 5000$.

В присутствии избытка бромидов, роданидов и тиосульфатов осадок HgJ_2 растворяется.

4. В кислой среде на холоду бихромат быстро взаимодействует с иодидом, освобождая иод. Выделившийся иод связывают сернокислым раствором анилина; происходит образование кристаллического полииодида анилина $6C_6H_5NH_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot HJ \cdot J_4$. Реактивом служит 1%-ный раствор анилина в 20%-ной серной кислоте.

К капле исследуемого раствора (2 μ л) прибавляют такую же каплю реактива и вводят туда маленькую крупинку $K_2Cr_2O_7$. В зависимости от количества иодида более или менее быстро образуются буро-красные кристаллы полииодида анилина в виде шестиугольников, трапеций и ромбов с характерным зеленым блеском в отраженном свете (см. рис. 305, стр. 231). При малых количествах иодидов выпадают буровато-красные кристаллы, имеющие форму крестиков, четырехлучевых звездочек или дендритов.

Открываемый минимум $0,25 \gamma J^-$.

Предельная концентрация $1 : 8000$.

Реакция позволяет обнаруживать иодиды в присутствии большого избытка бромидов и хлоридов. Предельные отношения:

$$J^- : Cl^- = 1 : 660 \text{ при } 0,4 \gamma J^-$$

$$J^- : Br^- = 1 : 275 \text{ при } 1,7 \gamma J^-$$

Независимо от присутствия или отсутствия иодидов, при добавлении $K_2Cr_2O_7$ к сернокислому раствору анилина осаждаются зеленые, сине-зеленые или синие мелкие хлопья продуктов окисления анилина. Этот осадок не мешает обнаружению кристаллов полииодида анилина.

Другие микрореакции на иодиды см. стр. 231, 238, 241.

Открытие хлоридов, бромидов и иодидов при их совместном присутствии

К капле исследуемого раствора прибавляют каплю 0,5—1%-ного раствора $Pt(SO_4)_2$ и в смесь вводят крупинку K_2SO_4 . В присутствии хлоридов кристаллизуются лимонно-желтые октаэдры $K_2[PtCl_6]$. Такой же формы кристаллы $K_2[PtBr_6]$ выпадают в присутствии бромидов, но эти кристаллы оранжевого цвета. По различной окраске кристаллов можно обнаруживать эти ионы при предельных отношениях:

$$Cl^- : Br^- = 1 : 100$$

$$Br^- : Cl^- = 1 : 100$$

В присутствии иодидов капля окрашивается в винно-красный цвет и осаждаются кристаллы $K_2[PtJ_6]$ цвета графита. В растворах

0,01 н. по иодиду и более концентрированных выделяется свободный иод, мешающий наблюдению. В таких случаях до введения реактива каплю обрабатывают парами аммиака, затем вводят в нее крупинку K_2SO_4 и добавляют туда каплю 0,5%-ного раствора $Pt(SO_4)_2$; при этом образуются $K_2[PtJ_6]$ —буро-черные розетки из листочков. Аммиак не влияет на форму кристаллов $K_2[PtCl_6]$ и $K_2[PtBr_6]$.

При одновременном присутствии Cl^- , Br^- и J^- сначала осаждаются кристаллы $K_2[PtJ_6]$, позже $K_2[PtBr_6]$ и $K_2[PtCl_6]$; кристаллы различаются по окраске⁶.

Цианид-ион

1. Каплю разбавленного раствора цианида смешивают с каплей 0,1 н. раствора $AgNO_3$. Выпадает белый аморфный осадок $AgCN$, который из горячей 50%-ной HNO_3 перекристаллизовывается в виде игл, палочек и звездочек (рис. 310).

Открываемый минимум 0,06 γ CN^- .

Предельная концентрация 1 : 16 000.

Следует отметить, что при осаждении из более концентрированных растворов цианидов могут сразу выпасть кристаллы $AgCN$ в виде длинных параллелограммов, игл, ромбов, призм (отличие от хлоридов, которые дают аналогичный осадок только после перекристаллизации). Это явление наблюдается при наличии в растворе не менее 5 γ CN^- .

Цианид серебра можно перекристаллизовать из аммиака. Для этого каплю раствора, содержащую осадок $AgCN$, обрабатывают парами аммиака до полного растворения и оставляют затем в покое. По мере испарения аммиака выпадают кристаллы $AgCN$, имеющие вид мелких игл.

Реакция становится специфичной при выполнении ее в газовой камере⁵. На нижнее стекло газовой камеры помещают каплю исследуемого раствора, а на верхнее стекло—каплю 1%-ного раствора $AgNO_3$. Испытуемую каплю подкисляют 1%-ной серной или щавелевой кислотой или добавляют к ней каплю 3%-ного раствора $NaHCO_3$. При действии этих реактивов происходит выделение и испарение свободной синильной кислоты. При действии $HSCN$ на каплю, находящуюся на верхнем стекле, образуется осадок $AgCN$, кристаллизующийся в виде очень мелких игл.

Кристаллы, лучше сформированные, чем описанные выше, образуются при перекристаллизации осадка из нагретой 50%-ной HNO_3 .

В. П. Малицкий и М. Т. Козловский⁷ показали, что можно избежать перекристаллизации, применяя для осаждения раствор

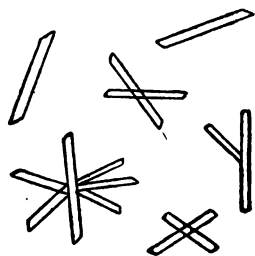


Рис. 310. Кристаллы $AgCN$.

AgNO_3 , подкисленный азотной кислотой. Хорошо развитые, крупные кристаллы AgCN получают при осаждении 1 %-ным раствором AgNO_3 в конц. HNO_3 . Если этот реактив подкрасить метиленовой синей, то выпадающие кристаллы AgCN приобретают синюю окраску^{8,9}. Метилловый оранжевый и метиловый красный очень слабо адсорбируются цианидом серебра.

Если раствор AgNO_3 перед применением подкрасить перманганатом, то образуются кристаллы AgCN в виде розовых игл. Окраска лучше видна в отраженном свете. Через некоторое время, вследствие выделения MnO_2 , иглы AgCN приобретают желтую или коричневую окраску.

2. К капле раствора цианида прибавляют по капле 3 %-ного раствора ацетата меди и насыщенного раствора бензидина в 5 %-ной уксусной кислоте. Образуются кристаллы продукта окисления бензидина в виде синих игл (см. рис. 193, стр. 152).

Открываемый минимум 0,02 γCN^- .

Предельная концентрация 1 : 50 000.

Кристаллический осадок синего цвета получается также в присутствии бромидов, иодидов, роданидов, хроматов, феррицианидов и свободных галоидов.

При выполнении испытания в газовой камере реакция становится более специфичной. В этом случае обнаружению цианидов мешают только роданиды и свободные галоиды.

Ферроцианид-ион

1. При действии раствора бензидина в 5 %-ной уксусной кислоте на растворы ферроцианидов осаждаются белые кристаллы в

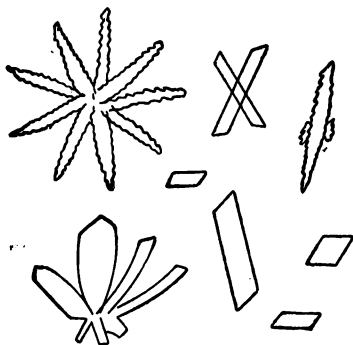


Рис. 311. Кристаллы ферроцианида бензидина.

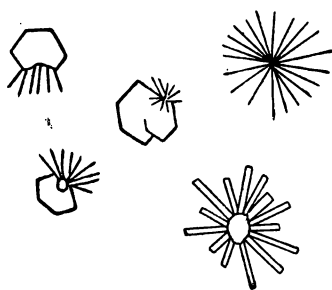


Рис. 312. Кристаллы ферроцианида бензидина (темнофиолетовые).

виде многолучевых звезд, ромбов, игл, крестиков ферроцианида бензидина (рис. 311). Иногда вначале появляется муть, которая постепенно превращается в кристаллы.

Открываемый минимум 0,1 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

При добавлении ацетата натрия к раствору ферроцианидов чувствительность реакции повышается.

В таких же условиях феррицианиды образуют осадок, состоящий из кристаллов, имеющих вид темносиних или темнофиолетовых звезд и палочек. Особенно характерны появляющиеся через некоторое время небольшие шестиугольники, обрастающие иглами (рис. 312). Встречаются также синие зернышки и кристаллы неправильной формы.

Открываемый минимум 0,8 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Предельная концентрация 1 : 1200.

Кристаллические осадки с бензидином образуют также сульфаты, тиосульфаты, хроматы и др.

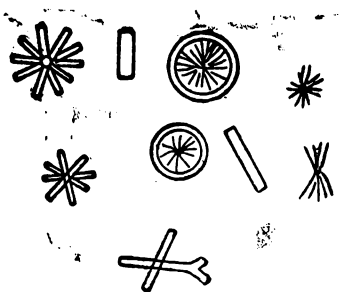


Рис. 313. Кристаллы ферроцианида берберина (желтые).

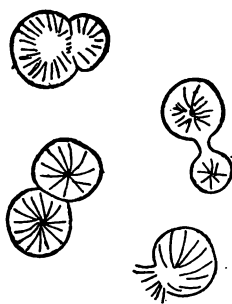


Рис. 314. Кристаллы ферроцианида берберина (желтые).

2. Каплю 1 %-ного раствора сульфата берберина в 5 %-ной уксусной кислоте смешивают с каплей раствора ферроцианида. Выпадает желтый осадок ферроцианида берберина, кристаллизующийся, в зависимости от концентрации раствора, в виде розеток, сферолитов или палочек (рис. 313 и 314).

Открываемый минимум 0,5 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Предельная концентрация 1 : 2000.

Кристаллические осадки с берберином образуют и другие анионы (см. стр. 231, 242, 251, 252).

3. При добавлении капли 1 %-ного раствора хинолина в 1 н. HCl к капле раствора ферроцианида (2 μл) образуется бледножелтый осадок ферроцианида хинолина, кристаллизующийся главным образом в виде небольших прямоугольников, квадратов, параллелограммов и игл.

Открываемый минимум 0,2 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

При действии этого реактива на феррицианиды осадок не образуется.

Другие микрореакции на ферроцианиды см. стр. 240, 241.

Феррицианид-ион

1. Каплю исследуемого раствора (2 μ л) помещают на предметное стекло и слабо нагревают до полного высыхания. Сухой остаток после охлаждения увлажняют дыханием и прибавляют к нему каплю реактива, состоящего из смеси растворов уротропина и LiCl (стр. 351). Более или менее быстро образуется желтый кристаллический осадок; появление которого может быть ускорено трением стеклянной палочкой. Под микроскопом наблюдают кристаллы $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —интенсивно желтые, иногда очень крупные, правильные октаэдры и дендриты¹⁰ (см. рис. 167, стр. 133).

Открываемый минимум 0,05 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Предельная концентрация 1 : 40 000.

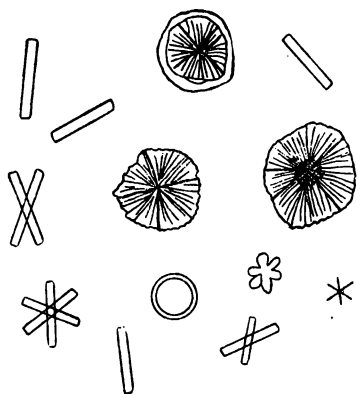


Рис. 315. Кристаллы $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

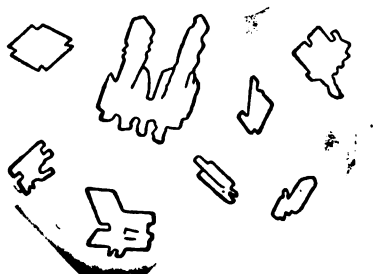


Рис. 316. Кристаллы феррицианида ферродипиридила (красные).

При этой реакции ферроцианиды образуют осадок, имеющий состав $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; под микроскопом видны почти бесцветные кристаллы—мелкие палочки, розетки и, главным образом, сферические кристаллы (рис. 315).

Открываемый минимум 0,07 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Предельная концентрация 1 : 30 000.

Вследствие резко различной окраски и формы кристаллов можно обнаруживать ферроцианиды и феррицианиды при их одновременном присутствии в растворе. Предельные отношения:

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 : 40 \text{ при } 0,25 \gamma [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 : 10 \text{ при } 1 \gamma [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$$

Из сравнительно концентрированных растворов цианидов и карбонатов выпадают бесцветные, нехарактерные кристаллические осадки, не мешающие обнаружению $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Если анализировать каплю перед выпариванием подкислить уксусной кислотой, то HCN и CO_2 улетучиваются. При действии реактива на Cl^- ,

Br^- , J^- , CNS^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{B}_4\text{C}_7^{2-}$, CH_3COO^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ClO_3^- и MnO_4^- осадок не образуется.

2. Каплю анализируемого раствора соединяют с каплей раствора сульфата ферродипиридила¹¹. В присутствии феррицианидов выпадает осадок феррицианида ферродипиридила—кристаллы в виде красных пластинок неправильной формы (рис. 316).

Открываемый минимум 0,03 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Предельная концентрация 1 : 30 000.

При действии реактива на ферроцианиды выпадают кристаллы, имеющие вид красных шестиугольников.

Открываемый минимум 0,2 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Предельная концентрация 1 : 5000.

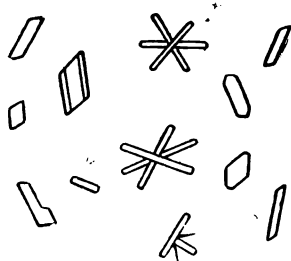


Рис. 317. Кристаллы нитропруссид ферродипиридила (красные).

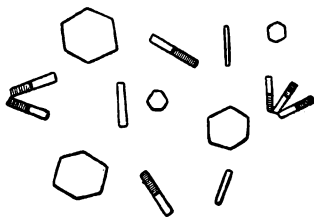


Рис. 318. Кристаллы роданида ферродипиридила (красные).

Нитропруссиды кристаллизуются в виде красных параллелограммов, ромбов, палочек (рис. 317).

Открываемый минимум 0,05 γ $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Роданиды кристаллизуются в виде красных шестиугольников или оранжево-красных призм (рис. 318).

Открываемый минимум 0,2 γ CNS^- .

Предельная концентрация 1 : 5000.

Аналогичную реакцию дают иодиды (1 : 1000).

Другие микрореакции на феррицианиды см. стр. 238, 239.

Роданид-ион

1. При действии уксуснокислых растворов некоторых органических оснований на каплю раствора роданида образуются кристаллические осадки; например, при взаимодействии сульфата берберина с роданидами образуется осадок роданида берберина $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCNS}$, кристаллизующийся в виде желтых игл, сгруппированных в веточки (рис. 319).

Открываемый минимум 0,6 γ CNS^- .

Предельная концентрация 1 : 1600.

Реакции мешают присутствие других анионов, образующих кристаллические осадки с берберином, например хлориды, бромиды, иодиды, ферроцианиды, нитраты (стр. 231, 239, 251, 252).

Кристаллы характерной формы осаждаются также при добавлении раствора нитрона. Роданид нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HCNS$ образует кристаллы в виде игл и пластинок, собранных в розетки (рис. 320).

Открываемый минимум 1 γ CNS⁻.

Предельная концентрация 1 : 1000.

Реакцию нельзя применять в присутствии нитратов, иодидов и некоторых других солей, образующих кристаллические осадки при взаимодействии с нитроном (стр. 235, 250, 251, 253).

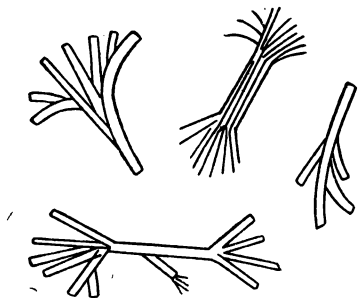


Рис. 319. Кристаллы роданида берберина $C_{20}H_{17}O_4N \cdot HCNS$ (желтые).

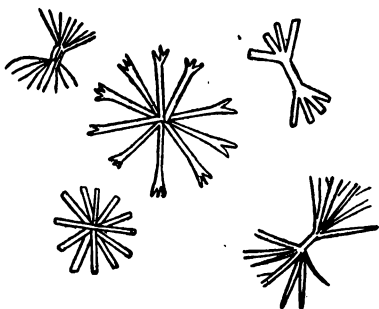


Рис. 320. Кристаллы роданида нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HCNS$ (желтые).

2. Концентрированный раствор $CuSO_4$ в смеси с равными объемами воды и пиридина образует с каплей раствора роданида желтовато-зеленый осадок $[Cu(C_5H_5N)_2](CNS)_2$, кристаллизующийся в виде розеток из палочек, кристаллов с зигзагообразными краями, изогнутых, X-образных и неправильной формы кристаллов. Для реакции берут каплю раствора объемом 2 μл.

Открываемый минимум 0,3 γ CNS⁻.

Предельная концентрация 1 : 6000.

В этой реакции вместо соли меди можно взять соль кобальта, а пиридин заменить 2%-ным раствором хинолина или акридина в 10%-ной азотной кислоте.

3. Роданиды можно обнаруживать следующим способом¹². В газовую камеру помещают каплю исследуемого раствора, 1—2 капли 10%-ной H_2SO_4 или CH_3COOH и каплю 0,1 н. раствора $KMnO_4$. Камеру закрывают предметным стеклом, на нижней поверхности которого находится капля 1%-ного раствора $AgNO_3$ в конц. HNO_3 , подкрашенная метиленовой синей. Перманганат окисляет роданид до синильной кислоты:

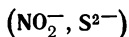


Синильная кислота улетучивается из нижней капли и поглощается раствором $AgNO_3$; при этом образуются синие кристаллы

AgCN, имеющие вид игл (см. рис. 310, стр. 237). Реакция удаётся с каплей раствора при разбавлении 1 : 100 000.

Другие микрореакции на роданиды см. стр. 231, 238.

АНИОНЫ II ГРУППЫ



Нитрит-ион

1. Крупинку нитрита вводят в каплю концентрированного раствора ацетатов калия, меди и свинца, подкисленного уксусной кислотой. Выпадает осадок $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ в виде черных кристаллов (см. рис. 147, стр. 118).

Открываемый минимум 0,75 γ NO_2^- .

Предельная концентрация 1 : 1500.

Присутствие нитратов не мешает реакции. Реакцию образования $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ можно проводить в газовой камере¹³. На нижнее стекло камеры помещают каплю исследуемого раствора, на верхнее — каплю указанного выше реактива. При подкислении анализируемой капли уксусной кислотой выделяются окислы азота, при взаимодействии которых с каплей, находящейся на верхнем стекле, образуются характерные кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

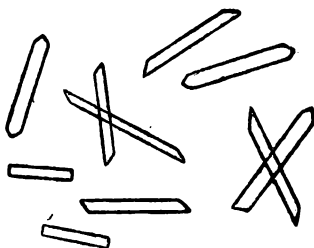


Рис. 321. Кристаллы AgNO_2 .

2. При смешивании капли не очень разбавленного раствора нитрита с каплей 0,1 н. раствора AgNO_3 образуется кристаллический осадок AgNO_2 (рис. 321). Кристаллы AgNO_2 обладают прямым погасанием.

Открываемый минимум 2 γ NO_2^- .

Предельная концентрация 1 : 500.

3. Каплю анализируемого раствора помещают в газовую камеру, подкисляют каплей 10%-ной уксусной кислоты, и камеру накрывают предметным стеклом, на нижней поверхности которого находится капля смеси, состоящей из 4 объемов насыщенного водного раствора ацетата 1,4-аминофенилртути $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HgOOCCH}_3$ и 1 объема пергидрола¹⁴. Выделяющиеся из капли исследуемого раствора окислы азота окисляются пергидролом до нитрата, при взаимодействии которого с применяемым реактивом образуются кристаллы нитрата 1,4-аминофенилртути (см. «Нитраты», стр. 251).

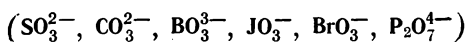
Другие микрореакции на нитриты см. стр. 250, 251.

Сульфид-ион

Маленькую крупинку сульфида смачивают на предметном стекле каплей 5%-ного раствора CaCl_2 и затем переворачивают

стекло каплей вниз и накрывают им горлышко склянки с бромной водой. Сульфиды при этом окисляются до сульфатов, которые с CaCl_2 образуют кристаллический осадок гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, стр. 13 и рис. 177, стр. 141).

АНИОНЫ III ГРУППЫ



Сульфит-ион

1. Каплю раствора сульфита объемом 2 $\mu\text{л}$ смешивают с каплей 0,1 н. раствора AgNO_3 . Выпадает белый аморфный осадок Ag_2SO_3 , который через несколько минут становится кристаллическим (рис. 322).

Открываемый минимум 3 γ SO_3^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 600.

2. Раствор иода в иодиде калия обесцвечивается сульфитами, которые при этом окисляются до сульфатов. Сульфаты затем могут быть обнаружены по образованию

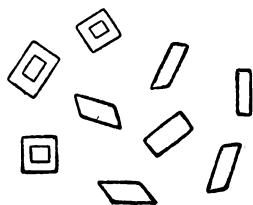


Рис. 322. Кристаллы Ag_2SO_3 .

сульфата кальция. Если одновременно с сульфитами в растворе присутствует сульфат, то эту реакцию следует проводить в газовой камере. На верхнее стекло газовой камеры помещают каплю смеси растворов иода и CaCl_2 . Каплю исследуемого раствора помещают на нижнее стекло камеры и подкисляют соляной кислотой. Сернистый газ SO_2 , выделяющийся из капли на нижнем стекле, поглощается каплей, находящейся на

верхнем стекле, и окисляется иодом до H_2SO_4 . Последняя дает с присутствующим здесь хлоридом кальция кристаллический осадок сульфата кальция (см. рис. 2, стр. 13 и рис. 177, стр. 141).

На верхнее стекло газовой камеры можно также поместить каплю 0,1 н. раствора KMnO_4 ; попадая сюда, сернистый ангидрид окисляется до серной кислоты. Если затем в эту каплю ввести крупинку AgNO_3 , то выпадает Ag_2SO_4 (см. рис. 190, стр. 151), кристаллы которого окрашены избытком KMnO_4 в фиолетовый или почти черный цвет¹⁵.

Карбонат-ион

1. Каплю раствора карбоната смешивают с каплей 5%-ного раствора ацетата кальция. Выпадает порошкообразный осадок CaCO_3 , быстро кристаллизующийся в ромбы, мелкие друзы, раздвоенные палочки (рис. 323).

В присутствии других анионов, образующих осадки с солями кальция (например, SO_4^{2-} , F^- и др.), реакцию следует проводить в газовой камере. Каплю анализируемого раствора, помещенную в газовую камеру, подкисляют уксусной кислотой. На верхнем стекле находится капля раствора ацетата кальция, подщелоченная аммиаком. В результате реакции в этой капле образуется осадок CaCO_3 , имеющий описанный выше вид.

2. Каплю раствора карбоната смешивают с каплей насыщенного раствора ацетата свинца. Образуется осадок PbCO_3 , в котором под микроскопом видны палочки, раздвоенные по концам, и розетки из палочек (см. рис. 249, стр. 189).

Открываемый минимум 0,3 γ CO_3^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 3500.

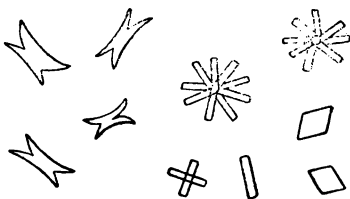


Рис. 323. Кристаллы CaCO_3 . Увеличено в 200 раз.

Борат-ион

1. Крупинку вещества, исследуемого на присутствие борной кислоты или ее солей, растворяют в капле фтористоводородной кислоты или в капле 5%-ного раствора NH_4F в 10%-ной HCl . Полученная борофтористоводородная кислота при последующем добавлении крупинки KCl образует кристаллы $\text{K}[\text{BF}_4]$ в виде вытянутых шестиугольников (рис. 324). Из разбавленных растворов осадок $\text{K}[\text{BF}_4]$ выпадает только при высыхании капли.

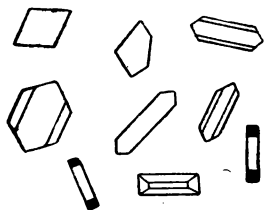


Рис. 324. Кристаллы $\text{K}[\text{BF}_4]$.

Открываемый минимум 0,1 γ В.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

2. Для обнаружения не очень малых количеств борной кислоты или боратов в сложных смесях пользуются следующим способом¹. В маленький тигель вводят немного исследуемого вещества в твердом виде, либо досуха выпаривают в тигле несколько капель анализируемого раствора. Сухой остаток смачивают 1—2 каплями конц. H_2SO_4 , добавляют к нему 2—3 капли метилового спирта, и смесь зажигают. Когда появится зеленая окраска пламени, тигель закрывают стеклянной чашкой (или большим тиглем), изнутри увлажненной дыханием.

Одним из продуктов сгорания является борная кислота, которая осаждается на внутренней поверхности чашки. Через несколько минут чашку удаляют, содержимое тигля снова зажигают и т. д., т. е. повторяют эту операцию еще несколько раз для на-

копления заметного количества борной кислоты на стенках чашки. По мере необходимости к исследуемой жидкости прибавляют еще несколько капель метилового спирта. Далее, в чашку добавляют 2—3 капли воды; нагревают для лучшего растворения борной кислоты. Полученный раствор медленно концентрируют на предметном стекле; при этом выпадают кристаллы борной кислоты в форме шестиугольников, ромбов и палочек. Образовавшуюся кислоту идентифицируют, как указано выше, по реакции образования $K[BF_4]$.

Из смеси можно выделить бор в виде летучего фторида бора BF_3 . Для этого в маленький платиновый тигель или платиновую ложечку помещают немного исследуемого вещества, крупинку фторида аммония и 2—3 капли конц. H_2SO_4 . При нагревании тигля или ложечки выше 140° выделяется BF_3 , который улавливают каплей раствора KCl , подкисленного HCl . В результате реакции в капле образуется кристаллический осадок $K[BF_4]$.

Если анализируемое вещество содержит соединения кремневой кислоты, то при температуре ниже 140° может выделяться фторид кремния.

Иодат-ион

1. Каплю раствора иодата смешивают с каплей 10%-ного раствора $AgNO_3$. Выпадает кристаллический осадок $AgJO_3$ (см. рис. 238, стр. 182). Из сравнительно концентрированных растворов иодатов выпадает аморфный осадок. Этот осадок можно перекристаллизовать на холоду из аммиака. При этом образуются кристаллы в виде игл, собранных в розетки, а также прямоугольников¹⁶.

Открываемый минимум $0,03 \gamma JO_3^-$.

Предельная концентрация $1 : 30\,000$.

2. При введении нитрата или, лучше, ацетата таллия в каплю раствора иодата образуются кристаллы иодата таллия $TlJO_3$, имеющие вид скрещенных игл¹⁶.

Открываемый минимум $0,2 \gamma JO_3^-$.

Предельная концентрация $1 : 5000$.

При действии этого реактива на растворы хлоридов, бромидов, иодидов и других солей также образуются труднорастворимые осадки.

3. Ацетаты щелочноземельных металлов, введенные в раствор иодата, образуют кристаллические осадки труднорастворимых иодатов, описанные на стр. 144—145 (см. рис. 181, 182 и 183). Открываемый минимум при осаждении $Ca(JO_3)_2$ достигает $2 \gamma JO_3^-$, при осаждении $Sr(JO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — $0,3 \gamma JO_3^-$ и при осаждении $Ba(JO_3)_2 \cdot H_2O$ — $0,5 \gamma JO_3^-$.

Бромат-ион

В каплю раствора бромата объемом 2 μ л вводят кристаллик $AgNO_3$. Выпадает осадок $AgBrO_3$, кристаллизующийся в виде мел-

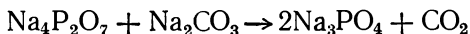
ких вытянутых шестиугольников, палочек, призм¹². Трение стеклянной палочкой ускоряет образование осадка.

Открываемый минимум 0,75 γ BrO_3^- .

Предельная концентрация 1 : 2500.

Пирофосфат-ион

1. Крупинку исследуемого вещества сплавляют с карбонатом натрия (содой). При этом пирофосфат переходит в ортофосфат:

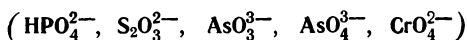


Полученный плав растворяют в 2—3 каплях горячей воды и, если нужно, раствор фильтруют. Фильтрат, содержащий ортофосфат, исследуют, как указано ниже.

2. Хлорид гексаминокобальтиата $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ из разбавленных растворов пирофосфатов осаждает кристаллы в виде желтых или красновато-желтых ромбов, прямоугольников и шестиугольников.

Концентрированные растворы ортофосфатов с этим реактивом образуют кристаллический осадок, состоящий из желтых игл и призм. Если осаждать разбавленным раствором хлорида гексаминокобальтиата, то реакцию дают только пирофосфаты.

АНИОНЫ IV ГРУППЫ*



Фосфат-ион (ортофосфат-ион)

1. К капле анализируемого раствора объемом 2 μл прибавляют по одной капле растворов NH_4Cl и NH_4OH , затем в смесь вводят кристаллик MgSO_4 . Осаждать можно также добавлением магnezальной смеси. В присутствии фосфатов выделяются кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 11 и 12, стр. 14).

Открываемый минимум 0,01 γ HPO_4^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 50 000.

Аналогичную реакцию дают соли мышьяковой кислоты, стр. 214.

2. При введении крупинки нитрата закиси ртути в каплю раствора фосфатов образуется кристаллический осадок Hg_3PO_4 (см. рис. 291, стр. 216).

Открываемый минимум 0,35 γ HPO_4^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 3300.

Аналогичную реакцию дают арсенаты и арсениты (стр. 217).

При всех указанных реакциях обнаружению фосфатов мешает присутствие арсенатов, которые удаляют, осаждая сероводородом из сильнокислого солянокислого раствора.

Другие микрореакции на фосфаты см. стр. 215, 217.

* Реакции арсенатов, арсенитов и хроматов описаны соответственно на стр. 214 и 151.

Тиосульфат-ион

1. При добавлении капли насыщенного раствора бензидина в 5%-ной уксусной кислоте к капле не очень разбавленного раствора тиосульфата¹⁶ осаждается тиосульфата бензидина состава $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в виде кристаллов прямоугольников, шести- и восьмиугольников (рис. 325).

Открываемый минимум 0,008 γ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Предельная концентрация 1 : 125 000.

Сульфаты образуют осадок, кристаллы которого имеют форму шестиугольников, трапеций с прямым погасанием (рис. 326).

Открываемый минимум 0,5 γ SO_4^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 2000.

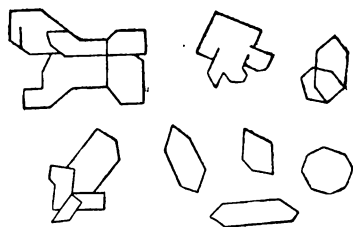


Рис. 325. Кристаллы
тиосульфата бензидина
 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

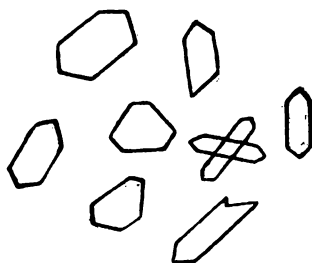


Рис. 326. Кристаллы
сульфата бензидина
 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Следует иметь в виду, что бензидин с солями некоторых других кислот также образует бесцветные кристаллические осадки (стр. 238).

2. При введении крупинки BaCl_2 в каплю раствора тиосульфата выделяются кристаллы BaS_2O_3 в виде отдельных прямоугольников и розеток, собранных из них. Иногда выпадает аморфный осадок, медленно переходящий в кристаллический. В таких случаях образование кристаллов ускоряется трением стеклянной палочкой.

Открываемый минимум 0,04 γ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Предельная концентрация 1 : 25 000.

Реакции мешают сульфаты и другие соли, образующие осадки с BaCl_2 .

В этой реакции соль бария можно заменить солью свинца. В каплю раствора тиосульфата вводят каплю прозрачного 1%-ного раствора ацетата свинца в 5%-ной уксусной кислоте. Выпадает аморфный осадок PbS_2O_3 , постепенно переходящий в кристаллический. Под микроскопом видны кристаллы, имеющие вид игл и розеток из игл. В концентрированных растворах тиосульфатов осаждаются также кристаллы в виде ромбов. Переход аморфного

осадка в кристаллическое состояние ускоряется при трении палочкой¹⁶.

Открываемый минимум 0,08 γ $S_2O_3^{2-}$.

Предельная концентрация 1 : 12 500.

Реакции мешает присутствие других анионов, осаждаемых ацетатом свинца в уксуснокислой среде, например SO_4^{2-} , J^- , S^{2-} и др.

3. При введении крупинки $TlNO_3$ в каплю раствора тиосульфата выпадают бесцветные кристаллы $Tl_2S_2O_3$, растворимые в избытке тиосульфата¹⁶. Осадок кристаллизуется в виде табличек, призм, крестообразных или X-образных кристаллов (рис. 327).

Открываемый минимум 0,015 γ $S_2O_3^{2-}$.

Предельная концентрация 1:70000

Сульфаты, нитраты и ацетаты не мешают реакции. Присутствие Cl^- , Br^- или J^- мешает реакции вследствие выпадения осадка галоидной соли таллия.

4. Каплю раствора тиосульфата обрабатывают бромом. Образуется сульфат, который обнаруживают затем в виде кристаллов гипса (см. «Сульфаты», стр. 253).

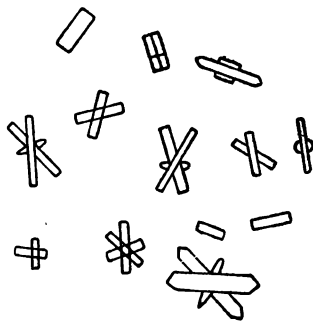


Рис. 327. Кристаллы $Tl_2S_2O_3$.

АНИОНЫ V ГРУППЫ

(NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^-)

Нитрат-ион

1. Каплю 10%-ного раствора нитрона в 5%-ной уксусной кислоте вносят в каплю раствора нитрата объемом в 3 μл. Выпадают характерные кристаллы—пучки тонких игл нитрата нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ (рис. 328).

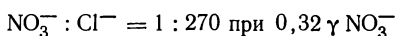
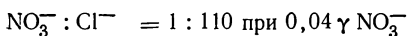
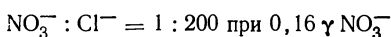
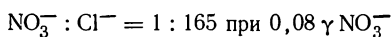
При очень малых количествах нитрата осаждение происходит медленно; появление кристаллов нитрата нитрона можно заметить только через несколько минут; кристаллы образуются главным образом по краям капли⁵.

Открываемый минимум 0,025 γ NO_3^- .

Предельная концентрация 1 : 120 000.

Чувствительность реакции можно увеличить вдвое, если добавлять реактив к остатку от выпаривания капли исследуемого раствора.

Присутствие сульфатов и хлоридов не мешает реакции. Предельные отношения:



При добавлении нитрона к большому количеству хлоридов образуется неясно выраженный кристаллический осадок.

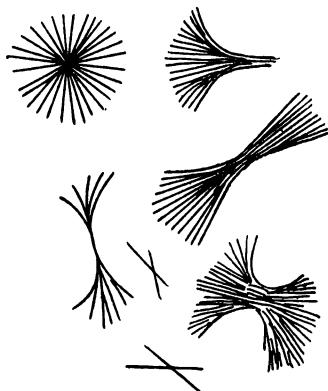


Рис. 328. Кристаллы нитрата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$.

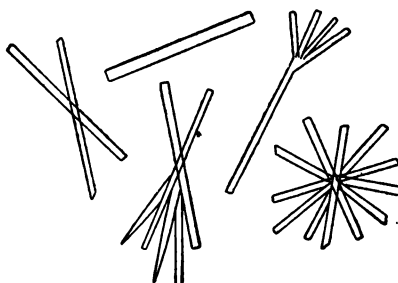


Рис. 329. Кристаллы нитрита нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_2$.

Нитриты образуют с нитроном соединение $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_2$ —кристаллы в виде игл и розеток (рис. 329). Реакция с нитритами значительно менее чувствительна, чем с нитратами. Для реакции берут 3 $\mu\text{л}$ раствора.

Открываемый минимум 0,4 $\gamma \text{ NO}_2^-$.

Предельная концентрация 1 : 7500.

Для обнаружения очень малых количеств нитритов их следует предварительно окислить перекисью водорода до нитратов.

Реакцию на нитриты удобно выполнять в газовой камере. Каплю анализируемого раствора помещают на дно газовой камеры, подкисляют уксусной или соляной кислотой и быстро закрывают стеклом, на нижней поверхности которого находится капля раствора нитрона, смешанная с каплей перекиси водорода. Выделяющиеся из капли окислы азота окисляются перекисью водорода до азотной кислоты, при действии которой на нитрон образуется характерный осадок.

Плохо растворимые осадки с нитроном также образуют хлораты (рис. 330), иодиды (см. рис. 309, стр. 235), роданиды (см. рис. 320, стр. 242), оксалаты, салицилаты, пикраты.

2. К капле раствора нитрата прибавляют каплю 1%-ного раствора сульфата берберина в 5%-ной уксусной кислоте. Осаждаются кристаллы нитрата берберина $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ в виде желтых, веерообразно сгруппированных игл (рис. 331).

Открываемый минимум 0,005 $\gamma \text{ NO}_3^-$.

Предельная концентрация 1 : 200 000.

При действии этого реактива на нитриты образуется осадок нитрита берберина $C_{20}H_{17}O_4N \cdot HNO_2$, кристаллизующегося в виде розеток иной формы (рис. 332).

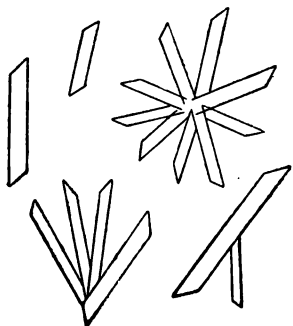


Рис. 330. Кристаллы хлората нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_3$.



Рис. 331. Кристаллы нитрата берберина (желтые) $C_{20}H_{17}O_4N \cdot HNO_3$.

3. При введении крупинки хлорида цинхонамина осаждается нитрат цинхонамина, кристаллизующийся в виде квадратов и шестиугольников. Эта реакция мало чувствительна. Труднорастворимые осадки с этим реактивом дают также иодиды и роданиды.

4. К капле исследуемого раствора добавляют каплю насыщенного водного раствора ацетата 1,4-аминофенилртути $C_6H_4NH_2HgOOCCH_3$. выпадают кристаллы соответствующего нитрата в виде бесцветных розеток и призм¹⁴, а также X-образные кристаллы. Трение палочкой ускоряет выпадение осадка из разбавленных растворов. Кристаллы характеризуются интенсивным желтым и красным дихроизмом; угол погасания призм $7-8^\circ$.

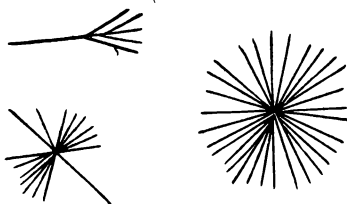


Рис. 332. Кристаллы нитрита берберина (желтые) $C_{20}H_{17}O_4N \cdot HNO_2$.

Для проведения реакции следует брать 2 μ л раствора.

Открываемый минимум $0,3 \gamma NO_3^-$.

Предельная концентрация 1 : 7000.

Ионы, мешающие реакции (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , S^{2-}), удаляют, добавляя ацетат серебра.

Хлорат-ион

1. При взаимодействии уксуснокислых растворов нитрона с хлоратами образуются характерные кристаллы хлората нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_3$ в форме узких параллелограммов, собранных в розетки (см. рис. 330).

Открываемый минимум 3 γ ClO_3^- .

Предельная концентрация 1 : 350.

При действии этого реактива на другие анионы (стр. 235, 242, 250) также образуются кристаллические осадки.

2. Прибавление капли уксуснокислого раствора берберина к капле раствора хлората вызывает осаждение кристаллов берберинхлората $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HClO}_3$ в виде пучков прямых игл (рис. 333).

Открываемый минимум 1 γ ClO_3^- .

Предельная концентрация 1 : 1000.

Берберин образует кристаллические осадки и с другими анионами (стр. 231, 239, 242, 251).

3. Каплю исследуемого раствора и каплю 2 н. раствора HCl слабо нагревают в газовой камере. В результате реакции выделяется свободный хлор, который обнаруживают, как указано на стр. 232.

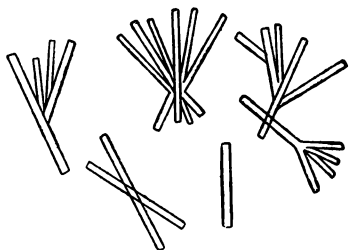


Рис. 333. Кристаллы хлората берберина $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HClO}_3$.

Перхлорат-ион

1. При введении крупинки RbCl в каплю раствора перхлората образуются кристаллы перхлората рубидия RbClO_4 — бесцветные призмы, ромбы, вытянутые шестиугольники (см. рис. 155, стр. 122).

Открываемый минимум 4 γ ClO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 250.

Аналогичная, но менее чувствительная реакция происходит при замене RbCl солью калия. KClO_4 осаждается в виде крупных кристаллов такой же формы, как и RbClO_4 .

Если одновременно с ClO_4^- в растворе присутствует MnO_4^- , то от прибавления солей рубидия или калия выпадает осадок, окрашенный в более или менее интенсивный малиново-красный цвет — смешанные кристаллы $\text{K}(\text{ClO}_4, \text{MnO}_4)$.

Свойство RbClO_4 образовывать смешанные кристаллы с KMnO_4 может быть использовано для обнаружения перхлората в селитре. 1—2 г селитры растворяют при нагревании в 1—2 мл воды, и горячий раствор фильтруют. Около 0,01 мл фильтрата помещают на предметное стекло; в фильтрат вводят несколько кристаллов RbCl ; раствор подкрашивают перманганатом, затем концентрируют, нагревая его на микрогорелке или, лучше, на водяной бане до появления кристаллической корки по краям капли. После охлаждения капли ее центр рассматривают под микроскопом. Наряду с бесцветными кристаллами селитры при наличии перхлората заметны кристаллы $\text{Rb}(\text{ClO}_4, \text{MnO}_4)$, интенсивно окрашенные в красно-фиолетовый цвет. При малых количествах перхлората

окрашенные кристаллы образуются не сразу, иногда приходится дополнительно упаривать раствор. Способ позволяет открывать до 0,2% перхлората в селитре.

2. При добавлении раствора нитрона в уксусной кислоте к раствору перхлоратов сначала образуется аморфный осадок перхлората нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_4$, который вскоре переходит в кристаллическое состояние—образуются быстро растущие розетки из игл. Каждая игла представляет собой вытянутый прямоугольник (рис. 334).

Открываемый минимум 0,15 γ ClO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 7000.

Нитрон образует кристаллические осадки и с другими анионами (см. стр. 249).

3. Перхлораты можно осадить растворами солей стрихнина или бруцина. Осадок перхлората стрихнина состоит из кристаллических игл.

Открываемый минимум 1 γ ClO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 1000.

Перхлорат бруцина образует кристаллы в виде ромбов и игл.

Открываемый минимум 2 γ ClO_4^- .

Предельная концентрация 1 : 500.

4. Перхлораты образуют кристаллические осадки также с другими основаниями—берберином, пиридином, фенантролином и др. Ф. М. Шемякин и Р. Б. Голубцова¹⁷ рекомендуют реакцию с серноокислым раствором β -нафтохинолина, при действии которого образуются кристаллы—пучки игл перхлората β -нафтохинолина $C_{13}H_9N \cdot HClO_4$. Эта реакция более специфична, чем реакция с нитроном, так как NO_3^- , ClO_3^- , Cl^- не дают осадков с β -нафтохинолином.

Другие микрореакции на перхлораты см. стр. 162.

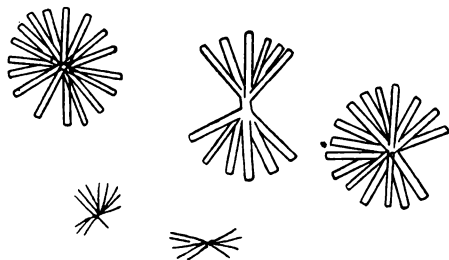


Рис. 334. Кристаллы перхлората нитрона $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_4$.

АНИОНЫ VI ГРУППЫ

(SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-})

Сульфат-ион

1. При смешивании капли 5%-ного раствора ацетата кальция с каплей раствора сульфата выпадают характерные кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (см. рис. 2, стр. 13 и рис. 177, стр. 141). При малых количествах сульфата исследуемую каплю вместе с каплей

раствора ацетата или хлорида кальция концентрируют на водяной бане. После охлаждения каплю рассматривают под микроскопом. Если во время охлаждения капля совершенно высохнет, то перед наблюдением сухой остаток увлажняют дыханием. Под микроскопом видны кристаллы, состоящие из палочек или игл гипса.

Открываемый минимум 0,04 γ SO_4^{2-} .

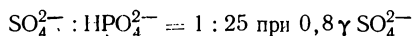
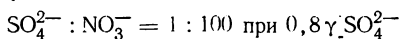
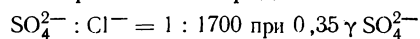
Предельная концентрация 1 : 25 000.

В еще более разбавленных растворах поступают следующим способом. 0,1 мл исследуемого раствора осторожно упаривают на предметном стекле до небольшого объема, к остатку прибавляют каплю 1%-ного раствора CaCl_2 и снова упаривают. После охлаждения оставшуюся маленькую каплю рассматривают под микроскопом.

Открываемый минимум 0,6 γ SO_4^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 170 000.

Одновременное присутствие избытка хлоридов, нитратов и фосфатов не мешает реакции. Предельные отношения:



Присутствие сильных кислот мешает реакции, поэтому в таких случаях следует прибавлять ацетат натрия. О влиянии ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Al^{3+} на характер осадка см. стр. 142.

2. Очень чувствительной реакцией на сульфаты является осаждение 1%-ным раствором ацетата свинца в 5%-ной уксусной кислоте. Описание кристаллов осадка PbSO_4 см. стр. 188 и рис. 4. При малых количествах сульфата выпадают очень мелкие кристаллы, которые приходится рассматривать при сильном увеличении.

Открываемый минимум 0,02 γ SO_4^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 50 000.

3. При введении кристалла AgNO_3 в не очень разбавленные растворы сульфатов происходит осаждение Ag_2SO_4 . Образуются кристаллы в форме вытянутых шестиугольников и ромбов (см. рис. 190, стр. 151). Шестиугольники имеют прямое погасание, ромбы—симметрическое. Интерференционные окраски у кристаллов Ag_2SO_4 выражены слабо. Трение палочкой ускоряет выпадение осадка.

Открываемый минимум 3 γ SO_4^{2-} .

Предельная концентрация 1 : 300.

Чувствительность реакции можно увеличить, применяя в качестве осадителя 1 н. раствор AgNO_3 , насыщенный сульфатом серебра.

При одновременном присутствии сульфата и хромата выпадают смешанные кристаллы $\text{Ag}_2(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$, окрашенные в более или менее интенсивный желтый или оранжевый цвет. Еще более

характерно осаждение смешанных кристаллов Ag_2SO_4 и AgMnO_4 (стр. 152).

Если каплю анализируемого раствора смешать с каплей 0,1—0,05%-ного раствора KMnO_4 , а затем в смесь ввести кристаллик AgNO_3 , то выпадающие кристаллы Ag_2SO_4 приобретают темнофиолетовый, почти черный цвет. Окраска не исчезает от добавления капли перекиси водорода.

Это свойство дает возможность отличать кристаллы Ag_2SO_4 от весьма похожих на них по форме кристаллов CH_3COOAg и обнаруживать примеси сульфатов в ацетатах. При осаждении из раствора смеси сульфата и ацетата, подкрашенного перманганатом, выпадают почти черные или фиолетовые смешанные кристаллы Ag_2SO_4 и AgMnO_4 . Кристаллы ацетата серебра, не изоморфные с AgMnO_4 , остаются бесцветными.

Другие микрореакции на сульфаты см. стр. 248.

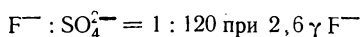
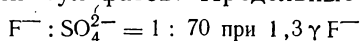
Фторид-ион

1. Каплю исследуемого раствора подкисляют соляной кислотой; вводят в нее крупинку аморфной кремневой кислоты и затем крупинку NaCl . Образуется труднорастворимый фторосиликат натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, кристаллизующийся в виде шестиугольников и шестилучевых розеток (см. рис. 6, стр. 13). Кристаллы иногда окрашены в бледнорозовый цвет.

Открываемый минимум $0,4 \gamma \text{ F}^-$.

Предельная концентрация $1 : 2500$.

Чем меньше концентрация фторида, тем медленнее выпадает осадок и тем они мельче. Реакция позволяет обнаруживать фториды в присутствии сульфатов. Предельные отношения:



При исследовании сравнительно больших объемов (0,05—0,5 мл) разбавленного раствора фторида в присутствии посторонних веществ поступают следующим способом¹. Анализируемый раствор выпаривают досуха в платиновой ложечке; добавляют к остатку несколько крупинок кремневой кислоты в порошок и 3—4 капли конц. H_2SO_4 . Смесь нагревают до выделения паров SO_3 . При этом ложечка должна быть закрыта предметным стеклом, на нижней поверхности которого находится капля раствора HCl , насыщенного NaCl . В результате реакции образуются пары SiF_4 . При действии этих паров на NaCl в кислой среде образуется кристаллический осадок $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Вместо платиновой ложечки можно применять также маленький фарфоровый тигель.

Реакция удается с 0,5 мл раствора при концентрации фторид-иона $1 : 100\,000$ или с 0,05 мл раствора при концентрации $1 : 10\,000$, т. е. позволяет обнаруживать $5 \gamma \text{ F}^-$.

2. В каплю подкисленного раствора фторида вводят крупинку кремневой кислоты и кристаллик BaCl_2 . Выпадают кристаллы $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ в виде палочек и вытянутых параллелограммов (см. рис. 5, стр. 13). Из концентрированных растворов осаждаются кристаллы в форме овалов и линз.

Открываемый минимум 0,15 $\gamma \text{ F}^-$.

Предельная концентрация 1 : 7000.

Применение этой реакции возможно только в отсутствие сульфатов.

Фторосиликат-ион

1. При введении крупинки NaCl в каплю раствора фторосиликата осаждаются кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, форма которых описана на стр. 13 (рис. 6).

2. При добавлении BaCl_2 к фторосиликатам образуется кристаллический осадок $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ (см. рис. 5, стр. 13).

3. Крупинку фторосиликата аммония вводят в каплю 0,5—1 %-ного раствора сульфата хинина; при этом выпадает характерный кристаллический осадок (пучки игл, длинные узкие палочки). Аналогичную реакцию дают соли кодеина, стоваяина, стрихнина.

АНИОНЫ VII ГРУППЫ



Силикат-ион

Реакции на силикаты следует выполнять на предметных стеклах, покрытых коллодием, вазелином или, лучше, на фото- или киноплёнке, освобожденной от светочувствительного слоя.

1. Крупинку исследуемого вещества растворяют в капле плавиковой кислоты или в капле 5 %-ного раствора NH_4F в 10 %-ной HCl . Образуется кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, которую затем осаждают в виде $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, добавляя к раствору крупинку NaCl (см. рис. 6, стр. 13).

Открываемый минимум 0,05 $\gamma \text{ Si}$.

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Эта реакция позволяет обнаруживать кремневую кислоту и ее соли в присутствии сульфатов.

2. В отсутствие сульфатов можно обнаруживать силикаты в виде $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ (см. рис. 5, стр. 13), заменяя в предыдущей реакции NaCl на BaCl_2 . Кристаллы $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ выпадают быстрее, чем кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$.

3. Для обнаружения кремневой кислоты можно перевести ее в летучий фторид кремния SiF_4 . Пробу, находящуюся в небольшой платиновой ложечке, смешивают с 2—3-кратным количеством конц. H_2SO_4 ; вводят в смесь несколько крупинок NH_4F и нагревают. Выделяются пары SiF_4 и HF , которые улавливают каплей

раствора NaCl, слабо подкисленной соляной кислотой. В этой капле при действии SiF_4 образуются кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (см. рис. 6, стр. 13).

Другие микрореакции на силикаты см. стр. 217.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Беренс и П. Клей, Микрохимический анализ, часть первая, НХТИ, 1928, стр. 156.
 2. И. М. Коренман, ЖПХ, **10**, 936 (1937).
 3. L. Rosenthaler, Pharm. Acta Helv., 176 (1932).
 4. И. М. Коренман и Т. П. Максаква, Труды комиссии по аналитической химии, VI, 200 (1951).
 5. Ф. Эмих, Микрохимический анализ, 1932, Госхимтехиздат, стр. 132, 201.
 6. G. Kragmer, Z. anal. Chem., **109**, 16 (1937).
 7. В. П. Малицкий и М. Т. Козловский, Наукові записки Одеського технікуму прикладної хемії, 21 (1928).
 8. М. Т. Козловский, Лабораторная практика № 12, 28 (1938).
 9. В. Н. Ручкин, Судебно-медицинская экспертиза, № 4, 68 (1926).
 10. И. М. Коренман, Лабораторная практика, 6 (1939).
 11. Н. С. Полуэктов и В. А. Назаренко, ЖПХ, **10**, 2105 (1937).
 12. L. Rosenthaler, Mikrochemie, **13**, 317 (1933).
 13. А. Майергофер, Фармацевтические препараты и яды, Научн. хим.—техн. изд. НТУ ЮСНХ 1929, стр. 164.
 14. И. М. Коренман и А. А. Беляков, ЖАХ, **7**, 52 (1952).
 15. И. М. Коренман, ЖПХ, **10**, 932 (1937).
 16. A. Bolland, Compt. rend., **171**, 955 (1920).
 17. Ф. М. Шемякин и Р. Б. Голубцова, Зав. лаб. **17**, 1062 (1951).
-

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Реакции, рассматриваемые в этом разделе, пригодны, главным образом, для идентификации чистых органических соединений. Следует иметь в виду, что примеси, присутствующие в технических органических веществах (изомеры, гомологи, побочные продукты и др.), могут влиять на форму кристаллов соединений, выпадающих в осадок.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

К раствору углеводорода в эфире добавляют пикриновую кислоту, также растворенную в эфире. Нафталин при этом образует осадок состава $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, кристаллизующийся в виде желтых игл. Кристаллы, имеющие форму оранжевых игл, образуются при осаждении фенантрена, флуорена; кристаллы в виде красных игл характерны для антрацена, карбазола, пирена, хризена. Чтобы уменьшить скорость испарения эфира, эти реакции необходимо проводить, как указано на стр. 57.

Если каплю бензола кипятить с пикриновой кислотой, то при охлаждении образуются кристаллы $C_6H_6 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ в виде светложелтых ромбов. Тoluол не образует осадка.

Фенантрен и антрацен при взаимодействии с насыщенным раствором пикриновой кислоты в этиловом спирте также образуют кристаллические осадки.

Аналогичные реакции происходят при взаимодействии ароматических углеводородов с некоторыми другими полинитросоединениями. Например, при нагревании α -динитрофенантренхинона с раствором некоторых ароматических углеводородов в нитробензоле образуются кристаллы: желтые ромбы характерны для нафталины, красные иглы—для хризена, фиолетовые ромбы—для карбазола, синие ромбы—для антрацена и т. д.

β -Динитроантрахион с пиреном и хризеном образует кристаллы в виде красных игл, с антраценом—красно-фиолетовых игл, с карбазолом—сине-фиолетовых.

* Микрокристаллоскопические реакции органических соединений приведены также в книге Г. Мейер, Анализ и определение органических соединений, ОНТИ, Химтеорет, 1937.

Галовакс (полихлорнафталин)

Крупинку галовакса растворяют в 1—2 каплях этилового или изоамилового спирта или бензола. При испарении растворителя на предметном стекле остаются бесцветные иглы, вид, свойства и размер которых зависят от взятого растворителя¹. Из этилового спирта галовакс кристаллизуется в виде игл до 30 μ длины; большинство игл имеет неровные края. Плеохроизм кристаллов слабый, погасание прямое. Испарение изоамилового спирта происходит медленно; его можно ускорить слабым нагреванием. Из изоамилового спирта выпадают кристаллы, имеющие вид довольно длинных (до 1000 μ) игл, часто изогнутых. Крупные кристаллы отличаются интенсивным плеохроизмом.

Открываемый минимум 0,5 γ .

Предельная концентрация 1 : 2000.

Нафталин не мешает обнаружению галовакса. Даже при больших количествах нафталина его кристаллы быстро испаряются с поверхности предметного стекла; кристаллы галовакса остаются.

При этой реакции савол (полихлордифенил) образует мелкие маслянистые капли, но не кристаллы.

ФЕНОЛЫ И НАФТОЛЫ

Фенол

1. Каплю исследуемого раствора обрабатывают парами брома или смешивают с каплей бромной воды; кристаллизуется осадок 1,2,4-трибромфенола $C_6H_2Br_3OH$, в форме игл или пучков из игл (рис. 335). Обычно длина игл 40—60 μ , но при благоприятных условиях отдельные иглы могут достигать даже 2000 μ . Трибромфенол легко возгоняется; возгон представляет собой кристаллы—иглы.

При действии брома на крезолы образуются маслянистые капли трибромкрезолов. Только трибром-*о*-крезол через несколько минут превращается в кристаллы. Все трибромкрезолы легко растворяются в 2 н. растворе NaOH и снова осаждаются при подкислении. При этом трибром-*п*-крезол образует капли; *о*-изомер осаждается в виде мелких кристаллов—палочек, а *м*-изомер кристаллизуется в форме крупных игл длиной до 200 μ и больше, угол погасания которых 12°.

При действии брома на резорцин кристаллизуется трибромрезорцин в виде длинных игл. Пирокатехин и гидрохинон не образуют осадков. Из растворов флороглюцина выпадают кристаллы трибромфлороглюцина в виде игл и дендритов; из раствора тимола образуются капли трибромtimoла. Капли образуют также гваякол, зуенол и др.

2. При выпаривании на водяной бане капли раствора фенола с каплей 2 н. HNO_3 образуется пикриновая кислота (тринитрофенол). Остаток растворяют в капле воды и обрабатывают парами ам-



Рис. 335. Кристаллы трибромфенола $C_6H_2Br_3OH$.

миака. Выпадают кристаллы пикрата аммония—желтые иглы и дендриты (см. рис. 157, стр. 123). Пикриновую кислоту можно обнаружить и другими микрореакциями (см. ниже).

3. Каплю концентрированного водного раствора фенола смешивают с каплей насыщенного раствора нитрата 4-нитрозодиметиланилина и затем в смесь вводят крупинку ацетата натрия. Появляется осадок—кристаллы в виде изогнутых игл, собранных в розетки, прямоугольники, а также кристаллы других форм, имеющие прямое погасание.

Аналогичную реакцию дает *о*-крезол. *п*-Крезол образует кристаллы в виде тонких игл, пластинок, а также *Х*-образные кристаллы с косым погасанием и желтым или бурым дихроизмом. *м*-Крезол образует желтовато-зеленые пластинки, не обладающие дихроизмом, с косым погасанием.

Двухатомные фенолы образуют кристаллические осадки: пирокатехин—буровато-желтые палочки, *Х*-образные кристаллы; гидрохинон—желтые розетки; резорцин—оранжевые остроугольные призмы, звезды со слабым желтым или темнооранжевым дихроизмом. Кристаллические осадки образуют также пирогаллол, флороглюцин и нафтолы.

Тринитрофенол (пикриновая кислота)

1. Каплю раствора пикриновой кислоты обрабатывают парами аммиака; появляются кристаллы пикрата аммония—желтые иглы и дендриты (см. рис. 157, стр. 123). Такая же реакция происходит и при введении в каплю раствора крупинки хлорида аммония, калия, рубидия или цезия. От введения в раствор крупинки TiNO_3 образуются характерные кристаллы пикрата таллия—желтые дендриты (см. рис. 158, стр. 123). В отраженном свете эти кристаллы имеют лимонно-желтую окраску.

2. При действии пикриновой кислоты на аммиачный раствор соли меди образуется характерное кристаллическое соединение, описанное на стр. 128 (рис. 165).

Аналогичные осадки кристаллизуются из спиртовых растворов *о*-нитрофенола (золотисто-коричневые кристаллы), *о*-нитрокрезола (кирпично-коричневые кристаллы) и динитрофенола (зеленые кристаллы)⁸.

Крезолы

Каплю крезола (0,01 мл) растворяют в капле конц. CH_3COOH (0,005—0,01 мл) и маленькими порциями прибавляют к ней не более 0,01 мл конц. HNO_3 . Затем раствор слабо нагревают, выпаривают на водяной бане; добавляют к остатку раствор КОН до щелочной реакции; продолжают выпаривать до начала кристаллизации, т. е. до появления кристаллов по краям капли. Сначала выпадает осадок калийной соли динитро-*о*-крезола (оранжево-желтые иглы), потом темнокрасные кристаллические зерна соли динитро-*п*-крезола. К капле маточного раствора прибавляют каплю 2 н. HNO_3 ; при этом выпадает тринитро-*м*-крезол в виде аморфного белого порошка, который постепенно превращается в небольшие иглы.

Пирокатехин, резорцин, гидрохинон

1. При выпаривании капли водного раствора пирокатехина образуются ромбические кристаллы с перламутровым блеском. Гидрохинон и резорцин кристаллизуются в форме длинных палочек или игл. Угол погасания характерен для разных соединений: гидрохинон имеет прямое погасание, резорцин—косое (20°).

2. В каплю раствора гидрохинона вводят крупинку KNO_2 и каплю 2 н. уксусной кислоты. При этом гидрохинон окисляется, раствор окрашивается в желтый или коричневый цвет, и через 1—2 мин. происходит осаждение кристаллов хингидрона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ —темные красно-бурые и почти черные призмы (рис. 336), длина которых достигает 400—2000 μ . В падающем свете кристаллы хингидрона имеют зеленоватый металлический блеск. Кристаллы характеризуются также черным, бурым или зеленым плеохроизмом. Эта реакция мало чувствительна, поэтому разбавленные растворы предварительно следует сконцентрировать выпариванием. В рассматриваемой реакции пирокатехин образует небольшую буроватую муть; резорцин—красновато-бурое окрашивание раствора; после трения палочкой выделяются зернистые и сферические кристаллы, а также узкие пластинки нитрозорезорцина.

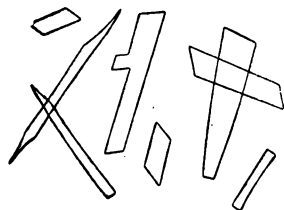


Рис. 336. Кристаллы хингидрона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. (красно-бурые)

Пирогаллол и флороглюцин

1. Из водных растворов пирогаллол кристаллизуется в виде тонких зубчатых пластинок с косым погасанием (40°). Флороглюцин образует кристаллы в виде длинных тонких палочек с прямым погасанием.

2. В каплю водного раствора пирогаллола вводят крупинку ацетата свинца; выпадает осадок, в котором заметны пучки бесцветных игл. Флороглюцин также образует осадок.

Нафтолы

Нафтолы (и фенолы) растворяются в щелочах; при добавлении кислот к этим щелочным растворам выпадают кристаллические осадки (нафтолы, тимол) или выделяются капли (фенол, крезолы). Диокси- и триоксибензолы при подкислении не осаждаются.

При осаждении щелочных растворов нафтолов уксусной кислотой α -нафтол образует кристаллы в виде игл, розеток; встречаются также нитевидные изогнутые кристаллы (рис. 337). Кристаллы α -нафтола $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ достигают иногда в длину 500 μ . Они характе-

ризуются косым погасанием (10°). При аналогичной реакции β -нафтол $C_{10}H_7OH$ образует шестисторонние пластинки и крестообразные

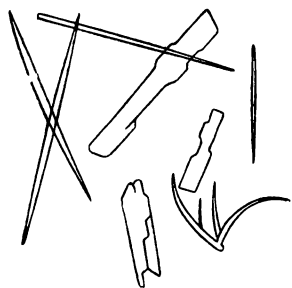


Рис. 337. Кристаллы α -нафтола.

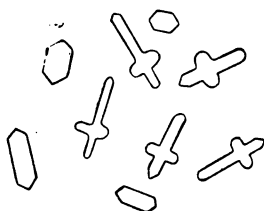


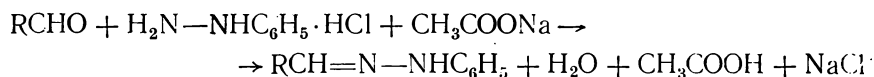
Рис. 338. Кристаллы β -нафтола.

разные кристаллы (рис. 338), длина которых 100—150 μ . Из щелочного раствора нафтолы осаждаются также при добавлении карбоната аммония.

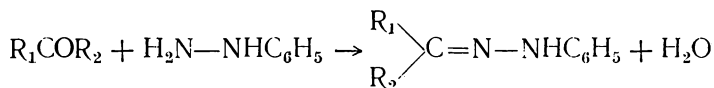
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Многие альдегиды и кетоны можно выделить из анализируемых объектов микроотгонкой, которую проводят в любых приборах (стр. 76), а также в газовой камере (стр. 41). В последнем случае на нижнюю поверхность верхнего стекла, для улавливания отгона, помещают каплю воды или соответствующего реактива. Отметим несколько общих реакций на альдегиды.

1. Осаждение гидразонов. В каплю водного раствора альдегида вводят по одному кристаллу хлорида фенилгидразина и ацетата натрия:



Фенилгидразоны разных альдегидов образуют кристаллы различной формы. Аналогичную реакцию дают и кетоны:



В некоторых случаях полученные осадки гидразонов необходимо перекристаллизовать из бензола, лигроина или других органических растворителей. Для этого к осадку добавляют каплю соответствующего растворителя; перемешивают палочкой до растворения; затем оставляют в покое для медленного испарения растворителя и выпадения кристаллов.

Вместо фенилгидразина можно применять 4-нитрофенилгидразин, 4-бромфенилгидразин, бензоилгидразин $H_2NNHCOC_6H_5$, семикарбазид $H_2NCONHNH_2$ и др. Для проведения реакции к аль-

дегиду добавляют кристаллик реактива, кроме случаев, оговоренных особо.

Приводим характеристику кристаллов, образующихся при взаимодействии некоторых альдегидов с гидразинами.

Реакция с фенилгидразином

Формальдегид—блестящие пластинки (из бензола).

Хлоральгидрат—сначала белая муть, затем появляются длинные иглы (до 700 μ) с прямым погасанием.

Бензойный альдегид—бледножелтые иглы и пластинки с косым погасанием.



Рис. 339. Кристаллы *p*-нитрофенилгидразона ацетальдегида $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{CHCH}_3$ (золотисто-желтые).

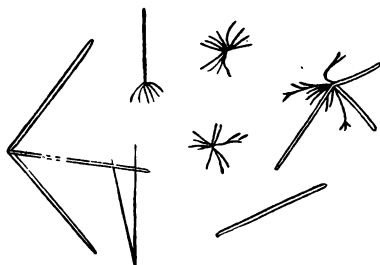


Рис. 340. Кристаллы *p*-нитрофенилгидразона акролеина $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ (красно-бурые или оранжевые).

Салициловый альдегид—после перекристаллизации фенилгидразона из разбавленного спирта получают небольшие ромбы и иглы с прямым погасанием.

Коричный альдегид—после перекристаллизации из спирта образуются тонкие иглы, пластинки.

Анисовый альдегид—при перекристаллизации из спирта выделяются иглы.

Фурфурол—осадок в виде капель, затем появляются светложелтые палочки и прямоугольники длиной до 60 μ .

Пиперонал—желтые капли, при перекристаллизации из теплого разбавленного спирта получают иглы и X-образные кристаллы длиной до 400 μ .

Ацетофенон—тонкие иглы.

Реакция с 4-нитрофенилгидразином²

Формальдегид—темножелтые или буро-желтые кристаллы в форме клиньев и игл, собранных в пучки.

Открываемый минимум 30 γ .

Предельная концентрация 1 : 30.

Ацетальдегид—золотисто-желтые, большей частью изогнутые иглы, узкие призмы (рис. 339).

Открываемый минимум 1 γ .

Предельная концентрация 1 : 1000.

А к р о л е и н—красно-бурые или оранжевые пучки игл (рис. 340).

Б е н з о й н ы й а л ь д е г и д—желто-бурые или золотисто-желтые пучки игл (рис. 341).

С а л и ц и л о в ы й а л ь д е г и д—красно-бурые призмы.

К о р и ч н ы й а л ь д е г и д—при перекристаллизации из спирта—оранжево-красные кристаллы.

А н и с о в ы й а л ь д е г и д—красные палочки.

П и п е р о н а л—красновато-желтые разветвленные или изогнутые кристаллы.

А ц е т о н—золотисто-желтые иглы (рис. 342).



Рис. 341. Кристаллы *p*-нитрофенилгидразона бензойного альдегида $O_2NC_6H_4NHN=CHC_6H_5$ (желто-бурые или золотисто-желтые).



Рис. 342. Кристаллы *p*-нитрофенилгидразона ацетона $O_2NC_6H_4NHN=C(CH_3)_2$ (золотисто-желтые).

Ф у р ф у р о л—бурые или красные мохообразно разветвленные кристаллы, пучки мелких игл и призм.

Открываемый минимум 5 γ.

Предельная концентрация 1 : 200.

А ц е т о ф е н о н—оранжево-красные иглы.

Аналогичные реакции дают 2- и 3-нитрофенилгидразины.

Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином

Реактивом служит раствор 0,1 г 2,4-динитрофенилгидразина в 0,2 мл теплой конц. H_2SO_4 . Раствор разбавляют 1—2 мл абсолютного этилового спирта. К капле этого раствора прибавляют каплю спиртового раствора альдегида или кетона¹³.

2,4-Динитрофенилгидразоны, перекристаллизованные из спирта, образуют очень характерные кристаллы:

Ф о р м а л ь д е г и д—длинные красноватые иглы.

А ц е т а л ь д е г и д—длинные, узкие светложелтые прямоугольники.

П р о п и о н о в ы й а л ь д е г и д—оранжево-красные призмы с косым погасанием.

А ц е т о н—желто-бурые иглы и светложелтые ромбы.

Реакция с 4-бромфенилгидразином

А ц е т а л ь д е г и д—желтоватые иглы (из лигроина).

Б е н з о й н ы й а л ь д е г и д—желтые иглы.

С а л и ц и л о в ы й а л ь д е г и д—желтоватые иглы.

К о р и ч н ы й а л ь д е г и д—желтоватые иглы.

В а н и л и н—желтые ромбы.

А ц е т о н—пластинки.

К а м ф о р а—светложелтые пластинки (из горячего спирта).

Реакция с семикарбазидом ³

А ц е т а л ь д е г и д—ромбоиды, линзы с косым погасанием.

Б е н з о й н ы й а л ь д е г и д—крупные пластинки, палочки (до 250 μ) с прямым погасанием.

С а л и ц и л о в ы й а л ь д е г и д—пучки бесцветных призм, иглы с прямым погасанием.

К о р и ч н ы й а л ь д е г и д—пластинки.

П и п е р о н а л—пластинки.



Рис. 343. Кристаллы продукта конденсации формальдегида и димедона.

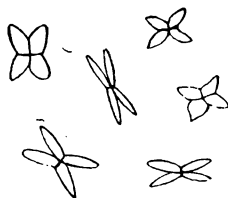


Рис. 344. Кристаллы продукта конденсации ацетальдегида и димедона.

Ф у р ф у р о л—бесцветные прямоугольные призмы длиной до 500 μ .

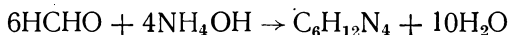
А ц е т о н—иглы.

М е т и л ь т и л к е т о н—иглы.

2. Реакция с димедоном. 2%-ный раствор димедона (1,1-диметилциклогексан-3,5-диона) в 50%-ном спирте образует с альдегидами продукты конденсации, отличающиеся по форме кристаллов³. Формальдегид кристаллизуется в виде небольших игл (рис. 343), ацетальдегид—в виде мелких характерных кристаллов (рис. 344).

Формальдегид

К капле раствора формальдегида добавляют каплю концентрированного раствора аммиака и выпаривают досуха на водяной бане. При этом образуется гексаметиленetetрамин (уротропин):



Остаток от выпаривания растворяют в капле воды. С отдельными каплями этого раствора выполняют следующие реакции:

а) Насыщенный раствор хлорида двухвалентной ртути (сулемы) образует с полученным уротропином осадок, имеющий состав $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HgCl_2 \cdot H_2O$,—кристаллы в виде розеток, тетраэдров, октаэдров (см. рис. 278, стр. 207).

Открываемый минимум 2 γ (уротропин)⁴.

Предельная концентрация 1 : 500.

б) Каплю анализируемого раствора подкисляют соляной кислотой и прибавляют к ней каплю 1 %-ного раствора хлорида золота. Под микроскопом в осадке видны кристаллы—светложелтые ветвящиеся иглы, обладающие прямым погасанием и слабым плеохроизмом (см. рис. 253, стр. 193).

в) При смешивании капли 0,5 %-ного раствора иода в 5 %-ном растворе KJ с каплей раствора уротропина происходит образование осадка полииодида уротропина, кристаллизующегося в виде желтых ромбов и звезд, а также темнокоричневых шестиугольников.

г) При добавлении капли смеси равных объемов насыщенных растворов $MgSO_4$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ к капле раствора уротропина образуется осадок $MgK[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 12H_2O$, выпадающий в виде характерных кристаллов—желтых четырехугольных тонких пластинок (см. рис. 168, стр. 133). Если в этой реакции вместо соли магния взять соль лития, то образуется осадок состава $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$, кристаллизующийся в виде крупных желтых октаэдров (см. рис. 167, стр. 133).

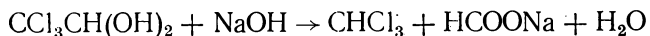
Уротропин

О микрокристаллоскопических реакциях уротропина сказано при описании реакций на формальдегид.

Уротропин возгоняется при температуре ниже 100° ; при этом образуются кристаллы, состоящие из кубов и призм.

Хлоральгидрат

К капле водного раствора хлоральгидрата добавляют каплю 2 н. раствора NaOH:



Под микроскопом наблюдают появление капель хлороформа $CHCl_3$. Затем каплю подкисляют соляной кислотой и выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в капле воды и вводят в нее крупишку нитрата церия. При высушивании образуются характерные кристаллы формиата церия (см. рис. 202, стр. 158).

Бензойный альдегид

К исследуемому раствору добавляют аммиачный раствор нитрата серебра, при этом бензойный альдегид окисляется до бензойной кислоты. Раствор подкисляют затем серной кислотой и экстра-

гируют этиловым эфиром. Эфир выпаривают и с остатком проводят реакции на бензойную кислоту (стр. 277).

Окислить альдегид можно также раствором CrO_3 в серной кислоте.

Салициловый альдегид

1. Не очень разбавленные растворы салицилового альдегида (0,5—1 %-ные) при обработке аммиаком окрашиваются в желтый цвет. При этом выделяются маслянистые капельки, которые растворяют в капле спирта и нагревают. Образуется салицилгидрамид $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{N}_2$, который кристаллизуется в виде мелких (10—15 μ) желтых палочек.

2. Каплю раствора салицилового альдегида смешивают сначала с каплей аммиака, затем с каплей 1 %-ного раствора ацетата или сульфата меди в 10 %-ном растворе аммиака. Даже из разбавленных растворов салицилового альдегида вскоре кристаллизуется осадок в виде бледножелтых линз, достигающих в длину 100 μ . Эти кристаллы постепенно превращаются в ромбические пластинки.

Ацетат меди реагирует с салициловым альдегидом и в отсутствие аммиака⁵; при этом образуется осадок $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$, кристаллизующийся в виде желто-зеленых ромбов длиной до 200 μ ; угол погасания 38° .

Фурфурол

К капле не очень разбавленного (0,5—1 %-ного) водного раствора фурфурола добавляют каплю концентрированного раствора аммиака. Через некоторое время выделяется фурфурамид $(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH})_3\text{N}_2$ сначала в виде мути, затем выпадают кристаллы в виде линз, игл и пучков мелких игл.

Ванилин

1. При действии на ванилин спиртового раствора щелочи образуются кристаллы в виде мелких игл, собранных в пучки⁶.

2. Кристалл ванилина помещают в каплю 1 %-ного раствора FeCl_3 , накрывают покровным стеклом и нагревают. Появляется синяя окраска и через несколько минут осаждается дегидрованилин $\text{C}_{12}\text{H}_4[(\text{CHO})(\text{OCH}_3)(\text{OH})]_2$, кристаллизующийся в виде тонких игл и пучков из них.

3. Кристалл ванилина нагревают с каплей конц. HNO_3 ; при охлаждении образуется осадок нитрованилина, кристаллизующийся в виде розеток из крупных игл прямым погасанием⁷. Реакция мало чувствительна.

Открываемый минимум 500 γ ванилина.

Предельная концентрация 1:2.

Калийная соль нитрованилина плохо растворяется в воде; из го-

рячей воды эта соль кристаллизуется в виде косоугольных призм с сильным желтым и красным дихроизмом; угол погасания 27° .

При этой реакции пиперонал образует кристаллы нитропиперонала в виде длинных игл.

Пиперонал

1. В каплю 2 н. раствора HCl вводят по кристаллу пиперонала и уретана. Образуется раствор (желтого цвета), из которого затем выделяется продукт конденсации—кристаллы в виде длинных игл и веерообразных пучков на них. Ванилин не дает такой реакции.

2. При действии бромной воды на раствор пиперонала образуется полибромид пиперонала, кристаллизующийся в форме тонких игл с прямым погасанием⁷.

Открываемый минимум 100 γ .

Предельная концентрация 1 : 10.

3. В каплю раствора иода в KJ вводят крупинку пиперонала. Образовавшийся осадок полииодида пиперонала растворяют в капле ацетона и оставляют до испарения растворителя. При наблюдении остатка под микроскопом заметны пучки почти черных игл⁷.

Открываемый минимум 100 γ .

Предельная концентрация 1 : 10.

Ацетон

К капле раствора ацетона прибавляют по одной капле конц. NH_4OH и раствора иода в иодиде калия. Смесь слабо нагревают. При этом образуется иодоформ:



При большом увеличении видны бледножелтые кристаллы, имеющие форму шестиугольников (до 10 μ). Такую же реакцию дают ацетальдегид, изопропиловый спирт и некоторые другие соединения.

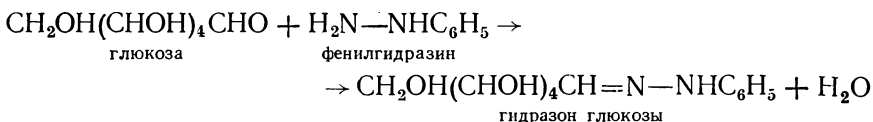
Ацетофенон

К капле раствора ацетофенона в разбавленном этиловом спирте прибавляют каплю 1%-ного раствора брома в 2 н. HCl . Образуется продукт бромирования—кристаллы в виде бесцветных игл (длиной до 100 μ) с прямым погасанием.

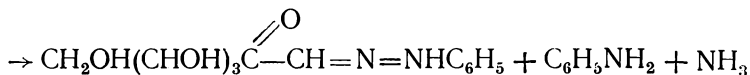
УГЛЕВОДЫ

Образование озазонов является главнейшей микрореакцией на углеводы. В микропробирку помещают каплю исследуемого раствора, каплю чистого фенилгидразина и две капли ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятят 2 мин. на микрогорелке и разбавляют водой до появления мути. Каплю мутной жидкости помещают на предметное стекло, и кристаллы выпавшего озазона

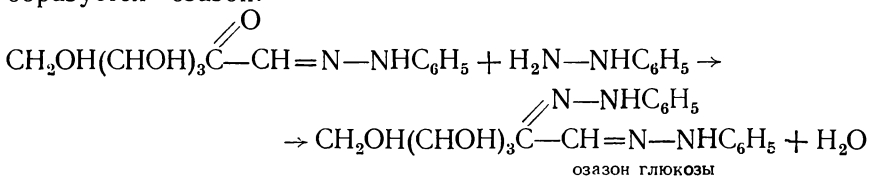
рассматривают под микроскопом. Реакция, например, с глюкозой протекает следующим образом:



При действии избытка фенилгидразина гидразон окисляется.

$$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \rightarrow$$


При взаимодействии продукта окисления с фенилгидразином образуется озон:



Гидразоны многих углеводов образуют характерные кристаллы.

Озоны различных углеводов образуют кристаллы разной формы; по форме кристаллов можно легко идентифицировать углеводы:

Г л ю к о з а—желтые иглы, снопообразные пучки игл.

Л а к т о з а—желтые шарообразные кристаллические образования, иглы, пучки игл.

А р а б и н о з а—желтые иглы.

К с и л о з а—желтые блестящие иглы или таблички.

Р а м н о з а—желтые иглы или звезды (из бензола).

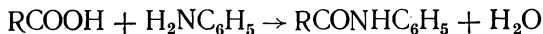
М о л о ч н ы й с а х а р—желтые шарообразные агрегаты.

Г а л а к т о з а—желтые иглы или звезды (из бензола).

Озоны могут быть получены также действием 4-бромфенилгидразина, 4-нитрофенилгидразина и других производных фенилгидразина.

КИСЛОТЫ

Маленькую каплю кислоты и эквивалентное (или несколько большее) количество анилина нагревают несколько минут в запаянной трубке при 100°; при этом образуется соответствующий анилид⁹:



Трубку вскрывают, ее содержимое переносят на часовое стекло, и анилид возгоняют. Температура возгонки форманилида—около 25°; анилиды других жирных кислот с числом углеродных атомов до 6 включительно возгоняются при температуре не выше 70°.

Кристаллы возгона анилидов очень характерны (рис. 345—348).
Водные растворы кислот не образуют анилидов.

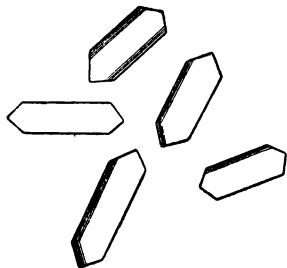


Рис. 345. Кристаллы форм-анилида C_6H_5NHOCH .

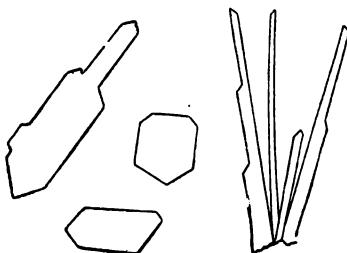


Рис. 346. Кристаллы ацетанилида $C_6H_5NHCOCH_3$.

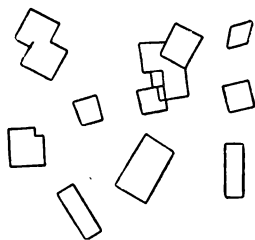


Рис. 347. Кристаллы анилида *n*-масляной кислоты $C_6H_5NHCOC_8H_{17}$.

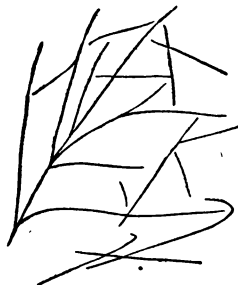


Рис. 348. Кристаллы анилида изомасляной кислоты $C_6H_5NHCOC_8H_{17}$.

Муравьиная кислота

1. К капле нейтрального или слабокислого исследуемого раствора добавляют каплю 1 %-ного раствора $AgNO_3$. Осаждается формиат серебра, кристаллизующийся в виде игл, звезд, пластинок с косым погасанием. Эти кристаллы бесцветны, но вследствие быстрого восстановления серебра они приобретают серую, затем черную окраску⁹.

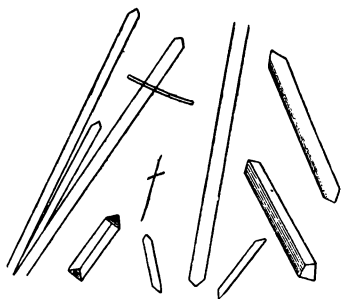


Рис. 349. Кристаллы формиата серебра $(HCOO)_2Pb$.

2. К капле раствора муравьиной кислоты или формиата прибавляют каплю 2 %-ного раствора ацетата свинца; при этом осаждаются кристаллы формиата свинца $Pb(HCOO)_2$ в виде игл с прямым погасанием,

достигающих иногда нескольких миллиметров в длину (рис. 349).

3. Осаждение муравьиной кислоты и образование формиата церия см. стр. 158 (рис. 202). При этой реакции вместо соли церия можно взять соль лантана, неодима или празеодима⁹.

Уксусная кислота

1. Реакцию образования натрий-уранил-ацетата (стр. 124) можно применить как обратную для обнаружения ацетатов. В каплю смеси насыщенных растворов формиатов уранила и натрия вводят крупинку ацетата. Выпадают желтые тетраэдры натрий-уранил-ацетата (см. рис. 159, стр. 124).

При анализе разбавленных растворов уксусной кислоты к ним предварительно добавляют немного CaO или MgO и выпаривают досуха. Затем к пробе прибавляют каплю указанного выше реактива.

Эту реакцию можно выполнять еще следующим способом. Каплю исследуемого раствора ацетата выпаривают досуха на предметном стекле, и к остатку прибавляют каплю подкисленного муравьиной кислотой концентрированного раствора формиатов уранила и натрия. Образуются тетраэдры $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Для осаждения можно применять и смесь нитратов натрия и уранила, но в таком случае реакция оказывается малочувствительной. Присутствие большого количества хлоридов и нитратов, а также солей щелочных металлов, и особенно аммония, мешает реакции. В таких случаях смесь солей экстрагируют этиловым спиртом; спиртовый экстракт выпаривают, и остаток испытывают на присутствие ацетата.

Кроме уксусной кислоты, такую же реакцию дают и другие жирные кислоты с четным числом атомов углерода. С трихлоруксусной кислотой реакция не удается.

Л. М. Кульберг и З. В. Иванова¹⁰ открывают ацетаты в виде $\text{NaNi}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Открываемый минимум 100 γ CH_3COO^- .

Предельная концентрация 1 : 10.

Преимущество этой реакции заключается в том, что соли муравьиной, молочной, винной и лимонной кислот, а также сахар (свекловичный или тростниковый) и сахарин не мешают обнаружению ацетатов.

2. К капле водного или слабо подкисленного и не очень разбавленного раствора ацетата объемом 3 μl прибавляют каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 . Осаждаются кристаллы ацетата серебра в виде бесцветных вытянутых шестиугольников, ромбов и игл (рис. 350). Трение стеклянной палочкой ускоряет образование осадка.

Кристаллы CH_3COOAg характеризуются интерференционными окрасками; погасание прямое.

Открываемый минимум 1 γ CH_3COO^- .

Предельная концентрация 1 : 3000.

Для повышения чувствительности пользуются 0,1 н. раствором AgNO_3 , насыщенным ацетатом серебра.

3. Довольно чувствительная реакция наблюдается при осаждении ацетатов крупинкой нитрата двухвалентной ртути. Кристаллы $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ представляют собою ромбы, шестиугольники, иглы (рис. 351). В разбавленных растворах образуются только мелкие зернышки.

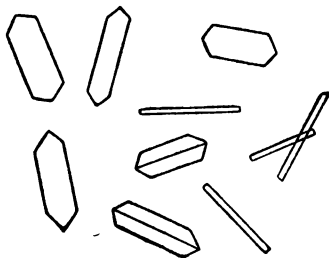


Рис. 350. Кристаллы CH_3COOAg .

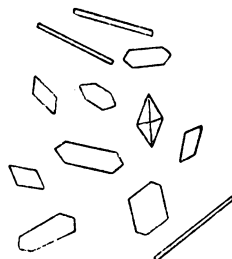


Рис. 351. Кристаллы $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Пропионат ртути при этой реакции образует кристаллы—дендриты (рис. 352) и ромбы.

Пропионовая кислота

1. Крупинку ацетата бария вводят в каплю раствора соли пропионовой кислоты. Образуются характерные кристаллы пропионата бария $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ (рис. 353).

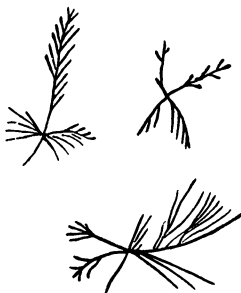


Рис. 352. Кристаллы $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$.

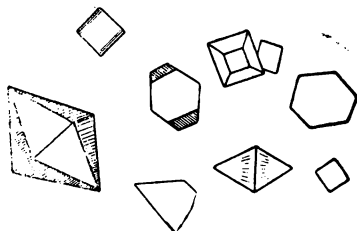


Рис. 353. Кристаллы $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$.

2. Если в каплю концентрированного раствора пропионата ввести крупинку нитрата меди, то выпадают синевато-зеленые кристаллы (ромбы) пропионата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ (рис. 354); кристаллы имеют симметричное погасание с зеленовато-желтым и фиолетовым дихроизмом.

Аналогичную реакцию дают ацетаты. Осадок ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, выпавший из концентрированного раствора его, кристаллизуется в виде сине-зеленых призм с косым погасанием и ромбов с симметричным погасанием (рис. 355). Кристаллы ацетата меди отличаются сильным желтовато-зеленым и синим дихроизмом.

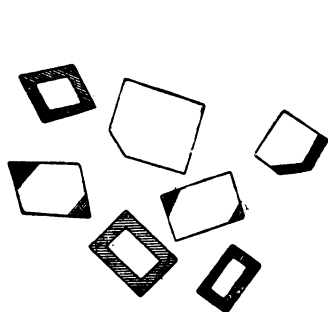


Рис. 354. Кристаллы $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$ (синевато-зеленые)

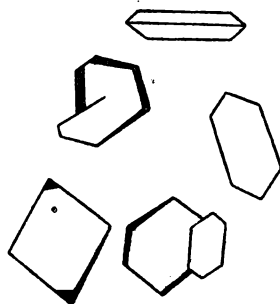


Рис. 355. Кристаллы $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (сине-зеленые)

Масляные кислоты

1. В каплю раствора соли *n*-масляной кислоты вводят крупинку нитрата серебра. При этом выделяется осадок *n*-бутирата серебра $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOAg}$, кристаллизующийся в виде розеток из тонких игл, достигающих в длину 80—150 μ (рис. 356). Изобутират серебра образует кристаллы иной формы (рис. 357), достигающие в длину только 40—50 μ .

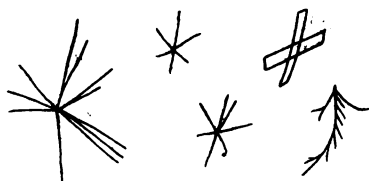


Рис. 356. Кристаллы *n*-бутирата серебра $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOAg}$.

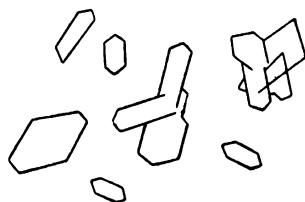


Рис. 357. Кристаллы изобутирата серебра $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOAg}$.

2. В каплю раствора *n*-бутирата вводят крупинку нитрата меди и, по ее растворении, каплю этилового спирта. Образуются зеленые кристаллы *n*-бутирата меди—вытянутые шестиугольники и ромбы со слабым дихроизмом и косым погасанием.

Валериановые кислоты

1. Крупинку ацетата меди вводят в каплю раствора соли изовалериановой кислоты. При этом образуется соответствующая соль меди, кристаллизующаяся в виде темнозеленых прямоугольников, призм и кристаллов другой формы, не обладающих плеохроизмом.

2. В каплю раствора соли валериановой кислоты вводят крупинку $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Выпадает осадок *n*-валерата закиси ртути $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}]_2\text{Hg}_2$, кристаллизующийся в форме розеток из игл, достигающих в длину 50—120 μ (рис. 358). Изовалерат закиси ртути кристаллизуется в виде прямоугольников длиной до 30 μ (рис. 359).

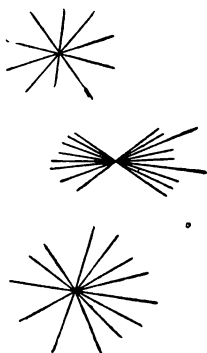


Рис. 358. Кристаллы *n*-валерата закиси ртути $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Hg}_2$.

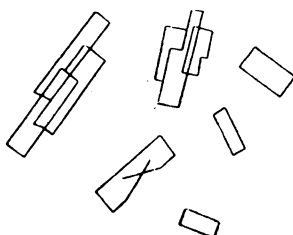


Рис. 359. Кристаллы изовалерата закиси ртути $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}]_2\text{Hg}_2$.

Характерные кристаллы образуют также уксусная и пропионовая кислоты (см. рис. 351 и 352, стр. 272).

Молочная кислота

1. В каплю не очень разбавленного раствора молочной кислоты вводят крупинку окиси цинка и нагревают. При этом ZnO растворяется; при охлаждении осаждается лактат цинка, кристаллизующийся в виде бесцветных вытянутых шестиугольников, игл, розеток, X-образных кристаллов (рис. 360).

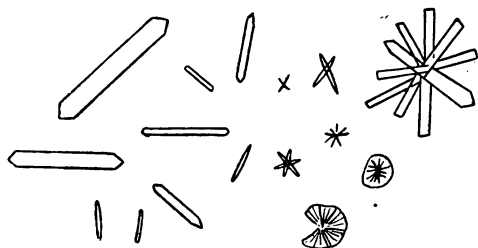


Рис. 360. Кристаллы лактата цинка $(\text{CH}_3\text{CHONCOO})_2\text{Zn}$.

2. В каплю концентрированного раствора молочной кислоты или ее соли вводят кристалл нитрата или, лучше, ацетата кобальта. Образуются кристаллы лактата кобальта—красноватые иглы, прямоугольники, вытянутые шестиугольники.

Из разбавленных растворов кристаллы появляются только после испарения значительной части растворителя. В присутствии ацетатов бария и кобальта кристаллы двойной соли осаждаются в виде розовых шестиугольников. Такое же явление наблюдается при осаждении ацетатами свинца и кобальта. В этом случае шестиугольные кристаллы получаются почти бесцветными.

Винная кислота

1. Соли калия (лучше всего ацетат калия) из растворов винной кислоты осаждают битартрат калия (см. рис. 146, стр. 118). Чтобы ускорить выпадение осадка из разбавленных растворов, добавляют ацетат натрия. Средние соли винной кислоты осаждаются только при подкислении уксусной кислотой. Чувствительность реакции повышается от добавления этилового спирта.

По исследованиям Л. М. Кульберга и З. В. Ивановой¹⁰, реакция на винную кислоту становится значительно характернее, если ее выполнять в присутствии анилина. К капле раствора винной кислоты или ее соли прибавляют каплю спиртового раствора анилина, уксусной кислоты и ацетата калия. При трении стеклянной палочкой и прибавлении капли спирта осаждается тартрат калия и анилина в виде мелких кристаллов неправильной формы.

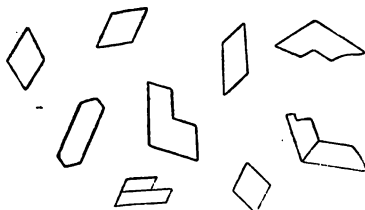


Рис. 361. Кристаллы тартрата серебра $C_4H_4O_6Ag_2$.

2. К капле раствора тартрата добавляют каплю 0,1 н. раствора $AgNO_3$; выпадают кристаллы тартрата серебра $C_4H_4O_6Ag_2$ в виде небольших ромбов, параллелограммов, шестиугольников, иногда двойников (рис. 361).

Открываемый минимум 0,75 γ.

Предельная концентрация 1 : 1500.

3. Из растворов солей винной кислоты избыток ацетата кальция осаждают характерные кристаллы тартрата кальция $C_4H_4O_6Ca \cdot 4H_2O$ (рис. 178, см. стр. 141).

Лимонная кислота

1. К капле раствора лимонной кислоты добавляют каплю 0,1 н. раствора $AgNO_3$; выпадает мелкозернистый осадок цитрата серебра. Каплю с осадком нагревают. При охлаждении образуются кристаллы в виде мелких иголочек, линз и квадратов (рис. 362). Реакцию дают также растворы цитратов, предварительно подкисленные уксусной кислотой¹¹.

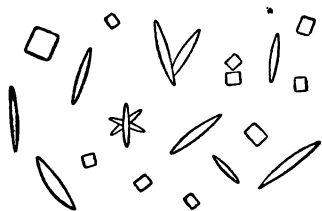


Рис. 362. Кристаллы цитрата серебра $C_3H_5O(COOAg)_3$.

2. При введении в раствор лимонной кислоты крупинки хлорида или ацетата бария в присутствии этилового спирта образуется кристаллический осадок (розетки) цитрата бария, имеющий состав $Ba_3[C_3H_4(OH)(COO)_3]_2 \cdot 3,5H_2O$.

3. Наиболее чувствительной и характерной реакцией на лимонную кислоту является окисление ее до ацетона и обнаружение $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в виде иодоформа CHI_3 . Каплю исследуемого раствора нагревают на предметном стекле с 1—2 каплями 0,1 н. раствора KMnO_4 , слабо подкисленного серной или уксусной кислотой. Затем смесь подщелачивают и добавляют к ней каплю раствора иода в КЖ. Выпадает осадок иодоформа, кристаллизующийся в виде очень мелких желтых шестиугольников. Иодоформ можно обнаружить и по характерному запаху.

Щавелевая кислота

1. Каплю 5%-ного раствора ацетата кальция или стронция смешивают с каплей раствора щавелевой кислоты или ее солей.

При этом осаждается оксалат кальция или стронция (см. рис. 25, 26 и 179, стр. 20 и 142). При осаждении соли кальция:

Открываемый минимум 0,3 γ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Предельная концентрация 1 : 3500.



Рис. 363. Кристаллы оксалата серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2. Каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 смешивают с каплей раствора щавелевой кислоты или оксалата, слабо подкисленного уксусной кислотой. Выпадает осадок оксалата серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в виде кристаллов, состоящих из мелких шестиугольников, ромбов, палочек (рис. 363).

При добавлении этилового спирта чувствительность реакции повышается.

Малоновая кислота

1. При введении крупинки ацетата свинца в каплю раствора малоновой кислоты или малонатов образуется кристаллический осадок малоната свинца $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Pb}$; при перекристаллизации из горячей воды образуются кристаллы в виде тонких призм длиной до 300 мк, похожие на кристаллы формиата свинца (стр. 270), но со слабыми интерференционными окрасками. Малонат свинца образует двойные соли с малонатами магния, никеля, меди, кадмия и др. В присутствии магния выпадают кристаллы—мелкие палочки, в присутствии никеля—гексагональные призмы, в присутствии меди—светлозеленые ромбы.

2. В каплю раствора малоновой кислоты или малоната вводят крупинку ацетата меди; при этом постепенно образуется малонат меди—кристаллы в виде светлозеленых ромбов.

Янтарная кислота

1. К капле концентрированного раствора сукцината (соль янтарной кислоты) добавляют каплю 2 н. HCl или HNO_3 . Выпадает осадок свободной янтарной кислоты, кристаллы которой

имеют форму шестиугольников, треугольников и более сложных образований (рис. 364).

2. При действии нитрата серебра на разбавленные растворы сукцинатов осаждаются кристаллы сукцината серебра в виде игл, ромбов, а также крестообразные кристаллы с прямым погасанием.

Бензойная кислота

1. К капле раствора бензоата добавляют каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 ; при этом появляется осадок бензоата серебра, который кристаллизуется в виде призм, игл и пучков из игл (рис. 365). При действии AgNO_3 на растворы бензойной кислоты осадок не

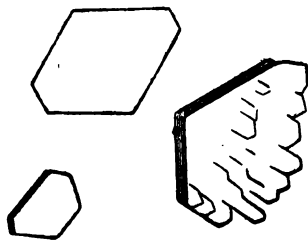


Рис. 364. Кристаллы янтарной кислоты $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

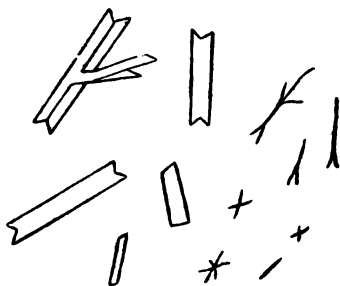


Рис. 365. Кристаллы $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$.

образуется; он появляется только после добавления к раствору ацетата натрия. В этом случае следует иметь в виду, что наряду с кристаллами бензоата серебра $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$ могут выпасть и кристаллы ацетата серебра CH_3COOAg .

Бензоат серебра растворяется в аммиаке; после испарения аммиака из раствора снова выпадает осадок—кристаллы в виде тонких игл и пластинок.

2. После добавления свободных кислот (даже уксусной) к растворам хорошо растворимых бензоатов выпадают кристаллы бензойной кислоты в виде дендритов, ромбов, шестиугольников.

Другие микрореакции бензойной кислоты см. стр. 279, 291.

Нафтойные кислоты

1. К капле раствора нафтионата аммония добавляют каплю 1 н. уксусной кислоты. α -Нафтойная кислота образует осадок—кристаллы в виде длинных игл; β -нафтойная—в виде небольших игл и звезд.

2. К капле раствора нафтионата аммония прибавляют каплю 1 %-ного раствора TiNO_3 ; при этом осаждаются кристаллы нафтионата таллия. α -Изомер образует изогнутые и раздвоенные иглы, β -изомер—розетки.

Фталевые кислоты

1. Фталевые кислоты легко растворяются в аммиаке. При добавлении к этим растворам соляной или уксусной кислоты осаждаются кристаллы фталевых кислот. При осаждении *о*-фталевой кислоты образуются кристаллы—шестиугольные пластинки, ромбы, параллелограммы, трапеции; кристаллы имеют косое погасание. *м*-Фталевая кислота, медленно осаждающаяся из раствора при действии уксусной кислоты, образует тонкие изогнутые кристаллы (иглы), обладающие косым погасанием. *п*-Фталевая кислота образует мелкозернистый осадок.

2. Если к раствору *о*-фталата аммония прибавить порознь нитрат таллия и ацетат цинка, то осадок не выпадает, но при одновременном действии обоих реактивов кристаллизуется двойная соль таллий-цинк-фталат в виде ромбов и шестиугольников с прямым погасанием. При этой реакции вместо цинка можно брать соль кадмия, кобальта или никеля. *п*-Фталевая кислота в аммиачном растворе образует с TiNO_3 кристаллы в виде тонких эллиптических пластинок и кристаллов другой формы (сегменты и трапеции).

3. К раствору *о*-фталевой кислоты добавляют AgNO_3 и CH_3COONa ; при этом выпадают кристаллы *о*-фталата серебра в виде звездочек и розеток. *м*-Фталевая кислота образует аморфный осадок.

Салициловая кислота

1. К капле раствора соли салициловой кислоты прибавляют каплю 0,1—0,2 н. соляной кислоты. Образуются кристаллы свободной салициловой кислоты, имеющие вид игл; позже появляются прямоугольные призмы (рис. 366).

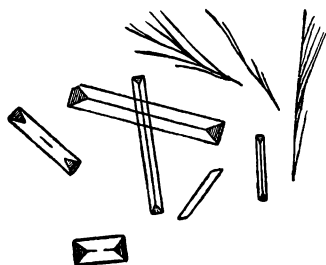


Рис. 366. Кристаллы салициловой кислоты $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

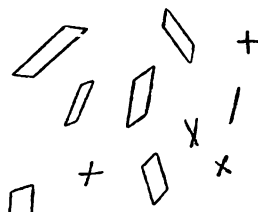


Рис. 367. Кристаллы салицилата серебра $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOAg}$.

2. Крупинку салициловой кислоты растворяют в 1—2 каплях этилового эфира. При испарении этого раствора на предметном стекле остаются кристаллы (иглы) салициловой кислоты. Почти все кристаллы имеют косое погасание (около 45°); отдельные кристаллы характеризуются прямым погасанием.

При таком же испытании бензойная кислота кристаллизуется в форме широких пластинок с прямым погасанием.

3. Крупинка AgNO_3 , введенная в каплю раствора салицилата натрия, осаждает салицилат серебра в виде характерных кристаллов—игл и параллелограммов (рис. 367). Осадок легко растворяется в аммиаке, и по испарении аммиака снова образуются кристаллы—параллелограммы и призмы с косым погасанием.

Открываемый минимум 0,4 γ.

Предельная концентрация 1 : 2500.

Салол. Крупинку салола смешивают с каплей 1 н. раствора NaOH . При этом салол омыляется и образуются салицилат натрия и фенол. При последующем подкислении соляной кислотой осаждаются кристаллы салициловой кислоты, имеющие вид игл.

Такую же реакцию дает аспирин и салицилаты.

Аспирин. В каплю насыщенного водного раствора ацетата серебра вводят крупинку аспирина, которая тотчас покрывается тонкими иглами. Нитрат серебра не дает такой реакции¹².

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Алифатические амины

1. К раствору соли алифатического амина добавляют соль магния и фосфат натрия; при этом образуются соединения, однотипные по составу— $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стр. 127), в которых место аммония занимают амины, например $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{NMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Чем меньше углеродных атомов в молекуле амина, тем внешний вид кристаллов осадка больше напоминает вид кристаллов $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Этилендиамин, пропилендиамин, а также ароматические амины не дают этой реакции.

2. Алифатические амины с ацетатом уранила образуют кристаллические осадки двойных ацетатов⁵, а в присутствии магния—кристаллические осадки тройных ацетатов (см. «Натрий», стр. 124).

Этилендиамин и его гомологи, а также ароматические амины, не дают таких реакций.

3. Кристаллические осадки образуются при добавлении $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ к солянокислым растворам моноалкиламинов, диметиламина, диэтиламина, триметилендиамина, тетраметиленадиамина, пентаметиленадиамина, триэтиламина и др. Реакция становится более чувствительной, если перед прибавлением $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ внести в раствор кристалл NaJ . При этом образуются осадки иодоплатинатов. Метиламин образует красно-фиолетовый иодоплатинат, этиламин—сине-фиолетовый, большинство других аминов образует черные кристаллические осадки.

4. В каплю раствора, подкисленного соляной кислотой, вводят крупинку NaBr и каплю раствора AuCl_3 . В присутствии метиламина осаждается его бромаурат $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}[\text{AuBr}_4]$ —кристаллы

в виде шестиугольников от желтого до темнокрасного цвета; кристаллы диметиламина—красные палочки и ромбоиды; триметил-амин кристаллизуется в виде пурпурно-красных игл, трехлуче-вых звезд и пластинок.

5. Кристаллические осадки со многими алифатическими ами-нами образуют пикриновая кислота, пикролоновая кислота, 2,4-динитро- α -нафтол и некоторые другие полинитросоединения. Например, метиламин и диметиламин при действии пикролоновой кислоты образуют кристаллы, состоящие из светложелтых игл, а триметиламин—из желтых ромбических пластинок.

Триметиламин. 1. Каплю исследуемого раствора подкисляют соляной кислотой, прибавляют к ней каплю раствора иода в КJ. Постепенно появляются темнокоричневые кристаллы—октаэдры и пластинки полииодида триметиламина $(CH_3)_3N \cdot HI \cdot J_4$.

2. При действии хлорной кислоты образуется осадок перхлора-та триметиламина $(CH_3)_3N \cdot HClO_4$, кристаллизующийся в виде игл и пучков игл.

Ароматические амины

1. В капле воды растворяют сравнительно большой кристалл NaJ, подкисляют раствор соляной кислотой и прибавляют к не-му маленькие капли раствора $H_2[PtCl_6]$ до появления красной окраски жидкости. В середину капли вводят крупинку хлорида ароматиче-ского амина. Выпадают осадки соот-ветствующих иодоплатинатов; капля

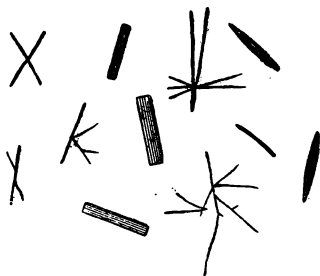


Рис. 368. Кристаллы иодопла-тината анилина (черные).

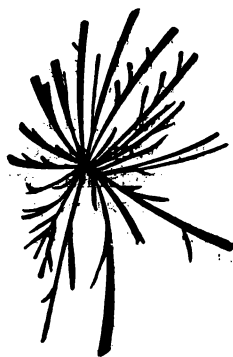


Рис. 369. Кристаллы иодоплатината *n*-толуи-дина (черные).

реактива обесцвечивается, либо становится менее интенсивно окрашенной. По форме кристаллов можно идентифицировать многие амины:

А н и л и н—черные иглы, прямоугольники и розетки диамет-ром до 150 μ (рис. 368).

n-Т о л у и д и н—черные разветвленные розетки диаметром до 1000 μ (рис. 369).

о-Толуидин—очень медленно появляются кристаллы, имеющие вид прямоугольных призм длиной до 200 μ (рис. 370).

м-Кс и л и д и н—медленно образуются пучки из прямоугольных призм.

М е т и л а н и л и н—тонкие иглы длиной до 500 μ (рис. 371).

Д и м е т и л а н и л и н—косоугольные призмы (рис. 372).

Д и ф е н и л а м и н—очень медленно появляются черные прямоугольные призмы, похожие на кристаллы, которые образует о-толуидин, а также появляются иглы и кристаллы другой формы.

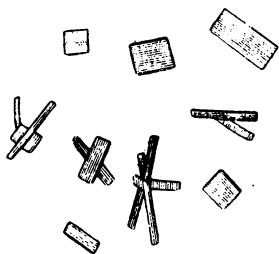


Рис. 370. Кристаллы иодоплатината о-толуидина (черные).

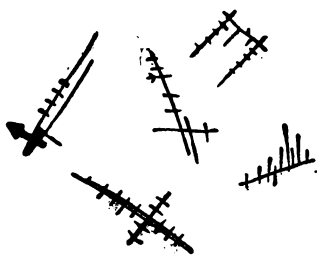


Рис. 371. Кристаллы иодоплатината метиланилина (черные).

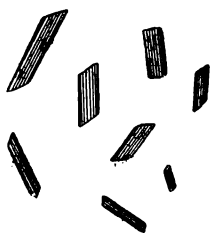


Рис. 372. Кристаллы иодоплатината диметиланилина (черные).

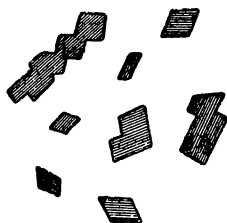


Рис. 373. Кристаллы иодоплатината α -нафтиламина (черные).

α -Н а ф т и л а м и н—черные ромбы длиной до 150 μ (рис. 373).

β -Н а ф т и л а м и н—черные дендриты, пластинки, имеющие по краям буро-фиолетовую окраску.

П и р и д и н—черные палочки и иглы длиной до 500 μ (рис. 374).

α -П и к о л и н—сначала появляется помутнение, затем образуются мелкие иглы, напоминающие кристаллы иодоплатината пиридина.

β -П и к о л и н—мелкие черные крупинки, затем появляются прямые и изогнутые иглы длиной до 120 μ .

П и п е р и д и н—сначала выпадает мелкозернистый осадок, затем образуются иглы длиной до 2000 μ , ромбы, шестиугольники

(рис. 375), имеющие в проходящем свете сине-серую окраску, в падающем—металлическую, желтую.

Кристаллические осадки образуют также алкалоиды (см. ниже).

2. При действии насыщенного раствора калий-антимонит-тартрата на растворы хлоридов ароматических аминов выпадают кристаллические осадки. *о*-Толуидин кристаллизуется в виде игл, звездочек и розеток из игл; то же явление наблюдается в случае *о*-ксилидина; *м*-толуидин и *м*-ксилидин образуют ромбы. Крупные кристаллы образуют анилин, метиланилин, диметиланилин, *п*-толуидин и *п*-ксилидин, но для этого нужно дополнительно прибавить каплю концентрированного раствора тартрата натрия.

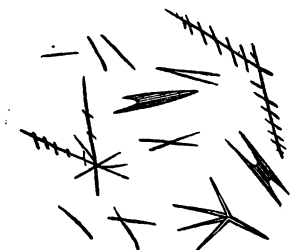


Рис. 374. Кристаллы иодоплатината пиридина (черные).

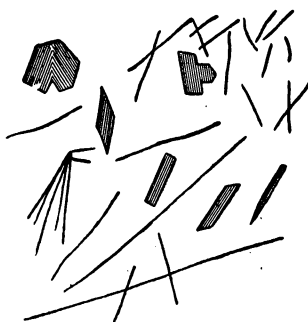


Рис. 375. Кристаллы иодоплатината пиперидина (сине-серые).

При действии реактива на α -нафтиламин образуется сначала помутнение, затем появляются кристаллы, напоминающие по форме кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Соединение с β -нафтиламином кристаллизуется в виде мелких игл.

Анилин

1. При добавлении капли бромной воды к капле водного или, лучше, водно-спиртового раствора анилина образуются кристаллы триброманилина, имеющие вид тонких игл (см. рис. 308, стр. 234). Реакция получается хорошо, если пользоваться очень разбавленными растворами анилина и брома в 1 н. HCl .

Аналогичную реакцию дает *м*-толуидин; остальные амины образуют мелкие капли.

2. К капле раствора хлорида анилина прибавляют каплю раствора иода в KJ и затем вводят крупинку сульфата натрия. Образуется полииодид анилина $6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_4$. Под микроскопом видны кристаллы в виде красных или буро-красных ромбов, шестиугольников длиной до 800 μ , не обладающие плеохроизмом (см. рис. 305, стр. 231).

Аналогичную реакцию дают толуидины. *o*-Толуидин медленно кристаллизуется в виде красно-бурых пластинок с темным красно-бурым и оранжево-бурым плеохризмом; *n*-толуидин—желто-бурые таблички с желтым и красно-бурым плеохризмом.

Ацетанилид (антифебрин)

1. Крупинку ацетанилида растворяют в капле бензола и оставляют на предметном стекле. По испарении бензола остаются кристаллические дендриты.

2. Крупинку ацетанилида помещают в каплю 1—2 н. раствора NaOH на предметном стекле и выпаривают. При этом образуются анилин и ацетат натрия. Остаток подкисляют муравьиной кислотой и открывают ацетат по реакции осаждения натрий-уранил-ацетата (стр. 271).

Можно также омылить ацетанилид при нагревании с 2 н. серной кислотой на нижнем стекле газовой камеры. При этом освобождается и затем отгоняется уксусная кислота, которую улавливают каплей раствора формиата натрия и уранила, помещенной на охлаждаемое верхнее стекло камеры.

Фенацетин

1. Крупинку фенацетина слабо нагревают на предметном стекле с каплей 20%-ной HNO_3 . Нагревание ведут до тех пор, пока по краям капли не начнет появляться сухой остаток. При последующем медленном охлаждении осаждаются кристаллы нитро-

фенацетина $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\begin{matrix} \nearrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHCOCH}_3 \end{matrix}$ —желтые иглы, пучки игл и ден-

дриты. Эта реакция позволяет отличать фенацетин от ацетанилида и антипирина, не образующих таких кристаллов.

2. К капле солянокислого раствора фенацетина добавляют каплю насыщенного раствора NaJ. Более или менее быстро образуются светложелтые иглы.

3: К 2 н. серной кислоте добавляют каплю раствора фенацетина; при этом осаждается сульфат фенацетина в виде бесцветных кристаллов—игл длиной до 300 μ , группирующихся в розетки.

Фенилгидразин

1. К капле раствора хлорида фенилгидразина прибавляют по крупинке хлоральгидрата и ацетата натрия; при этом образуются бесцветные капли; позже появляются кристаллы (иглы) фенилгидразона длиной до 700 μ . Кристаллы обладают прямым погасанием. Если вместо хлоральгидрата взять фурфурол, то появляется муть, затем выделяются кристаллы—прямоугольники и шестиугольники. Об аналогичных реакциях см. стр. 262.

2. При добавлении капли 5—10%-ного раствора хлорной кислоты к капле раствора хлорида фенилгидразина осаждаются кристаллы перхлората фенилгидразина в форме блестящих призм.

Бензидин

1. К капле раствора бензидина в разбавленной соляной или уксусной кислоте прибавляют каплю 0,1%-ного раствора $K_2S_2O_8$; тотчас кристаллизуется продукт окисления бензидина в виде сине-фиолетовых игл и пучков из игл (см. рис. 193, стр. 152), реже образуются ромбические кристаллы. От добавления ацетата натрия кристаллы приобретают синюю окраску.

Аналогичную реакцию дает дианизидин. Образуются кристаллы в виде игл длиной до 80 μ ; кристаллы, полученные при реакции с толидином, представляют собой палочки длиной до 800 μ и розетки из них.

Присутствие ацетата натрия повышает чувствительность этой реакции (открываемый минимум до 0,005 γ бензидина).

2. При смешении капли 1 н. H_2SO_4 с каплей солянокислого или уксуснокислого раствора бензидина образуется осадок сульфатабензидина $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$, кристаллизующийся главным образом в виде шестиугольников и трапеций, обладающих прямым погасанием (см. рис. 326, стр. 248).

Открываемый минимум 0,1 γ .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

ДРУГИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Мочевина и тиомочевина

1. При добавлении капли 2 н. HNO_3 к капле раствора мочевины осаждаются нитрат мочевины $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, кристаллизующийся в форме шестиугольников с косым погасанием. Реакция малочувствительна. Для увеличения чувствительности каплю исследуемого раствора предварительно концентрируют, обрабатывают ее каплей конц. HNO_3 и оставляют на несколько минут до образования кристаллов.

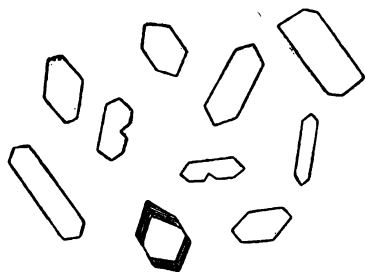


Рис. 376. Кристаллы оксалата мочевины $[CO(NH_2)_2]_2 \cdot H_2C_2O_4$.

Аналогичную реакцию дает и тиомочевина. Нитрат тиомочевины кристаллизуется в виде призм с прямым погасанием.

2. В каплю исследуемого раствора вводят крупинку щавелевой кислоты. Осаждается оксалат мочевины $[CO(NH_2)_2]_2 \cdot H_2C_2O_4$ —кристаллы в форме шестиугольников (рис. 376) с косым погасанием. Оксалат тиомочевины легко растворяется в воде.

Реакция малочувствительна. Эта реакция как обратная может применяться для обнаружения щавелевой кислоты.

3. При добавлении капли 1%-ного раствора нитрата палладия к капле раствора мочевины осадок не появляется, но при последующем прибавлении небольшого количества хлорида или бромида натрия образуются кристаллы—желтые ромбы и линзы, часто собранные в розетки. Тиомочевина при этой реакции образует осадок, кристаллизующийся в форме бурых дендритов, ромбов, игл.

4. Каплю раствора тиомочевины подкисляют соляной кислотой и прибавляют к ней каплю 10%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Вскоре появляются кристаллы хлороплатината тиомочевины в виде кроваво-красных или буровато-красных палочек и дендритов. При недостатке реактива образуются желтые квадратные и шестиугольные кристаллы. В присутствии NaI могут образоваться кристаллы трех разных иодоплатинатов тиомочевины; при избытке реактива образуются черные блестящие розетки, затем красно-бурые палочки; при недостатке реактива—светложелтые квадраты, прямоугольники, ромбы. Мочевина не дает реакции с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

5. Тиомочевина образует кристаллические осадки с AgNO_3 (пучки длинных игл), TlNO_3 (пучки длинных игл), AuCl_3 , HgCl_2 и с другими солями.

Барбитураты

1. Крупинку исследуемого вещества растворяют на предметном стекле в капле конц. H_2SO_4 . Каплю разбавляют затем равным объемом воды, при этом выпадает осадок, который приблизительно через 15 мин. становится кристаллическим¹⁴: веронал кристаллизуется в виде прямоугольных призм; люминал—в виде игл, пучков игл; эвипан—в виде дендритов.

2. Каплю раствора веронала выпаривают досуха; к остатку добавляют каплю аммиачного раствора AgNO_3 . Через несколько минут по краям капли появляются линзовидные кристаллы и друзы¹⁵.

3. Если на каплю раствора веронала действовать аммиачным раствором CuSO_4 в присутствии пиридина, то появляется фиолетовая муть, а через несколько минут образуется осадок, кристаллизующийся в форме светлофиолетовых игл, крестов, звездочек и прямоугольников.

4. Крупинку веронала растворяют в капле 1 н. раствора NaOH ; добавляют туда каплю 2 н. HCl или H_2SO_4 ; при этом образуются кристаллы веронала в форме игл, призм, прямоугольников, шестиугольников. Такую же реакцию дают водные растворы натриевой соли веронала (мединал); люминал кристаллизуется в виде розеток из игл.

5. Фосфат аммония из раствора мединала осаждает кристаллы разной формы, в том числе призмы с прямым погасанием. Люминал при этом кристаллизуется в виде шестиугольников.

Гуанидин

1. При добавлении конц. HNO_3 к концентрированному раствору гуанидина или его карбоната кристаллизуется нитрат гуанидин $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HNO}_3$ в виде треугольников, шестиугольников и ромбов желтого цвета.

2. При введении кристалла AgNO_3 в разбавленный раствор гуанидина осаждается двойная соль нитрата гуанидина и серебра, кристаллизующаяся в виде призм или игл, достигающих нескольких миллиметров в длину.

3. При действии AuCl_3 на солянокислый раствор гуанидина осаждаются кристаллы хлораурата гуанидина $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{H}[\text{AuCl}_4]$ в виде желтых игл.

Сульфаниламидные соединения

1. Одной из общих реакций на сульфаниламидные соединения является получение их кристаллов. Для этого каплю насыщенного водного или спиртового раствора оставляют на предметном стекле до высыхания^{16,17}. Характерные кристаллы при этом образуют белый стрептоцид (рис. 377), сульфазол (рис. 378), сульфидин (рис. 379, 380), сульфатиазол (рис. 381, 382), сульфанилгуанидин (рис. 383, 384), дисульфан (рис. 385), ацетилсульфанилгуанидин (рис. 386).

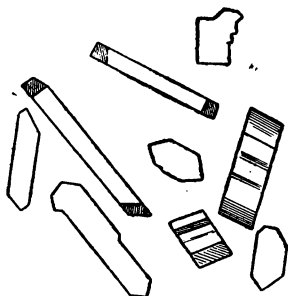


Рис. 377. Кристаллы стрептоцида, осажденные из водного раствора.

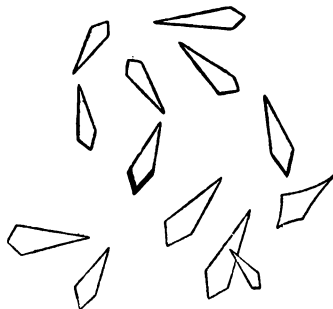


Рис. 378. Кристаллы сульфазола, осажденные из водного раствора.

2. Смешивают каплю раствора сульфаниламидного препарата с каплей 10%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, смесь трут стеклянной палочкой и наблюдают под микроскопом. Сульфидин при этом образует кристаллы в виде октаэдров, сульфадiazин—в виде призм, сульфатиазол—в виде призм и шестиугольников, сульфазол—в виде мелких двойников. Все эти кристаллы бесцветны¹⁸.

3. Смешивают по капле раствора сульфаниламидного препарата и 5%-ного раствора молибдата аммония, и смесь трут палочкой.

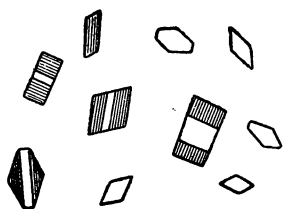


Рис. 379. Кристаллы сульфидина, осажденные из водного раствора.

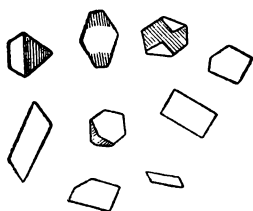


Рис. 380. Кристаллы сульфидина, осажденные из спиртового раствора.

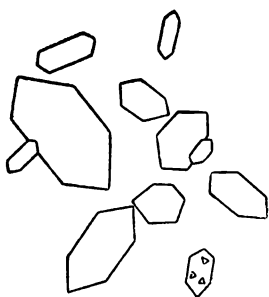


Рис. 381. Кристаллы сульфатазола, осажденные из водного раствора.

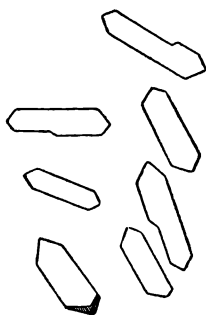


Рис. 382. Кристаллы сульфатазола, осажденные из спиртового раствора.

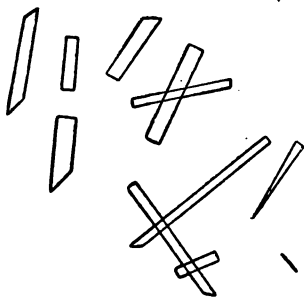


Рис. 383. Кристаллы сульфанилгуанидина, осажденные из водного раствора.

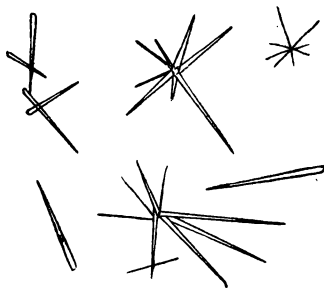


Рис. 384. Кристаллы сульфанилгуанидина, осажденные из спиртового раствора.

Сульфидин дает осадок, кристаллизующийся в виде ромбов, сульфадиазин—в виде шестиугольников, сульфатиазол—в виде призм, сульфазол—в виде X-образных кристаллов¹⁸.

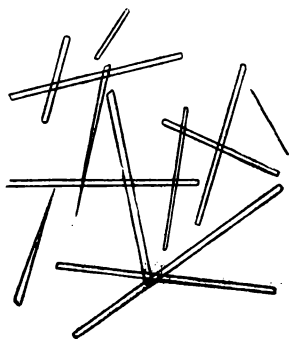


Рис. 385. Кристаллы ди-сульфана, осажденные из водного раствора.

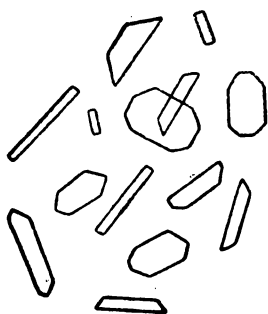


Рис. 386. Кристаллы ацетилсульфанилгуанидина, осажденные из водного раствора.

4. При действии капли 1 %-ного раствора пикриновой кислоты на крупинку белого стрептоцида через 2—3 мин. образуются кристаллы—пучки крупных игл¹⁶.

Открываемый минимум 2 γ.

Предельная концентрация 1 : 500.

В этой реакции сульгин (сульфанилгуанидин) образует кристаллы в виде мелких розеток. Сульфидин кристаллизуется в виде желтых ромбов, сульфатиазол—в виде игл и призм; суль-

фазол осаждается медленно,—появляются желтые друзы; сульфадиазин не образует осадка¹⁸.

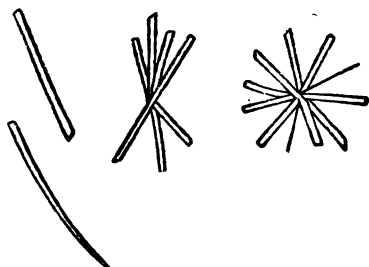


Рис. 387. Кристаллы соединения сульфидина с AgNO_3 .

5. Каплю раствора сульфидина смешивают с каплей 2 н. HCl ; к смеси прибавляют каплю раствора калий-висмут-иодида; при этом осаждаются кристаллы—буро-красные ромбы и шестиугольники¹⁸. Коричневые кристаллические осадки образуют также сульфадиазин (призмы), сульфатиазол (призмы, шестиугольники), сульфазол (призмы).

6. Раствор иода в КJ образует в растворах сульфамидных препаратов коричневые кристаллические осадки: сульфидин—иглы и таблички; сульфадиазин—призмы; сульфатиазол—ромбы и призмы; сульфазол—иглы и призмы¹⁸.

7. При нагревании капли спиртового раствора сульфидина¹⁹ с каплей 0,1 н. раствора AgNO_3 появляется осадок, кристаллизующийся в виде игл и розеток (рис. 387).

Сахарин

1. Кристалл сахарина растворяют в капле 2 н. раствора аммиака и раствор выпаривают досуха; остаток смачивают каплей аммиачного раствора AgNO_3 ; при этом образуется осадок сахарината серебра—призматические кристаллы⁷.

2. Каплю 2 н. HCl добавляют к капле раствора сахарина в щелочи. Выпадает осадок сахарина, кристаллизующийся в форме четырехугольников, шестиугольников, игл, розеток²³.

3. Сахаринат натрия дает кристаллические осадки с CdSO_4 , HgCl_2 , с раствором иода в KJ .

АМИНОКИСЛОТЫ

1. К капле исследуемого раствора добавляют каплю 1 %-ного раствора сульфата меди и избыток аммиака. По мере испарения

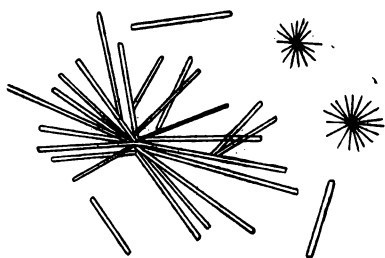


Рис. 388. Кристаллы гликолята меди $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (синие).

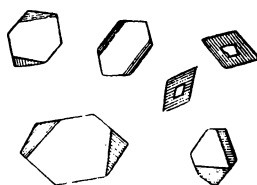


Рис. 389. Кристаллы гликолята серебра $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOAg}$.

аммиака выпадает медная соль гликоля $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующаяся в виде длинных игл с прямым погасанием, а также в виде призм и пучков из них (рис. 388). В проходящем свете кристаллы имеют буроватую окраску, в отраженном—синюю. При таком же способе выполнения реакции аспарагин образует кристаллы в виде мелких ромбов, призм, розеток, сферолитов.

Лейцин образует осадок медной соли—звездообразные кристаллы и сферолиты, имеющие в проходящем свете буроватый цвет и в падающем свете—светлосиний.

2. К капле раствора гликоля добавляют каплю 1 %-ного раствора AgNO_3 и обрабатывают парами аммиака. Осаждается серебряная соль гликоля $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$ —бесцветные шестиугольные и линзовидные кристаллы с косым погасанием (рис. 389).

При этих же условиях гиппуровая кислота кристаллизуется в форме игл, пучков из игл, а также в форме нитевидных кристаллов (рис. 390). Антраниловая кислота образует осадок—кристаллы в виде тонких пластинок, дендритов и друз. В избытке аммиака осадки растворяются; при испарении аммиака снова появляются кристаллы осадка.



Рис. 390. Кристаллы гиппурата серебра $C_6H_5CONHCH_2COOAg$.

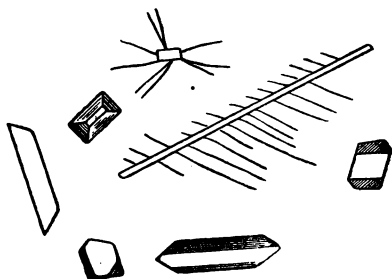


Рис. 391. Кристаллы гиппуровой кислоты $C_6H_5CONHCH_2COOH$, осажденные соляной кислотой.

3. При добавлении капли 2 н. HCl или CH_3COOH к капле водного раствора солей некоторых аминокислот или к капле раствора такой кислоты в щелочи выпадают кристаллические осадки ами-

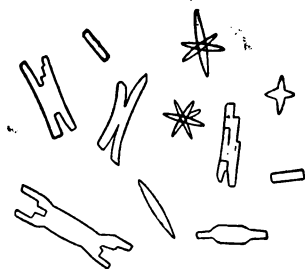


Рис. 392. Кристаллы мочевой кислоты, осажденные уксусной кислотой.

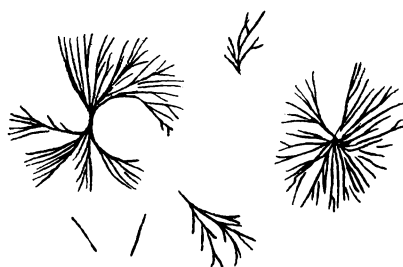


Рис. 393. Кристаллы соединения *p*-аминосалициловой кислоты (ПАСК) с 1,4-диметиламинофенилмеркурацетатом.

нокислот. Характерный осадок—хорошо сформированные призмы и дендриты с прямым погасанием—образует гиппуровая кислота (рис. 391), а также мочевая кислота (рис. 392).

***p*-Аминосалициловая кислота (ПАСК)**

Каплю водного раствора объемом 2 μ л *p*-аминосалициловой кислоты или ее натриевой соли смешивают с каплей свежеприготовленного водного насыщенного раствора ацетата 1,4-диметил-

аминофенил ртути $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgOOC} \cdot \text{CH}_3$. Появляются кристаллы в форме бесцветных розеток (рис. 393) диаметром до 200μ , обладающие интенсивными интерференционными окрасками и прямым погасанием³³.

Открываемый минимум 0,5 γ .

Предельная концентрация 1 : 4000.

При действии этого реактива на салициловую кислоту образуются небольшие кристаллы—палочки и звездочки размером до 30μ ; бензойная кислота кристаллизуется в виде тонких прозрачных пластинок; сульфосалициловая кислота дает аморфный осадок.

Пользуясь этой реакцией можно обнаружить 2 γ *n*-аминосалициловой кислоты в присутствии 1 γ салициловой или 8 γ бензойной кислоты.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Антипирин

1. К крупинке антипирина, растворенной в капле воды, добавляют по 1 капле 10%-ного раствора NaNO_2 и ледяной уксусной кислоты. Появляется зеленая окраска и выпадают сине-зеленые кристаллы изонитрозоантипирина (рис. 394) в виде пластинок и розеток; при медленной кристаллизации образуются ромбы и призмы длиной до 1000μ . При трении платиновой иглой появляются мелкие призматические кристаллы с симметрическим погасанием и сине-зеленым и желтым дихроизмом.

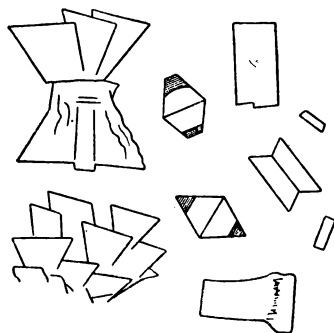


Рис. 394. Кристаллы изонитрозоантипирина (сине-зеленые).

2. В каплю солянокислого раствора антипирина вводят крупинку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Рядом с крупинкой реактива образуются бесформенные зерна, немного дальше появляются кристаллы в виде ромбов, палочек и шестиугольников.

Пирамидон

Каплю 5%-ного водного раствора хлорида двухвалентной ртути (сулемы) добавляют к капле раствора пирамидона; появляется белый осадок, растворяющийся при слабом нагревании; при последующем охлаждении осадок кристаллизуется в виде игл, пучков игл, квадратов. Если в качестве реактива пользоваться 5%-ным спиртовым раствором сулемы, то выпадающие кристаллы имеют форму длинных игл и дендритов.

Пиридин

1. В каплю раствора пиридина вводят кристалл сулемы. Кристалл покрывается длинными иглами и призмами хлоромеркурата пиридина. Угол погасания 10° . Отдельные кристаллы достигают $600\ \mu$ длины.

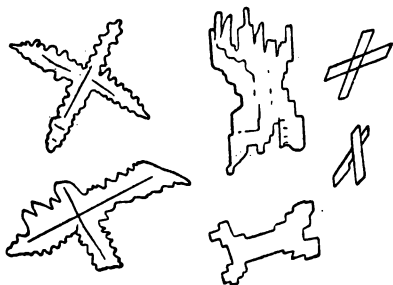


Рис. 395. Кристаллы бромаурата α -пиколина (красно-бурые).

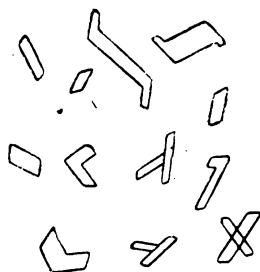


Рис. 396. Кристаллы бром-аурата β -пиколина (красно-бурые).

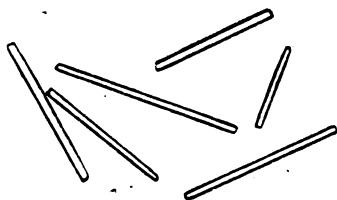


Рис. 397. Кристаллы бром-аурата β -коллидина (красно-бурые).

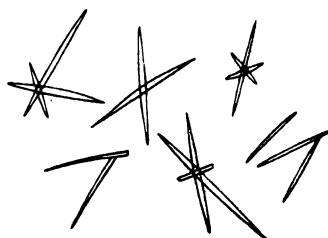


Рис. 398. Кристаллы бром-аурата хинолина (красно-бурые).

2. Каплю раствора пиридина смешивают с каплей 2 н. H_2SO_4 ; к смеси добавляют каплю раствора иода в КJ. Под микроскопом сначала наблюдаются желтые капли, которые затем превращаются в желтые иглы и Н-образные кристаллы с желтым и темнокоричневым дихроизмом.

3. В каплю солянокислого раствора пиридина вводят кристалл NaBr и прибавляют к ней каплю раствора AuCl_3 . Выпадают кристаллы бромаурата пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{AuBr}_4]$ (см. рис. 254, стр. 193).

При этой реакции α -пиколин образует кристаллы—красно-бурые дендриты со слабым дихроизмом (рис. 395), β -пиколин—мелкие ромбы и двойники, не обладающие дихроизмом (рис. 396); β -коллидин кристаллизуется в виде игл и узких длинных палочек (рис. 397); кристаллы обладают умеренно сильным дихроизмом. Хинолин, а также лепадин образуют кристаллы—тонкие иглы (рис. 398) длиной до $150\ \mu$. Бромаурат пиперидина кристаллизуется в виде

мелких крестиков, соответствующая соль никотина—в виде четырехугольников и крестиков.

Другие микрореакции на пиридин см. стр. 299.

Микрореакции, описанные на стр. 185, 193, 200, могут быть как обратные применены для обнаружения пиридина.

Никотиновая кислота

1. В каплю горячего водного раствора никотиновой кислоты вводят крупинку AgNO_3 ; при этом образуются кристаллы в виде непрозрачных сферолитов, затем появляются мелкие иглы и шестигульники.

2. При введении крупинки сульфата меди в водный раствор никотиновой кислоты изменений не происходит; но при дальнейшей обработке аммиаком осаждаются зеленые крупинки, легко растворимые в избытке аммиака. При испарении аммиака образуются светлозеленые сферолиты, состоящие из мелких игл.

3. Каплю раствора никотиновой кислоты смешивают с каплей 0,1 н. HCl ; в смесь вводят крупинку NaJ , затем каплю раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Образуются кристаллы иодоплатината никотиновой кислоты в виде черных ромбов. Никотиновая кислота в солянокислом растворе образует кристаллические осадки с сулемой (призмы, палочки) и с хлоридом золота (желтые пластинки).

Хинолин

1. Каплю солянокислого раствора хинолина нагревают на предметном стекле; вводят в нее кристалл ферроцианида калия. При этом образуются кристаллы ферроцианида хинолина в виде желтых ромбов, кубов, палочек и др. длиной до $80\ \mu$ (рис. 399). Кристаллы имеют косое погасание. Реакция очень чувствительна.

Пиридин в не очень разбавленных солянокислых растворах образует довольно крупные светложелтые кристаллы—ромбы, обладающие косым погасанием (рис. 400). Акридин кристаллизуется в виде желтых палочек и розеток (рис. 401).

2. В каплю солянокислого раствора хинолина вводят крупинку сулемы; при этом осаждаются кристаллы хлоромеркурата хинолина в виде бесцветных игл длиной до $300\ \mu$ и розеток из них. Угол погасания кристаллов 8° .

Акридин при этих условиях образует кристаллы—золотисто-желтые иглы хлоромеркурата акридина, длина которых в отдельных случаях достигает нескольких миллиметров.

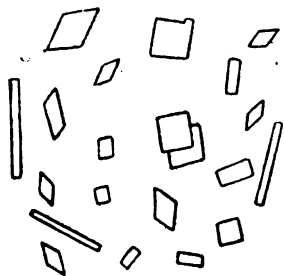


Рис. 399. Кристаллы ферроцианида хинолина (желтые).

При введении в раствор кристалла КВг чувствительность реакции на хинолин и акридин возрастает.

Другие микрореакции на хинолин см. стр. 292.

Микрореакции, описанные на стр. 155, 169, 177, 201, 208, 233, 239, 242, могут как обратные служить для обнаружения хинолина.

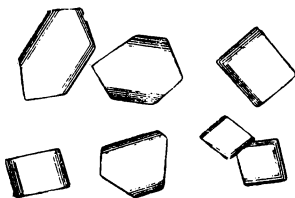


Рис. 400. Кристаллы ферроцианида пиридина (светложелтые).

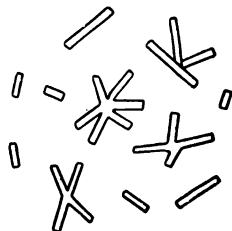


Рис. 401. Кристаллы ферроцианида акридина (желтые).

o-Оксихинолин

1. При введении крупинки $K_4[Fe(CN)_6]$ в каплю раствора o-оксихинолина в 1 н. уксусной кислоте выпадают бледножелтые мелкие кристаллы ферроцианида o-оксихинолина, имеющие состав $(C_9H_7ON)_4 \cdot H_4[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$. При нагревании образуются оранжево-красные кристаллы в виде призм.

При осаждении феррицианидом калия образуется осадок $(C_9H_7ON)_3 \cdot H_3[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, кристаллизующийся в виде желтых игл.

2. К капле уксуснокислого или солянокислого раствора o-оксихинолина добавляют каплю 1 %-ного раствора $CuSO_4$; осаждается оксихинолят меди $Cu(C_9H_6ON)_2$, кристаллизующийся в виде пучков тонких светложелтых игл.

Микрореакции, описанные на стр. 208, как обратные могут применяться для обнаружения o-оксихинолина.

Акридин

Каплю солянокислого раствора акридина слабо нагревают; вводят в нее крупинку Na_2CO_3 . Выделяется свободный акридин. Под микроскопом наблюдается сначала беловатая муть; через несколько минут образуются кристаллы в виде прямоугольников с красивой окраской в отраженном свете. По мере роста кристаллов эта окраска исчезает, и кристаллы приобретают форму игл длиной до 150 μ бледножелтого цвета. Кристаллы характеризуются прямым погасанием.

Акрихин и риванол

1. В каплю водного раствора акрихина объемом 2 μ л вводят крупинку нитрата калия или натрия²⁰; образуется осадок нитрата

акрихина. Под микроскопом видны быстро увеличивающиеся кристаллы в виде желтых игл и розеток из игл (рис. 402).

Открываемый минимум 0,1 γ.

Предельная концентрация 1 : 20 000.

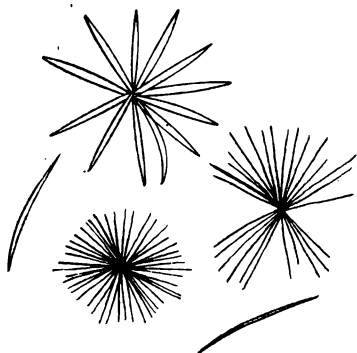


Рис. 402. Кристаллы нитрата акрихина (желтые).

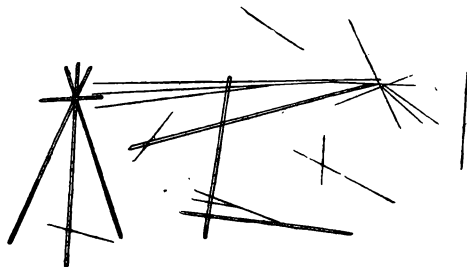


Рис. 403. Кристаллы нитрата риванола (желтые).

Риванол при этой реакции образует нитрат риванола—кристаллы в виде очень длинных тонких игл и пучков из них (рис. 403).

Открываемый минимум 0,08 γ.

Предельная концентрация 1 : 25 000.

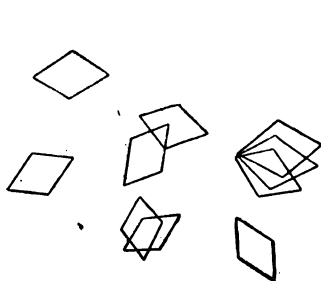


Рис. 404. Кристаллы нитрита акрихина (желтые).

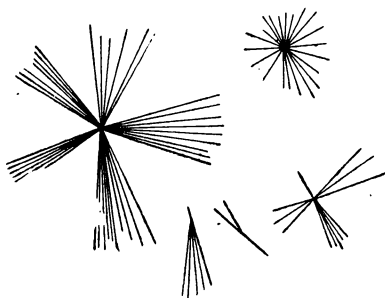


Рис. 405. Кристаллы хлорида риванола (желтые).

2. В каплю водного раствора определяемого вещества объемом 2 μл вводят крупинку NaNO_2 ; в присутствии акрихина сначала появляется мелкозернистый осадок, затем образуются кристаллы—тонкие желтые ромбы нитрита акрихина²⁰ (рис. 404).

Открываемый минимум 0,2 γ.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

При этой реакции риванол образует кристаллы—желтые иглы и розетки, но не ромбы.

Открываемый минимум 0,2 γ.

Предельная концентрация 1 : 10 000.

3. При действии 10%-ного раствора K_2CrO_4 на раствор акрихина (2 μ л) появляются кристаллы в виде игл и пучков игл.

Открываемый минимум 0,15 γ .

Предельная концентрация 1 : 12 000.

Риванол при этом образует аморфный осадок; иногда наблюдаются кристаллы в виде очень мелких игл.

4. При введении крупинки NaCl в каплю раствора риванола (2 μ л) сначала образуется желтый аморфный осадок, а затем быстро появляются кристаллы в виде игл и розеток из игл²⁰ (рис. 405).



Рис. 406. Кристаллы иодида риванола (желтые).

Открываемый минимум 0,3 γ .
Предельная концентрация 1 : 6000.

Акрихин образует кристаллы—розетки из мелких игл²⁰.

При осаждении 1%-ным раствором КJ акрихин образует аморфный осадок, который быстро кристаллизуется в виде светложелтых пластинок и розеток²¹. Кристаллы иодида риванола при этом выделяются в виде желтых игл и пучков из игл (рис. 406).

5. Каплю раствора акрихина смешивают с каплей раствора фосфорновольфрамовой или фосфорномолибденовой кислоты. Образуется аморфный осадок, в котором через 2—3 мин. появляются зеленовато-желтые иглы²².

АЛКАЛОИДЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ ВЕЩЕСТВА

Для систематического микрохимического исследования алкалоидов предложен ряд способов.

Согласно одному из методов⁵, алкалоиды делят на шесть групп по следующим признакам:

1 группа—алкалоиды, отгоняющиеся с водяным паром: никотин, кониин, спартеин.

2 группа—алкалоиды нелетучие с водяным паром, легко растворимые в воде: пилокарпин (кокаин, атропин).

3 группа—алкалоиды, растворимые в щелочах, осаждаемые из растворов их солей добавлением карбоната натрия: морфин, апоморфин.

4 группа—алкалоиды, нерастворимые в щелочах, осаждаемые карбонатом натрия: папаверин, нарцеин, наркотин.

5 группа—алкалоиды, осаждаемые карбонатом, но не осаждаемые бикарбонатом натрия: стрихнин, бруцин, вератрин.

6 группа: хинин и его спутники (хинидин, цинхонин, цинхонидин и др.).

К недостаткам этой классификации следует отнести неправильное положение кокаина и атропина, довольно трудно раствори-

мых в воде (1 : 700 и 1 : 500), но отнесенных к группе легко растворимых алкалоидов.

Другой метод²³ разделения алкалоидов на группы заключается в следующем:

1 мл водного раствора, содержащего 0,5—3 мг смеси алкалоидов, подкисляют 1 каплей 30%-ной H_2SO_4 и в течение 3 мин. экстрагируют 0,5 мл хлороформа. Дальнейший ход анализа приведен ниже:

| | | | |
|---|--|--|---|
| Хлороформный экстракт может содержать кофеин теобромин папаверин наркотин | Водный раствор нейтрализуют, выпаривают в центрифужной пробирке до 0,25 мл; к остатку добавляют такой же объем 20%-ного раствора NaJ; перемешивают, трут стеклянной палочкой, охлаждают и центрифугируют | | |
| | Осадок может содержать иодид бруцина стрихнина хинидина | Раствор насыщают бикарбонатом натрия, взбалтывают; после трения стеклянной палочкой охлаждают и центрифугируют | |
| | | Осадок может содержать хинин цинхонин морфин кокаин стоваин | Раствор может содержать кодеин героин дионин новокаин атропин никотин |

Обе классификации не охватывают многих распространенных алкалоидов (теофиллин, иохимбин и др.).

Пилокарпин

1. При смешивании капли раствора пилокарпина с каплей 1%-ного раствора пикриновой кислоты образуется кристаллический осадок—пучки игл. Реакция мало чувствительна.

2. Раствор $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (реактив на калий), добавленный к капле раствора пилокарпина, вызывает образование аморфного осадка, из которого постепенно образуются мелкие друзы бурозеленых кристаллов.

3. В каплю слабокислого раствора пилокарпина вводят крупинку $K_4[Fe(CN)_6]$; при этом появляются кристаллы в виде звездочек и сферолитов диаметром до 120 м.

4. К капле солянокислого раствора пилокарпина добав-



Рис. 407. Кристаллы иодоплатината пилокарпина (черные и красно-бурые).

ляют каплю 10%-ного раствора $H_2[PtCl_6]$. Выпадает светложелтый осадок, кристаллизующийся в виде розеток и мелких дендритов, которые образуются по краям капли. Если в раствор предварительно был внесен кристалл NaJ , то после прибавления $H_2[PtCl_6]$ появляется буро-красная окраска; при нагревании образуется темная муть и затем выпадают черные кристаллы почти кубической и крестообразной формы (рис. 407).

Тонкие кристаллы имеют красно-бурую окраску. При небольшом избытке реактива образуются характерные кристаллы—дендриты, имеющие в падающем свете красную окраску, а в проходящем—темнозеленую.

Никотин

1. К капле водного раствора никотина прибавляют сначала каплю насыщенного раствора NH_4CNS , затем каплю свежеприготовленного насыщенного раствора соли Мора. Выпадает кристаллический осадок—зеленовато-желтые иглы, вытянутые шестиугольники, призмы²⁴.

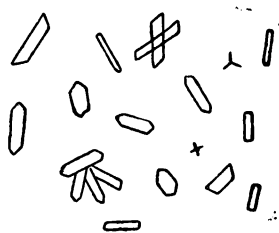


Рис. 408. Кристаллы соединения никотина с $(NH_4)_2[Mn(CNS)_4]$.

Открываемый минимум 50 γ.

Предельная концентрация 1 : 200.

Анабазин не дает этой реакции.

2. В каплю водного раствора никотина добавляют каплю раствора комплексного роданида марганца*. После трения стеклянной палочкой выпадает осадок, в котором видны кристаллы в форме бесцветных шестиугольников, трапеций, розеток (рис. 408).

Открываемый минимум 100 γ.

Предельная концентрация 1 : 100.

Никотин и анабазин²⁴ в этой реакции дают различные результаты. Поэтому рассматриваемую реакцию можно применить для отличия никотина от анабазина.

Реактив образует кристаллический осадок также с бруцином. Комплексные роданиды кобальта, никеля и кадмия также образуют кристаллические осадки с водными растворами никотина.

3. К капле не очень разбавленного солянокислого раствора никотина добавляют каплю 10%-ного раствора $H_2[PtCl_6]$. Образуется хлороплатинат никотина в виде лимонно-желтых кристаллов—призм с косым погасанием. Реакция становится чувствительнее, если предварительно внести в раствор кристалл $NaBr$ и добавить каплю спирта. В таком случае выпадает бромоплатинат никотина—оранжево-красные кристаллы характерной формы (рис. 409). Пользуясь этой реакцией, можно обнаруживать нико-

* Для приготовления реактива растворяют 4 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 10 мл воды и добавляют к полученному раствору 9 г NH_4CNS .

тин и пиридин в смеси. Из раствора сначала выпадают кристаллы бромоплатината никотина, затем кристаллы соответствующего соединения пиридина (рис. 410).

Для осаждения никотина из очень разбавленного раствора в него вводят сначала кристалл NaJ и затем прибавляют каплю раствора $H_2[PtCl_6]$; образуются почти черные кристаллы иодоплатината никотина, имеющие вид мелких палочек и игл до 30 μ длины, напоминающие собой кристаллы соответствующего соединения пиридина (см. рис. 374, стр. 282).

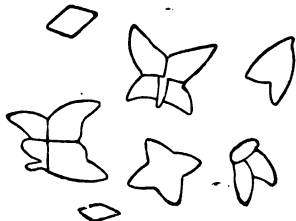


Рис. 409. Кристаллы бромоплатината никотина (оранжево-красные).

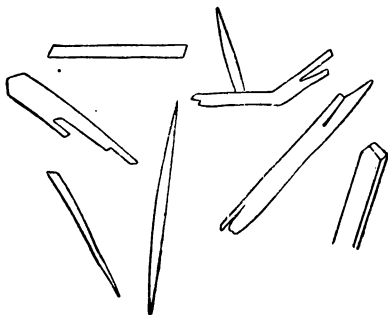


Рис. 410. Кристаллы бромоплатината пиридина (оранжево-красные).

4. В каплю слабокислого раствора никотина объемом 3 μ л вводят кристаллы $(NH_4)_2SO_4$ до насыщения и затем крупинку $K[BiI_4]$. Более или менее быстро выпадают оранжевые кристаллы в виде немного согнутых игл с неровными краями; иногда образуются параллелограммы.

Открываемый минимум 0,05 γ .

Предельная концентрация 1 : 600 000.

При этой реакции пиридин дает кристаллический осадок—красно-бурые прямоугольники, легко отличимые от кристаллов, образуемых никотином. Для выполнения реакции берут 5 μ л раствора пиридина.

Открываемый минимум 0,03 γ .

Предельная концентрация 1 : 160 000.

Необходимо отметить, что вследствие разложения реактива иногда наблюдается осаждение BiI_3 . Образуются кристаллы—черные шестиугольники, округленные зерна и шарики, не мешающие наблюдению кристаллов соединений никотина или пиридина²⁵.

Анабазин

1. Кремнефтористоводородная кислота из спиртовых растворов анабазина осаждает силикофторид анабазина в форме характерных кристаллов²⁶.

*Открываемый минимум*²⁷ 5 γ .

Предельная концентрация 1 : 2000.

Аналогичные кристаллы образует также никотин.

2. Калий-висмут-йодид образует с водными растворами анабазина оранжево-красный аморфный осадок. По краям капли наблюдаются характерные кристаллы в виде зазубренных игл^{27,28}.

*Открываемый минимум*²⁷ 1 γ .

Предельная концентрация 1 : 10 000.

Кристаллы аналогичной формы образуют никотин и арекалин.

3. Кристаллические осадки с водными растворами анабазина дают: 10%-ный раствор BaCl_2 (открываемый минимум 10 γ), насыщенный водный раствор соли Рейнеке (открываемый минимум 0,5 γ), 4%-ный раствор $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_6]$ (открываемый минимум 0,1 γ)²⁷.

Атропин

1. К капле сернокислого раствора атропина прибавляют каплю раствора брома в КВг. Выпадает кристаллический осадок—желтые иглы, ромбы и H-образные кристаллы. При действии раствора брома в КВг на скополамин появляются желтые капли, из которых позже выпадают кристаллы—иглы и пластинки неправильной формы.

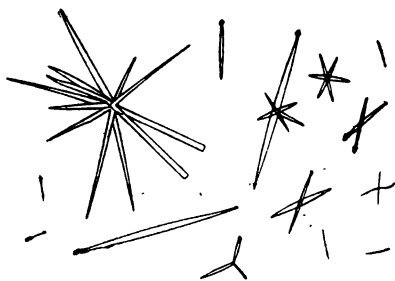


Рис. 411. Кристаллы атропина, осажденные щелочью.

2. При введении крупинки $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в каплю солянокислого раствора атропина образуется осадок—бесцветные палочки, а также X-образные кристаллы.

3. При добавлении едкой щелочи к солянокислому раствору атропина образуется сначала молочно-белая муть; при нагревании появляются маслянистые капли. Если через несколько минут потереть стекло платиновой проволокой, то образуются кристаллы в виде игл и розеток из игл, обладающих прямым погасанием. Отдельные иглы достигают 700 μ длины (рис. 411).

Кокаин

1. К сернокислому или солянокислому раствору кокаина добавляют 1%-ный раствор KMnO_4 . Выпадает осадок перманганата кокаина,²² кристаллизующийся в виде темнофиолетовых прямоугольных и квадратных пластинок (рис. 412).

Открываемый минимум 4 γ .

Предельная концентрация 1 : 250.

Кристаллические осадки с KMnO_4 образуют также аконитин (стр. 312), берберин, гидрастинин, котарнин, скополамин и тропакочин.

Аналогичную реакцию, но приводящую к образованию бесцветных кристаллов, дает хлорная кислота или перхлорат натрия.

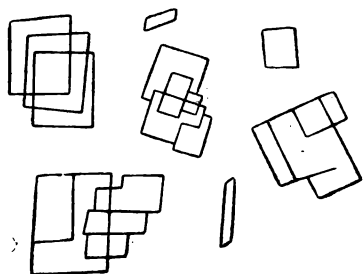


Рис. 412. Кристаллы перманганата кокаина (темнофиолетовые).

При добавлении NaClO_4 к солянокислому раствору кокаина появляются кристаллы в виде игл, квадратных пластинок и розеток перхлората кокаина (рис. 413).

Эукаин образует аморфный осадок; новокаин—кристаллы в виде ромбов, обладающих симметрическим погасанием, и призм с косым погасанием (рис. 414).

Открываемый минимум 50 γ.

Предельная концентрация 1 : 20.

2. При смешивании капли раствора кокаина с каплей 1 %-ного раствора AuCl_3 образуются кристаллы, состоящие из желтых игл, дендритов, и X-образные кристаллы.

Открываемый минимум 0,12 γ.

Предельная концентрация 1 : 8000.

Если реакцию проводить при нагревании и в присутствии NaBr , то появляются темножелтые кристаллы бромаурата кокаина.

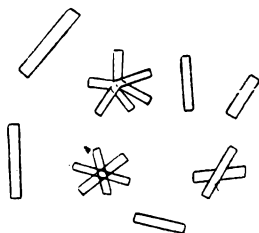


Рис. 413. Кристаллы перхлората кокаина.

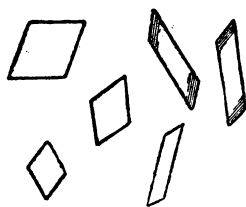


Рис. 414. Кристаллы перхлората новокаина.

Открываемый минимум 0,04 γ.

Предельная концентрация 1 : 25 000.

3. Кокаин образует осадок с 10 %-ным раствором $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Под микроскопом видны желтые дендриты, обладающие косым погасанием.

Открываемый минимум 0,2 γ.

Предельная концентрация 1 : 5000.

Новокаин при этой реакции образует мелкозернистый осадок, эукаин—кристаллы в виде розеток.

4. При действии на хлорид кокаина раствором $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (реактив на калий, стр. 350) образуются кристаллы—темнозеленые призмы, пластинки, которые могут собираться в розетки (рис. 415). Другой реактив на калий—нитрокобальтиат натрия—также образует кристаллический осадок с кокаином (желтые иглы). Новокаин, стоваин и эукаин образуют с нитрокобальтиатом натрия аморфные осадки.

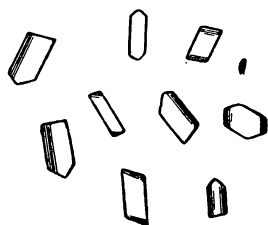


Рис. 415. Кристаллы соединения кокаина с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (темнозеленые).

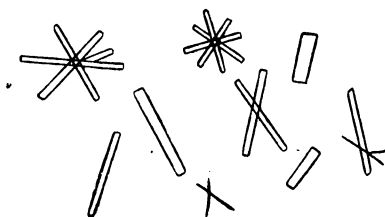


Рис. 416. Кристаллы кокаина, осажденные содой.

5. При добавлении капли 1 н. раствора NaOH или Na_2CO_3 к капле раствора соли кокаина выпадает свободное основание сначала в виде зернистого осадка, затем образуются кристаллы—прямоугольники и розетки, обладающие прямым погасанием (рис. 416).

β -Эукаин

1. Каплю раствора β -эукаина смешивают с каплей 15%-ного раствора KBr . Выпадают кристаллы в виде ромбов и шестиугольников, обладающие симметрическим погасанием (рис. 417).

Открываемый минимум 10 γ.

Предельная концентрация 1 : 100.

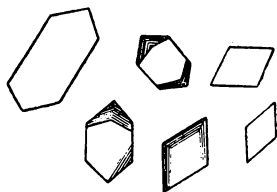


Рис. 417. Кристаллы бромида β -эукаина.



Рис. 418. Кристаллы соединения β -эукаина с $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$.

2. При смешивании капли раствора β -эукаина с каплей подкисленного соляной кислотой раствора $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$ образуются кристаллы в виде ромбов и призм с косым погасанием (рис. 418).

Открываемый минимум 2 γ.

Предельная концентрация 1 : 500.

Новокаин

1. При смешивании капли раствора новокаина с каплей 1%-ного водного раствора пикриновой кислоты выпадает осадок, состоящий из желтых кристаллов.

Кокаин не дает осадка; эукаин образует кристаллический осадок—розетки и пластинки. Хлориды кокаина или стоваина при взаимодействии с водно-спиртовым раствором пикриновой кислоты образуют кристаллы в виде розеток.

2. Каплю раствора новокаина смешивают с каплей бромной воды и накрывают покровным стеклом. Выпадает осадок полибромида новокаина, кристаллизующийся в виде игл с прямым погасанием (рис. 419).



Рис. 419. Кристаллы полибромиды новокаина.

3. Раствор $K[PbJ_3]$ дает характерную и чувствительную реакцию с новокаином и хлоридами стоваина и кокаина. Новокаин образует кристаллы в виде игл и пучков из игл (рис. 420, а), хлорид стоваина—линзообразные кристаллы (рис. 420, б); хлорид кокаина—иглы с расширением посередине (рис. 420, в). Предельная концентрация для новокаина и стоваина 1 : 10 000, для кокаина—1 : 1000.



Рис. 420. а, б и в. Кристаллы продуктов реакции с раствором $K[PbJ_3]$: а—новокаин; б—стоваин; в—кокаин.

Хинин

1. Одной из самых характерных микрореакций на хинин является образование кристаллического осадка полииодида хинина $4C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HJ \cdot J_4$. Реактив готовят, смешивая равные объемы воды, этилового спирта и 1 н. HCl ; к смеси добавляют немного 1 н. H_2SO_4 и раствор иода в KJ по каплям до бледножелтой окраски. В каплю этого раствора вводят кристалл исследуемого вещества. Хинин образует при этом розовые, красные, фиолетовые кристаллы, имеющие вид ромбов, шестиугольников и пластинок с сильным светлосерым и буро-фиолетовым (почти черным) дихроизмом. В отраженном свете кристаллы имеют зеленый блеск.

2. Если к водному раствору бисульфата хинина прибавить карбонат натрия или аммиак, то осаждается в виде игл длиной до 3 мм с прямым погасанием довольно плохо растворимый сульфат хинина ($C_{20}H_{24}N_2O_2$)· H_2SO_4 · $8H_2O$. При введении в раствор хлорида хинина крупинки сульфата аммония осаждаются сульфат хинина. Реакция мало чувствительна.

Хинидин

1. К капле раствора хинидина или его соли, подкисленного уксусной кислотой, добавляют каплю 1%-ного раствора КJ. Вначале получается белая муть; позже образуются кристаллы иодида хинидина в виде треугольников, шестиугольников и призм.

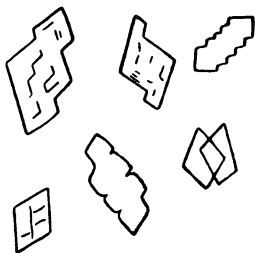


Рис. 421. Кристаллы хинидина, осажденные аммиаком.



Рис. 422. Кристаллы хлораурата хинидина (желтые).

2. При введении в каплю раствора соли хинидина крупинки $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется сначала мелкокристаллический осадок, затем быстро появляются кристаллы в виде пучков, бледножелтых призм, обладающие прямым погасанием.

3. Каплю раствора соли хинидина смешивают с каплей 10%-ного раствора аммиака; при этом осаждается свободный хинидин, кристаллизующийся в виде ромбов длиной до 100 μ с симметричным погасанием (рис. 421).

4. При добавлении капли 1%-ного раствора $AuCl_3$ к капле слабо подкисленного раствора хинидина появляются характерные тонкие желтые иглы хлораурата хинидина (рис. 422). От добавления кристалла KBr осаждаются даже из разбавленных растворов бромаурат, кристаллы которого имеют такую же форму, как и кристаллы хлораурата, но более мелкие.

Цинхонин

1. Каплю раствора соли цинхонина смешивают с каплей 1%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, и смесь трут стеклянной палочкой; при этом выпадает осадок, в котором видны кристаллы в форме прямоугельников, звездообразные кристаллы и дендриты. Аналогичную реакцию дают и соли цинхонидина.

2. Каплю раствора соли цинхонина смешивают с каплей 5%-ного раствора NaClO_4 . Выпадают кристаллы перхлората цинхонина в виде призм, обладающие прямым и симметрическим погасанием (рис. 423).

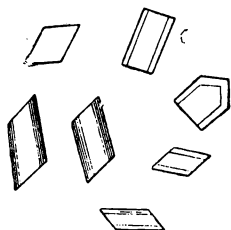


Рис. 423. Кристаллы перхлората цинхонина.

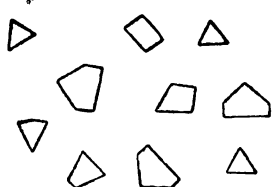


Рис. 424. Кристаллы перхлората хинидина.

Открываемый минимум 20 γ.

Предельная концентрация 1 : 50.

Хинидин при этой реакции образует кристаллы, имеющие часто форму треугольников (рис. 424).

Морфин

1. При смешивании капли раствора соли морфина и капли 10%-ного раствора иодноватой кислоты образуется буро-желтый осадок, в котором видны тонкие иглы и пучки игл.

Кодеин и стрихнин дают такую же реакцию.

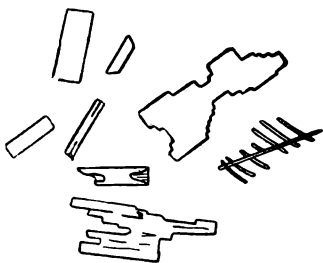


Рис. 425. Кристаллы морфина, осажденные карбонатом аммония из щелочного раствора.

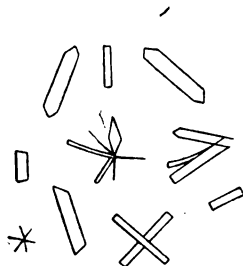


Рис. 426. Кристаллы морфина, осажденные карбонатом натрия из нейтрального или кислого раствора.

2. Морфин легко растворяется в растворах щелочей. Если в каплю такого раствора ввести крупинку карбоната аммония и слегка нагреть, то образуются характерные кристаллы морфина длиной до 300 μ в виде призм и дендритов, обладающие прямым погасанием (рис. 425). Из кислых или практически нейтральных растворов морфин может быть осажден при внесении крупинки Na_2CO_3 . Тотчас или спустя некоторое время образуются кристаллы, имеющие вид призм, шестиугольников, розеток (рис. 426).

Апоморфин

1. 1 %-ный раствор брома в 3—4 %-ном растворе KBr образует с апоморфином осадок, в котором под микроскопом видны тонкие буро-красные иглы, часто звездообразно сгруппированные.

2. Каплю раствора соли апоморфина (объем 20 μ л) смешивают с каплей 1 %-ного раствора $\text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$; при этом осаждается соответствующая соль апоморфина—кристаллы в виде коричневых игл и розеток из них²⁹.

Открываемый минимум 1 γ .

Предельная концентрация 1 : 20 000.

Морфин не мешает обнаружению апоморфина. Кристаллические осадки с $\text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$ образуют также следующие алкалоиды:

| Алкалоид | Открываемый минимум γ | Предельная концентрация |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------|
| Котарнин | 4 | 1 : 5 000 |
| Гармин | 2 | 1 : 10 000 |
| Берберин | 0,08 | 1 : 250 000 |
| Гидрастинин | 4 | 1 : 5 000 |

Кодеин

1. При действии 15 %-ного раствора KBr на раствор кодеина выпадают кристаллы бромида кодеина в виде призм с прямым погасанием.

Открываемый минимум 25 γ .

Предельная концентрация 1 : 40.

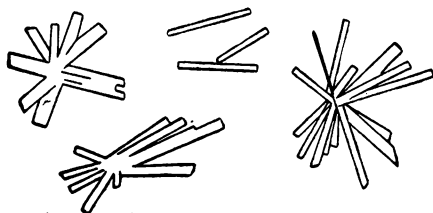


Рис. 427. Кристаллы кодеина, осажденные бикарбонатом натрия.

2. При добавлении 5 %-ного раствора CdJ_2 к раствору кодеина образуются кристаллы в виде розеток из призм с косым погасанием. Кристаллы в виде призм образуются также при действии CdBr_2 , но не CdCl_2 .

3. В каплю раствора соли кодеина вводят крупинку NaHCO_3 . Скорее края капли мутнеют и образуются кристаллы кодеина в виде крупных призм и розеток из них (рис. 427).

Героин

1. На предметное стекло наносят каплю раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и оставляют до полного высыхания. На сухой остаток помещают каплю раствора героина в 0,1 н. HCl. При этом образуются кристаллы, состоящие главным образом из игл.

2. При добавлении капли 10 %-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ к капле раствора героина образуется кристаллический осадок—желтые иглы, собранные в розетки³⁰.

Дионин

1. К капле раствора дионина прибавляют каплю 10%-ного раствора аммиака; образуется осадок свободного основания, растворимый в избытке аммиака. По мере испарения аммиака появляется кристаллический осадок дионина.

2. Каплю раствора дионина смешивают с каплей 6%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в 20%-ной HBr ; при этом сначала выпадает аморфный осадок, затем появляются кристаллы в форме розеток из тонких игл. Эти кристаллы характеризуются оранжевым и желтым дихроизмом и прямым погасанием.

Героин при этой реакции образует мелкие сферические кристаллы с желтым и бурым дихроизмом. Папаверин осаждается в виде кристаллов—небольших оранжевых ромбов.

Папаверин

1. В каплю уксуснокислого раствора папаверина вводят крупинку ацетата натрия и нагревают. При этом образуются кристаллы в виде линз и шестиугольников.

2. Каплю солянокислого раствора папаверина смешивают с каплей 5%-ного раствора хлорида двухвалентной ртути. Выпадает осадок, растворимый при нагревании, а при последующем охлаждении осаждаются кристаллы в форме квадратов и четырехлучевых розеток.

Нарцеин

1. При введении крупинки Na_2CO_3 в каплю раствора нарцеина в 0,5—1 н. HCl осаждаются кристаллы свободного основания в виде длинных тонких игл длиной до 600 μ , собранных в пучки (рис. 428).

2. Разбавленный раствор иода осаждает из растворов хлорида нарцеина синие кристаллы и розетки; при избытке иода осаждаются бурые кристаллы. Синие кристаллы характеризуются темносиним и желто-бурым дихроизмом. Реакция происходит также при обработке капли раствора парами иода.

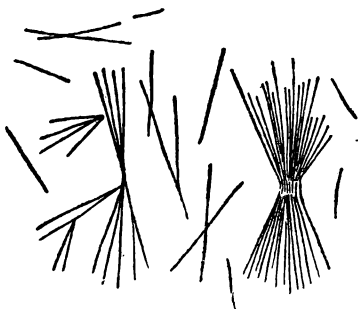


Рис. 428. Кристаллы нарцеина, осажденные карбонатом натрия.

Котарнин

1. При действии раствора иода в KJ на растворы котарнина выпадает осадок, кристаллы которого бесцветны или имеют соломенно-желтую окраску в поляризованном свете.

2. В каплю солянокислого раствора котарнина вносят крупинку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Через некоторое время по краям капли появляются кристаллы в виде бурых прямоугольников; в середине капли видны розетки.

Наркотин

Если в каплю раствора наркотина ввести крупинку ацетата натрия и нагреть, то осаждается свободное основание, кристаллизующееся в форме звездообразно сгруппированных призм.

Ацетат натрия осаждает также папаверин и нарцеин; морфин и кодеин не осаждаются. Папаверин образует кристаллы в виде линз и шестиугольников.

Гидрастин

Крупинку гидрастина смачивают каплей конц. HNO_3 и выпаривают досуха; остаток выпаривают с каплей 10%-ного раствора аммиака. Сухой остаток растворяют в капле воды; затем в раствор вводят кристалл KMnO_4 ; осаждаются фиолетовые кристаллы перманганата гидрастинина в виде ромбов с косым погасанием.

Берберин

1. К капле раствора соли берберина (сульфат, ацетат) добавляют каплю 1 н. HNO_3 или KNO_3 ; тотчас появляются кристаллы нитрата берберина $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ в форме желтых, веерообразно сгруппированных игл с темнотурным и бледножелтым дихроизмом (см. рис. 331, стр. 251).

Открываемый минимум 0,02 γ.

Предельная концентрация 1 : 50 000.

2. При введении кристалла $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в раствор берберина осаждаются желтые кристаллы хромата берберина—иглы длиной до 200 μ, группирующиеся в розетки. Осадок, кристаллизующийся в виде желтых длинных игл, образуется также при осаждении раствором NaCl или NaBr . Характерный осадок появляется при осаждении иодидом натрия.

Открываемый минимум 0,03 γ берберина при реакции с NaCl и 0,015 γ берберина при реакции с NaJ .

Бруцин и стрихнин

1. Если на каплю раствора хлорида стрихнина подействовать раствором $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{NO}_2)_6]$ (реактив на калий), то образуется осадок, в котором под микроскопом видны зеленые иглы и пучки игл. Бруцин образует светлозеленые кристаллы в виде пучков из призм и пластинок.

2. В каплю солянокислого раствора стрихнина вводят кристалл NaNO_3 . Образуется осадок нитрата стрихнина—кристаллы в форме длинных игл и пучков из них; бруцин при этой реакции образует ромбы, призмы, кубы и пучки мелких игл.

3. При введении крупинки перхлората натрия или капли 5%-ного раствора хлорной кислоты в каплю солянокислого раствора стрихнина выпадает осадок перхлората стрихнина—кристаллы в форме призм и игл с прямым погасанием (рис. 429).

Открываемый минимум 2 γ.

Предельная концентрация 1 : 500.

Перхлорат бруцина кристаллизуется в форме ромбов (рис. 430), реже— в форме игл и палочек²³.

4. К капле раствора хлорида стрихнина добавляют каплю 10%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Осаждаются кристаллы хлороплатината стрихнина в виде желтых звездочек, а также характерные Х-образные кристаллы (рис. 431). Хлороплатинат бруцина кристаллизуется в форме желтых тонких призм, игл, раздвоенных игл (рис. 432), достигающих иногда в длину 1000 μ и имеющих прямое погасание.

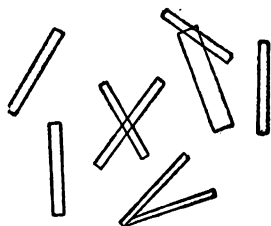


Рис. 429. Кристаллы перхлората стрихнина.

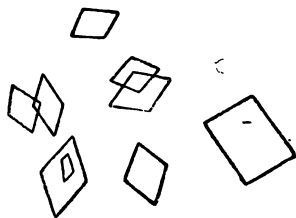


Рис. 430. Кристаллы перхлората бруцина.

Присутствие соляной кислоты замедляет появление осадка. Из растворов, содержащих бруцин и стрихнин, сначала выпадает осадок хлороплатината бруцина, затем появляются кристаллы соответствующего соединения стрихнина.

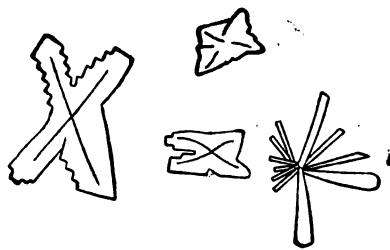


Рис. 431. Кристаллы хлороплатината стрихнина (желтые).

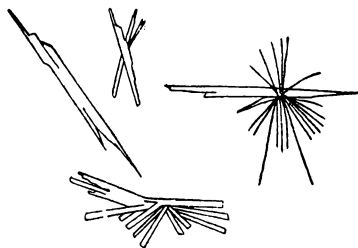


Рис. 432. Кристаллы хлороплатината бруцина (желтые).

5. Пользуясь реакцией с раствором $\text{K}[\text{BiJ}_4]$, можно отличать бруцин от стрихнина. Бруцин образует кристаллы в виде пучков оранжевых тонких игл (рис. 433); стрихнин—оранжевые розетки из прямоугольников (рис. 434).

6. В каплю солянокислого раствора стрихнина вводят кристалл $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; при этом появляется осадок—бледножелтые кристаллы в виде пластинок и призм. Реакция очень чувствительна.

7. При добавлении аммиака к капле раствора соли стрихнина осаждается свободное основание. Сначала образуется аморфный осадок, но вскоре появляются кристаллы в виде пирамид и двойников (рис. 435).

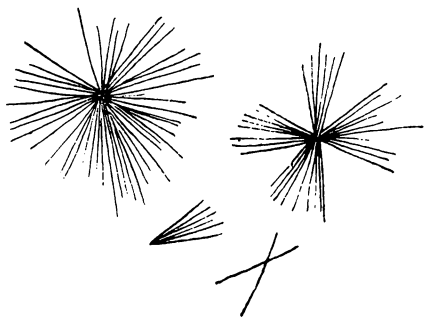


Рис. 433. Кристаллы бруцин-висмут-иодида (оранжевые).

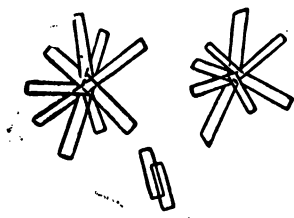


Рис. 434. Кристаллы стрихнин-висмут-иодида (оранжевые).

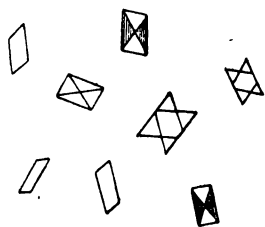


Рис. 435. Кристаллы стрихнина, осажденного аммиаком.

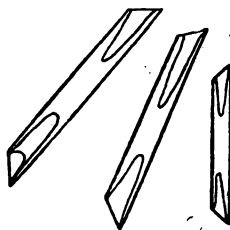


Рис. 436. Кристаллы бифталата стрихнина.

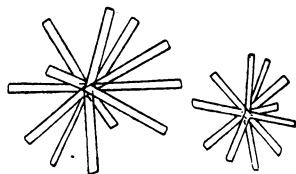


Рис. 437. Кристаллы соединения стрихнина с BiCl_3 .

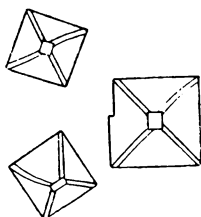


Рис. 438. Кристаллы стрихнин-антимонил-тартрата.

8. При действии бифталата калия стрихнин осаждается в виде характерных кристаллов (рис. 436), имеющих прямое погасание.

Открываемый минимум 1 γ.

Предельная концентрация 1 : 1000.

Характерные кристаллы, обладающие прямым погасанием, стрихнин образует с хлоридом висмута (рис. 437), и с калий-антимонил-тарtratом (рис. 438).

Иохимбин

1. Каплю раствора хлорида иохимбина (10 μл) нагревают на спиртовой горелке с крупинкой KCN до появления мути. При охлаждении образуется осадок, кристаллизующийся в виде длинных бесцветных игл и пучков из них.

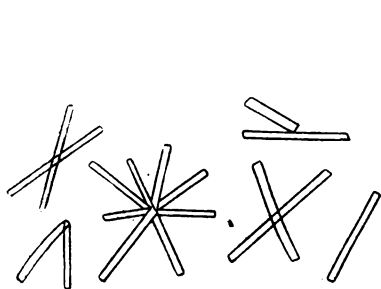


Рис. 439. Кристаллы иохимбина, осажденные бурой.

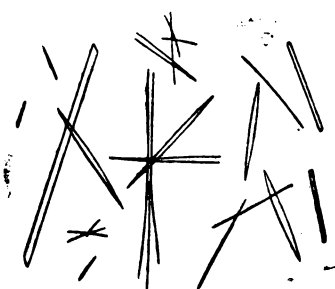


Рис. 440. Кристаллы кофеина, осажденные ацетатом натрия.

Открываемый минимум 2 γ.

Предельная концентрация 1 : 5000.

2. Каплю раствора хлорида иохимбина смешивают с каплей насыщенного раствора буры и нагревают. При охлаждении выпадают кристаллы в виде игл, призм, розеток с косым погасанием (рис. 439). Чувствительность такая же, как у предыдущей реакции.

3. Хлорид иохимбина образует кристаллические осадки с $K_2C_2O_4$ и концентрированными растворами Na_2SeO_3 и Na_2TeO_3 .

Кофеин и теобромин

1. При введении кристалла ацетата натрия в каплю слабokислого раствора кофеина осаждается свободное основание, кристаллизующееся в виде призм и игл (рис. 440). Теобромин при этой реакции образует осадок, состоящий из круглых крупинок.

2. При действии капли раствора брома в KBr на каплю раствора кофеина образуются кристаллы в виде желтых призм, игл и пучков из игл. Теобромин дает аналогичную реакцию.

3. При добавлении 10%-ного раствора AgNO_3 к раствору кофеина, слабо подкисленному азотной кислотой, образуется кофеин-серебро—кристаллы в виде мелких игл и палочек (рис. 441).

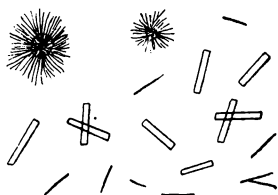


Рис. 441. Кристаллы кофеин-серебра.

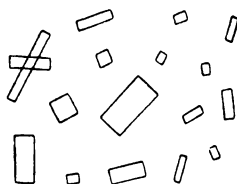


Рис. 442. Кристаллы теобромин-серебра.

При этих же условиях теобромин образует кристаллы прямоугольной формы (рис. 442), реже образуются иглы и пучки из игл.

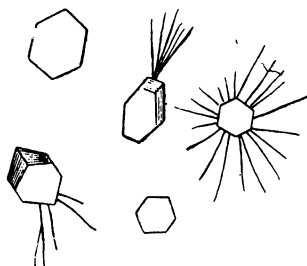


Рис. 443. Кристаллы кофеина, осажденные из раствора хлоральгидрата.

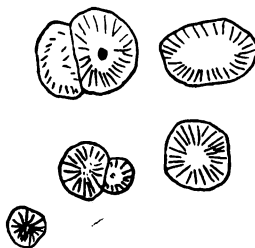


Рис. 444. Кристаллы теобромин, осажденные из раствора хлоральгидрата.

4. В концентрированном водном растворе хлоральгидрата кофеин растворяется на холоду, теобромин—при нагревании. При высыхании полученного раствора выделяются кристаллы кофеина в виде игл и шестиугольников (рис. 443); теобромин—в виде сферических кристаллов (рис. 444).

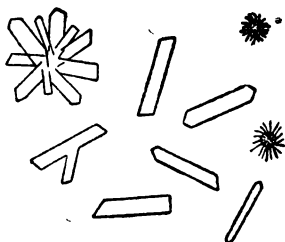


Рис. 445. Кристаллы перманганата аконитина (красные).

Аконитин

1. Каплю раствора аконитина смешивают с каплей раствора иода в КJ и слабо нагревают до появления сухой каемки по краям капли. Затем каплю накрывают покровным стеклом, прибавляют к ней каплю спирта и, подняв покровное стекло, перемешивают тонкой палочкой. При этом осадок растворяется, но вскоре из раствора осаждаются желтые призмы.

2. К капле раствора аконитина добавляют каплю 1 %-ного раствора KMnO_4 ; при этом осаждаются красные призмы перманганата аконитина (рис. 445).

Вератрин

1. При введении кристалла NaJ и затем капли 10 %-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в каплю раствора соли вератрина медленно появляются кристаллы иодоплатината вератрина в виде красно-бурых мелких кубиков, квадратов и ромбов.

2. С бихроматом калия и с пикриновой кислотой вератрин образует мелкокристаллические желтые осадки.

ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ (ТЭС)

К капле раствора тетраэтилсвинца в хлороформе добавляют каплю 3 %-ного раствора брома в этом же растворителе. По испарении хлороформа остаток рассматривают под микроскопом. Если в пробе имеется тетраэтилсвинец, то образуются триэтилсвинцебромид $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbBr}$ или диэтилсвинцедибромид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbBr}_2$, кристаллизующиеся в виде бесцветных игл или дендритов.

Открываемый минимум 1,5 γ.

Предельная концентрация 1 : 750.

Раствор брома можно заменить 1 %-ным раствором иода в хлороформе³¹. По мере испарения хлороформа выделяются кристаллы иода, которые также улетучиваются, и вместо них на этих же местах образуются бледножелтые иглы состава $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbJ}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbJ}_2$.

Открываемый минимум 0,5 γ.

Предельная концентрация 1 : 2000.

Необходимо отметить, что при действии 0,1 н. водного раствора иода в KJ на растворы тетраэтилсвинца в бензине или керосине³² при 50—90° происходит полное разложение тетраэтилсвинца с выделением кристаллов PbJ_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Коренман и А. П. Рыбакина, Горьковский институт гигиены труда. Научные работы химических лабораторий, вып. 4, 25 (1950).
2. С. G r i e b e l, Chem. Zbl., 1924, II, 1754; Mikrochemie, 5, 146 (1927).
3. А. Майергофер, Фармацевтические препараты и яды, часть II, ОГИЗ, 1931.
4. А. С. Саркисянц—см. в книге: М. Н. Архангелов, Санитарно-гигиенические исследования, Медгиз, 1950, стр. 100.
5. Н. Behrens u. P. Kleu, Organische mikrochemische Analyse, 1922.
6. L. Rosenthaler, Mikrochemie, 19, 17 (1935).
7. M. Wagenaar, Mikrochemie, 11, 135 (1932).
8. Н. П. Агафшин, ЖОХ, 7, 2235 (1937).
9. G. Klein u. H. Wenzl, Mikrochemie, 10, 70 (1932).
10. Л. М. Кульберг и З. В. Иванова, ЖАХ, 1, 311 (1946).
11. Г. Беренс и П. Клей, Микрохимический анализ, часть первая, НХТИ, Л., 1928.

12. L. Rosenthaler, Mikrochemie, 35, 164 (1950).
 13. В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан, Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, перевод под редакцией С. Р. Сергиенко. Издат. ин. лит., 1948.
 14. А. И. Костякова, Сборник работ Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, 1940, стр. 63; цит. по книге: А. В. Степанов, Судебная химия, Медгиз, 1951, стр. 230—234.
 15. Е. Е. Рождественская, Фармация, № 4 (1938).
 16. А. Игнатовская, Фармация, № 4, 37 (1946).
 17. Г. А. Вайсмани Ц. Г. Шах, Фармация, № 3, 12 (1947).
 18. С. Е. Буркат, ЖАХ, 5, 166 (1950).
 19. Ф. В. Иванов, Фармация, № 4, 38 (1943).
 20. И. М. Коренман и Г. А. Костылев, Фармация, № 6—7, 23 (1941).
 21. Ф. В. Иванов, Фармация, № 6—7, 26 (1941).
 22. М. Д. Швайкова—см. в книге: А. В. Степанов, Судебная химия, Медгиз, 1951, стр. 266, 276.
 23. W. F. Whitmore а. С. A. Wood, Mikrochemie, 38, 1 (1946).
 24. С. Е. Буркат, ЖПХ, 18, 707, 710 (1945).
 25. А. И. Бурштейн и И. М. Коренман, ЖПХ, 13, 1525 (1940).
 26. А. Соколов, Хим. фарм. пром., 3, 162 (1935).
 27. М. Г. Фукс, ЖПХ, 19, 102 (1946).
 28. М. Д. Швайкова, Фармация и фармакология, № 3, 10 (1938).
 29. П. О. Книжко, Труды Одесского фармацевтического института, 1, 165 (1948).
 30. Т. А. Козлинская—см. в книге: А. В. Степанов, Судебная химия, Медгиз, 1951, стр. 257.
 31. Е. В. Гернет, Горьковский институт гигиены труда. Научные работы химических лабораторий, вып. 4, стр. 101 (1950).
 32. И. Г. Ворохобин и Т. Н. Козляева, Труды физико-химической лаборатории Института охраны труда в Ленинграде, Медгиз, Ленинград, вып. IV, 145 (1951).
 33. И. М. Коренман и А. А. Беляков, Мед. Пром. СССР, № 6, 35, (1951).
-

III. АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

Микрористаллоскопический метод анализа минералов важен главным образом потому, что этим методом можно исследовать даже мельчайшие крупинки включений в минералы. Большое значение имеет микрометод при полевых анализах, т. е. в условиях поисковых и исследовательских экспедиций.

Для микроанализа минералов в полевых условиях И. П. Алимарин¹ сконструировал удобную и портативную походную полевую лабораторию, содержащую все необходимое оборудование и реактивы для выполнения анализа.

Для походных лабораторий рекомендуется пользоваться складными микроскопами.

С поверхности минерала или приготовленного из него шлифа при помощи стальной иглы снимают несколько крупинок. Для обычных исследований вполне достаточно количество минерала, снятого иглой с участка поверхности диаметром не более 0,3 мм.

Для отбора материала можно пользоваться стальными швейными или патефонными иглами, конец которых заточен под острым углом на вращающемся корундовом диске (рис. 446). Включения

Рис. 446.
Игла для отбора проб минералов.
Увеличено.

в минералы отбираются иглой при наблюдении через лупу или микроскоп. Очень удобен для этой цели прибор А. К. Русанова² (рис. 447). Прибор представляет собою бинокулярный микроскоп с небольшим увеличением. Из левой части микроскопа удален тубус с объективом и окуляром и вместо него введен привод зубной бормашины с описанной выше иглой. Последнюю устанавливают таким образом, чтобы ее кончик был в фокусе правой части микроскопа. Е. С. Беркович и А. Д. Ку-

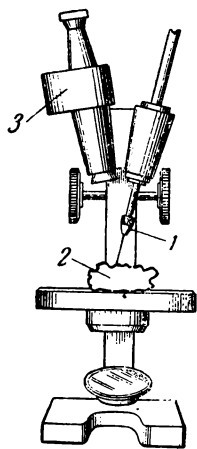


Рис. 447. Прибор Русанова для выделения включений из шлифов: 1—сверло; 2—минерал; 3—тубус бинокулярного микроскопа.

рицына³ предложили для отбора проб с металлического шлифа прибор, состоящий из микроскопа и алмазного сверла.

Подробные указания о выделении минералов из горных пород и шлифов приведены в работе И. П. Алимарина⁴.

Крупинки минерала переносят на предметное стекло и растворяют на холоду или при нагревании в капле минеральной кислоты. Полученный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют

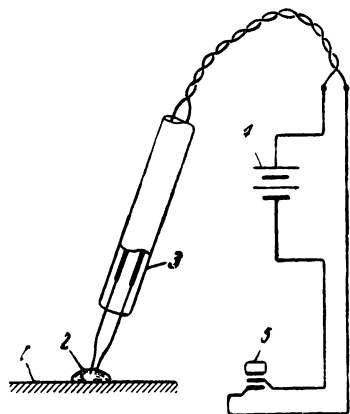


Рис. 448. Электролитическое растворение минерала в шлифе:

1—поверхность шлифа; 2—капля растворителя; 3—стеклянная трубка-рукоятка с платиновыми иглами; 4—аккумулятор или батарея карманного фонаря; 5—выключатель.

в воде или соответствующем растворителе и испытывают на присутствие тех или иных ионов. Этот способ пригоден для анализа любых минералов, растворимых в кислотах⁵⁻⁷. Если минерал не растворяется в кислотах, то измельченную в порошок крупинку минерала смешивают с 2—5-кратным количеством соды и селитры, помещают в ушко платиновой проволоки и сплавляют; сплав растворяют в соляной кислоте.

Если минерал нельзя извлечь при помощи иглы или сверла, то его растворяют путем нанесения капли соответствующего растворителя на поверхность шлифа. Ускорить растворение можно, если в каплю кислоты, находящуюся на поверхности минерала, ввести платиновые электроды (проволоки), соединенные с полюсами батареи карманного фонаря (рис. 448). Через 2—3 мин. каплю переносят на предметное стекло для выполнения микрокристаллоскопических реакций⁸. Следует учитывать, что при этом способе могут растворяться и соседние с испытуемым минералы.

Отдельные составные части минерала в капле полученного раствора обнаруживают при помощи реакций, описанных в предыдущих разделах этой книги.

Особенно рекомендуются следующие реакции:

| Открываемый элемент | Реактив | Страница |
|---------------------|--|----------|
| Cu, Zn, Co | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. . . | 165 |
| Bi, Sb | KJ, CsCl | 205 |
| Pb | KJ | 187 |
| Ag | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 178 |
| As | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3 . . . | 215 |
| Au | NaBr, пиридин | 193 |
| Pt | NH_4Cl или KCl | 225* |
| Hg | $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. . . | 183 |

Указания о микрокристаллоскопическом анализе минералов см. в соответствующей литературе⁵⁻¹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Алимарин, Советская геология, № 21, стр. 3 и 37 (1947).
2. А. К. Русанов, Зав. лаб., 5, 1137 (1936).
3. Е. С. Беркович и А. Д. Курицына, Зав. лаб., 15, 868 (1949).
4. И. П. Алимарин, Усп. хим., 4, 851 (1935).
5. М. Н. Шорт, Микроскопическое определение рудных минералов, Горно-геолого-нефтяное издательство, 1934.
6. И. С. Волынский, Определение рудных минералов под микроскопом, Госгеолиздат, 1947.
7. М. Н. Чueva, Минералогический анализ шлихов и рудных концентратов, Госгеолиздат, 1950.
8. С. А. Юшко, Методы изучения руд под микроскопом в отраженном свете, Госгеолиздат, 1949.
9. И. П. Алимарин, Труды Всесоюзного института минерального сырья, вып. 147, стр. 33, 1939.
10. И. П. Алимарин, Зав. лаб., 9, 365 (1940).
11. Т. Н. Буракова, Химико-кристаллоскопический анализ важнейших породообразующих минералов, Госгеолиздат, 1950.

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Микрокристаллоскопический анализ весьма удобен для исследования готовых небольших металлических деталей, так как необходимые для анализа несколько крупинки, снятые напильником с поверхности металла, практически не повреждают поверхности даже очень мелких предметов. Идентификация металлических корольков, полученных при прокаливании анализируемого вещества с содой на угле*, возможна главным образом микрохимическими методами. Это же относится и к анализу опилок и металлической пыли. Метод может применяться также для сортировки сплавов. Наибольшее значение здесь имеют реакции, позволяющие обнаруживать тот или иной компонент без отделения его от других составных частей сплава (дробные реакции). Это упрощает технику выполнения и сокращает продолжительность анализа.

Сталь и чугун

В стали или чугуне обычно открывают^{1,2} С, Si, P, S, Cr, Al, Ni, Cu и W.

Открытие углерода. Мелкие опилки стали или чугуна смешивают с тройным количеством KNO_3 и прокаливают в ушке платиновой проволоки до появления искр. Нагревание продолжают до тех пор, пока не прекратится образование искр. Углерод, находящийся в стали или чугуне, окисляется до CO_2 , которая в

* О технике прокаливания на угле см. В. И. Петрашeнeв, Качественный химический анализ, Госхимиздат, 1948, стр. 22, 228.

форме карбоната присутствует в остатке после прокаливания. Сплав растворяют в 1—2 каплях воды; раствор фильтруют и, после слабого нагревания, карбонат-ионы осаждают солью кальция или стронция. Выпадающий осадок рассматривают под микроскопом: CaCO_3 кристаллизуется в форме мелких ромбоэдров, SrCO_3 — в форме мелких линз и палочек.

Открытие кремния. Несколько крупинок помещают в платиновую ложечку и обрабатывают каплей конц. HNO_3 . К получившемуся раствору прибавляют каплю конц. H_2SO_4 , и раствор выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют кристалл NH_4F и каплю воды; накрывают такой же ложечкой. Ложечку сверху охлаждают каплей воды или влажным кусочком фильтровальной бумаги. При нагревании нижней ложечки улетучиваются SiF_4 и HF , конденсирующиеся затем на внутренней поверхности верхней ложечки. Конденсат растворяют в капле воды, переносят на предметное стекло, покрытое лаком или вазелином, и вводят в него крупинку NaCl . В присутствии кремния осаждаются кристаллы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (рис. 6, стр. 13).

Открытие фосфора. Несколько крупинок металла, снятых напильником, сплавляют с тройным количеством KNO_3 или Na_2O_2 ; плав растворяют в капле 50%-ной HNO_3 , и образовавшийся фосфат обнаруживают реакцией с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (см. рис. 292, стр. 216).

Открытие серы. Опилки (несколько крупинок) растворяют в конц. HCl , насыщенной бромом. Металл и содержащаяся в нем сера растворяются; при этом сера окисляется до SO_4^{2-} . К раствору добавляют каплю конц. HNO_3 , и смесь выпаривают почти досуха на водяной бане; операцию повторяют еще раз. К остатку прибавляют каплю 5%-ного раствора ацетата кальция и нагревают; при этом образуется основной ацетат железа. Остаток обрабатывают горячей водой, фильтруют, и фильтрат концентрируют на предметном стекле.

По охлаждении концентрата из него осаждаются кристаллы гипса (рис. 2, стр. 13, и рис. 177, стр. 141).

Открытие хрома. Опилки растворяют в капле конц. HNO_3 , выпаривают несколько раз с HNO_3 , и остаток сплавляют в ушке платиновой проволоки с K_2CO_3 и KNO_3 . Плав растворяют в 2—3 каплях воды; раствор фильтруют; фильтрат подкисляют уксусной кислотой, добавляют в него каплю 1 н. H_2SO_4 и каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 ; при этом образуются желтые или оранжево-красные смешанные кристаллы $\text{Ag}_2(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$ (рис. 190 стр. 151).

Открытие алюминия. Опилки растворяют в капле конц. HCl или HNO_3 , к раствору добавляют каплю 1 н. H_2SO_4 и его выпаривают. Остаток смачивают каплей насыщенного раствора CsCl . Выпадают кристаллы: желтые шестиугольники $\text{Cs}_3[\text{FeCl}_6]$ и октаэдры $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 186, стр. 149).

Этим способом можно обнаружить не менее 3% алюминия в стали или чугуна.

Для открытия меньших количеств алюминия опилки растворяют в конц. HCl , к раствору добавляют каплю 1 н. H_2SO_4 и каплю 1%-ного раствора K_2SO_4 и выпаривают. К остатку прибавляют 2—3 капли этилового спирта, смесь перемешивают палочкой, и спирт отфильтровывают. Остаток увлажняют дыханием, высушивают и снова промывают спиртом. В спирте соединения железа растворяются почти полностью, остаются нерастворенными алюминиевые квасцы, K_2SO_4 и немного FeCl_3 . Этот остаток растворяют в капле воды, добавляют каплю 1 н. H_2SO_4 и крупинку CsCl ; выпадают кристаллы $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рис. 186, стр. 149).

Открытие меди и никеля. Опилки растворяют на предметном стекле в 1—2 каплях 50%-ной HNO_3 , досуха выпаривают, и полученный остаток растворяют в капле 1 н. уксусной кислоты. В раствор вводят CH_3COONa , KNO_2 и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Выпадают кристаллы: в присутствии никеля— $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ (см. рис. 220, стр. 171), в присутствии меди— $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (см. рис. 147, стр. 118).

Одновременное присутствие Cu^{2+} и Ni^{2+} мешает реакции. В таком случае сначала осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом, а затем в фильтрате, подкисленном уксусной кислотой, открывают Cu^{2+} .

Открытие вольфрама. Опилки сплавляют с Na_2O_2 , при этом вольфрам окисляется до вольфрамата. Плав растворяют в капле воды, сильно подкисляют 50%-ной HNO_3 , добавляют к раствору каплю 3%-ного раствора NH_4OH , крупинку Na_2HPO_4 и слабо нагревают. Выпадает фосфоровольфрамат аммония, который два раза промывают водой, и затем проводят реакцию, при которой образуется Ti_2WO_4 (стр. 222). Этим способом можно обнаружить до 0,5% вольфрама в стали.

Качественный микрокристаллоскопический анализ шлаковых включений в нержавеющей стали подробно описан в литературе³.

Открытие меди. Крупинку сплава растворяют в капле 50%-ной HNO_3 , раствор выпаривают досуха, и остаток растворяют в капле 10%-ной CH_3COOH . В эту каплю вводят каплю роданомеркуриата аммония; в присутствии меди выпадают характерные кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (рис. 24, стр. 19). Если в сплаве одновременно с медью присутствует цинк, то выпадают смешанные кристаллы $(\text{Zn,Cu})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (стр. 119). Если сплав содержит железо, то до прибавления роданомеркуриата аммония вводят кристаллик NaF .

Медные сплавы

Открытие свинца. Крупинку сплава растворяют в капле 50%-ной HNO_3 и раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в капле 1 н. CH_3COOH и вводят в раствор по крупинке CH_3COONa и KNO_2 ; при этом образуется осадок $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (см. рис. 147, стр. 118). Если осадок не выпадает, то вводят кристалл TiNO_3 . В этом случае появляется осадок состава $\text{Ti}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 195).

Открытие мышьяка. Крупинки сплава растворяют в капле конц. HNO_3 ; в раствор вводят кристалл KClO_3 ; затем раствор нагревают и после охлаждения прибавляют к нему каплю раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в HNO_3 . Если в течение нескольких минут осадок не образуется (фосфомолибдат аммония), то раствор слабо нагревают; при этом выпадает арсеномолибдат аммония. Осадок промывают, растворяют в капле конц. NH_4OH и мышьяк идентифицируют, осаждая его в виде $\text{NH}_4\text{ZnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стр. 215).

Открытие серы и фосфора. Эти компоненты открывают так же, как при анализе чугуна и стали (стр. 318).

Сурьма и висмут. Методы открытия сурьмы и висмута см. стр. 326.

Открытие олова в бронзе. Крупинку сплава растворяют на предметном стекле в капле конц. HNO_3 и выпаривают досуха. При этом образуется нерастворимая в HNO_3 и воде метаоловянная кислота, которую промывают сначала 1 н. азотной кислотой, затем водой, растворяют в капле HCl (1 : 1) и осаждают в виде $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ (изоморфно $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$, см. рис. 175, стр. 135). Эта реакция пригодна для открытия олова и в других сплавах.

Открытие цинка в латуни. Пробу растворяют в капле конц. HNO_3 и выпаривают досуха. Остаток растворяют в капле воды, выпаривают и прокаливают в платиновой ложечке. Полученные окиси металлов нагревают с каплей 1 н. раствора NaOH и извлекают водой растворимые соли. Цинкат в этом растворе открывают по образованию $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 215, стр. 164).

Открытие кремния в кремнистой бронзе. Пробу нагревают с конц. HNO_3 ; при этом кремний (в виде кремневой кислоты) и медь переходят в раствор. Отфильтровывают осадок H_2SnO_3 , и в фильтрате открывают кремний в форме $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ (см. рис. 5).

Открытие марганца в мanganине. Крупинку металла растворяют в капле 50%-ной HNO_3 и раствор кипятят с крупинкой KClO_3 ; выпадает осадок MnO_2 , который промывают водой, а затем проводят реакцию со щавелевой кислотой (см. рис. 207, 208, стр. 161).

Легкоплавкие сплавы ²

Пробу растворяют в капле 50%-ной HNO_3 и выпаривают на предметном стекле досуха; остаток нагревают с большой каплей воды (около 0,05 мл) и фильтруют. В растворе могут находиться Pb^{2+} , Cd^{2+} и немного Bi^{3+} , в остатке— H_2SnO_3 и основной нитрат висмута.

Остаток обрабатывают каплей 1 н. HNO_3 и фильтруют. В фильтрате открывают висмут по реакциям с K_2SO_4 или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. рис. 152 и 282, стр. 120 и 209). Хорошие результаты дает реакция с KJ и CsCl (стр. 205). Часть остатка, не растворившегося в HNO_3 , растворяют в капле HCl (1 : 1), и в растворе открывают олово в виде $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ (см. рис. 175, стр. 135).

В растворе, содержащем Pb^{2+} и Cd^{2+} , открывают свинец в виде PbJ_2 (рис. 246, стр. 187). Другую часть раствора смешивают

с каплей 1 н. H_2SO_4 , выпаривают досуха и CdSO_4 извлекают водой. В растворе открывают кадмий в виде оксалата (см. рис. 273, стр. 203).

Антифрикционные сплавы ²

Открытие сурьмы. Крупинку металла растворяют в капле HNO_3 (1 : 10); раствор выпаривают досуха и нагревают с водой. Раствор удаляют, а нерастворимый остаток, содержащий H_2SnO_3 , HSbO_3 и основные соли, высушивают и сплавляют с тройным количеством KNO_3 . Плав растворяют при нагревании в 2—3 каплях 1 н. раствора KOH . К раствору добавляют крупинку NaCl и затем каплю этилового спирта.

При этом выпадает осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (рис. 9 и 10, стр. 14). Реакция удастся в сплавах, содержащих не менее 3% сурьмы.

Одновременное открытие свинца и меди производят способом, описанным на стр. 319. Открытие цинка см. на стр. 320, 325.

Сплавы серебра, золота и платины

Крупинку сплава, содержащего менее 30% золота, растворяют в капле конц. HNO_3 , и в растворе открывают серебро, пользуясь реакцией с HCl (см. рис. 233, 234, стр. 179).

Остаток, нерастворимый в HNO_3 , обрабатывают каплей царской водки, выпаривают досуха, растворяют в капле 1 н. HCl и открывают в нем золото реакцией с TiNO_3 (стр. 194).

Если в сплаве содержится более 30% золота, то он не растворяется в конц. HNO_3 . В этом случае пробу сплавляют с тройным количеством чистого свинца (нагревание паяльной трубкой), и сплав растворяют затем в 1—2 каплях 50%-ной HNO_3 ; при этом в раствор переходят Pb^{2+} и Ag^+ ; раствор выпаривают досуха с каплей 1 н. H_2SO_4 . Остаток извлекают горячей водой, растворяющей Ag_2SO_4 , и открывают в растворе серебро, применяя реакцию с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (стр. 178).

Сплавы с большим содержанием золота обрабатывают царской водкой; при этом золото растворяется, а серебро в виде AgCl прочно пристает к предметному стеклу; после промывания хлорид серебра перекристаллизовывают из аммиака (стр. 179).

Для обнаружения серебра в его сплавах с медью пробу растворяют в капле 50%-ной HNO_3 и выполняют реакцию с HCl или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (стр. 178).

Сплавы платины растворяют в царской водке. Каплю раствора выпаривают досуха, остаток растворяют в капле 2 н. HCl , и осаждают платину хлоридом аммония в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

Открытие некоторых металлов в сплавах

Для быстрого и простого открытия некоторых металлов в сплавах рекомендуется методика, основанная на применении

таких реактивов или их смесей, в которых одновременно растворяется металл и осаждаются образующиеся катионы⁴. Выполнение анализа в таком случае сводится к внесению крупинки металла в каплю реактива и рассматриванию выпавшего осадка под микроскопом. Для выполнения таких реакций вполне достаточно 1—2 крупинки металла размером около 0,1 мм. Можно также нанести каплю реактива на поверхность исследуемого металлического предмета и через 1—3 мин. перенести каплю на предметное стекло.

Отношение металлов к раствору КJ и хинолина. Описанные здесь реакции металлов с раствором КJ и хинолина в конц. HCl хорошо удаются только с образцами чистых металлов; при испытании сплавов большей частью образуются нехарактерные кристаллы.

Несколько капель 5%-ного раствора хинолина в конц. HCl насыщают иодидом калия. Вследствие присутствия в реактиве большого количества HCl он растворяет некоторые металлы, а КJ и хинолин, присутствующие в этом же растворе, осаждают некоторые компоненты сплава. Характерные осадки образуются при осаждении висмута, сурьмы, олова, меди, кадмия и свинца.

В и с м у т. Крупинка висмута, смоченная каплей реактива, тотчас приобретает темный оранжево-желтый цвет, что можно наблюдать под микроскопом в отраженном свете. Через 1—2 мин. появляются кристаллы в виде игл, собранных в пучки и розетки. В отраженном свете иглы имеют оранжево-красный цвет, в проходящем свете они кажутся почти черными. Только сравнительно широкие иглы имеют оранжево-красную окраску в проходящем свете. Если через 5—10 мин. к препарату добавить воды, то выпадает большой осадок, кристаллизующийся в виде оранжевых игл и розеток.

Лучшие результаты наблюдаются, если выполнять реакцию при нагревании. Несколько мелких крупинки висмута смачивают каплей реактива, слабо нагревают на микрогорелке и, после охлаждения, рассматривают под микроскопом: видны желто-оранжевые и оранжево-красные ромбы и параллелограммы.

Поверхность металлического висмута, смоченная каплей реактива, очень быстро окрашивается в яркий оранжево-красный цвет. Через минуту каплю переносят на предметное стекло и под микроскопом рассматривают пучки оранжево-красных игл; иногда кристаллы имеют вид ромбов и шестиугольников—от бледножелтого до оранжевого цвета.

Осадки, образованные при осаждении висмута, при рассматривании их невооруженным глазом имеют оранжево-красный цвет (отличие от сурьмы и олова).

С у р ь м а. Крупинка сурьмы, обработанная каплей реактива, выделяет небольшой мелкозернистый желтоватый осадок, в дальнейшем кристаллизующийся в виде мелких желтоватых иголочек. Если реакцию проводить при слабом нагревании, то по краям капли образуются желтые, буроватые и оранжевые кристаллы, по внешнему виду напоминающие кристаллы, которые появ-

ляются при осаждении висмута, но более крупные. В отличие от осадка, образованного висмутом, этот осадок, при рассмотрении невооруженным глазом, имеет желтую окраску.

Капля реактива, нанесенная на поверхность металлической сурьмы, вызывает медленно появляющееся желтое окрашивание. Под микроскопом видна желтая муть; через некоторое время появляются кристаллы в виде мелких буроватых палочек.

О л о в о. При обработке крупинки олова каплей реактива появляются желтые или желто-оранжевые кристаллы—пластинки и иглы; часто образуются дендриты. Если поверхность олова смочить каплей реактива, то через 1—2 мин. появляется желто-оранжевое окрашивание. В капле, перенесенной на предметное стекло, под микроскопом заметно много желтых и желто-оранжевых кристаллов в виде пластинок.

М е д ь. Крупинка меди, обработанная каплей реактива, медленно покрывается растущими желто-бурыми кристаллами в виде игл. После слабого нагревания и охлаждения образуются иглы такого же цвета, которые довольно быстро превращаются в крупные желтые или бурые пластинки с неровными краями. Поверхность медного предмета, смоченная каплей реактива, окрашивается в коричневый цвет. В капле, перенесенной через 1 мин. на предметное стекло, заметна мелкая муть; вскоре образуются кристаллы—иглы с неровными краями, окрашенные в желтый или бурый цвет. Если капля реактива действует на поверхность меди в течение нескольких минут, то края капли окрашиваются в почти черный цвет. В такой капле, кроме описанных выше кристаллов, заметны пучки синих и сине-зеленых игл полииодида хинолина.

К а д м и й. Если крупинку кадмия смочить каплей реактива, то появляется белый мелкозернистый осадок, из которого вскоре образуются бесцветные прозрачные иглы и крупные бесцветные кристаллы, большей частью неправильной формы, реже в форме ромбоэдров.

На поверхность кадмия помещают каплю реактива, через 1 мин. каплю переносят на предметное стекло и рассматривают под микроскопом. В осадке появляются бесцветные ромбы, ромбоэдры и крупные прозрачные дендриты.

С в и н е ц, обработанный реактивом, медленно покрывается мелкими иглами характерной формы.

При растворении алюминия и цинка в реактиве осадок не образуется.

Отношение металлов к раствору KJ в конц. HCl. При обработке крупинки свинца или сплава, содержащего свинец, каплей конц. HCl, насыщенной иодидом калия, наблюдают следующие весьма характерные явления. Крупинки довольно быстро покрываются кристаллами, имеющими вид тонких, бесцветных, очень длинных игл $K[PbJ_3] \cdot 2H_2O$; иглы часто собраны в пучки (см. рис. 247, стр. 188). Слабое нагревание ускоряет реакцию. Если к капле, содержащей $K[PbJ_3] \cdot 2H_2O$, прибавить каплю воды, то

комплексная соль разлагается с выделением крупных, хорошо сформированных кристаллов PbJ_2 (см. рис. 246, стр 187).

Для обнаружения свинца, находящегося на поверхности металлических предметов, поступают следующим образом. На поверхность металла помещают каплю реактива, которую через 30 сек. переносят на предметное стекло. Под микроскопом в этой капле видны обломки игл $K[PbJ_3]$. При добавлении воды происходит выделение желтых кристаллов PbJ_2 . Поверхность металла после обработки реактивом приобретает желтоватый цвет.

О л о в о. На крупинку олова или его сплава на холоду действуют реактивом; наблюдается медленное образование кристаллов в форме игл, похожих на кристаллы $K[PbJ_3]$, но, в отличие от последних, полностью растворяющихся при добавлении капли воды. При слабом нагревании одновременно появляются желтая муть, желтые иглы и дендриты. Под микроскопом дендриты кажутся окрашенными в зеленый или синий цвет, и только крупные кристаллы имеют явно желтую окраску.

Реакция удается как с оловом, так и с его сплавами (припоем, баббитами, бронзами и т. п.).

Капля реактива, помещенная на поверхность олова, не вызывает изменений.

Если сплав содержит одновременно свинец и олово (например, припой, баббит), то при указанной выше обработке на холоду наблюдается образование кристаллов $K[PbJ_3]$; при нагревании получают кристаллы, образованные оловом; при добавлении воды к раствору выделяется PbJ_2 .

Менее характерную реакцию с конц. HCl и KJ дают следующие металлы и их сплавы.

М е д ь. При обработке опилок сплава каплей реактива на холоду или при нагревании незаметно никаких изменений. Если через несколько минут к пробе добавить каплю воды, то выделяется Cu_2J_2 в виде белой мути со слабым желтоватым оттенком, из которой образуются мелкие комочки; в некоторых случаях появляются непрозрачные округленные кристаллы, белые в отраженном свете и черные—в проходящем.

С е р е б р о. При обработке опилок в тех же условиях, что и для меди, наблюдается такая же реакция, как и с медью; после разбавления водой выпадает желтый аморфный осадок AgJ .

В и с м у т. Вокруг крупинки висмута, смоченной каплей реактива, появляется интенсивная желто-оранжевая окраска вследствие образования $K[BiJ_4]$.

С у р ь м а. В присутствии сурьмы может появиться только бледножелтая окраска; окраску не всегда удастся заметить, так как сам реактив бывает окрашен выделившимся иодом в желтый цвет.

Отношение металлов к раствору $RbCl$ в конц. HCl . Некоторые катионы образуют с $RbCl$ в присутствии HCl осадки труднорастворимых комплексных солей. К этим катионам относятся Sn^{4+} ,

Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} и др. Результат реакции зависит от количества добавленного RbCl ; при небольших количествах реактива рассматриваемую реакцию дает только олово.

Крупинку исследуемого сплава смачивают каплей 0,5 %-ного раствора RbCl в конц. HCl и несколько секунд обрабатывают парами брома. Под влиянием HCl олово переходит в раствор, где Sn^{2+} окисляется бромом в Sn^{4+} , которое с RbCl образует бесцветные небольшие октаэдры $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ (см. рис. 175, стр. 135).

Можно на поверхность оловянного или луженого предмета нанести каплю реактива, через 1 мин. перенести ее на предметное стекло, обработать парами брома и рассматривать под микроскопом. Реакция удастся со всеми сплавами, содержащими олово.

Отношение металлов к роданомеркуриату аммония. Крупинку металла смачивают каплей 2—3 н. HNO_3 , к которой добавлено немного NaNO_2 , и затем каплей роданомеркуриата аммония.

Медь образует желто-зеленые кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (рис. 23 и 24, стр. 19). Сплавы, содержащие медь, не всегда дают эту реакцию.

Ц и н к. При действии реактива на цинк образуются характерные кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (рис. 21 и 22, стр. 18).

К а д м и й. При действии реактива на кадмий образуются кристаллы $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (рис. 7, стр. 13).

С в и н е ц. Крупинка металла обрастает кристаллами—бесцветными иглами, и выделяется ртуть; позже образуются кристаллы в виде красивых ромбов и шестиугольников (см. рис. 213, стр. 163). Реакцию дают также и сплавы, содержащие свинец (баббиты, припой, типографский сплав и др.).

Ж е л е з о. При действии на железо реактивом появляется розовая или красная окраска и быстро образуются кристаллы $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (см. рис. 212, стр. 163).

Остальные металлы характерных явлений не вызывают.

Пользуясь роданомеркуриатом аммония, можно обнаружить медь в любых ее сплавах, если выполнять реакцию следующим способом. На поверхность металла помещают каплю 2—3 н. раствора HNO_3 , содержащего 0,1—0,2 % NaNO_2 . Через несколько секунд к капле прикасаются плоскостью предметного стекла. К жидкости, приставшей к стеклу, добавляют каплю 10 %-ного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и вводят в смесь кристалл NaF или NH_4F , затем каплю роданомеркуриата аммония. Обработанную каплю наблюдают под микроскопом. Только в том случае, когда в сплаве имеется медь, выпадает осадок, окрашенный в более или менее интенсивный фиолетовый цвет; происходит образование смешанных кристаллов $(\text{Cd}, \text{Cu})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Из сплавов, не содержащих меди, образуются совершенно бесцветные кристаллы $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Этой пробой можно обнаружить даже следы меди в сплавах. Реакция продолжается около 1 мин.

Бледнофиолетовые смешанные кристаллы могут образоваться и в присутствии Fe^{3+} ; поэтому, как указано выше, в реакцию

смесь добавляют фторид; при этом образуется $[\text{FeF}_6]^{3-}$, не взаимодействующий с роданомеркуриатом аммония.

Открытие сурьмы или висмута. Крупинку сплава, величиною до четверти булавочной головки, растворяют на предметном стекле при нагревании в капле 2—3 н. раствора HNO_3 , и раствор выпаривают досуха. Сурьма и олово дают при этом труднорастворимые метакислоты, прочно пристающие к стеклу. Сухой остаток промывают сначала несколькими каплями HNO_3 для удаления образовавшихся солей висмута и других посторонних металлов, а затем промывают струей воды из промывалки. На стекле остаются только метакислоты. Остаток смачивают каплей 0,5%-ного раствора RbCl в конц. HCl , вводят в каплю крупинку KJ и нагревают на микрогорелке. При высыхании капли по краям ее появляется оранжево-красная каемка, в которой под микроскопом видны характерно окрашенные кристаллы $\text{Rb}[\text{SbJ}_4]$ (рис. 15 и 16, стр. 17). Для выполнения реакции требуется около 4 мин. Способ позволяет обнаруживать сурьму во всех ее сплавах.

Олово при этой реакции образует бесцветные кристаллы—октаэдры состава $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$, не мешающие обнаружению сурьмы.

В отсутствие сурьмы в сплаве можно обнаружить висмут. Крупинку сплава растворяют в капле 50%-ной HNO_3 и высушивают. Остаток смачивают несколько раз водой, и жидкость удаляют, прикасаясь кусочками фильтровальной бумаги. Соли других металлов растворяются в воде, а висмут образует белую пленку основного нитрата. Промытый остаток растворяют в капле HCl , содержащей RbCl ; в раствор вводят кристалл KJ и затем нагревают. При охлаждении капли по ее краям образуются оранжево-красные кристаллы $\text{Rb}[\text{BiJ}_4]$ (рис. 15 и 16, стр. 17).

Для идентификации висмута и сурьмы⁵ крупинку металла обрабатывают каплей 5%-ного спиртового раствора иода и нагревают до высыхания; образуются кристаллы BiJ_3 в виде бурочерных ромбов и красные кристаллы BiOJ . При последующей обработке парами аммиака образуется $\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ —желтые и красно-оранжевые ромбы. Если получены малохарактерные кристаллы, то обработку спиртовым раствором иода повторяют.

Сурьма при этой реакции образует кристаллы SbJ_3 в виде желтых или оранжевых ромбов и шестиугольников, которые обесцвечиваются при действии аммиака.

Открытие серебра и свинца. Крупинку сплава смачивают каплей насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 50%-ной HNO_3 . Через 1—2 мин. появляются оранжево-красные постепенно увеличивающиеся кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (см. рис. 189, стр. 151). Реакцию дает только серебро; свинец не образует соответствующих кристаллов. Кристаллы PbCrO_4 образуются, если применять насыщенный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 2 н. HNO_3 , разбавленный равным объемом 2 н. HNO_3 . Крупинки сплава, содержащего свинец, смачивают этим реактивом; образуется осадок PbCrO_4 . Присутствие HNO_3 замедляет кристаллизацию; поэтому кристаллы PbCrO_4 получают сравни-

тельно крупными (см. рис. 191, стр. 152). Реакцию дают свинец, баббиты, типографский сплав; при действии реактива на припой образуется мелкокристаллический осадок.

Открытие никеля. Крупинку металла помещают на предметное стекло и смачивают ее маленькой каплей 2 н. HNO_3 , содержащей HNO_2 . Через 1 мин. каплю смешивают с каплей раствора диметилглиоксима и обрабатывают парами аммиака. В присутствии никеля выпадает характерный осадок диметилглиоксимата никеля, кристаллизующийся в виде красных игл (см. рис. 219, стр. 171).

Для открытия никеля на поверхности металла ее смачивают каплей 2 н. HNO_3 , содержащей HNO_2 , затем переносят каплю на предметное стекло и добавляют к ней каплю аммиачного раствора диметилглиоксима.

При такой обработке металлов, содержащих железо, может появиться красное окрашивание, но кристаллы не выпадают.

Этой реакцией можно открыть никель почти во всех сплавах, содержащих никель. Испытание продолжается 1—1,5 мин. в случае хорошо растворимых в HNO_3 сплавов и около 3—4 мин. при исследовании сталей.

Открытие алюминия. Крупинку сплава растворяют в капле 50%-ной HNO_3 , и раствор выпаривают на микрогорелке почти до суха. К охлажденному остатку прибавляют крупинку Cs_2SO_4 или несколько кристалликов смеси, состоящей из 1 части CsCl и 4 частей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Затем сухую смесь увлажняют дыханием и трут стеклянной палочкой; при этом выпадают бесцветные октаэдры квасцов (рис. 186, стр. 149). В случае необходимости установить идентичность алюминия (чистого или с небольшим содержанием примесей), который не растворяется в HNO_3 , растворяют крупинку металла в конц. HCl и поступают, как указано выше. Для открытия алюминия требуется около 3 мин.

Открытие магния. Реакцию образования $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно использовать для открытия металлического магния. При взаимодействии крупинки магния с каплей раствора NH_4Cl и Na_2HPO_4 происходит выделение водорода и образуется характерный осадок $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В каплю воды вводят по крупинке Na_2HPO_4 и NH_4Cl , а затем— крупинку магния; быстро образуются кристаллы состава $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11 и 12, стр. 14). Для выполнения реакции нужно не более 2 мин. Применяя эту реакцию, можно быстро отличить магний от алюминия и других металлов.

Для открытия магния в алюминиевых сплавах¹, содержащих 0,02% Mg и более, крупинку сплава растворяют в 1 мл 1—2 н. раствора NaOH . Главная масса сплава при этом растворяется, а магний, медь и железо осаждаются в виде гидроокисей. Жидкость помещают в пробирку, центрифугируют и промывают подщелоченной водой. Осадок растворяют в возможно меньшем объеме 2 н. HCl . Затем каплю раствора обрабатывают аммиаком и

добавляют к ней каплю 10%-ного раствора Na_2HPO_4 . В присутствии магния появляются кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Открытие некоторых металлов на фарфоровой пластинке или матовом стекле

Металлом, предназначенным для исследования, проводят по неглазированной фарфоровой пластинке или по матовому стеклу черту длиной 1—3 мм. Черту, оставленную металлом, смачивают каплей соответствующего реактива и рассматривают под микроскопом в отраженном (фарфоровая пластинка) или в проходящем свете (матовое стекло). Эти реакции, конечно, можно выполнять только с такими металлами, которые при трении оставляют след (черту) на фарфоре или матовом стекле⁴.

С е р е б р о. На след (черту) металла помещают каплю насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 50%-ной HNO_3 . Быстро образуется цепь из характерных кристаллов $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (см. рис. 189, стр. 151).

Н и к е л ь. Матовое стекло с нанесенным на него следом (черта) обрабатывают окислами азота, затем парами аммиака и, наконец, смачивают каплей раствора диметилглиоксима в смеси этилового спирта и аммиака. Под микроскопом видны кристаллы диметилглиоксимата никеля (см. рис. 219, стр. 171).

М е д ь. След (черту) металла смачивают каплей 1 н. HNO_3 , добавляют к ней каплю 10%-ного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, вносят кристалл NH_4F и затем прибавляют каплю роданомеркуриата аммония; выпадают фиолетовые смешанные кристаллы, свидетельствующие о присутствии меди.

Ц и н к. След (черту) смачивают разб. CH_3COOH или HNO_3 , прибавляют к ней каплю роданомеркуриата аммония. Быстро образуются кристаллы $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (см. рис. 21 и 22, стр. 18).

К а д м и й. Реакцию выполняют, как и для цинка; появляются кристаллы $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (рис. 7, стр. 13).

С в и н е ц. След металла (черту) смачивают каплей раствора KJ в конц. HCl ; через 2—3 мин. добавляют каплю воды. Выпадают желтые кристаллы PbJ_2 (рис. 246, стр. 187).

В и с м у т. След (черту) смачивают каплей раствора хинолина в конц. HCl ; в каплю вводят кристаллы KJ и осторожно нагревают. При охлаждении образуются кристаллы в виде оранжево-красных или кирпично-красных параллелограммов и игл. При рассматривании невооруженным глазом на стекле видна кирпично-красная полоска.

О л о в о. След (черту) смачивают каплей 0,5%-ного раствора RbCl в конц. HCl и обрабатывают парами брома; появляются кристаллы $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ —октаэдры (см. рис. 175, стр. 135).

С у р ь м а. След (черту) обрабатывают каплей конц. HNO_3 ; кислоту выпаривают досуха; остаток промывают азотной кислотой и водой. Остаток растворяют в капле 0,5%-ного раствора

RbCl в конц. HCl; в раствор вводят крупинку KJ и слабо нагревают. При охлаждении капли по ее краям выпадают оранжево-красные кристаллы $\text{Rb}[\text{SbJ}_4]$ (изоморфно $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$, см. рис. 15 и 16, стр. 17).

А л ю м и н и й. След (черту) смачивают каплей конц. HCl или HNO_3 ; кислоту выпаривают досуха; остаток увлажняют дыханием и вводят в него крупинку Cs_2SO_4 . Если в исследуемом сплаве был алюминий, то после трения стеклянной палочкой выпадают кристаллы квасцов (рис. 186, стр. 149).

М а г н и й. След (черту) смачивают каплей 5%-ного раствора Na_2HPO_4 и вводят в каплю крупинку NH_4Cl ; тотчас начинается выделение пузырьков водорода, а через 1—2 мин. образуются кристаллы $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11 и 12, стр. 14).

Ж е л е з о. След (черту) смачивают каплей свежеприготовленного 1—2%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1—2 н. HNO_3 ; появляется синее окрашивание, заметное и невооруженным глазом.

Анализ металлической пыли

Оседающую пыль собирают на листы чистой гладкой бумаги. Можно также воздух, содержащий пыль, прососать через фильтр и затем исследовать задержанную пыль. Для анализа пыль должна быть освобождена от посторонних примесей и жировых веществ. Это достигается при 2—3-кратном взбалтывании пробы с этиловым спиртом в микропробирке. Каждый раз осадку дают отстояться, и спирт сливают. Затем таким же образом осадок взбалтывают с водой для удаления растворимых в ней веществ. После сливания воды остаток высушивают и проводят с ним следующие испытания⁶.

Пробу пыли смачивают водой и обрабатывают парами царской водки. Через 5—10 мин. пробу высушивают, смачивают каплей 1%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 0,1 н. HCl и рассматривают под микроскопом. Появление синих пятнышек свидетельствует о присутствии железа; появление коричневых хлопьев—признак присутствия меди.

На другую часть пробы, после ее обработки парами царской водки, действуют парами аммиака; добавляют каплю раствора диметилглиоксима. В присутствии никеля под микроскопом видны красные пятна.

При действии на некоторые металлы 2,5%-ного раствора AuCl_3 в смеси разбавленных HCl и HNO_3 возникают характерные явления. В каплю раствора AuCl_3 вводят исследуемую пыль, и каплю рассматривают под микроскопом.

С в и н е ц. Быстро появляются дендриты золота, в проходящем свете кажущиеся черными. Через несколько минут можно заметить темнокоричневую окраску дендритов в отраженном свете.

О л о в о. Наблюдается появление красной окраски.

П р и п о й (сплав свинца и олова). Появляются дендриты золота и красное окрашивание.

Ж е л е з о. Выделяется газ и образуется осадок, имеющий светлокоричневую окраску в отраженном свете.

Н и к е л ь. Появляется желтый осадок, позже выкристаллизовываются дендриты золота.

А л ю м и н и й. Выделяются пузырьки газа и образуются мелкие дендриты.

Ц и н к. Медленно выделяются пузырьки газа и образуются мелкие дендриты.

При действии на пыль капель 0,1 н. раствора AgNO_3 выпадают одинаковые, неясно выраженные дендриты серебра в том случае, когда в пыли присутствуют медь, цинк, свинец, припой и латунь; явные дендриты появляются в присутствии олова.

При действии на пыль капель насыщенного раствора ацетата свинца появляются характерные дендриты свинца. Присутствие в пыли цинка, кадмия, магния и алюминия не мешает открытию свинца. Если пробу пыли обработать парами HCl или HNO_3 , а затем смочить капель 20%-ного раствора KI , то в присутствии свинца вокруг крупинки металла появляется желтый осадок. При такой обработке, в присутствии меди выделяется иод, что легко обнаруживается реакцией с крахмалом.

Можно также обработать пыль соответствующим растворителем, например 2 н. HNO_3 или HCl . Полученный раствор концентрируют до небольшого объема, и с отдельными каплями проводят затем микрореакции на исследуемые металлы⁷⁻⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа металлов и электролитных ванн, Оборонгиз, 1944.
2. Г. Беренс и П. Клей, Микрохимический анализ, часть первая, Л., НХТИ, 1928, стр. 296.
3. М. В. Озолина, Зав. лаб., **6**, 937 (1937).
4. И. М. Коренман, Зав. лаб., **6**, 308 (1937).
5. G. Denigès, Z. anal. Chem., **115**, 435 (1939); **121**, 212 (1941).
6. Г. Локвуд, Зав. лаб., **4**, 422 (1935).
7. А. С. Житкова, Методика определения вредных газов и паров в воздухе, Оборонгиз, 1939, стр. 104.
8. А. И. Бурштейн, Методика санитарно-гигиенических исследований, Медгиз УССР, 1950, стр. 276.
9. А. И. Бурштейн, Методы исследования запыленности и задымленности воздуха, Госмедиздат УССР, 1954, стр. 226.

Идентификация некоторых минеральных красок*

Для систематического исследования главнейших минеральных красок ниже приводятся таблицы. В каждой таблице приведен ход исследования красок одного цвета. В конце каждой колонки приводится название (и состав) предполагаемой краски и рекомендуется микрореакция для ее идентификации.

* S. A u g u s t i, Mikrochemie, **17**, 1, 344 (1935); **19**, 230 (1936); **20**, 65 (1936).

Белые краски

| Крупинку краски обрабатывают каплей 1 н. раствора HNO_3 | | | | | |
|--|--|--|---|---|---|
| Растворяется с выделением CO_2 | Растворяется без выделения CO_2 | Частично растворяется | Не растворяется | | |
| Новую крупинку обрабатывают раствором тартрата аммония | Легко растворяется на холоду | Растворяется при нагревании | Выделяется H_2S | Новую крупинку нагревают с каплей 10%-ного раствора ацетата аммония | |
| Растворяется | Не растворяется | <i>Гипс</i> Перекристаллизация из воды (стр. 141) | | Растворяется | Не растворяется |
| <i>Свинцовые белла</i> Образование $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 186) | <i>Мел</i> Образование $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (стр. 141) | <i>Цинковые белла</i> (ZnO) Образование $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (стр. 162) | <i>Литопон</i> Образование $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (стр. 162) | <i>Сульфат свинца</i> Образование $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 186) | <i>Баритовые белла</i> (BaSO_4) Перекристаллизация из конц. H_2SO_4 (стр. 144) |

Желтые краски

Крупинку краски обрабатывают каплей 1 н. раствора HNO_3 при нагревании

| Растворяется без выделения газа | | | | Растворяется с выделением H_2S | Почти не растворяется |
|---|--|---|---|---|-----------------------|
| Крупинку краски обрабатывают каплей раствора стрихнина в конц. H_2SO_4 | | | | | |
| Интенсивная фиолетовая окраска | | Нет окраски | | | |
| Крупинку краски нагревают с каплей 1 н. раствора NaOH | | Крупинку краски прокалывают | | | |
| Растворяется | | Не растворяется | Краска улетучивается | Краска становится буро-красной | |
| Раствор подкисляют уксусной кислотой | | Баритовая желтая (BaCrO_4) Образование BaSO_4 (стр. 144) | Аурипигмент (As_2S_3) Окисление HNO_3 или $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, затем прибавление AgNO_3 . Образование Ag_3AsO_4 (стр. 215) | Глет (PbO) Образование $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 186) | |
| | | | | | Осадок не образуется |
| Образуется осадок | Хромовая желтая (PbCrO_4) Образование $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO})_2]$ (стр. 186) | Цинковая желтая (ZnCrO_4) Образование $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (стр. 162) | | | |
| Желтая охра (Fe_2O_3) Реакция с HCl и NH_4CNS или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (стр. 168) | | | | | |

Красные краски

Крупинку краски нагревают с каплей 1 н. раствора HCl

| | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|
| Растворяется без выделения газа | | Растворяется с выделением H_2S | Частично растворяется | | Не растворяется |
| Крупинку краски обрабатывают каплей раствора стрихнина в конц. H_2SO_4 | | <i>Сурьмяная киноварь</i> (Sb_2S_3) Окисление конц. HNO_3 , растворение остатка в HCl и образование $Cs[SbJ_4]$ (стр. 205) | Немного краски прокалывают | | <i>Киноварь</i> (HgS) Образование $Co[Hg(CNS)_4]$ (стр. 183) |
| Фиолетовая окраска | Нет окраски | | Краска улетучивается | Краска становится бурой | |
| <i>Хромовая красная</i> Образование $K_3Pb[Cu(NO_3)_6]$ (стр. 186) | <i>Сурик</i> Образование $K_3Pb[Cu(NO_3)_6]$ (стр. 186) | | <i>Реальгар</i> (As_2S_2) Окисление конц. HNO_3 , затем образование Ag_3AsO_4 (стр. 215) | <i>Железный сурик</i> (красная охра) Реакции с HCl и KCNS или $K_4[Fe(CN)_6]$ (стр. 168) | |

Коричневые краски

Крупинку краски нагревают с каплей конц. HCl

| | | | | |
|--|--|--|---|--------------------------------|
| Полностью растворяется | Частично растворяется, остается SiO_2 | | | |
| <i>Марганцевая коричневая</i> Появляется фиолетовая окраска при действии раствора стрихнина в конц. H_2SO_4 | Прокаливают в запаянной трубке | | | |
| | Становится красной или буро-желтой | Становится буро-красной и выделяется вода | Окраска не изменяется | |
| | <i>Сиенна</i> Обнаруживают Мп раствором стрихнина в конц. H_2SO_4 и Fe по реакции с KCNS или $K_4[Fe(CN)_6]$ (стр. 168) | <i>Умбра</i> Обнаруживают Мп и Fe, как при определении сиенны | Крупинку краски нагревают с HNO_3 и PbO_2 | |
| | | | Раствор окрашен в розовый цвет | Раствор почти не окрашен |
| | | | <i>Кальцинированная умбра</i> | <i>Кальцинированная сиенна</i> |

Зеленые краски

Крупинку краски нагревают с каплей 1 н. раствора HCl

| Полностью растворяется | | | Частично растворяется | Почти не растворяется |
|--|---|--|--|--|
| С выделением CO ₂ | С выделением CH ₃ COOH | Без выделения газа | | |
| <i>Горная зелень</i> Образование Cu[Hg(CNS) ₄] (стр. 196) | <i>Швейнфуртская зелень</i> Образование Cu[Hg(CNS) ₄] (стр. 196) | Раствор обрабатывают аммиаком | | <i>Смешанные хромовые краски</i> Раствор желтый. В остатке берлинская лазурь |
| | | Интенсивная синяя окраска <i>Зелень Шееле</i> Образование Cu[Hg(CNS) ₄] (стр. 196) | Нет синей окраски <i>Кобальтовая зеленая</i> (Зелень Ринмана) Образование K ₃ [Co(NO ₂) ₆] (стр. 169) | |
| | | | | <i>Хромовая зеленая</i> (Cr ₂ O ₃) При прокаливании с Na ₂ CO ₃ и KNO ₃ образуется желтый плав (стр. 151) |

Синие краски

Крупинку краски нагревают с каплей 1 н. раствора NaOH

| Окраска изменяется, образуется бурый осадок | Окраска не изменяется | | |
|--|--|--|--|
| | Крупинку краски нагревают с каплей 1 н. раствора HCl | | |
| <i>Берлинская лазурь</i> При подкислении снова появляется синяя окраска Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ | Обесцвечивается и выделяется H ₂ S | Растворяется с выделением CO ₂ | Растворяется без выделения газа |
| | <i>Ультрамарин</i> Образование квасцов (стр. 148) | <i>Горная лазурь</i> Образование Cu[Hg(CNS) ₄] (стр. 196) | <i>Кобальтовая синяя</i> Образование Co[Hg(CNS) ₄] (стр. 168) |

Черные краски

Краску прокаливают

| Не сгорает | Сгорает, не оставляя золы | Сгорает, оставляя золу | | |
|---------------|---------------------------|--|--|-------------------------------|
| <i>Графит</i> | <i>Сажа</i> | Мало золы, она частично растворима в HCl | Много золы серого или красноватого цвета | Много золы, растворимой в HCl |
| | | <i>Растительный уголь</i> | <i>Серый сланец</i> | <i>Животный уголь</i> |

Анализ воды

Для качественного анализа требуется около 35 мл воды¹. Это количество делят на три части.

1. Одну часть воды (приблизительно 20 мл) выпаривают в фарфоровой чашке до небольшого объема (около 1 мл). Полученную жидкость применяют для следующих реакций:

а) О т к р ы т и е SO_4^{2-} и Ca^{2+} . Каплю жидкости смешивают с каплей 0,1 н. HNO_3 и выпаривают до небольшого объема. По охлаждении выпадают кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, на стр. 13 и рис. 177 на стр. 141).

б) О т к р ы т и е Cl^- . В каплю, после осаждения гипса, вводят кристалл TlNO_3 . Выпадают кристаллы хлорида таллия (см. рис. 250, стр. 191).

в) О т к р ы т и е CO_3^{2-} . Каплю концентрата смешивают с каплей 5%-ного раствора ацетата кальция и досуха выпаривают. К остатку прибавляют еще одну каплю концентрата и опять выпаривают. Это повторяют еще раз. Остаток смачивают каплей теплого раствора желатинны. Когда желатина застынет, смачивают ее поверхность каплей 1 н. HCl . Под микроскопом наблюдается выделение пузырьков двуокиси углерода.

г) О т к р ы т и е K^+ , Na^+ и Mg^{2+} . Около 0,1 мл концентрата и каплю 1 н. HCl выпаривают досуха, остаток прокаливают для разложения органических веществ и удаления солей аммония. Остаток обрабатывают 0,05 мл 1 н. уксусной кислоты, фильтруют, и уксуснокислый раствор концентрируют до получения капли объемом 5—6 μl . В одной части этой капли обнаруживают калий в виде $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (стр. 119), в другой части открывают магний в виде $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стр. 129), и в третьей части открывают натрий, пользуясь реакцией осаждения натрий-цинк-уранил-ацетата (стр. 125).

2. Другую часть воды (около 10 мл) подкисляют HNO_3 и выпаривают в фарфоровой чашке до объема 1 мл.

а) О т к р ы т и е Fe^{3+} проводят в капле выпаренной жидкости по реакции с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (стр. 168). |

б) О т к р ы т и е NH_4^+ проводят в газовой камере по реакции с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (стр. 128).

в) О т к р ы т и е PO_4^{3-} . Несколько капель концентрата последовательно выпаривают на одном и том же месте предметного стекла; к остатку прибавляют крупинку $(\text{NH}_4)_2\text{MgSO}_4$ и каплю конц. HNO_3 . При слабом нагревании появляются мелкие желтые кристаллы фосфомолибдата аммония (стр. 217).

3. Третью часть исследуемой воды (около 1 мл) подщелачивают 1 н. раствором NaOH и концентрируют до 0,05 мл. В этой порции обнаруживают только NO_2^- . Три капли (по 0,01 мл) подщелоченной жидкости выпаривают последовательно на предметном стекле до объема 5 μl ; к остатку прибавляют каплю 0,3%-ного

раствора КJ и несколько зерен крахмала; подкисляют серной кислотой. В присутствии NO_2^- зерна крахмала окрашиваются в синий или голубой цвет.

Открытие свинца. Остатки предыдущих концентратов смешивают вместе; добавляют к смеси 1 н. CH_3COOH и 10%-ный раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; концентрируют в платиновой или стеклянной чашке до возможно меньшего объема. В капле полученной жидкости обнаруживают свинец в виде $\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (стр. 186).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Беренс и П. Клей. Микрохимический анализ, часть первая, Л. НХТИ, 1928, стр. 223.
-


ПРИЛОЖЕНИЯ

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|-------------------------|-----------------------------|---|---|
| Акридин (т. пл. 107°) | $C_{13}H_9N$ | Bi^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} , Au^{3+} , Pd^{2+} а) подщелачивание б) Mg^{2+} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} | 0,5%-ный раствор в 0,5 н. H_2SO_4 |
| Аммиак | NH_4OH | Для растворения $PbSO_4$ | а) 10%-ный раствор (уд. вес 0,958 при 15°) б) 3%-ный раствор (уд. вес 0,987 при 15°) 10%-ный раствор |
| Аммония ацетат | CH_3COONH_4 | | 1 н. раствор (5%-ный) |
| Аммония карбонат | $(NH_4)_2CO_3$ | Ba^{2+} , Si^{2+} , Ca^{2+} , UO_2^{2+} | |
| Аммония молибдат | $(NH_4)_6MoO_4 \cdot 4H_2O$ | а) Ni^{2+} б) Al^{3+} , Be^{2+} , Tl^{+} , сульфаниламиды в) PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , Bi^{3+} | а) Насыщенный раствор б) Порошок или 5%-ный раствор в) 1 г соли растворяют в 12 мл HNO_3 уд. веса 1,18 |
| Аммония оксалат | $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | Ca^{2+} , Si^{2+} , Ba^{2+} | Порошок |
| Аммония персульфат | $(NH_4)_2S_2O_8$ | Окислитель | Порошок |
| Аммония роданид | NH_4CNS | Au^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} | Кристаллы или насыщенный раствор |
| Аммония роданокобальтот | $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ | Hg^{2+} | 1 г нитрата или ацетата кобальта и 2,5 г NH_4CNS растворяют в возможно меньшем объеме воды. Получают темноватый раствор. Часть приготовленного раствора выпаривают на водяной бане досуха; остаток растирают в порошок. Сохраняют в склянке с притертой пробкой |
| Аммония роданоманганат | $(NH_4)_2[Mn(CNS)_4]$ | Никотин | 4 г хлорида марганца растворяют в 10 мл воды, добавляют 9 г NH_4CNS и фильтруют |

| | | | |
|-------------------------------------|--|--|--|
| Аммония роданомеркуриат | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Zn^{2+} , Cd, Co^{2+} , Cu^{2+} | 5 г HgCl_2 и 5 г NH_4CNS растворяют в 6 мл воды |
| Аммония роданоцинкоат | $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$ | Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ | Смешивают равные объемы насыщенных растворов $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NH_4CNS . Для растворения выпавшего осадка $\text{Zn}(\text{CNS})_2$ добавляют по каплям воду. К раствору прибавляют раствор железо-аммонийных квасцов до получения интенсивной красной окраски |
| Аммония силикомолибдат | $(\text{NH}_4)_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ | Rb^+ , Cs^+ | Насыщенный раствор |
| Аммония сукцинат | $\text{CH}_2(\text{COONH}_4)_2$ | Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} | Порошок |
| Аммония сульфид | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ | Осадитель | 10%-ный раствор аммиака насыщают сероводородом |
| Аммония тартрат | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$ | Для растворения PbSO_4 | К 10%-ному раствору винной кислоты прибавляют 10%-ный раствор аммиака до явного запаха |
| Аммония фторид | NH_4F | Li^+ , Al^{3+} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , SiO_3^{2-} | Порошок |
| Аммония фторосиликат | $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ | Na^+ , Ba^{2+} | Порошок |
| Аммония хлорид | NH_4Cl | Mg^{2+} , Al^{3+} , PO_4^{3-} | Порошок |
| Аммония хромат | $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ | Pr^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} | Порошок |
| Анилин (т. кип. 184°) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | а) Cu^{2+} , Cd^{2+} , органические кислоты б) J^- , свободные галоиды | а) Чистый свежеперегранный б) 1%-ный раствор в 20%-ной H_2SO_4 |
| Антипирин (т. пл. 113°) | $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ | Cd^{2+} | 5%-ный раствор в 10%-ном растворе KBr |
| Ацетилацетон (т. кип. 137°) | $\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{COSH}_3$ | Be^{2+} | Чистый, перегнанный |
| Бария ацетат | $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | а) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, лимонная кислота б) $[\text{SiF}_6]^{2-}$ | а) Порошок б) Насыщенный раствор |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|-------------------------------------|--|---|---|
| Бария гидрат окиси | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Для осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | Насыщенный раствор |
| Бария хлорид | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ | Порошок |
| Бензидин (т. пл. 128°) | $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- | Насыщенный раствор в 5%-ной CH_3COOH |
| Берберина сульфат | $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ | NO_3^- , Cl^- , Br^- , J^- , CNS^- | 1%-ный раствор в 5%-ной CH_3COOH |
| Бром | Br_2 | а) Se, Te б) S | а) 10—20%-ный раствор в хлороформе б) Насыщенный раствор в конц. HCl |
| Бромная вода | Br_2 и вода | Ангидрин, фенолы; окислитель | Насыщенный раствор брома в воде |
| Бром и бромид калия | Br_2 и KBr | Бромирование, окисление | 0,3 мл брома и 2 г KBr растворяют в 20 мл воды |
| Бруцин (яд!) (т. пл. 178°) | $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , ClO_4^- | Насыщенный раствор в 1 н. H_2SO_4 |
| Висмута сульфат | $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ | Основной нитрат висмута растворяют до насыщения в конц. H_2SO_4 и полученный раствор <i>осторожно</i> вливают в равный объем воды |
| Гексанитродифениламин (т. пл. 238°) | $\text{NH}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2]_2$ | K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ | Насыщенный раствор в воде или в 1%-ном растворе Na_2CO_3 |
| Глицерин | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | Для идентификации $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | — |
| Диметилглиоксим (реактив Чугаева) | $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ $\parallel \quad \parallel$ $\text{NOH} \quad \text{NOH}$ | Ni^{2+} , Pd^{2+} | Насыщенный раствор в 95%-ном этиловом спирте или в 10%-ном растворе аммиака |
| Дициандиамидина сульфат | $\text{HN}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \end{array} \text{NHCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ | Ni^{2+} | 10%-ный водный раствор |

| | | | |
|--------------------------------|--|---|---|
| Железа сульфид | FeS | Для получения H_2S | Куски размером с горошину |
| Железа хлорид | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | CN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ванглин | 1% -ный раствор |
| Золота хлорид | $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ | а) Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Br^- , амины, алкалоиды б) Для идентификации металлических частиц | а) 10% -ный раствор б) 2,5 г $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ растворяют в воде, до- бавляют 1,5 мл HNO_3 (уд. вес 1,4), 1,25 мл HCl (уд. вес 1,12) и воду до 100 мл 1% -ный раствор в 5% -ном растворе аммиака |
| Изатин (т. пл. 201°) |  | Cu^+ , Ag^+ | |
| Иод | I_2 | а) Hg б) Te Окислитель, ацетон, алкалоиды | а) Возогнанный, в кристаллах б) 10% -ный раствор в этиловом спирте 1% -ный раствор иода в 2% -ном растворе KI |
| Иод, раствор в иодиде калия | I_2 и KI | Для осаждения смешанных кристаллов | 0,25% -ный раствор |
| Кадмия ацетат | $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ | а) Ca^{2+} б) Os, подщелачивание | а) 50% -ный раствор б) 5,6% -ный (1 н.) раствор |
| Кали едкое | KOH | Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} | 0,5 г соли нагревают до кипения с 10 мл 1 н. раствора KOH и 5 мл воды. Охлаждают при сильном взбалтывании и фильтруют |
| Калия антимонат | $K[Sb(OH)_6]$ | Тартраты | Порошок |
| Калия ацетат | CH_3COOK | Be^{2+} | Порошок |
| Калия биоксалат | KHC_2O_4 | Al^{3+} , Sc^{3+} | Порошок |
| Калия бисульфат | $KHSO_4$ | а) Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} б) Для отделения Ba^{2+} в) Реактив на металли- ческое серебро | а) Порошок б) 5% -ный раствор в) Насыщенный раствор в HNO_3 уд. веса 1,32 |
| Калия бихромат | $K_2Cr_2O_7$ | Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+} | Порошок или 5% -ный раствор |
| Калия бромид | KBr | | |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|---------------------------------------|---------------------|--|---|
| Калия броммеркуриат | $K_2[HgBr_4]$ | Алкалоиды | 2 г $HgBr_2$ и 1,32 г KBr растворяют в 100 мл воды; 1 объем полученного раствора смешивают с 1 объемом 0,5 н. раствора HCl |
| Калия иодат | KIO_3 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ | Порошок или 5% -ный раствор |
| Калия иодид | KI | а) Реакция с $PbSO_4$, б) Pb^{2+} , Pd^{2+} , в) Hg^{2+} , Ag^+ , окислители г) AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , Sn^{2+} , Sb^{3+} | а) Порошок или 20% -ный раствор б) 0,1—0,2 н. раствор (1,7—3,4% -ный раствор) |
| Калия нодовисмутат | $K[BiJ_4]$ | Rb^+ , Cs^+ , алкалоиды | в) 0,02 н. раствор (~0,3% -ный раствор) г) Насыщенный раствор в HCl уд. веса 1,19 |
| Калия карбонат | K_2CO_3 | Ca^{2+} | К насыщенному раствору $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в 1 н. растворе HNO_3 добавляют насыщенный раствор KJ до растворения выпавшего вначале осадка BiJ_3 ; раствор выпаривают досуха; остаток растирают в порошок; сохраняют в склянке с притертой пробкой |
| Калия карбонат и нитрат | K_2CO_3 и KNO_3 | Для окисления сухим путем | Насыщенный раствор |
| Калия малонат | $CH_2(COOK)_2$ | Be^{2+} | Растертая в порошок смесь равных весовых количеств K_2CO_3 и KNO_3 |
| Калия-натрия тартрат (сегнетова соль) | $C_4H_4O_6KNa$ | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | Порошок |
| Калия нитрат | KNO_3 | Акрихин, риванол, сплав-ление | Порошок или насыщенный раствор |
| Калия нитрит | KNO_2 | Co^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} , акрихин | Порошок |
| Калия оксалат | $K_2C_2O_4$ | Zr^{IV} , Bi^{3+} , Sn^{2+} | Порошок |

| | | | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|
| Калия перманганат | $KMnO_4$ | Кокани, новокаи́н, осаж- дение смешанных кри- сталлов | 0,1 н. раствор |
| Калия станнит | K_2SnO_3 | Для идентификации осад- ков солей висмута | Свежеприготовленный раствор, содержащий 2 мл 0,5 н. раствора KOH и 2—3 капли 0,2 н. раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ |
| Калия сульфат | K_2SO_4 | Bi^{3+} , Ce^{3+} | Порошок или 1%-ный раствор |
| Калия феррицианид | $K_3[Fe(CN)_6]$ | Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{2+} , Ba^{2+} | 15%-ный раствор |
| Калия ферроцианид | $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ | а) Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} б) сульфаниламиды, алка- лоиды в) Ca^{2+} г) Fe^{3+} | а) Порошок б) 10%-ный раствор |
| Калия хлорат | $KClO_3$ | Окислитель | в) Насыщенный раствор г) 1%-ный раствор в 0,1 н. растворе HCl |
| Калия хлорид | KCl | Pt^{IV} , Pd^{2+} , пикриновая кислота | Порошок |
| Калия хлороплатинат | $K_2[PtCl_6]$ | Rb^+ , Cs^+ | Порошок |
| Калия хромат | K_2CrO_4 | Sr^{2+} , акрихин | Насыщенный раствор |
| Калия цианкобальтат | $K_3[Co(CN)_6]$ | Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} | 10%-ный раствор |
| Кальция ацетат | $Ca(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ | а) AsO_4^{3-} б) CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} | К 5%-ному раствору $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ прибав- ляют концентрированный раствор KCN до растворения выпавшего вначале осадка; на- гревают до появления интенсивной желтой окраски и выпаривают досуха |
| Кальция хлорид | $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ | а) Окислитель б) Растворитель | а) Порошок б) 5%-ный раствор |
| Кислота азотная | HNO_3 | в) Для подкисления | 5%-ный раствор а) 63%-ная кислота (уд. вес 1,4) б) 50%-ная кислота (уд. вес 1,32) в) 0,1—1 н. раствор кислоты (0,6—6%-ный) |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Кислота антрациловая | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ | UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Pd^{2+} | Порошок |
| Кислота винная | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ | K^+ , Ca^{2+} | Насыщенный раствор |
| Кислота иодистоводородная | HI | Входит в состав реактивов на Au^{3+} , Rb^+ , Cs^+ | Уд. вес 1,5 |
| Кислота иодноватая | HIO_3 | NH_3 | 10%-ный раствор |
| Кислота лимонная | $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Mg^{2+} | Порошок |
| Кислота малоновая | $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ | Be^{2+} | Порошок |
| Кислота молочная | $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ | Y^{3-} | Уд. вес 1,24 |
| Кислота муравьиная | HCOOH | Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} | Уд. вес 1,2 |
| Кислота пикриновая | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ | NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , сульфаниламиды | Порошок или насыщенный водный раствор |
| Кислота платинохлористоводородная | $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ | K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , тиомочевина, алкалоиды и др. | 10%-ный раствор |
| Кислота серная | H_2SO_4 | а) Для перекристаллизации б) Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} | а) Конц. H_2SO_4 , уд. вес 1,84 б) 1 н. раствор H_2SO_4 , уд. вес 1,033 |
| Кислота соляная | HCl | а) Для подкисления парами HCl б) Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ | а) 37%-ный раствор, уд. вес 1,19 б) 3,6%-ный раствор (1 н.), уд. вес 1,017 |
| Кислота уксусная | CH_3COOH | а, б) В составе многих реактивов в) Для подкисления | а) 80%-ный раствор, уд. вес 1,07 б) 30%-ный раствор, уд. вес 1,038 в) 6%-ный раствор, уд. вес 1,007 |

| | | | |
|------------------------------|--|---|--|
| Кислота фосфорномолибденовая | $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | Насыщенный раствор |
| Кислота фтористоводородная | HF | $\text{SiO}_3^{2-}, \text{BO}_3^{3-}$ | 5%-ный раствор или 5%-ный раствор NH_4F в 10%-ной HCl . Сохраняют в пробирке, покрытой внутри парафином или воском |
| Кислота щавелевая | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | а) $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$, мочевины б) $\text{Cr}^{3+}, \text{MnO}_2$ | а) Порошок |
| Кобальта ацетат | $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Молочная кислота | б) Насыщенный раствор |
| Кобальт-уранил-ацетат | $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CH_3COOH | Na^+ | Порошок |
| Кофени (т. пл. 236°) | $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ | $\text{Pd}^{2+}, \text{Au}^{3+}$ | I. 4 г $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 3 г ледяной CH_3COOH растворяют в 50 мл воды II. 2 г $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 3 г ледяной CH_3COOH растворяют в 50 мл воды. Оба раствора нагревают отдельно до 70° и сливают вместе. На другой день жидкость декантируют с образовавшегося осадка |
| Кремневый ангидрид | SiO_2 | F^- , морфин | Порошок |
| Купферон | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$ | $\text{UO}_2^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | К концентрированному раствору Na_2SiO_3 прибавляют избыток 2 н. HCl . Выпавшую кремневую кислоту многократно промывают водой, высушивают и растирают в порошок |
| Магнезальная смесь | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}$ и NH_4OH | $\text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$ | 5%-ный водный раствор |
| Магний металлический | Mg | $\text{Pb}^{2+}, \text{Ag}^+$ и др. | 10 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 г NH_4Cl растворяют в 50 мл воды; добавляют 5 мл 25%-ной NH_4OH и воду до 100 мл |
| Магния окись | MgO | Для нейтрализации кислот | Мелкие опилки (диам. ~0,1 мм) |
| | | | Порошок |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|--|--|---|---|
| Магний-уранил-ацетат | $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CH_3COOH | Na^+, Li^+ | I. 10 г $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 6 г ледяной CH_3COOH растворяют в 50 мл воды II. 33 г $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 6 г ледяной CH_3COOH растворяют в 50 мл воды. Растворы I и II сливают вместе. На другой день жидкость декантируют с образовавшегося осадка |
| Магния хлорид | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$ | Порошок или 1% -ный раствор |
| Меди ацетат | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Pb}^{2+}, \text{CN}^-$ | 3% -ный раствор |
| Меди нитрат | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Жирные кислоты, аминокислоты | Порошок |
| Медь металлическая | Cu | Hg^{2+} | Отрезки чистой медной проволоки 0,1—0,2 мм толщины и 5—15 мм длины |
| Метиламина хлорид | $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ | $\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{\text{IV}}$ | Порошок |
| Метиленовая синяя | $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_9\text{SCl}$ | $\text{MnO}_4^-, \text{ClO}_4^-$ | а) 0,15% -ный раствор в 3% -ном растворе CH_3COONa б) 0,1% -ный водный раствор |
| Метиловый спирт | CH_3OH | BO_3^{3-} | — |
| Натр едкий, не содержащий K^+ | NaOH | Для подщелачивания при реакциях на $\text{K}^+, \text{NH}_4^+$ | 1 н. раствор |
| Натрий-аммоний фосфат | $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ | Порошок или 10% -ный раствор |
| Натрия ацетат | $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{UO}_2^{2+}, \text{V}^{2+}, \text{Ta}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}$ | Порошок или насыщенный раствор |
| Натрия бикарбонат | NaHCO_3 | $\text{Li}^+, \text{Rb}^{2+}$, коденн | Порошок |
| Натрия бигартрат | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HNa}$ | K^+ | Порошок |
| Натрия бромид | NaBr | $\text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{\text{IV}}$ | Насыщенный раствор |

| | | | |
|---------------------------|---|--|---|
| Натрия иодид | NaJ | $\text{Bi}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$ | Порошок или насыщенный раствор |
| Натрия иодоформат | $\text{Na}[\text{PbJ}_3]$ | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ | К насыщенному раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавляют насыщенный раствор NaJ до растворения выпавшего вначале осадка |
| Натрия карбонат | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | а) Zn^{2+} б) Ca^{2+} | а) Насыщенный раствор б) 13%-ный раствор |
| Натрия карбонат безводный | Na_2CO_3 | Для сплавления | Порошок |
| Натрия нитрит | NaNO_2 | $\text{K}^+, \text{Co}^{2+}$, антипирин | Порошок или 10%-ный раствор |
| Натрия нитрокобальтат | $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | K^+ , героин | Насыщенный раствор, подкисленный CH_3COOH |
| Натрия перекись | $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Окислитель | Порошок |
| Натрия перманганат | $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | 0,3 молярный раствор |
| Натрия перхлорат | NaClO_4 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{MnO}_4^-$, стрихнин | Порошок |
| Натрия салицилат | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COONa} \end{matrix}$ | Al^{3+} | Порошок |
| Натрия селенит | Na_2SeO_3 | $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ | Насыщенный раствор |
| Натрия сульфат | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Bi}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ | Порошок |
| Натрия формиат | HCOONa | $\text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ | Порошок |
| Натрия фосфат | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{MoO}_4^{2-}$ | Порошок или 5%-ный раствор |
| Натрия хлорид | NaCl | $\text{Hg}^+, \text{Sb}^V, \text{F}^-, [\text{SiF}_6]^{2-}$, риванол, акрихин | Порошок |
| β -Нафтиламин | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ | $\text{Bi}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}$ | Насыщенный раствор в 5%-ной CH_3COOH |
| Никеля нитрат | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Rb^+, Cs^+ | 1%-ный раствор |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|--|---|---|--|
| Никель-уранил-ацетат | $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ $Ni(CH_3COO)_2$ и CH_3COOH | Na^+ | $7 \text{ г } UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $20 \text{ г } Ni(CH_3COO)_2$ и 6 мл ледяной CH_3COOH растворяют в воде и разбавляют до 100 мл |
| <i>n</i> -Нитрозодиметиланилин нитрат | $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NO \\ \diagdown \end{array} N(CH_3)_2 \cdot HNO_3$ | Фенолы | <i>n</i> -Нитрозодиметиланилин растворяют с 2 н. HNO_3 . Избыток последней осторожно отмы- вают водой. Из полученного препарата го- туют насыщенный водный раствор |
| Нитрон | $C_{20}H_{16}N_4$ | NO_3^- , NO_2^- , CNS^- | 10% -ный раствор в 5% -ной CH_3COOH |
| <i>n</i> -Нитрофенилгидразина хлорид | $O_2N \cdot C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ | Альдегиды, кетоны | Насыщенный раствор в 15% -ной CH_3COOH |
| о-Оксихинолин | C_9H_6NOH | Mg^{2+} | 5% -ный спиртовый раствор |
| о-Оксихинолин и KJ | C_9H_6NOH и KJ | Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} | $0,2 \text{ г } o\text{-оксихинолина}$ растворяют в $5 \text{ мл } 0,1 \text{ н.}$ раствора HNO_3 ; добавляют $0,5 \text{ г } KJ$ |
| Олова тетрахлорид и со- ляная кислота | $SnCl_4 + HCl$ ($H_2[SnCl_6]$) | Rb^+ , Cs^+ | 10% -ный раствор $SnCl_4$ в HCl уд. веса $1,12$ |
| Олова хлорид | $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ | Hg^{2+} | 1% -ный раствор в 5% -ной HCl |
| Палладия нитрат | $Pd(NO_3)_2$ | Мочевина, тиомочевина | 1% -ный раствор |
| Палладия хлорид | $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ | Rb^+ , Cs^+ , Y^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , J^- | 10% -ный раствор |
| Перекись водорода | H_2O_2 | Окислитель | 3% -ный и 30% -ный растворы |
| Пирамидон (т. пл. 108°) | $C_{13}H_{17}ON_3$ | Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} | Насыщенный водный раствор |
| Пирокатехин | $C_6H_4(OH)_2$ | MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- | Порошок |
| Платины сульфат | $Pt(SO_4)_2$ | Cl^- , Br^- , J^- | Дважды выпаривают $0,5 \text{ г } PtCl_4$ с конц. H_2SO_4 до удаления ионов хлора и разбав- ляют водой до 100 мл |

| Раствор формалина и соды | HCHO и Na ₂ CO ₃ | Для связывания солей аммония при обнаружении солей калия | Смешивают равные объемы 35—40%-ного раствора HCHO и насыщенного раствора Na ₂ CO ₃ ; добавляют несколько капель 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина |
|-------------------------------|---|--|---|
| Реактивы на аммиак | а) Пикриновая кислота и CuSO ₄ б) Пикриновая кислота и формалин | NH ₃ | а) Смесь равных объемов насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и 0,1%-ного раствора CuSO ₄ ·5H ₂ O б) Насыщенный раствор пикриновой кислоты в формалине; к раствору прибавляют 1 каплю 1%-ного раствора NH ₄ OH; фильтруют |
| Реактив на арсенаты и фосфаты | Моноэтаноламин, HNO ₃ и (NH ₄) ₂ MoO ₄ | AsO ₃ ³⁻ , PO ₄ ³⁻ | 11,5 г моноэтаноламина растворяют в 64 мл воды; добавляют смесь из 96 мл HNO ₃ уд. веса 1,2 и 24 мл воды В полученной жидкости растворяют 8 г (NH ₄) ₂ MoO ₄ |
| Реактивы на ацетаты | а) Формиаты уранила, никеля и натрия б) Формиаты уранила и натрия | CH ₃ COO ⁻ | а) В 5 мл воды растворяют, при кипячении, 0,4 г формиата уранила, 0,4 г формиата никеля, 1 г формиата натрия и 0,5 мл конц. HCOOH. По охлаждению фильтруют б) 1 г формиата уранила и 1 г формиата натрия растворяют в 7 мл воды; добавляют 1 мл 50%-ной HCOOH |
| Реактив на бром | Анилин | Br ₂ | Насыщенный раствор анилина в воде или 0,1 н. растворе H ₂ SO ₄ |
| Реактивы на бромиды | а) Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O и пиридин б) Хинолин и сульфат кадмия (или меди) | Br ⁻ | а) Смесь равных объемов 10%-ного раствора Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O и пиридина б) 1 мл хинолина смешивают с 9 мл 30%-ной CH ₃ COOH; прибавляют 1 мл 10%-ного раствора сульфата кадмия или меди |
| Реактивы на золото | а) Пиридин и HBr б) AgCl и CsCl в конц. HCl | Au ³⁺ , Pt ^{IV} | а) 1 мл пиридина растворяют в 9 мл 40%-ной HBr б) Насыщенный раствор AgCl в HCl уд. веса 1,12. К 1 мл раствора добавляют 0,05 г CsCl |
| Реактив на кадмий | Бруцин и NaBr в CH ₃ COOH | Cd ²⁺ | 6,5 г бруцина и 10 г NaBr растворяют в 50 мл 4 н. раствора CH ₃ COOH; добавляют воду до 200 мл |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|---------------------|---|---|---|
| Реактив на калий | NaNO_2 , ацетаты меди и свинца | K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ti^+ , стрихнин, кокаин | 2 г NaNO_2 , $0,9 \text{ г Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $1,6 \text{ г Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 15 мл воды, к которой было добавлено $0,2 \text{ мл}$ 30%-ного раствора CH_3COOH . Сохраняют в склянке с притертой пробкой. Реактив пригоден 2—3 дня |
| Реактив на кальций | KOH и K_2CO_3 | Ca^{2+} | Смесь равных объемов 50%-ного раствора KOH и насыщенного раствора K_2CO_3 |
| Реактивы на медь | а) Анилин и NH_4CNS б) Пикриновая кислота и NH_4OH Бензидин и KJ | Cu^{2+} , Cd^{2+} Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} Cu^{2+} , окислители | а) Насыщенный раствор анилина в $0,1 \text{ н. HCl}$ насыщают роданидом аммония б) Смесь 2 объемов насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и 1 объема 10%-ного раствора аммиака в) Свежеприготовленная смесь равных объемов 1%-ного раствора бензидина в 5%-ной CH_3COOH и 2%-ного раствора KJ |
| Реактив на нитриты | Ацетаты калия, свинца и меди, CH_3COOH | NO_2^- | Смесь равных объемов насыщенных растворов ацетатов калия, свинца и меди и 30%-ного раствора CH_3COOH |
| Реактив на роданиды | Пиридин и CuSO_4 | CNS^- | К смеси равных объемов пиридина и воды прибавляют насыщенный раствор CuSO_4 до появления не исчезающей при взбалтывании муты; фильтруют |
| Реактив на свинец | KNO_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и CH_3COOH | Pb^{2+} | Смесь равных объемов насыщенных растворов KNO_2 , ацетатов меди и аммония и 30%-ного раствора CH_3COOH |
| Реактив на серебро | AuCl_3 и RbCl в конц. HCl | Ag^+ | K 1 мл HCl уд. веса 1,12 прибавляют 2—3 капли 10%-ного раствора AuCl_3 и $0,05 \text{ г RbCl}$ |
| Реактив на тартраты | Анилин, CH_3COOH , CH_3COOK | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ | $0,1 \text{ мл}$ анилина, $0,2 \text{ мл}$ 80%-ной CH_3COOH и 1 $\text{г CH}_3\text{COOK}$ растворяют в 10 мл этилового спирта |

| | | | |
|----------------------------------|--|--|---|
| Реактив на уранил | а) Ацетаты натрия цинка, CH_3COONH | UO_2^{2+} | а) Смесь равных объемов насыщенных растворов ацетата натрия и цинка и 80%-ной CH_3COOH . Ацетат цинка можно заменить ацетатами магния, никеля или кадмия б) 1,25 г сульфата спартеина растворяют в 100 мл 12%-ного раствора NH_4CNS |
| Реактив на ферри- и ферроцианиды | б) Спартеин и NH_4CNS | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | Смесь равных объемов 15%-ных растворов уротропина и LiCl |
| Реактив на хлор | Уротропин и LiCl | Cl_2 | К раствору 1 мл анилина в 9 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 прибавляют KJ в порошке до начала выпадения иодида анилина, фильтруют |
| Реактивы на цезий | Анилин, H_2SO_4 и KJ | Cs^+ | а) Смесь равных объемов насыщенных растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ б) Насыщенный профильтрованный раствор ZnCl_2 в 10%-ном растворе AuCl_3 в) AuI_3 , AuJ и AgJ в конц. HJ г) AgCl и AuCl_3 в конц. HCl д) AgCl и AuCl_3 в конц. HCl е) $\text{Na}_3[\text{Pr}(\text{NO}_2)_6]$ |
| Реактив на цинк | Пирамидон и KCNS | Zn^{2+} | а) Смесь равных объемов насыщенных растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ б) Насыщенный профильтрованный раствор ZnCl_2 в 10%-ном растворе AuCl_3 в) 0,05 г золота и 0,2 г иода растворяют в 1 мл HJ уд. веса 1,5; добавляют AgJ до насыщения г) В 10 мл HCl уд. веса 1,12 растворяют 0,5 г AgCl ; смешивают с 10 мл 2%-ного раствора AuCl_3 д) 1%-ный раствор AuCl_3 в конц. HCl уд. веса 1,12 насыщают AgCl е) 3 г $\text{Pr}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 г NaNO_2 растворяют в 100 мл воды 1 г пирамидона и 5 г KCNS растворяют в 40 мл воды и добавляют 10 мл 1 н. CH_3COOH |
| Ртуть (I) нитрат | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{AsO}_4^{3-}, \text{PO}_4^{3-}$, органические кислоты | Порошок |
| Ртуть (II) сульфат | HgSO_4 | Для идентификации CaC_2O_4 | 1%-ный раствор в 1%-ном растворе серной кислоты |
| Ртуть (II) хлорид (сулема) | HgCl_2 | $\text{Sn}^{2+}, \text{J}^-$, уротропин и др. | Насыщенный раствор |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|---------------------|--|---|---|
| Рубидия хлорид | RbCl | а) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$, пикриновая кислота б) $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ | а) Порошок или насыщенный раствор |
| Свинца ацетат | $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | а) CO_3^{2-} б) SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , J^- | б) 0,5%-ный раствор в HCl уд. веса 1,19 а) Насыщенный раствор |
| Семикарбазид хлорид | $\text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ | Альдегиды, углеводы | б) 1%-ный раствор в 5%-ной CH_3COOH 30%-ный раствор |
| Серебра нитрат | AgNO_3 | а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{V}_2\text{O}_4^{4-}$ б) Cl^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , органические кислоты в) CN^- г) Для идентификации рвотного камня д) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ е) CH_3COO^- ж) SO_4^{2-} | а) Порошок б) 0,1 н. раствор в) 1%-ный раствор в HNO_3 уд. веса 1,4 г) 10%-ный раствор д) 17%-ный раствор в 15%-ной HNO_3 е) К 10 мл 1 н. раствора AgNO_3 добавляют 1–2 капли 0,1 н. раствора CH_3COONa ; взбалтывают и фильтруют ж) К 10 мл 1 н. раствора AgNO_3 добавляют 1–2 капли 0,1 н. раствора Na_2SO_4 ; взбалтывают и фильтруют 96%-ный |
| Спирт этиловый | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Для понижения растворимости осадков; для извлечения LiCl | 5%-ный раствор |
| Стронция ацетат | $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | JC_3^- , CO_3^{2-} | Раствор 0,25 г Sb_2O_3 в 10 мл HCl уд. веса 1,12 |
| Сурьмы хлорид | SbCl_3 | Rb^+ , Cs^+ | Порошок |
| Таллия нитрат | TlNO_3 | Th^{IV} , UO_2^{2+} , Au^{3+} , Pt^{IV} | |

| | | | |
|----------------------------|--|--|--|
| Тетраэтиламмония бромид | $N(C_2H_5)_4Br$ | Пикриновая кислота Ru^{3+} | 10%-ный раствор |
| Тиомочевина (т. пл. 180°) | $CS(NH_2)_2$ | Pb^{2+} , Pd^{2+} , Os^{IV} , Tl^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Ir^{IV} | Порошок или насыщенный раствор |
| <i>m</i> -Толуидина хлорид | $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot HCl$ | $[PtCl_6]^{2-}$ | Порошок |
| Уранилцетат | $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ | Na^+ , Be^{2+} , алифатиче- ские амины | Порошок или насыщенный раствор в 5%-ной CH_3COOH |
| Уротропин | $C_6H_{12}N_4$ | Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Au^{3+} | Порошок или 15%-ный раствор |
| Уротропин и NH_4CNS | $C_6H_{12}N_4$ и NH_4CNS | Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} | 1 г уротропина и 0,5 г NH_4CNS растворяют в 10 мл воды |
| Фенилгидразина хлорид | $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ | Альдегиды, углеводы | Порошок |
| <i>m</i> -Фенилендиамин | $C_6H_4(NH_2)_2$ | $[PtCl_6]^{2-}$, Br_2 | Порошок |
| Ферродипиридила сульфат | $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$ | J^- , CNS^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ | 0,196 г соли Мора и 0,234 г α, α' -дипири- дила растворяют при нагревании в 5 мл воды |
| Хинолин (т. кип. 238°) | C_9H_7N | а) Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} б) Ti^{IV} , Zr^{IV} в) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ г) Для обнаружения ме- таллических частиц | а) Чистый, свежеперегнанный б) 1 объем хинолина смешивают с 1—2 объе- мами этилового спирта в) 1%-ный раствор в 1 н. HCl г) 5%-ный раствор в HCl уд. веса 1,19 |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его конценрация |
|---------------------|-----------------------------|---|--|
| Хинолин и KJ | C_9H_7N и KJ | Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} | 1 объем хинолина растворяют в 2—3 объемах 2 н. HCl; полученный раствор насыщают KJ |
| Хинолин и NH_4CNS | C_9H_7N и NH_4CNS | Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} | K 1 объему хинолина и 1 объему насыщенного раствора NH_4CNS прибавляют, при взбалтывании, 1 н. HNO_3 до растворения хинолина |
| Царская водка | HCl и HNO_3 | Окислитель | Смесь 1 объема HNO_3 уд. веса 1,4 с 3 объемами HCl уд. веса 1,19 |
| Цезия бисульфат | $CsHSO_4$ | Al^{3+} | Порошок или насыщенный раствор |
| Цезия сульфат | Cs_2SO_4 | Al^{3+} | Порошок или насыщенный раствор |
| Цезия хлорид | $CsCl$ | Bi^{3+} , Sn^{IV} , Te^{IV} | Порошок или насыщенный раствор |
| Церия нитрат | $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | K^+ , Rb^+ , Cs^+ | Насыщенный раствор |
| Церия сульфат | $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ | $HCOOH$ | Порошок |
| Цинка ацетат | $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ | AsO_4^{3-} , фталевые кислоты | Порошок |
| Цинк металлический | Zn | Pb^{2+} , Ag^+ для восстановления AgCl | Мелкие опилки |
| Цинка нитрат | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | При реакциях образования смешанных кристаллов | 0,25%-ный раствор |
| Цинка сульфат | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | При реакциях образования смешанных кристаллов | 0,25%-ный раствор |

| Реактив | Формула | Применение реактива и открываемые им ионы и соединения | Приготовление реактива или его концентрация |
|--------------------|--|--|--|
| Цинка перхлорат | $Zn(ClO_4)_2$ | Для отделения K^+ от Na^+ | Растворяют $ZnCO_3$ в $HClO_4$ |
| Цинк-уранил-ацетат | $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ | Na^+ , Li^+ | <p>I. 10 г $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и 6 г 30%-ной CH_3COOH растворяют в 65 мл воды</p> <p>II. 30 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и 3 г 30%-ной CH_3COOH растворяют в 65 мл воды</p> <p>Оба раствора смешивают и на другой день сливают с выпавшего осадка</p> |
| Цинхонамина хлорид | $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl$ | NO_3^- , J^- , CNS^- | Порошок |

II. ТАБЛИЦЫ МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

1. Микрокристаллоскопические реакции катионов

| Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Открываемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литературный источник |
|---------------------|--|---|--|---|--|--|---|
| 1 K ⁺ | Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] Na ₃ [Co(NO ₂) ₆], AgNO ₃ Na ₃ [Co(NO ₂) ₆], Pb(NO ₃) ₂ H ₂ [PtCl ₆] H ₂ [PtCl ₆], NaJ NaReO ₄ , HJ | K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] K ₂ Ag[Co(NO ₂) ₆] KРb[Co(NO ₂) ₆] K ₂ [PtCl ₆] K ₂ [PtJ ₆] K ₂ [ReJ ₆] K[PbJ ₃]·2H ₂ O K[BF ₄] 3K ₂ SO ₄ ·Bi ₂ (SO ₄) ₃ Ce ₂ (SO ₄) ₃ Na ₃ [Bi(S ₂ O ₃) ₃] NaClO ₄ | Черные блестящие кубы и прямоугольники Желтые мелкие кубы и друзы Желтые мелкие кубы Темножелтые мелкие кубы Желтые октаэдры Черные кубы и октаэдры Темнобурые кристаллы Пучки длинных игл Ромбоэдры, призмы Шестиугольники и мелкие звезды Мелкие шестиугольники Желто-зеленые иглы Ромбы, шестиугольники призмы | 0,15 0,12 — — 0,1—0,01 — 0,03 0,15 1,25 0,2 — 0,8 0,5 | NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ Rb ⁺ , Cs ⁺ NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ba ²⁺ NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ Rb ⁺ , Cs ⁺ Rb ⁺ , Cs ⁺ | 118 119 119 — 119 120 138 — — 120 — 121 — 122 | 1 2 3 4 1 1 5 6, 7 8 1 1 9 10 |

| | | | | | | | |
|----|---|--|---|--------------------|--|-----|---------|
| 14 | $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | KMnO_4 | Черно-фиолетовые шестиугольники, трапезии, иглы | 40 | Rb^+, Cs^+ | 122 | 11 |
| 15 | $\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{MgCl}_2$ | $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Трапезии, прямо- угольные призмы | малочув- ствит. | $\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | 128 | 12 |
| 16 | $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ | $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Желтые мелкие кри- сталлы | 0,3 | $\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | — | 1 |
| 17 | $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ | $\text{K}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ | Иглы, палочки | — | Rb^+, Cs^+ | — | 1 |
| 18 | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HNa}$ | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HNa}$ | Крупные призмы и пластинки | 0,25 | $\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+,$ $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | 118 | 25 |
| 19 | Пинриновая кислота | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$ | Желтые длинные иглы | 0,8 | $\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+$ | 122 | 13 |
| 20 | Гексанитродифениламин | $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{NK}$ | Желтые или оран- жевые ромбы и квадраты | 0,15 | $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+$ | 123 | 8, 14 |
| 21 | 5-Нитробарбитуровая кислота | $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5\text{K}$ | Ромбы и параллело- граммы | 0,04 | $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ | — | 15, 115 |
| 22 | Нафтоловый желтый $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$ | $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OK})(\text{SO}_3\text{H})$ | Желтые иглы, пучки игл | 0,07 | $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+,$ $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | — | 117 |
| 1 | $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | Желтые тетраэдры и октаэдры | 0,8 | Li^+ | 124 | 1, 10 |
| 2 | Ацетаты уранила и магния | $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Желтые октаэдры, тетраэдры | 0,4 | Li^+ | 125 | 1 |
| 3 | Ацетаты уранила и цинка | $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Желтые тетраэдры и октаэдры | 0,01 | Li^+ | 125 | 16 |
| 4 | Ацетаты уранила и ко- бальта | $\text{NaCo}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Желтые тетраэдры и октаэдры | 0,6 | Li^+ | 126 | 17 |
| 5 | Ацетаты уранила и никеля | $\text{NaNi}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Зеленые тетраэдры и октаэдры | 0,4 | Li^+ | 126 | 18 |

| Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Открываемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Справочная | Литературный источник |
|--|---|---|--|------------------------------|---|------------|-----------------------|
| 6 Na^+ | $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ | $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ | Призмы, линзы Шестиугольники, шестилучевые мелкие розетки | 0,3 0,1 | $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ Ba^{2+} | 126 127 | 1 1 |
| 8 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | | $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | Палочки, розетки из палочек | 0,04 | $\text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Li}^+$ | 121 | 1 |
| 9 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ | | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Мелкие линзы | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | 121 | 1 |
| 10 Пикриновая кислота | | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONa}$ | Пучки очень тонких желтых игл | 1 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+$ и др. | 123 | 13 |
| 11 5-Нитроборитуровая кислота | | $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6\text{Na}$ | Крупные иглы | Мало-чувствит. | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ | — | 15, 115 |
| 1 NH_4^+ | $\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{MgCl}_2, \text{NaOH}$ | $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Трапещии, прямоугольные призмы, звезды, дендриты | 0,1 | Rb^+, Cs^+ | 127 | 1 |
| 2 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ | | $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ | Желтые октаэдры | 0,1 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+$ | 120 | 10 |
| 3 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6], \text{NaJ}$ | | $(\text{NH}_4)_2[\text{PtJ}_6]$ | Черные кристаллы | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+$ | 120 | 1 |
| 4 $\text{Na}[\text{PbJ}_3]$ | | $\text{NH}_4[\text{PbJ}_3]$ | Длинные иглы | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | — | 6, 7 |
| 5 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | | $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | Шестиугольники, мелкие звезды | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$ | 120 | 19 |
| 6 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | | $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые мелкие кубы, друзы | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | 119 | 20 |
| 7 $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ | | $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ | Черные кубы и прямоугольники | 0,15 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+$ | 118 | 1 |
| 8 $\text{AgCl}, \text{AuCl}_3, \text{HCl}$ | | — | Красные кристаллы | — | Rb^+, Cs^+ | 134 | 21 |
| 9 $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | NH_4MnO_4 | Темнофиолетовые кристаллы | Мало-чувствит. | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | 122 | 11 |

| | | | | | | | |
|----|---|--|--|----------|---|------------|---------|
| 10 | $C_4H_4O_6HNH_4$ Пикриновая кислота | $C_4H_4O_6HNH_4$ $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ | Крупные призмы Желтые длинные иглы | — 0,3 | $K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ | 118 122 | 1 13 |
| 12 | Нафтоловый желтый $C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)(SO_3H)$ | $C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)_2 \cdot SO_3H$ | Желтые мелкие иглы | 2 | K^+, Rb^+, Cs^+ $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ | — | 117 |
| 1 | NH_3 | $Na_3[Co(NO_2)_6]$ | Желтые мелкие кубы, друзы | — | — | 119 | 20 |
| 2 | HJO_3 | NH_4JO_3 | Квадраты, кресты | — | — | 128 | 22 |
| 3 | Винная кислота | $C_4H_4O_6HNH_4$ | Крупные призмы | — | — | 118 | 1 |
| 4 | Пикриновая кислота | $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ | Желтые длинные иглы | 0,3 | — | 122 | 13 |
| 5 | Пикриновая кислота, $CuSO_4$ | $(C_6H_2N_3O_7)_2[Cu(NH_3)_4]$ | Желто-зеленые кристаллы | 2 | — | 128 | 23 |
| 6 | Пикриновая кислота, формалин | Пикрат уротропина | Желтые шестиугольные палочки | — | — | 129 | 24 |
| 7 | 5-Нитробарбитуровая кислота | 5-Нитробарбитурат аммония | Иглы, расширенные посредине | — | — | — | 15 |
| 1 | Mg^{2+} | $Na_2HPO_4, NH_4Cl, NH_4OH$ | Трапещии, прямоугольные призмы, звезды, дендриты | 0,012 | $Li^+, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ | 129 | 10 |
| 2 | $Na_2HPO_4, CsCl$ | $CsMgPO_4 \cdot 6H_2O$ | Мелкие тетраэдры | — | Mn^{2+} | 130 | 12 |
| 3 | $K[Sb(OH)_6]$ | $Mg[Sb(OH)_6]_2$ | Шестиугольные призмы | 0,8 | Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} | 126 | 25 |
| 4 | $RbCl$ | $MgCl_2 \cdot RbCl \cdot 6H_2O$ | — | — | $Bi^{3+}, Au^{3+}, Pt^{IV}$ | 130 | 26 |
| 5 | $CsCl$ | $MgCl_2 \cdot CsCl \cdot 6H_2O$ | — | 5 | $Bi^{3+}, Au^{3+}, Pt^{IV}, Cd^{2+}$ | 130 | 26 |
| 6 | $K_3[Fe(CN)_6]$, уротропин | $MgK[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 12H_2O$ | Бледножелтые прямоугольники | 0,0005 | Li^+ | 132 | 27 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Открываемый минимум $\frac{1}{\text{г}}$ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литературный источник |
|--------------|------------------|--|---|--|--|---|------------|-----------------------|
| 7 | Mg^{2+} | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, уротропин | — | Бледножелтые октаэдры, кресто- и эллипсообразные кристаллы | 0,002 | Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} | 131 | 27 |
| 8 | | $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6\text{S}_2\text{O}_3]$, уротропин | — | Желтые иглы | 0,008 | Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} | — | 27 |
| 9 | | K_2CrO_4 , уротропин | $2\text{MgCrO}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ | Желтоватые ромбы, шестигульники | 0,5 | — | — | 30 |
| 10 | | Пикриновая кислота | $(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2\text{Mg}$ | Желтые длинные иглы | 2,5 | K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ | 123 | 13 |
| 11 | | 5-Нитробарбитуровая кислота | 5-Нитробарбитурат магния | Иглы, расширенные посредине | — | K^+ , Rb^+ , Cs^+ | — | 15 |
| 12 | | <i>o</i> -Оксихинолин, NH_4OH | $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Линзы | 0,04 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | 131 | 28 |
| 13 | | <i>n</i> -Арсанилат натрия | $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H})_2\text{Mg}$ | Квадратные призмы, прямоугольники | 0,02 | — | — | 29 |
| 1 | Li^+ | Na_2HPO_4 NaHCO_3 | Li_3PO_4 Li_2CO_3 | Сферолиты Шарики, покрытые мелкими иглами, и розетки из игл | 0,4 0,25 | Mg^{2+} , Ca^{2+} Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} | 132 132 | 2 1 |
| 3 | | NH_4F | LiF | Розетки из прямоугольников, кубы | 0,25 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} | 132 | 1 |
| 4 | | $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ | $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ | Мелкие сферолиты из тонких игл | — | Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} | 126 | 1 |
| 5 | | $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | Шестиугольники | — | K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ | 121 | 15 |

| | | | | | | | |
|----|--|--|--|------|--|-----|--------|
| 6 | Ацетаты уранила и цинка | $\text{LiZn}(\text{UO}_2)_8(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Желтые тетраэдры | 0,15 | Na ⁺ | 126 | 31 |
| 7 | Ацетаты уранила и кобальта | $\text{LiCo}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Желтые тетраэдры | 6 | Na ⁺ | — | 17 |
| 8 | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, уротропин | $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Желтые блестящие октаэдры | 0,06 | Mg^{2+} , Ca^{2+} | 131 | 31 |
| 1 | Rb^+ | $\text{Rb}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ | Черные кубы | 0,02 | NH_4^+ , K^+ , Cs^+ , Tl^+ | 119 | 1 |
| 2 | | $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые мелкие кубы | — | NH_4^+ , K^+ , Cs^+ , Tl^+ | 119 | 1 |
| 3 | | $\text{Rb}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ | Желто-зеленые иглы | — | K^+ , Cs^+ | — | 9 |
| 4 | | $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ | Желтые октаэдры | 0,5 | Cs^+ , Tl^+ | 120 | 1 |
| 5 | | $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, NaJ | Черные кристаллы | — | K^+ , Cs^+ , Tl^+ | 120 | 1 |
| 6 | | $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ | Мелкие октаэдры | 1,5 | Cs^+ | 135 | 1 |
| 7 | | KReO_4 , HJ | Темнобурые кристаллы, сростки из трех шестиугольников | 0,01 | Cs^+ | 138 | 5 |
| 8 | | AuCl_3 | Желтые иглы, призмы | — | Cs^+ , Tl^+ | — | 32 |
| 9 | | AuCl_3 , AgCl, HCl | Темноокрасные прямоугольники, призмы, иглы, кристаллы | 0,1 | Cs^+ | 134 | 21 |
| 10 | | AuBr_3 , AgBr, HBr | Красные иглы | — | Cs^+ | 134 | 4 |
| 11 | | AuJ_3 , AgJ, HJ | Черные шестиугольники | 0,01 | Cs^+ | 134 | 21 |
| 12 | | AuCl_3 , PdCl_2 | Черные и красные квадраты, прямоугольники, восьмиугольники | 0,15 | Cs^+ | 136 | 33, 34 |

| по по | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Справоч- ник | Литера- турный источ- ник |
|-------|-----|--|---|--|----------------------------------|--|-----------------|------------------------------------|
| 13 | Rb+ | SbCl ₃ , NaJ | Rb[SbJ ₄] или Rb ₃ [Sb ₂ J ₉] | Оранжево-красные шестиугольники | 1,5 | Cs+ | 136 | 34 |
| 14 | | K[BiJ ₄] | Rb[BiJ ₄] или Rb ₃ [Bi ₂ J ₉] | Оранжево-красные шестиугольники | 3 | Cs+ | 136 | 34 |
| 15 | | Na[PbJ ₃] | Rb[PbJ ₃] | Желтые иглы | — | K ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ | — | 6, 7 |
| 16 | | Na[BF ₄] | Rb[BF ₄] | Ромбоэдри, призмы | 0,65 | K ⁺ , Cs ⁺ , Ba ²⁺ | — | 8 |
| 17 | | Bi ₂ (SO ₄) ₃ | 3Rb ₂ SO ₄ ·Bi(SO ₄) ₃ | Шестиугольники | 0,03 | Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ | 121 | 34 |
| 18 | | NaClO ₄ | RbClO ₄ · | Ромбы, шестиголь- ники, призмы | — | K ⁺ , Cs+ | 122 | 10 |
| 19 | | NaMnO ₄ ·3H ₂ O | RbMnO ₄ | Черно-фиолетовые шестиугольники, трапедции, иглы | Мало- чувствит. | K ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ | 122 | 11 |
| 20 | | Na ₂ HPO ₄ , MgCl ₂ | RbMgPO ₄ ·6H ₂ O | Тетраэдры | — | NH ₄ ⁺ , Cs+ | 128 | 12 |
| 21 | | Na ₂ HPO ₄ , Ni(NO ₃) ₂ | RbNiPO ₄ | Тетраэдры | — | Cs+ | 137 | 35 |
| 22 | | (NH ₄) ₄ SiO ₄ ·12MoO ₃ | Rb ₄ SiO ₄ ·12MoO ₃ ·nH ₂ O | Желтые почти круг- лые кристаллы, октаэдры | 0,7 | Cs+, Tl+ | 132 | 1 |
| 23 | | C ₄ H ₄ O ₆ HNa | C ₄ H ₄ O ₆ HRb | Призмы, пластинки | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Cs+ | 118 | 1 |
| 24 | | Пикриновая кислота | C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ ORb | Желтые иглы | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ | 122 | 13 |
| 25 | | Гексанитродифениламин | [(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂] ₂ NRb | Оранжевые прямо- угольники, ромбы, квадраты | 0,04 | K ⁺ , Cs+, Tl+ | 124 | 8, 14 |

| 26 | Нафтоловый желтый, HCOOH 5-Нитробарбитуровая кис- лота | — | Желтые иглы | 3 | K ⁺ , Cs ⁺ | 36 |
|----|---|---|---|--------------------|--|---------|
| 27 | | C ₄ H ₉ N ₃ O ₃ Rb | Крупные иглы | Мало- чувствит. | K ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ | 15, 115 |
| 1 | Cs ⁺ | Cs ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] | Черные мелкие кубы | 0,003 | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺ | 1 |
| 2 | | Cs ₃ [Co(NO ₂) ₆] | Желтые мелкие кубы | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺ | 19 |
| 3 | | C ₅ Na[Pr(NO ₂) ₆] | Бледнозеленые окта- эдры | 0,04 | — | 37 |
| 4 | | Cs ₂ Na[Ce(NO ₂) ₆] | Октаэдры | — | — | 37 |
| 5 | | Cs ₃ [Bi(S ₂ O ₃) ₃] | Желто-зеленые иглы | — | K ⁺ , Rb ⁺ | 9 |
| 6 | | Cs ₂ [PtCl ₆] | Желтые мелкие ок- таэдры | 0,1 | Rb ⁺ , Tl ⁺ | 1 |
| 7 | | Cs ₂ [PtI ₆] | Черные кристаллы | — | NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺ | 32 |
| 8 | | Cs ₂ [SnCl ₆] | Мелкие октаэдры | 0,3—1,5 | Rb ⁺ | 25 |
| 9 | | Cs ₂ [ReJ ₆] | Почти черные мел- кие звезды | 0,003 | Rb ⁺ | 5 |
| 10 | — | Cs[AuCl ₄] | Желтые призмы | — | Rb ⁺ , Tl ⁺ | 32 |
| 11 | | Cs ₂ Ag[AuCl ₆] | Почти черные крес- тики, четырех- и шестиугольные звезды | 0,1 | Rb ⁺ | 21 |
| 12 | | 3AuJ·AuJ ₃ ·AgJ·4CsJ | Черные кристаллы | <0,01 | Rb ⁺ | 21 |
| 13 | | Cs ₂ AuPdCl ₇ | Красные или красно- оранжевые квад- раты, прямоуголь- ники | 0,03 | Rb ⁺ | 33, 34 |
| 14 | | CsZn[AuCl ₆] | Медно-красные призмы | 1,5 | Rb ⁺ | 38 |
| 15 | | CsCu[AuCl ₆] | Светлобурные призмы | — | Rb ⁺ | 38 |
| 16 | | Cs[SbJ ₄] или Cs ₃ [Sb ₂ J ₉] | Оранжево-красные шестиугольники | 0,03 | Rb ⁺ | 34 |

| Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|--------------------|---|--|---|---|---|----------|------------------------------------|
| 17 Cs ⁺ | K[BiI ₄] | Cs ₃ [BiI ₄] или Cs ₃ [Bi ₂ J ₆] | Оранжево-красные шестиугольники | 0,06 | Rb ⁺ | 136 | 1, 34 |
| 18 | Na[PbJ ₃] | Cs ₃ [PbJ ₃] | Желтые иглы | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ | — | 6 |
| 19 | AgJ, KJ | Cs ₃ [Ag ₂ J ₃] | Бледножелтые иглы | 0,15 | Rb ⁺ | — | 4 |
| 20 | K ₃ [HgJ ₄] | Cs ₃ [HgJ ₄] | Оранжево-желтые призмы | — | Ag ⁺ , Tl ⁺ | — | 40 |
| 21 | (NH ₄) ₂ Ag ₂ [Co(CNS) ₆] | Cs ₂ Ag ₂ [Co(CNS) ₆] · 2H ₂ O | Бледнорозовые ше- стиугольники, линзы, розетки | 1 | Rb ⁺ | — | 41 |
| 22 | Na[BF ₄] | Cs ₃ [BF ₄] | Ромбоздры, призмы | 2,5 | K ⁺ , Rb ⁺ , Pb ²⁺ | — | 8 |
| 23 | Bi ₂ (SO ₄) ₃ | 3Cs ₂ SO ₄ · Bi ₂ (SO ₄) ₃ | Шестиугольники | 0,03 | NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Rb ⁺ , Na ⁺ | 121 | 34 |
| 24 | K ₃ [Fe(CN) ₆], Pb(CH ₃ COO) ₂ | Cs ₃ Pb ₂ [Fe(CN) ₆] · (CH ₃ COO) ₂ | Желто-оранжевые пластинки | 0,6 | J ⁻ , SO ₄ ²⁻ | 135 | 34 |
| 25 | NaClO ₄ | CsClO ₄ | Ромбы, шестиуголь- ники, призмы | — | K ⁺ , Rb ⁺ | 122 | 10 |
| 26 | NaMnO ₄ · 3H ₂ O | Cs ₃ MnO ₄ | Черно-фиолетовые иглы, трапедии, шестиугольники | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ | 122 | 11 |
| 27 | Na ₂ HPO ₄ , MgCl ₂ | Cs ₃ MgPO ₄ · 6H ₂ O | Тетраэдры | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ | 128 | 12 |
| 28 | Na ₂ HPO ₄ , Ni(NO ₃) ₂ | Cs ₃ NiPO ₄ | Тетраэдры | 0,1 | Rb ⁺ | 137 | 35 |
| 29 | (NH ₄) ₄ SiO ₄ · 12MoO ₃ | Cs ₄ SiO ₄ · 12MoO ₃ · nH ₂ O | Желтые мелкие кри- сталлы | — | Rb ⁺ , Tl ⁺ | 132 | 1 |
| 30 | Бигартрат натрия C ₄ H ₄ O ₆ HNH ₄ | C ₄ H ₄ O ₆ HCs | Призмы, пластинки | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ | 118 | 1 |
| 31 | Пикриновая кислота | C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OCs | Желтые иглы | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺ | 122 | 13 |

| | | | | | | | | |
|----|--|--------------------------------|--|---|------|--|-----|-----|
| 32 | Cs ⁺ | Гексанитродифенилмин | $[(O_2N)_3C_6H_5]_2NCs$ | Оранжевые прямо- угольники, ромбы, квадраты, часто с фигурами травле- ния | 0,04 | K ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺ | 124 | 8 |
| 33 | 5-Нитробарбитуровая кислота | | $C_4H_2N_3O_5Cs$ | Кристаллический осадок | — | K ⁺ , Rb ⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ | — | 15 |
| 34 | Нартоловый желтый $C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)(SO_3H)$ | | $C_{10}H_4(NO_2)_2(OCs)(SO_3H)$ | Желтые иглы, пуч- ки игл | 0,4 | K ⁺ , Rb ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ | — | 117 |
| 1 | Ca ²⁺ | H ₂ SO ₄ | CaSO ₄ · 2H ₂ O | Длинные иглы, пуч- ки игл, ромбы, па- раллелограммы | 0,04 | Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ | 141 | 10 |
| 2 | Na ₂ CO ₃ | | CaCO ₃ · Na ₂ CO ₃ · 5H ₂ O | Мелкие параллело- граммы, призмы, ромбоэдры | — | Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ | 143 | 42 |
| 3 | K ₂ CO ₃ , КОН | | 2CaCO ₃ · 3K ₂ CO ₃ · 6H ₂ O | Шестиугольники, шестилучевые мел- кие звезды | — | Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ | 143 | 42 |
| 4 | Na ₂ SeO ₃ | | CaSeO ₃ | Ромбы | — | Ba ²⁺ | 144 | 12 |
| 5 | KJO ₃ | | Ca(JO ₃) ₂ | Бипирамиды | — | Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ag ⁺ | 145 | 43 |
| 6 | K ₄ [Fe(CN) ₆] | | K ₂ Ca[Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O | Мелкие квадраты, прямоугольники | — | Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ | 146 | 1 |
| 7 | H ₂ [PtCl ₆] | | Ca[PtCl ₆] · 9H ₂ O | Друзы | — | K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ | — | 121 |
| 8 | Cu(CH ₃ COO) ₂ , KNO ₃ , CH ₃ COOH | | K ₂ Ca[Cu(NO ₂) ₆] | Зеленые мелкие кристаллы | — | Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ | 171 | 44 |
| 9 | H ₂ C ₂ O ₄ или (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ | | CaC ₂ O ₄ · 3H ₂ O | Октаэдры, квадраты, крестики | 0,05 | Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ | 142 | 25 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страны | Литера- турный источ- ник |
|--------------|------------------|---|---|---|----------------------------------|---|--------|------------------------------------|
| 10 | Ca^{2+} | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$ | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Ромбические призмь, шестигульнички, трапедции | 0,03 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | 143 | 1 |
| 11 | | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, уротропин | -- | Желтые призмь | — | $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | 132 | 27 |
| 12 | | Пикриловая кислота | Пикрилат кальция | Мелкие призмь | 0,1 | Pb^{2+} | — | 45 |
| 13 | | 5-Нитробарбитуровая кислота | $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6)_2\text{Ca}$ | Кристаллический осадок | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$ | — | 15 |
| 14 | | Кулферон | $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ca}$ | Изогнутые тонкие иглы | — | $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | 173 | 38, 121 |
| 15 | | о-Оксихинолин, КОН | $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_2\text{Ca}$ | Розетки из игл | — | $\text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | — | 46 |
| 16 | | 7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота (лоретин) | — | Оранжевые розетки из игл | — | $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ | — | 4 |
| 17 | | Нафтоловый желтый $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$ | | Желтые иглы, пучки игл | 0,1 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | — | 117 |
| 1 | Sr^{2+} | HNO_3 | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | Октаэдры, шестигульнички, трехугольнички | — | $\text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | — | 4 |
| 2 | | H_2SO_4 | SrSO_4 | Крестики | 0,2 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 144 | 1 |
| 3 | | K_2CrO_4 | SrCrO_4 | Пучки желтых тонких игл | 0,8 | $\text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 145 | 1 |
| 4 | | KIO_3 | $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Иглы с расширением посредине, собранные в розетки | 0,1 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+$ | 144 | 2 |

| | | | | | | | | |
|----|------------------|---|---|---|------|---|-----|---------|
| 5 | Sr^{2+} | $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ | $-\text{Sr}[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | друзья | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | — | 122 |
| 6 | | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{KNO}_3$ | $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ | Зеленые прямоуголь- ники | — | $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 187 | 44 |
| 7 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | SrC_2O_4 | Октаэдры, четырех- лучевые розетки | 0,8 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ | 142 | 1 |
| 8 | | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{KNa}$ | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Sr}$ | Призмы, шести- угольники, тре- угольники | 0,4 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}$ | 143 | 1 |
| 9 | | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, уротропин | — | Желтые октаэдры | — | $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ | 132 | 27 |
| 10 | | Купферон | $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Sr}$ | Тонкие иглы, раз- двоенные по краям | — | $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$ | 173 | 38, 121 |
| 11 | | Пикриновая кислота | $(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2\text{Sr}$ | Иглы | 6 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | 123 | 13 |
| 12 | | о-Оксихинолин, КОН | $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Sr}$ | Иглы | — | $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | — | 46 |
| 13 | | Нафтоловый желтый $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$ | — | Желтые мелкие иглы | 0,1 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | — | 117 |
| 14 | | Озон диоксвинной кис- лоты (Na-соль) | — | Мелкие тонкие иглы | 0,04 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | — | 117 |
| 1 | Ba^{2+} | H_2SO_4 | BaSO_4 | Мелкие крестики, . четыреугольники | 0,05 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 144 | 1 |
| 2 | | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{CH}_3\text{COOH}$ | BaCrO_4 | Светложелтые квад- раты, прямоуголь- ники | 0,08 | Pb^{2+} | — | 1 |
| 3 | | KIO_3 | $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ | Ромбы, изогнутые иглы, дендриты | 0,03 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ag}^+$ | 145 | 2 |
| 4 | | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{KNO}_3,$ CH_3COOH | $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ | Почти бесцветные мелкие кристаллы | — | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 187 | 44 |
| 5 | | $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ | $\text{Ba}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ | Иглы, шестиуголь- ники | — | $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$ | 126 | 19 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемых минимум г | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Справоч- ник | Литера- турный источ- ник |
|--------------|------------------|---|---|---|----------------------------------|---|-----------------|------------------------------------|
| 6 | Ba^{2+} | Na_2WO_4 | BaWO_4 | Октаэдр, часто с усеченными вершинами | 5 | Pb^{2+} | — | 43 |
| 7 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ | $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ | Иглы, линзы, пучки игл | 0,1 | Na^+ | 146 | 25 |
| 8 | | $\text{Na}[\text{BF}_4]$ | $\text{Ba}[\text{BF}_4]_2$ | Призмы, палочки | 0,06 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | — | 8 |
| 9 | | H_2SeO_3 | BaSeO_3 | Сегменты | — | Ca^{2+} | 144 | 12 |
| 10 | | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Бледножелтые ромбы, параллелограммы, треугольники | 0,2 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ | 146 | 47 |
| 11 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Сноп и розетки из игл, дендриты | 0,5 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ | 143 | 25 |
| 12 | | Битартрат натрия $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}$ | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ba}$ | Прямоугольники | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ | 143 | 1 |
| 13 | | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, уротропин | — | Желтые октаэдр | — | $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$ | 132 | 27 |
| 14 | | Кулферон | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$ | Иглы | — | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | 173 | 8, 121 |
| 15 | | Пикриновая кислота | $(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2\text{Ba}$ | Желтые параллелограммы, прямо-угольники | 2,5 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ | 123 | 13 |
| 16 | | 5-Нитробарбитуровая кислота | 5-Нитробарбитурат бария | Тонкие иглы | — | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ | — | 15 |
| 17 | | о-Оксихинолин, КОН | $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Ba}$ | Розетки из палочек | — | $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ | — | 46 |
| 18 | | Нафтоловый желтый $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$ | — | Желтые мелкие иглы | 2 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ | — | 117 |
| 19 | | Озон диоксвинной кислоты (Na-соль) | — | Мелкие тонкие иглы | 0,05 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ | — | 117 |

| | | | | | | | | |
|---|----------------|--------------------------|--|---|--------------------|---|-----|-----|
| 1 | Al^{3+} | Cs_2SO_4 или $CsHSO_4$ | $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | Октаэдры | 0,08 | $In^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+},$ $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+},$ $In^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+},$ $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+},$ $Be^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ | 148 | 10 |
| 2 | | $KHSO_4$ | $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | Октаэдры | 0,35 | | 148 | 10 |
| 3 | | $(NH_4)_2MoO_4, NH_4Cl$ | $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot$ $\cdot 12MoO_3 \cdot 19H_2O$ | Ромбические пла- стинки | 0,06 | | 149 | 48 |
| 4 | | NH_4F | $(NH_4)_3AlF_6]$ | Мелкие октаэдры | 0,3 | Li^+, Fe^{3+}, In^{3+} | 150 | 1 |
| 5 | | Салицилат натрия | — | Иглы, прямоуголь- ники | Мало- чувствит. | — | 150 | 48 |
| 6 | | Салицилат натрия, $CsCl$ | — | Иглы, многолучевые звезды | Мало- чувствит. | — | 150 | 48 |
| 1 | Cr^{3+} | Cs_2SO_4 или $CsHSO_4$ | $CsCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | Светлофиолетовые октаэдры | — | $Al^{3+}, In^{3+}, Fe^{3+}$ | 149 | 4 |
| 2 | | $KHSO_4$ | $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | Светлофиолетовые октаэдры | — | $Al^{3+}, In^{3+}, Fe^{3+}$ | 149 | 4 |
| 3 | | Na_3PO_4 | $CrPO_4$ | Бесцветные прямо- угольники | 6 | $Al^{3+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}$ | — | 122 |
| 4 | | Хинолин, $H_2C_2O_4$ | $C_9H_7N \cdot H[Cr(C_2O_4)_2]$ | Призмы | — | $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ | 151 | 38 |
| 1 | $Cr_2O_7^{2-}$ | $AgNO_3$ | $Ag_2Cr_2O_7$ | Оранжево-красные ромбы, прямо- угольники, шести- угольники, иглы | 0,025 | SO_4^{2-}, VO_3^- | 151 | 10 |
| 2 | | $Na_2SO_4, AgNO_3$ | $Ag_2(SO_4, CrO_4)$ | Желтые или оранже- вые длинные шестиугольники и ромбы | 0,0035 | $Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cl^-, J^-$ | 151 | 50 |
| 3 | | $Pb(CH_3COO)_2$ | $PbCrO_4$ | Желтые призмы, иглы, ромбы | — | $SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, J^-$ | 152 | 1 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|--------------|------------------------------|--|--|---|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 4 | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, KOH | Основная соль | Желтые или оранжево-красные дру- зы и кристики | 0,02 | SO_4^{2-} | 152 | 1 |
| 5 | | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$ | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{CrO}_4$ | Желтые шестиуголь- ники | 0,4 | Cl^- , Br^- , J^- , CNS— | — | 54 |
| 6 | | $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg})_2\text{CrO}_4$ | Желтые кристаллы неправильной фор- мы | 0,3 | Cl^- , Br^- , J^- | — | 54 |
| 7 | | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4\text{Cl}$ | Лимонно-желтые кристаллы | — | VO_3^- , WO_3^{2-} , MoO_3^{2-} , PO_4^{3-} | — | 51 |
| 8 | | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ | Оранжево-желтые кристаллы | — | VO_3^- , WO_3^{2-} , MoO_3^{2-} , PO_4^{3-} | — | 51 |
| 9 | | ZnSO_4 , пиридин | $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Желтыепрямоуголь- ные призмы, ку- бики | 0,03 | Br^- , CNS— | — | 41 |
| 10 | | HgSO_4 , HNO_3 , пиридин | $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Желтые розетки, дендриты | 0,08 | J^- , CNS— | — | 41 |
| 11 | | Сульфат ферродипири- дила | Хромат ферродипири- дила | Красные ромбы, ше- стиугольники | 0,08 | MnO_4^- , VO_3^- , ReO_4^- , J^- | — | 52 |
| 12 | | Бензидин | Продукты окисления бензидина | Сине-фиолетовые иглы, пучки игл | 0,01 | Окислители, SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 153 | 2 |
| 1 | Be^{2+} | KHC_2O_4 | $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | Призмы, двойники, овальные кри- сталлы | 0,08 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cl^{3+} | 154 | 1 |

| 2 | Be^{2+} | Малонат калия | $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Be}$ | Ромбы, призмы | 6, 5 | --- | 154 | 128 |
|---|------------------|---|---|----------------------------------|--------|---|-----|---------|
| 3 | | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4, \text{NH}_4\text{Cl}$ | — | Иглы, пучки игл, ромбы | 0, 15 | $\text{Al}^{3+}, \text{Tl}^+, \text{Ni}^{2+}$ | 149 | 78 |
| 4 | | Ацетаты натрия и уранила, CH_3COOH | $\text{NaBe}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бледножелтые ромбы | 0, 08 | $\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ | 154 | 79 |
| 5 | | Ацетилацетон | $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Be}$ | Шестиугольники, ромбы | 0, 008 | — | 154 | 78 |
| 1 | Ti^{4+} | $\text{NH}_4\text{F}, \text{RbCl}$ | $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Тонкие шестиугольные | 1 | $\text{Zr}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ | 154 | 1 |
| 2 | | $\text{NH}_4\text{F}, \text{CsCl}$ | $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ | Мелкие кристаллы | — | $\text{Zr}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ | 155 | 1 |
| 3 | | Пиридин, NH_4CNS | — | Оранжево-красные октаэдры | 0, 03 | $\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 155 | 38 |
| 4 | | Хинолин, NH_4CNS | $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{TiO}(\text{CNS})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Оранжево-желтые призмы | 0, 03 | $\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 155 | 12, 116 |
| 5 | | <i>o</i> -Оксихинолин | Оксихинолят титанла | Желтые кубы, трапещины | 0, 02 | $\text{In}^{3+}, \text{VO}_3^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Tl}^+$ | — | 116 |
| 6 | | Дибромоксихинолин, KBr | — | Зеленые квадраты, прямоугольники | 0, 02 | $\text{Sn}^{2+}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ | — | 116 |
| 1 | Zr^{4+} | $\text{NH}_4\text{F}, \text{RbCl}$ | $\text{Rb}_3[\text{ZrF}_7]$ | Октаэдры, шестиугольники | 0, 5 | $\text{Ti}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ | 155 | 1 |
| 2 | | $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{K}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Октаэдры | 0, 06 | $\text{Ti}^{4+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Th}^{4+}$ | 155 | 1 |
| 3 | | Хинолин, NH_4CNS | Комплексная соль | Дендриты | — | $\text{Ti}^{4+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 155 | 12 |

| № п/п | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-------|------------------|---|---|--|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 1 | Th^{4+} | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH , TiNO_3 | $\text{Ti}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_6]$ | Мелкие призмы, ромбы | 0,05 | UO_2^{2+} | 155 | / |
| 2 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ | Мелкие квадраты, палочки | 0,1 | Zr^{4+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} | 156 | / |
| 3 | | Сукцинат аммония | $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2]_2\text{Th}$ | Кристаллический осадок | — | Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} | 157 | 80 |
| 1 | Sc^{3+} | KHSO_4 | $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Мелкие линзы | — | Al^{3+} , In^{3+} | 156 | 32 |
| 2 | | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$, NH_4F | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{ScF}_6]$ | Желто-бурые шести- угольники | 10 | CrO_4^{2-} | 156 | 81 |
| 3 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Мелкие призмы и X-образные кри- сталлы | — | Ce^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} | 156 | 32 |
| 4 | | Молочная кислота | Лактат скандия | Кристаллический осадок | — | Y^{3+} | 159 | / |
| 1 | La^{3+} | Na_2SO_4 | $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Кристаллический осадок | — | Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} | 158 | / |
| 2 | | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | Двойная соль | Ромбы | — | Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} | — | / |
| 3 | | HCOOH | $(\text{HCOO})_3\text{La} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Пентагональные до- декаэдры | — | Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} | 158 | / |
| 4 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Шестиугольники, параллелограммы | — | Th^{4+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , Ce^{3+} | 157 | / |
| 5 | | Сукцинат аммония | $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2]_3\text{La}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Параллелограммы, иглы, розетки | — | Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} | 156 | / |

| | | | | | | | | |
|------------------|------------------|---|---|--------------------------------|---|--|-----|----|
| 1 | Ce ³⁺ | Na ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ MoO ₄ | Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·Na ₂ SO ₄ ·2H ₂ O | Мелкие линзы, шестигугольники | — | La ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Bi ³⁺ | 158 | / |
| 2 | | | — | Желтые или оранжевые кристаллы | — | Al ³⁺ , Be ²⁺ , Ni ²⁺ | — | 78 |
| 3 | | HCOOH | Ce(HCOO) ₃ ·nH ₂ O | Пентагональные додекаэдры | — | La ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ | 158 | 25 |
| 4 | | H ₂ C ₂ O ₄ | Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·10H ₂ O | Призмы, двойники, тонкие иглы | — | Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , La ³⁺ , Se ³⁺ | 157 | 25 |
| 5 | | Сукцинат аммония | [C ₂ H ₄ (COO)] ₃ Ce ₂ ·nH ₂ O | Бурые розетки, сферолиты | — | La ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ | 157 | / |
| 1 | Pr ³⁺ | Na ₂ SO ₄ | Pr ₂ (SO ₄) ₃ ·Na ₂ SO ₄ ·nH ₂ O | Мелкие линзы | — | Ce ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Bi ³⁺ | 158 | / |
| 2 | | (NH ₄) ₂ CrO ₄ | Pr ₂ (CrO ₄) ₃ | Оранжевые призмы | — | Y ³⁺ , Nd ³⁺ , Ce ³⁺ , Er ³⁺ , Pb ²⁺ | 158 | 39 |
| 3 | | PdCl ₂ | Двойная соль | Кристаллический осадок | — | Y ³⁺ , Er ³⁺ , Nd ³⁺ | 159 | 39 |
| 4 | | HCOOH | Pr(HCOO) ₃ ·nH ₂ O | Пентагональные додекаэдры | — | Ce ³⁺ , La ³⁺ , Nd ³⁺ | 158 | / |
| 5 | | H ₂ C ₂ O ₄ | Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·nH ₂ O | Кристаллический осадок | — | Ce ³⁺ , La ³⁺ , Nd ³⁺ , Th ⁴⁺ | 157 | 80 |
| 6 | | Сукцинат аммония | [C ₂ H ₄ (COO)] ₃ Pr ₂ ·nH ₂ O | Бурые розетки из тонких игл | — | La ³⁺ , Ce ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ | 157 | / |
| Nd ³⁺ | | Такие же реакции, как и для празеодима | | | | | | |
| 1 | Sm ³⁺ | Na ₂ SO ₄ | Sm ₂ (SO ₄) ₃ ·Na ₂ SO ₄ ·2H ₂ O | Мелкие линзы | — | Ce ³⁺ , La ³⁺ , Nd ³⁺ , Pr ³⁺ , Bi ³⁺ | 158 | / |
| 2 | | K ₄ [Fe(CN) ₆] | — | Шестигугольники | — | Ba ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ | — | / |

| № по под. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Странщина | Литера- турный источ- ник |
|-----------|---|---|---|--|----------------------------------|--|-----------|------------------------------------|
| 3 | Sm^{3+} | HCOOH | $(\text{HCOO})_3\text{Sm} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Кристаллический осадок | — | Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} | 157 | 1 |
| 4 | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Sm}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Кристаллический осадок | — | Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Th^{4+} | 157 | 32 |
| 5 | Сукцинат аммония | | $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2]_3\text{Sm}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Линзы, розетки | — | Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} | 157 | 1 |
| 1 | Y^{3+} | $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ | $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3$ | Шестиугольники | — | Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} | 158 | 39 |
| 2 | | PdCl_2 | Двойная соль | Кристаллический осадок | — | Pr^{3+} , Cs^+ , J^- | 159 | 39 |
| 3 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Мелкие палочки, ромбы, шести-угольники | 0,03 | Ce^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} | 158 | 1 |
| 4 | Молочная кислота | | Лактат иттрия | Иглы | — | Sc^{3+} | 159 | 1 |
| 5 | Веронал | | — | Кристаллический осадок | — | — | 159 | 81 |
| 1 | Ta^V | CH_3COONa , NaOH | $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ | Шестиугольники, розетки, палочки | 1,2 | Nb^V | 159 | 1 |
| 2 | | NH_4F , KCl | $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ | Длинные палочки, призмы | 6 | Zr^{4+} , Ti^{4+} , In^{3+} , Sn^{4+} | 159 | 1 |
| 3 | | NH_4F , CsCl | $\text{Cs}_2[\text{TaF}_7]$ | Мелкие кристаллы | — | Zr^{4+} , Ti^{4+} , In^{3+} , Sn^{4+} | 159 | 82 |
| 4 | NH_4F , сульфат ферродипирида | | — | Темнокрасные мел-кие призмы | 0,1 | CrO_4^{2+} , ReO_4^- , VO_3^- , MnO_4^- | 160 | 52 |
| 1 | Nb^V | CH_3COONa , NaOH | $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | Иглы, палочки, ше-стиугольники | 0,6 | Ta^V | 159 | 1 |

| | | | | | | | | |
|----|-----------|---|--|--|----------------|--|-----|-----|
| 1 | Mn^{2+} | Na_2HPO_4, NH_4Cl | $NH_4MnPO_4 \cdot 6H_2O$ | Трапещии, призмь, дендриты | 0,3—0,02 | $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ | 130 | 1 |
| 2 | | $Na_2HPO_4, CsCl$ | $CsMnPO_4$ | Шестиугольники | — | Mg^{2+} | 130 | 12 |
| 3 | | $K_2[Hg(CNSe)_4]$ | $Mn[Hg(CNSe)_4]$ | Иглы | — | $Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}$ | — | 44 |
| 4 | | $K_3[Co(CN)_6]$ | $Mn_3[Co(CN)_6]_2$ | Квадраты | — | $Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}$ | 164 | 44 |
| 5 | | $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ | $Mn[Fe(CN)_5NO]$ | Округленные кубы | — | Zn^{2+} | — | 2 |
| 6 | | $(NH_4)_2MoO_4$ | $(NH_4)_3H_7[Mn(MoO_4)_6] \cdot 3H_2O$ | Оранжево-бурые призмь, двойники | Мало-чувствит. | $Al^{3+}, Be^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ | — | 48 |
| 7 | | $H_2C_2O_4$ | $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$ | Звезды, шестиуголь-ники, розетки | 1 | $Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ | 160 | 1 |
| 8 | | Циануровая кислота | — | Бесцветные иглы | — | Mg^{2+} | — | 4 |
| 9 | | Никотин, NH_4CNS | Комплексная соль | Призмь | 40 | $Fe^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$ | — | 58 |
| 10 | | o-Нитрофенилдарсонат натрия, CH_3COOH | $(O_2N \cdot C_6H_4AsO_3H)_2Mn$ | Кубы, призмь | 0,25 | Fe^{2+}, Pb^{2+} | — | 59 |
| 11 | | Купферон | $(C_6H_5N_2O_2)_2Mn$ | Темнокоричневые розетки | — | $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}$ | — | 121 |
| 1 | MnO_4^- | RbCl | RbMnO ₄ | Темнофиолетовые кристаллы | 4,5 | ClO_4^- | 162 | 11 |
| 2 | | RbCl, NaClO ₄ | Rb(ClO ₄ , MnO ₄) | Розово-фиолетовые или розовые кри-сталлы | 0,12 | CrO_4^{2-} | 162 | 55 |
| 3 | | Na ₂ SO ₄ , AgNO ₃ | Смешанные кристаллы | Почти черные, фио-летово-бурые, фио-летовые или розо-вые кристаллы | 0,01 | Pb^{2+}, Cl^- | 152 | 55 |
| 4 | | Сульфат тетрагидридила | $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3] (MnO_4)_2$ | Темнофиолетовые палочки, мелкие звезды | 0,08 | $CrO_4^{2-}, ReO_4^-, VO_3^-$ | 228 | 52 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Открываемый минимум | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Справочник | Литературный источник |
|-----------|---|--------------------------|---|---|---------------------|--|------------|-----------------------|
| 5 | MnO_4^- | Метиленовая синяя | Перманганат метиленовой синей $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{MnO}_4$ | Синие, сине-фиолетовые пучки игл Красно-фиолетовые тонкие иглы | 0,15 | ClO_4^- | 161 | 56 |
| 6 | Хлорид тетрафенилфосфония $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ | | | | 0,2 | Zn^{2+} , Cd^{2+} | — | 127 |
| 1 | Zn^{2+} | Na_2CO_3 | $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Тетраэдры, трехугольные призмы Четырехугольники | 0,01 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} | 164 | 1 |
| 2 | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ | | — | | — | Al^{3+} , Be^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} | — | 39 |
| 3 | AuCl_3 , CsCl , HCl | | $\text{CsZn}[\text{AuCl}_6]$ | Красные призмы | — | Ag^+ | — | 38 |
| 4 | $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ | | $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ | Округленные кубы | 0,01 | Mn^{2+} | — | 2 |
| 5 | KMnO_4 , NH_4OH | | — | Черные тетраэдры и кубы | 0,15 | Ni^{2+} | — | 57 |
| 6 | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | | $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Квадраты | 0,08 | Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} | 164 | 44 |
| 7 | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | | $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Кресты, дендриты, треугольники | 0,1 | Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} | 162 | 1 |
| 8 | $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | | $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | Белые кристаллы | 0,01 | Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} | — | 44 |
| 9 | Уротропин, NH_4CNS | | Комплексная соль | Длинные прямоугольники | — | Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 169 | 19 |
| 10 | Пиридин, NH_4CNS | | $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ | Тонкие иглы, призмы, розетки | 0,05 | Co^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 164 | 61 |
| 11 | Анилин, INO_3 , NH_4CNS | | Комплексная соль | Ромбы, параллелограммы, шестиугольники | Малочувствит. | Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 197 | 94 |

| | | | | | | | | |
|----|---|---------------------------------------|---|------------------------------|------|--|-----|--------|
| 12 | Zn^{2+} | α -Аминопиридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Кристаллический осадок | — | Co^{2+}, Cu^{2+} | — | 62 |
| 13 | Хлорид акридина, NH_4CNS | $(C_{13}H_9N)_2 \cdot H_2[Zn(CNS)_4]$ | | Желтые иглы, параллелограммы | 0,01 | $Co^{2+}, UO_2^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}$ | 208 | 63 |
| 14 | Пирамидон, HNO_3 , NH_4CNS | $(C_{13}H_9N)_2 \cdot H_2[Zn(CNS)_4]$ | | Пучки из игл | — | $Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$ | 166 | 64, 65 |
| 15 | Никотин, NH_4CNS | Комплексная соль | Призмы | Мало-чувствит. | | $Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$ | — | 58 |
| 16 | Пиридин, $NaBr$ | $[Zn(C_6H_5N)_2]Br_2$ | Тонкие иглы, призмы, розетки | 1 | | $Fe^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Au^{3+}, Pt^{4+}$ | 164 | 61 |
| 17 | Хинолин, $NaBr$ | Комплексная соль | Ромбы, параллелограммы | 0,5 | | $Cd^{2+}, Pb^{2+}, Au^{3+}$ | — | 19 |
| 18 | Антипирин, KBr | $[Zn(C_{11}H_8ON_2)_2]Br_2$ | Кристаллический осадок | — | | Cd^{2+} | 202 | 65 |
| 19 | Хинолин, KJ | Комплексная соль | Призмы, шестиугольники, параллелограммы | 2,5 | | Cd^{2+}, Sn^{2+} | — | 66 |
| 20 | Пиридин, $K_2Cr_2O_7$ | $[Zn(C_6H_5N)_2]Cr_2O_7$ | Желтые мелкие прямоугольные призм. кубы | Мало-чувствит. | | $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$ | — | 67 |
| 21 | $H_2C_2O_4$ | $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ | Октаэдры, реже ромбы | 0,1 | | $Mn^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ | 161 | 1 |
| 22 | Антралиновая кислота | $[C_6H_4(NH_2)COO]_2Zn$ | Ромбы, шестиугольники, розетки | 0,05 | | $UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pd^{2+}$ | 175 | 68 |
| 23 | Пикриновая кислота | $(C_6H_2N_3O_7)_2Zn$ | Желтые тонкие иглы | 2 | | K^{+}, Cs^{+}, Tl^{+} | 123 | 13 |
| 24 | Пикриновая кислота, NH_4OH | — | Желтые иглы | 0,03 | | $Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+}$ | 198 | 69 |
| 25 | Сульфат ферродипиридила | — | Красные иглы, трапедии, звезды | 0,3 | | Cd^{2+}, Sn^{4+} | 220 | 70 |
| 26 | Хлорид тетрафенилфосфония $[(C_6H_5)_4P]Cl$ | $[(C_6H_5)_4P]ZnCl_3 \cdot H_2O$ | Бесцветные бипирамиды | 0,6 | | Cl^{2+}, MnO_4^- | — | 127 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Справочная | Литера- турный источ- ник |
|-----------|------------------|--|--|--|----------------------------------|--|------------|------------------------------------|
| 1 | Fe^{3+} | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ | Синий аморфный осадок | 0,07 | $\text{Cu}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ | 168 | 10 |
| 2 | | NH_4F | $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$ | Октаэдри | 0,2 | $\text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}$ | 150 | 2 |
| 3 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | — | Темнокрасные шестугольные | Нечувствит. | $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ | 165 | 44 |
| 4 | | $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2, (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | — | Фиолетовые призмы | — | $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ | 165 | 53 |
| 5 | | $\text{ZnSO}_4, (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | — | Фиолетовые дендриты | 0,02 | $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ | 165 | 53 |
| 6 | | Купферон | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3\text{Fe}$ | Кирпично-красные сферические кристаллы | — | $\text{UO}_2^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 173 | 38 |
| 1 | Fe^{2+} | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Розовые кристаллы | — | $\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{B}^{3+}$ | 164 | 44 |
| 2 | | $\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{OH}$ | $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Трапещин, прямоугольные призмы, дендриты | — | $\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ | 130 | 80 |
| 3 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Зеленовато-желтые иглы, призмы, розетки | Мало-чувствит. | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 163 | 53 |
| 4 | | $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2, (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $(\text{Cd}, \text{Fe})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Желтые или зеленовато-желтые призмы | — | $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ | 165 | 53 |
| 5 | | $\text{ZnSO}_4, (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $(\text{Zn}, \text{Fe})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Желтые или зеленовато-желтые дендриты | — | $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ | 165 | 53 |
| 6 | | $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | Кристаллический осадок | — | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | — | 44 |

| | | | | | | | | |
|----|------------------|---|--|--|----------------|--|-----|----|
| 7 | Fe^{2+} | Пиридин, NH_4CNS | $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ | Красные призмы | 0,05 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 166 | 12 |
| 8 | | Хинолин, NH_4CNS | $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2](\text{CNS})_2$ | Красные кристаллы | 0,3 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ | 202 | 12 |
| 9 | | Пирамидон, HNO_3 , NH_4CNS | Комплексная соль | Оранжевые или красные кристаллы | — | $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 169 | 38 |
| 10 | | Никотин, NH_4CNS | Комплексная соль | Желтые шестиугольные кристаллы | 4 | $\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | — | 58 |
| 11 | | o-Нитрофенилкарбонат натрия, CH_3COOH | $(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H})_2\text{Fe}$ | Кристаллы неправильной формы | 0,1 | $\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | — | 59 |
| 12 | | Пикриловая кислота | $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_8)_2\text{Fe}$ | Коричневые иглы | 0,02 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | — | 60 |
| 13 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Желто-зеленые мелкие призмы и прямоугольники | Мало чувствит. | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ | — | 25 |
| 1 | Co^{2+} | Na_2HPO_4 , NH_4Cl , NH_4OH | $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Трапещии, призмы, дендриты | 0,4 | $\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ | 130 | 1 |
| 2 | | KNO_3 , CH_3COOH | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые небольшие кубы и друзы | 0,1 | Rh^{3+} | 169 | 1 |
| 3 | | KNO_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3$, CH_3COOH | $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые мелкие кубики | 0,05 | Rh^{3+} | 170 | 1 |
| 4 | | KNO_3 , TiNO_3 , CH_3COOH | $\text{Ti}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые мелкие кубики | 0,05 | Rh^{3+} | — | 1 |
| 5 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Синие розетки, призмы, треугольники | 0,2 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ | 168 | 2 |
| 6 | | ZnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $(\text{Zn}, \text{Co})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Голубые дендриты | 0,02 | $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ | 169 | 53 |
| 7 | | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $(\text{Cd}, \text{Co})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Голубые призмы | 0,02 | $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ | 169 | 53 |
| 8 | | $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | Синевато-зеленые кристаллы | 0,1 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | — | 44 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-----------|------------------|--|--|--------------------------------------|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 9 | Co^{2+} | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ | Розовые кристаллы | — | Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} | 164 | 44 |
| 10 | | $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ | $\text{Co}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ | Прямоугольники | 1 | Cd^{2+} | — | 123 |
| 11 | | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ | $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ | Кристаллический осадок | 0,3 | — | — | 123 |
| 12 | | Диметилглюксим (спир- товый раствор) и KJ | — | Желтые и красные ромбы | 0,2 | Ni^{2+} | — | 124 |
| 13 | | NaNO_2 , уротропин, CH_3COOH | Нитробальнат уротропина | Желтые крупные звезды, октаэды, кубы | 0,008 | — | 170 | 41 |
| 14 | | Уротропин, NH_4CNS | Комплексная соль | Синие призмы | — | Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 169 | 38 |
| 15 | | Пиридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Синие призмы, розетки из палочек | 0,01 | Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} Fe^{3+} , Ti^{4+} | 169 | 38 |
| 16 | | Хинолин, NH_4CNS | Комплексная соль | Синие призмы, кубы | — | Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} | 169 | 12 |
| 17 | | α -Аминопиридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Синие кристаллы | — | Zn^{2+} , Cu^{2+} | — | 62 |
| 18 | | Акридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Синие розетки из игл | — | Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} | 208 | 38 |
| 19 | | Пирамидон, HNO_3 , NH_4CNS | $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_3)_2](\text{CNS})_2$ | Пучки сине-зеленых игл | — | Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 169 | 38, 65 |
| 20 | | Пиридин, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Желтые мелкие прямоугольники | 0,1 | Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} | 185 | 67 |
| 21 | | Пикриновая кислота, NH_4OH | — | Пучки тонких игл | 0,3 | Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ | 198 | 69 |
| 22 | | 2,4-Динитро- α -нафтол | — | Оранжевые кристаллы | 0,5 | K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ | — | 38 |

| | | | | | | | | | |
|----|------------------|--|--|---|----------------|--|----------------------------------|-----|----|
| 1 | Ni^{2+} | $\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{OH}$ | $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Трапещи, призмы | 0,01 | $\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ | 130 | 1 |
| 2 | | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ | NiMoO_4 | Зеленоватые четырехугольники, часто с усеченными углами | — | $\text{Al}^{3+}, \text{Be}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ | Fe^{3+} | 171 | 39 |
| 3 | | $\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{OH}$ | — | Темнофиолетовые кубы | 0,2 | Zn^{2+} | — | — | 57 |
| 4 | | $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{KNO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые или буроватые мелкие кубы | 0,008 | Cu^{2+} | — | 171 | 1 |
| 5 | | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{KNO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые мелкие кубы | — | Cu^{2+} | — | 171 | 60 |
| 6 | | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ | Квадраты, кубы | 0,01 | Cu^{2+} | — | 171 | 60 |
| 7 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $\text{Ni}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Зеленые кристаллы | Мало-чувствит. | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ | Cu^{2+} | 165 | 71 |
| 8 | | $\text{ZnSO}_4, (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $(\text{Zn}, \text{Ni})[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Зеленые кристаллы | 0,1 | $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | Fe^{3+} | 165 | 71 |
| 9 | | $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | $\text{Ni}[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | Кристаллический осадок | 0,05 | $\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | Zn^{2+} | — | 44 |
| 10 | | $\text{Na}_2\text{SeO}_3, \text{CsCl}$ | $\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2]$ | Кристаллический осадок | — | Ca^{2+} | — | — | 38 |
| 11 | | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ | Зеленоватые кристаллы | — | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ | Mn^{2+} | 164 | 44 |
| 12 | | Пикотин, NH_4CNS | Комплексная соль | Голубые друзы | 0,4 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | — | 58 |
| 13 | | Пиридин, NH_4CNS | $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ | Голубые кристаллы | — | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | Hg^{2+} | 166 | 61 |
| 14 | | Пиридин, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Желтые мелкие прямоугольники | 0,4 | $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | — | 185 | 67 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-----------|--------------------|--|---|--|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 15 | Ni^{2+} | Пикриновая кислота, NH_4OH | — | Желтые мелкие ше- стиугольные, прямоугольные, параллелограммы | 0,1 | Co^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} | 198 | 69 |
| 16 | | Диметилглиоксим | $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ | Красные иглы | 0,002 | Pd^{2+} | 170 | 2,72 |
| 17 | | Дициандимидин | $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Пучки желтых па- лочек | — | Cu^{2+} , Pd^{2+} | 170 | 73 |
| 18 | | Нитрозогуанидин | $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_4\text{O})_2$ | Кирпично-красные иглы | 0,02 | Pd^{2+} , Ag^+ | 171 | 74 |
| 1 | UO_2^{2+} | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, TiNO_3 | $\text{Ti}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ | Бледножелтые ром- бы | 0,1 | Tl^{4+} | 156 | 1 |
| 2 | | CH_3COONa | $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | Желтые тетраэдры | 0,6 | — | 173 | 1 |
| 3 | | Ацетаты натрия и магния, CH_3COOH | $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бледножелтые те- траэдры, октаэдры | — | — | 173 | 75 |
| 4 | | Ацетаты натрия и цинка | $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бледножелтые те- траэдры, октаэдры | 0,5 | — | 173 | 75 |
| 5 | | Ацетаты натрия и никеля, CH_3COOH | $\text{NaNi}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Зеленые тетраэдры | 0,06 | — | 173 | 75 |
| 6 | | Ацетаты натрия и кадмия, CH_3COOH | $\text{NaCd}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бледножелтые те- траэдры, октаэдры | 0,06 | — | 173 | 75 |
| 7 | | Антралиловая кислота | $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{UO}_2$ | Мелкие тонкие иглы и розетки | 0,012 | Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pd^{2+} | 174 | 68, 76 |
| 8 | | Хлорида акрилина NH_4CNS | $\text{H}_2[\text{UO}_2(\text{CNS})_4] \cdot \text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Мелкие шарики | 2 | Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} | — | 63 |
| 9 | | Спартеин, NH_4CNS | Комплексная соль | Зеленые кристаллы | Очень чувствит. | — | 173 | 77 |

| 10 | UO_2^{2+} | Купферон | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_2$ | Светложелтые деп- дрты | — | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} | 173 | 38 |
|----|--------------------|--|---|--|------|---|-----|-----|
| 1 | In^{3+} | CsCl , H_2SO_4 | $\text{CsIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Октаэдр | — | Al^{3+} , Ga^{3+} | 175 | 9 |
| 2 | | NH_4F | $(\text{NH}_4)_3[\text{InF}_6]$ | Октаэдр | — | Al^{3+} , Fe^{3+} | 175 | 9 |
| 3 | | RbCl | $\text{Rb}_3[\text{InCl}_6]$ | Октаэдр | 0,25 | Sn^{4+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Au^{3+} | 175 | 1 |
| 4 | | CsCl | $\text{Cs}_3[\text{InCl}_6]$ | Мелкие октаэдр | 0,02 | Sn^{4+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Au^{3+} | 175 | 1 |
| 5 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | — | Октаэдр, иногда ромбы | — | Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} | 175 | 9 |
| 6 | | Уротропин, NH_4CNS | Комплексная соль | Розовые шестиг- угольники | — | Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 176 | 12 |
| 7 | | Хинолин, NH_4CNS | Комплексная соль | Розовые бипирамиды | — | Co^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} | 176 | 12 |
| 8 | | Акридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Мелкие призмы | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} | 208 | 38 |
| 9 | | <i>o</i> -Оксихинолин | Оксихинолят индия | Бесцветные прямо- угольники | 2 | Tl^{IV} , VO_3^- , MoO_4^{2-} , Sn^{2+} | — | 116 |
| 10 | | Дибромоксихинолин | Дибромоксихинолят индия | Желтые или oran- жевые кубы | 2 | Sn^{2+} , MoO_4^{2+} , MO_4^{2-} | — | 116 |
| 1 | VO_3^- | NH_4Cl | NH_4VO_3 | Мелкие линзы | 0,3 | P^{4+} , Au^{3+} | — | 1 |
| 2 | | NH_4Cl , TlNO_3 | $\text{Tl}[\text{VOCl}_4]$ | Овальные кристаллы | 0,07 | Au^{3+} , P^{4+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} | 177 | 1 |
| 3 | | AgNO_3 | $\text{Ag}_2\text{V}_2\text{O}_7$ | Оранжевые палочки, шестигульники, звезды | 0,07 | CrO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , J^- , CNS^- | 176 | 1 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же осадок и мешающие реакции | Справоч- ник | Литера- турный источ- ник |
|-----------|-----------------|--|--|---|----------------------------------|---|-----------------|------------------------------------|
| 4 | VO_3^- | Пиридин, NH_4CNS | $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{VO}(\text{CNS})_4]$ | Светлофиолетовые призмы | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} | 177 | 12 |
| 5 | | Хинолин, NH_4CNS | $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}[\text{VO}(\text{CNS})_4]$ | Светлокрасные ром- бы | — | Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} | 177 | 12 |
| 6 | | Сульфат ферродипиридила | $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{VO}_3)_2$ | Красные ромбы, звезды | 0,025 | CrO_4^{2-} , MnO_4^- , ReO_4^- | 177 | 52 |
| 7 | | Диантипирилфенилметан | $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17})$ | Желтые иглы | — | — | — | 102 |
| 8 | | <i>o</i> -Оксхинолин | — | Оранжевые прямо- угольники, призмы | 0,03 | In^{3+} , Tl^{IV} , MoO_4^{2-} , Tl^+ , Sn^{2+} | — | 116 |
| 1 | Ag^+ | HCl , затем NH_4OH | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ | Мелкие треугольни- ки, шестиуголь- ники, кубы | 0,1 | Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Tl^+ | 179 | 1 |
| 2 | | KJ , NH_4OH | $\text{NH}_4[\text{AgJ}_2]$ | Ромбы, прямоуголь- ники | 0,3 | Pb^{2+} | 180 | 106 |
| 3 | | Na_2SO_4 | Ag_2SO_4 | Шестиугольники, ромбы | Мало- чувствит. | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} | 151 | 19 |
| 4 | | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CH_3COOH | $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Буро-красные и оранжевые кри- сталлы | 0,15 | Ba^{2+} , Pb^{2+} | 178 | 1 |
| 5 | | KJO_3 | AgJO_3 | Иглы, звезды | 0,15 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | 182 | 19 |
| 6 | | AuCl_3 , RbCl , HCl | $2\text{AgCl} \cdot 3\text{AuCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$ | Темнокрасные кри- сталлы | 0,1—0,01 | Tl^+ , CNS^- | 180 | 32 |
| 7 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$ | $\text{Ag}_2[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$ | Раздвоенные кри- сталлы, иглы | 0,4 | Cl^{2+} , Ilg^{2+} | 184 | 83 |

| | | | | | | | | |
|----|-----------------|--|--|---|-------|---|-----|-----|
| 8 | Ag ⁺ | Азид натрия, затем NH ₄ OH | AgN ₃ | Мелкие таблички и иглы | 0,2 | Pb ²⁺ | — | 46 |
| 9 | | CH ₃ NH ₂ , CH ₃ COOH | — | Призмы | 0,01 | IrCl ₆ ²⁻ , RuCl ₆ ²⁻ , PtCl ₆ ²⁻ | — | 12 |
| 10 | | Уротропин | C ₆ H ₁₂ N ₄ ·AgNO ₃ | Раздвоенные по концам палочки, иглы, прямоугольники | 5 | Hg ²⁺ , Sn ²⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ | 182 | 19 |
| 11 | | Тиомочевина, HNO ₃ | — | Длинные тонкие иглы | — | Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ | 189 | 4 |
| 12 | | Тиомочевина, пикрат калия | [Ag(CSN ₂ H ₄) ₂]·C ₆ H ₅ N ₃ O ₇ | Иглы, розетки | 0,003 | Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ | 181 | 85 |
| 13 | | Тиомочевина, соль Рейнке | [Ag(CNS ₂ H ₄) ₂]·[Cr(NH ₃) ₂ (CNS) ₄] | Пучки тонких игл | 0,4 | Cd ²⁺ , Bi ³⁺ | — | 85 |
| 14 | | Пикриновая кислота | C ₆ H ₂ N ₃ O ₇ Ag | Желтые изогнутые иглы, розетки | 2 | K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ | 123 | 13 |
| 15 | | Пикриновая кислота, NH ₄ OH | — | Желтые кристаллы, розетки | 20 | Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Au ³⁺ | 198 | 69 |
| 16 | | Антралиновая кислота | C ₆ H ₄ (NH ₂)COOAg | Иглы, призмы, розетки | 0,25 | Zn ²⁺ , UO ₂ ²⁺ , Cu ²⁺ | 175 | 68 |
| 17 | | Сульфанилат натрия | C ₆ H ₄ (NH ₂)SO ₃ Ag | Пластинки, шестиугольники, дендриты | 2 | Hg ²⁺ | — | 41 |
| 18 | | Тартрат антимошила и калия | C ₄ H ₄ O ₆ Ag(SbO) | Шестиугольники, розетки | 5 | — | — | 41 |
| 19 | | Пиридин, KMnO ₄ | — | Темнофиолетовые иглы | 0,1 | Cu ²⁺ | — | 57 |
| 20 | | Изатин, NH ₄ OH | C ₆ H ₄ NO ₂ Ag | Пучки красных игл | — | Cu ₂ ²⁺ | 199 | 10 |
| 21 | | Купферон | C ₆ H ₃ N ₂ O ₂ Ag | Бесцветные ромбы | — | Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Bi ³⁺ | — | 120 |

| № по п.п. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Ср. анал. | Литера- турный источ- ник |
|-----------|----------------------|---|--------------------------|---|----------------------------------|--|-----------|------------------------------------|
| 1 | Pb^{2+} | HCl | $PbCl_2$ | Призмы, шестиуголь- ники, дендриты | 0,2 | Ag^+ , Hg_2^{2+} , Tl^+ | 188 | 1 |
| 2 | | KJ | PbJ_2 | Желтые шестиуголь- ники, треугольни- ки | 0,07 | Hg_2^{2+} , Ag^+ | 187 | 1 |
| 3 | | Конц. KJ | $K[PbJ_3]$ | Длинные тонкие иг- лы, пучки игл | Малочув- ствит. | — | 188 | 40 |
| 4 | | KJ, $CsCl$ | $Cs[PbJ_3]$ | Иглы | 0,01 | Bi^{3+} , Sb^{3+} , Au^{3+} | 188 | 40 |
| 5 | | $H_2[PtCl_6]$ | $Pb[PtCl_6] \cdot 4H_2O$ | X-образные кристал- лы | — | K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} | — | 122 |
| 6 | | $NaHCO_3$ | $PbCO_3$ | Раздвоенные по кра- ям палочки | 0,06 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | 189 | 1 |
| 7 | | H_2SO_4 | $PbSO_4$ | Дендриты, X-образ- ные кристаллы, ромбы, шести- угольники | 0,04 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | 188 | 1 |
| 8 | | K_2CrO_4 | $PbCrO_4$ | Желтые мелкие ром- бы и призмы | 0,15 | Ba^{2+} , Ag^+ | 152 | 1 |
| 9 | | $Cu(CH_3COO)_2$, KNO_3 , CH_3COOH | $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ | Черные кубы и пря- моугольники | 0,01— 0,03 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | 186 | 2 |
| 10 | | $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ | $Pb[Hg(CNS)_4]$ | Ромбы, шестиуголь- ники, реже иглы | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 165 | 47 |
| 11 | Азид натрия | | $Pb(N_3)_2$ | Пластинки, палочки | 0,5 | Ag^+ | — | 46 |
| 12 | Азид натрия, HNO_3 | | $Pb(N_3)_2$ | Мелкие звезды, X-об- разные пластинки, X-об- разные кристаллы | 0,5 | Ag^+ | — | 46 |
| 13 | | $H_2C_2O_4$ | PbC_2O_4 | Иглы, шестиуголь- ники, дендриты | 0,2 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} | — | 1 |

| | | | | | | | | |
|----|-----------|--|----------------------------------|---|----------------|---|-----|----|
| 14 | Pb^{2+} | Пикриновая кислота | $(C_6H_2N_3O_7)_2Pb$ | Иглы, параллелограммы | 2 | K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ | 123 | 13 |
| 15 | | Пикролоновая кислота | $(C_{10}H_7N_4O_5)_2Pb$ | Пучки игл | 0,008 | Ca^{2+} | — | 45 |
| 16 | | Гексанитродифениламин | $[(C_6H_2N_3O_6)_2N]_2Pb$ | Буро-красные октаэдры, звездочки | 0,2—0,5 | K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ | 124 | 8 |
| 17 | | Уротропин | — | Шестиугольники | 10 | $Ag^+, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}$ | — | 19 |
| 18 | | Тиомочевина, HNO_3 | $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CS(NH_2)_2$ | Иглы | — | $Ag^+, Hg^{2+}, Tl^+, Cu^{2+}$ | 189 | 4 |
| 19 | | Тиомочевина, пикрат калия | $[Pb(CSN_2H_4)](C_6H_4N_3O_3)_2$ | Бледножелтые крупные иглы | 1,4 | $Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}$ | 182 | 85 |
| 20 | | Хинолин, KJ | — | Тонкие X-образные кристаллы | — | $Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, AsO_4^{3-}$ | — | 19 |
| 21 | | Созоидоловая кислота | — | Желтоватые кристаллы | — | Hg^{2+} | — | 87 |
| 22 | | o-Нитрофенилкарбонат натрия, CH_3COONa | $(O_2NC_6H_4AsO_3H)_2Pb$ | Пучки игл | 0,25 | Mn^{2+}, Fe^{2+} | — | 59 |
| 1 | Hg^{2+} | HCl или NaCl | Hg_2Cl_2 | Мелкие кристаллы | 0,25 | $Ag^+, Pb^{2+}, Tl^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$ | 186 | 1 |
| 2 | | H_2SO_4 | Hg_2SO_4 | X-образные кристаллы и прямоугольники | Мало-чувствит. | | 189 | 25 |
| 3 | | K_2CrO_4 | Hg_2CrO_4 | Красные или оранжевые мелкие кристаллы | 0,5 | Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+ | — | 1 |
| 4 | | $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ | — | Синие кристаллы | 0,6 | Ag^+ | 183 | 19 |
| 5 | | $FeCl_3, (NH_4)_2[Zn(CNS)_4]$ | — | Кирпично-красные иглы | 0,025 | Ag^+, Cd^{2+} | 183 | 83 |
| 6 | | Уротропин | — | Шестиугольники, тетраэдры, октаэдры, палочки, розетки | 1 | $Ag^+, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Au^{3+}$ | 207 | 19 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Открываемый минимум T | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литературный источник |
|-----------|-------------|----------------------------------|---|--|-------------------------|---|----------|-----------------------|
| 7 | Hg_2^{2+} | Пиридин, $K_2Cr_2O_7$ | — | Желтые длинные иглы | 0,08 | Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} | 185 | 23 |
| 8 | | Сульфанилат натрия | $[C_6H_4(NH_2)SO_3]_2 \cdot Hg_2$ | Мелкие X-образные прямоугольники | 0,7 | Ag^+ , Hg_2^{2+} | — | 41 |
| 9 | | Антралиновая кислота | $[C_8H_4(NH_2)COO]_2 \cdot Hg_2$ | Пучки тонких игл | 0,06 | Cu^{2+} | 175 | 68 |
| 10 | | Пикриновая кислота | $[C_6H_2N_3O_7]_2 \cdot Hg_2$ | Оранжевые дендриты | 3 | K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ | 123 | 13 |
| 11 | | Купферон | — | Светлокориновые тонкие нити | 3 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} | — | 121 |
| 1 | Hg^{2+} | KJ | Hg_2I_2 | Желтые и красные кристаллы | 0,08 | Pb^{2+} , Bi^{3+} , Pd^{2+} | 184 | 10 |
| 2 | | $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ | $Co[Hg(CNS)_4]$ | Синие призмы, розетки из игл, треугольники | 0,04—0,01 | Fe^{3+} | 183 | 2 |
| 3 | | $FeCl_3$, $(NH_4)_2[Zn(CNS)_4]$ | — | Кирпично-красные иглы | 0,012 | Cd^{2+} , Ag^+ | 183 | 83 |
| 4 | | $SnCl_2$ | Hg_2Cl_2 | Крестики, палочки | 0,05 | Au^{3+} | 185 | 1 |
| 5 | | Na_3PO_4 | $Hg_3(PO_4)_2$ | Кристаллический осадок | — | Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} | — | 124 |
| 6 | | Уротропин | $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HgCl_2 \cdot H_2O$ | Звезды, тетраэдры, октаэдры | 6 | Ag^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} | 206 | 19 |
| 7 | | Уротропин, KJ | — | Кристаллический осадок | — | Bi^{3+} , Sb^{3+} | 207 | 84 |
| 8 | | Тиомочевина, HNO_3 | — | Иглы | — | Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Tl^+ | 189 | 4 |

| | | | | | | | |
|----|--|---|---|-------|---|-----|-----|
| 9 | Тиомочевина, пикрат ка- ля | — | Кристаллический осадок | — | $\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+},$ Pb^{2+} | 182 | 85 |
| 10 | Пикриновая кислота, NH_4OH | — | Желтые изогнутые длинные иглы | 0,15 | $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ag}^+,$ Au^{3+} | 198 | 69 |
| 11 | α -Нафтиламин | — | Розетки | 0,08 | Bi^{3+} | — | 86 |
| 12 | Сульфанилат натрия | $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Hg}$ | Линзы, иглы | 0,5 | $\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}$ | — | 41 |
| 13 | Созоноловая кислота | — | Желтые пучки игл, дендриты | 5 | Pb^{2+} | — | 87 |
| 14 | Гексанитродифениламин | $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6)_2\text{N}]_2\text{Hg}$ | Темнокрасные окта- эдры или бипира- миды, розетки | 0,5—1 | $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$ | 124 | 8 |
| 15 | Пиридин, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Желтые X-образные кристаллы | 0,08 | $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+},$ $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ | 185 | 67 |
| 16 | Пирамидон, HNO_3 , NH_4CNS | Комплексная соль | Кристаллический осадок | — | $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ | 169 | 38 |
| 17 | Хлорид-акридина, NH_4CNS | $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2\cdot\text{H}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Желтые иглы | 0,5 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{UO}_2^{2+},$ Bi^{3+} | — | 63 |
| 18 | Бруцин, KBr , H_2SO_4 | Комплексная соль | Розетки, ромбы, па- раллелограммы | 0,4 | $\text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | 200 | 19 |
| 19 | o-Оксихинолин, KJ , HNO_3 | Комплексная соль | Розетки из крупных игл | 1,2 | $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ | — | 88 |
| 20 | Сульфат ферродипири- дила, HCl | — | Красные палочки, черные кубы, призмы | 0,02 | $\text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ | — | 52 |
| 21 | Кулферон | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Hg}$ | Бесцветные призмы, друзы | — | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+},$ $\text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ | — | 121 |
| 1 | $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ o-Фенилендиамин, CuSO_4 , H_2SO_4 | $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot [\text{HgJ}_4]$ | Красные прямо- угольники, ром- бы, крестики | — | — | — | 89 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемых минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Странина | Литера- турный источ- ник |
|--------------|-----------------|---|---|--|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 1 | Tl ⁺ | HCl | TlCl | Крестики, кубы | 0,15 | Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ | 191 | 1 |
| 2 | | KJ | TlJ | Желтые мелкие кубы | 0,03 | Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ | 191 | 1 |
| 3 | | (NH ₄) ₂ MoO ₄ , NH ₄ Cl | — | Ромбы, иглы | — | Al ³⁺ | 150 | 48 |
| 4 | | Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] | Tl ₃ [Co(NO ₂) ₆] | Оранжевые мелкие кубы | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ | 119 | 1 |
| 5 | | Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] | Tl ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] | Черные мелкие кубы | 0,001 | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ | — | 1 |
| 6 | | K ₂ [HgJ ₄] | Tl ₂ [HgJ ₄] | Оранжево-желтые призмы | 0,1 | Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Bi ³⁺ | 192 | 40 |
| 7 | | AuCl ₃ | Tl[AuCl ₄]·5H ₂ O | Желтые длинные иг- лы | — | Cs ⁺ | 191 | 1 |
| 8 | | H ₂ [PtCl ₆] | Tl ₂ [PtCl ₆] | Желтые мелкие ок- таэдры | 0,008 | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ | 120 | 1 |
| 9 | | Тиомочевина, HNO ₃ | [Ti(CSN ₂ H ₄) ₄][NO ₃] | Бесцветные длинные иглы | — | Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ | 189 | 125 |
| 10 | | Тиомочевина, HClO ₄ | [Ti(CSN ₂ H ₄) ₄][ClO ₄] | Длинные тонкие иг- лы | 0,008 | Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ | — | 125 |
| 11 | | Пикриновая кислота | C ₆ H ₂ N ₃ O ₇ Tl | Зеленовато-желтые тонкие иглы и оранжево-желтые параллелограммы и прямоугольники | — | NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ | 123 | 10 |
| 12 | | Гексанитродифениламин | (C ₆ H ₂ N ₃ O ₆) ₂ NTl | Желто-оранжевые квадраты, ромбы, прямоугольники | 0,05 | K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ | 124 | 8 |
| 13 | | 2,4-Динитро-α-нафтол | — | Оранжево-желтые призмы и иглы | 0,04 | K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ | — | 38 |

| | | | | | | | | |
|----|----------------------|---------------------------|---|---|----------------|---|-----|-----|
| 14 | Tl ⁺ | o-Оксихинолин | — | Бесцветные ромбы и октаэдр | 7 | Tl ⁴⁺ , In ³⁺ , MoO ₄ ²⁺ , Sn ²⁺ , WO ₄ ²⁻ | — | 116 |
| 1 | Tl ³⁺ | NaJ, CsCl | Cs[TlJ ₄] | Оранжево-красные шестиугольники, прямоугольники, кубы | 0,06 | Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Pt ⁴⁺ | 192 | 40 |
| 1 | Au ³⁺ | RbCl | Rb[AuCl ₄] | Желтые призмы | — | Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Pt ⁴⁺ | 194 | 32 |
| 2 | | CsCl | Cs[AuCl ₄] | Желтые призмы | — | Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Pt ⁴⁺ | 194 | 32 |
| 3 | | TiNO ₃ | Tl[AuCl ₄]·5H ₂ O | Желтые длинные иглы | 6 | Pt ⁴⁺ , MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ | 194 | 1 |
| 4 | | NH ₄ CNS | NH ₄ [Au(CNS) ₄] | Оранжево-желтые иглы, розетки | 0,6 | Ag ⁺ , Hg ²⁺ | 194 | 1 |
| 5 | | NH ₄ CNS, CsCl | Cs[Au(CNS) ₄] | Оранжево-желтые иглы | 0,4 | Pt ⁴⁺ , Pd ²⁺ , Sn ⁴⁺ | 195 | 41 |
| 6 | | NaJ, CsCl | Cs[AuJ ₄] | Черные кубы, крестики | — | Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Pb ²⁺ , Pt ⁴⁺ | 194 | 1 |
| 7 | | AgCl, CsCl, HCl | Cs ₂ Ag[AuCl ₆] | Почти черные крестики, четырех- и шестилучевые звезды | 0,01 | Pt ⁴⁺ | 195 | 32 |
| 8 | Уротропин | | — | Светложелтые иглы, дендриты | 0,6 | Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Pt ⁴⁺ | 192 | 99 |
| 9 | Пиридин, HCl | | C ₅ H ₅ N·H[AuCl ₄] | Желтые кристаллы | Мало-чувствит. | Pt ⁴⁺ | 193 | — |
| 10 | Пиридин, HBr | | C ₅ H ₅ N·H[AuBr ₄] | Бурые призмы | 0,1 | Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ | 193 | 100 |
| 11 | α-Аминопиридин, NaBr | | Комплексная соль | Крупные прямо-угольники и H-образные кристаллы | — | Pt ⁴⁺ | 194 | 62 |

| Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|--------------|--|---|--|-----------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 12 Au^{3+} | Пиперазин, NaBr | Комплексная соль | Желтые или красные призмы | — | Pt^{4+} | — | 38 |
| 13 | Кофенин | — | Светложелтые иглы, призмы | — | Pd^{2+} | 213 | 38 |
| 14 | Кофенин, NaBr | $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H[AuBr_4] \cdot 2H_2O$ | Оранжево-желтые иглы | — | Pt^{4+} | — | 38 |
| 15 | Акридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Желтые изогнутые иглы | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} | 208 | 38 |
| 16 | Пикриновая кислота, NH_4OH | — | Желтые иглы, ро- зетки, X-образные дендриты | 0,2 | Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} | 198 | 69 |
| 1 | Cu^{2+} | $Cs_4[CuCl_6]$ | Кристаллический осадок | — | Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} | — | 1, 2 |
| 2 | $Pb(CH_3COO)_2$, KNO_3 , CH_3COOH | $K_3Pb[Cu(NO_2)_6]$ | Черные кубы | 0,03 | Ni^{2+} , Co^{2+} | 195 | 1 |
| 3 | $Pb(CH_3COO)_2$, KNO_3 , $CsCl$, CH_3COOH | $Cs_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ | Черные мелкие кубы | 0,01 | Ni^{2+} , Co^{2+} | 195 | 1 |
| 4 | $Pb(CH_3COO)_2$, KNO_3 , $TiNO_3$, CH_3COOH | $Ti_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ | Черные мелкие кубы | 0,01 | Ni^{2+} , Co^{2+} | 195 | 1 |
| 5 | $K_4[Fe(CN)_6]$, NH_4OH | $Cu(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ | Светложелтые, крас- новатые дендри- ты и пластинки неправильной фор- мы, реже квадра- ты, ромбы | 0,1 | — | 199 | 1 |
| 6 | $K_3[Co(CN)_6]$ | $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ | Синеватые кристал- лы | — | Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} | 164 | 44 |

| 7 | Cu^{2+} | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Желто-зеленые розетки, иглы, расщипленные посредине | 0,1 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 196 | 7 |
|----|--|--|--|--|-------------|--|-----|----|
| 8 | $\text{ZnSO}_4, (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | | $(\text{Zn}, \text{Cu}) [\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Фиолетовые дендриты | 0,015 | Fe^{3+} | 196 | 69 |
| 9 | $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2, (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | | $(\text{Cd}, \text{Cu}) [\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Фиолетовые призмы | 0,005 | Fe^{3+} | 196 | 92 |
| 10 | Тиомочевина, HNO_3 | | — | Кристаллический осадок | — | $\text{Pb}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$ | 189 | 4 |
| 11 | Тиомочевина, пикрат калия | | — | Кристаллический осадок | — | $\text{Cd}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | 182 | 85 |
| 12 | Пикриновая кислота, NH_4OH | | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ | Зеленовато-желтые кристаллы | 0,0012—0,05 | $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$ | 197 | 69 |
| 13 | Кулерон, NH_4OH | | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}$ | Зеленоватые розетки из игл | — | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 173 | 38 |
| 14 | o-Оксихинолинсульфонисый калий (хинозол), NH_4OH | | o-Оксихинолинсульфонат меди | Желтые тонкие иглы и пучки игл | — | $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | — | 93 |
| 15 | Антралиловая кислота | | $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{Cu}$ | Светлозеленые шестиугольные, розетки | 0,015 | $\text{Zn}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}$ | 174 | 68 |
| 16 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{NH}_4\text{CNS}, \text{HCl}$ | | $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}] (\text{CNS})_2$ | Зеленовато-желтые X-образные дендриты | 0,05 | Cd^{2+} | 197 | 94 |
| 17 | $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{NH}_4\text{CNS}, \text{HCl}$ | | Смешанные кристаллы | Желтые параллелограммы, трапеции | 0,01 | — | 197 | 19 |
| 18 | Уротропин, NH_4CNS | | $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] (\text{CNS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Зеленовато-желтые прямоугольные и X-образные кристаллы | 0,2 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 202 | 19 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|--------------|------------------|--|--|--|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 19 | Cu^{2+} | Пиридин, NH_4CNS | $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] (\text{CNS})_2$ | Желтовато-зеленые розетки из паль- чек, X-образные изогнутые кри- сталлы | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , VO_3^- | 166 | 61 |
| 20 | | α -Аминопиридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Кристаллический осадок | — | Co^{2+} , Zn^{2+} | — | 62 |
| 21 | | β -Нафтиламин, NH_4CNS | Комплексная соль | Иглы, призмы, ро- зетки | 2 | Cd^{2+} | — | 86 |
| 22 | | Пирамидон, NH_4CNS | Комплексная соль | Бурые кристаллы | — | Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} | 169 | 38, 65 |
| 23 | | Цинхонин, HNO_3 , NH_4CNS | Комплексная соль | Параллелограммы, двойники из па- раллелограммов, розетки | 1 | Cd^{2+} | — | 67 |
| 24 | | Акридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Розетки из игол | Мало- чувствит. | Zn^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} | 208 | 38 |
| 25 | | Никотин, NH_4CNS | Комплексная соль | Зеленые шести- угольники и ромбы | 0,4 | Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} | — | 58 |
| 26 | | Пиридин, KBg | $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ | Зеленые иглы | — | Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+} | 164 | 61 |
| 27 | | Бензидин, KJ | Продукт окисления бензидина | Синие и фиолетовые иглы и дендриты | 0,02 | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и другие окис- лители | — | 129 |
| 28 | | Хинолин, KJ , HCl | Комплексная соль | Темнобурые ромбы и восьмиугольники | 0,2 | Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , AsO_4^{3-} | — | 19 |
| 29 | | o-Оксихинолин, KJ , HNO_3 | Комплексная соль | Желто-зеленые ро- зетки из тонких игл | 0,06 | Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} | — | 88 |

| | | | | | | | | |
|----|--------------------|---|--|---|-------|---|-----|-----|
| 30 | Cu^{2+} | Пиридин, KMnO_4 | — | Светлофиолетовые шестиугольники, звезды | 0,1 | Ag^+ | — | 57 |
| 31 | | Пиридин, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Желтые мелкие пря- моугольники | 0,1 | Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} | 185 | 67 |
| 32 | | Нафтоловый желтый $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OH})$ (SO_3H), аммиак | — | Желтые длинные иглы | 1 | — | — | 117 |
| 1 | Cu_2^{2+} | Янтарная кислота, NH_4OH | Сульфат меди и ам- мония | Зеленые длинные призмы | — | La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} Hg^{2+} | — | 1 |
| 2 | | Антрахиновая кислота | — | Светлозеленые приз- мы, шестиуголь- ники | 0,015 | Ag^+ | — | 68 |
| 3 | | Изатин, NH_4OH | $(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu}_2$ | Почти бесцветные звездочки | — | Ag^+ | 199 | 10 |
| 1 | Cd^{2+} | RbCl | $\text{Rb}_4[\text{CdCl}_6]$ | Ромбоэдры | 0,01 | Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , In^{3+} , Pt^{IV} | 203 | 1 |
| 2 | | CsCl | $\text{Cs}_4[\text{CdCl}_6]$ | Бипирамиды | — | Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , In^{3+} , Pt^{IV} | 203 | 1 |
| 3 | | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ | Квадраты | — | Zn^{2+} , Mn^{2+} | 164 | 44 |
| 4 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Призмы | 1 | Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} | 202 | 1 |
| 5 | | $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$ | $\text{Cd}[\text{Zn}(\text{CNS})_4]$ | Узкие длинные пря- моугольники, иг- лы, розетки | 0,25 | Ag^+ , Hg^{2+} | 184 | 83 |
| 6 | | $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ | Кристаллический осадок | 1 | Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} | — | 44 |
| 7 | | $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ | $\text{Cd}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ | Розетки из паралле- лограммов | — | Co^{2+} | — | 123 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Справ- очный | Литера- турный источ- ник |
|-----------|--|----------------------------------|--|---|----------------------------------|--|-----------------|------------------------------------|
| 8 | Cd^{2+} | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Призмы, кресты, ромбы | 0,35 | Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . | 204 | 2 |
| 9 | Уротропин | | — | Пучки игл, палочки | 3 | Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , Sn^{2+} | 207 | 19 |
| 10 | Уротропин, NH_4CNS | | $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2](\text{CNS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Параллелограммы, ромбы | 2 | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} | 202 | 19 |
| 11 | Пиридин, NH_4CNS | | $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ | Мелкие призмы | 0,05 | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , VO_3^- | 200 | 61 |
| 12 | Гидразин, NH_4CNS | | Комплексная соль | Кристаллический осадок | 0,07 | Cu^{2+} | — | 27 |
| 13 | Анилин, NH_4CNS , HCl | | Комплексная соль | Параллелограммы, трапеции | 3 | Cu^{2+} | 197 | 94 |
| 14 | Пиридон, HNO_3 , NH_4CNS | | — | Шестиугольники, дендриты | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} | — | 38 |
| 15 | Акридин, NH_4CNS | | Комплексная соль | Розетки из игл | Мало чувствит. | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} | 208 | 38 |
| 16 | β -Нафтиламин, NH_4CNS | | Комплексная соль | Пластинки | 0,12 | Cu^{2+} | — | 86 |
| 17 | Морфолин, NH_4CNS | | Комплексная соль | Бесцветные парал- лелограммы, ром- бы и др. | 0,1 | Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} | — | 118 |
| 18 | Хинолин, NH_4CNS , HNO_3 | | Комплексная соль | Комочки, покрытые тонкими иглами | 3 | Co^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} | 201 | 12 |
| 19 | Никотин, NH_4CNS | | Комплексная соль | Дендриты, розетки | 0,4 | Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} | — | 58 |
| 20 | Пиридин, KBr | | $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Br}_2$ | Мелкие призмы | 0,05 | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+} | 200 | 61 |

| | | | | | | | | |
|----|------------------|---|--|---|------|--|-----|---------|
| 21 | Cd^{2+} | Антипирин, КВг | $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2) \cdot \text{H}_2[\text{CdBr}_4] \cdot 2\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ | Призмы, дендриты, X-образные кристаллы | — | Zn^{2+} | 202 | 65, 95 |
| 22 | | Бруцин, КВг, H_2SO_4 | $(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{CdBr}_4]$ | Розетки, ромбы, параллелограммы | 0,12 | Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} | 199 | 96, 132 |
| 23 | | Уротропин, КJ | Комплексная соль | Шестиугольники | 1 | Hg^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} | 202 | 84 |
| 24 | | Хинолин, КJ, HCl | Комплексная соль | Кристаллический осадок | 0,1 | Cu^{2+} , Bi^{3+} | — | 19 |
| 25 | | o-Оксихинолин, КJ, HNO_3 | Комплексная соль | Мелкокристаллический осадок | 1,2 | Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} | — | 88 |
| 26 | | Пиридин, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $[\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Желтые мелкие шестиугольники, трапедии, параллелограммы, па- лочки | 0,3 | Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} | 185 | 67 |
| 27 | | Пикриновая кислота, NH_4OH | — | Желтые параллелограммы, розетки | 1 | Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} | 198 | 69 |
| 28 | | Пикрат калия, тиомочевина | $[\text{Cd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4] \cdot (\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$ | X-образные кристаллы | 0,03 | Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ | 182 | 85 |
| 29 | | Тиомочевина, соль Рей-неке | — | Мелкие иглы | 0,02 | Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+} | — | 85 |
| 30 | | Купферон, NH_4OH | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cd}$ | Иглы | — | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} | 173 | 38, 121 |
| 31 | | Хлорид тетрафенилфосфония $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ | — | Бесцветные X-образные кристаллы | 0,3 | Zn^{2+} , MnO_4^- | — | 127 |
| 1 | Bi^{3+} | RbCl | $\text{Rb}_2[\text{BiCl}_6] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ | Ромбы, шестиугольники | 0,13 | Pb^{2+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} | 205 | 1 |
| 2 | | CsCl | $\text{Cs}_2[\text{BiCl}_6] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ | Ромбы, шестиугольники | — | Pb^{2+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} | 205 | 1 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-----------|------------------|---|--|---|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 3 | Bi^{3+} | RbCl , KJ | $\text{Rb}[\text{BiI}_4]$ или $\text{Rb}_2[\text{BiI}_5]$ | Красные шести- угольники | — | Sb^{3+} , Au^{3+} , Pb^{2+} | 205 | 1 |
| 4 | | CsCl , KBr | $\text{Cs}[\text{BiBr}_4]$ или $\text{Cs}_2[\text{BiBr}_5]$ | Зеленовато-желтые кристаллы | — | Sb^{3+} , Au^{3+} , Pb^{2+} | 205 | 38 |
| 5 | | CsCl , KJ | $\text{Cs}[\text{BiI}_4]$ или $\text{Cs}_2[\text{BiI}_5]$ | Красные шести- угольники | — | Sb^{3+} , Au^{3+} , Pb^{2+} | 205 | 1 |
| 6 | | KJ , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | Смешанные кристаллы | Оранжевые иглы | 0,1 | — | — | — |
| 7 | | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | $\text{KBi}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Кристаллический осадок | — | Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} | — | 49 |
| 8 | | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Кристаллический осадок | 0,01 | Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} | — | 44 |
| 9 | | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3 | — | Кристаллический осадок | — | PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} | — | 1 |
| 10 | | Na_2HAsO_4 , HNO_3 | $\text{BiAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Мелкие шарики, эл- -липсы, реже ром- бы | — | — | — | 126 |
| 11 | | Na_2SO_4 | $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | Палочки, розетки | 0,3 | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{3+} | 209 | 47 |
| 12 | | K_2SO_4 | $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | Шестиугольники, звезды | 0,3 | Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} | 209 | 1 |
| 13 | | ZnSO_4 , $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ | Смешанные кристаллы | Розовые кристаллы | — | Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} | 165 | 49 |
| 14 | | $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{K}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ | Бипирамиды | 0,3 | Ca^{2+} , Sn^{2+} , Ce^{3+} | 208 | 1 |
| 15 | | Уротропин, HCl | $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_3 \cdot \text{BiCl}_3$ | Ромбы, октаэдры | 0,4 | Ag^+ , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Au^{3+} | 206 | 22 |
| 16 | | Уротропин, KJ | $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HJ})_5 \cdot$ $3\text{H}[\text{BiI}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Оранжево-желтые шестиугольники | 0,05 | Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} | 207 | 84 |

| | | | | | | | | |
|----|------------------|--|---|---|-----------|--|-----|-----|
| 17 | Bi^{3+} | Пиридин, КJ | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{BiJ}_4]$ | Оранжевые и красные призмы и изогнутые иглы | — | Sb^{3+} | 208 | 12 |
| 18 | | α -Аминопиридин, NaJ | Комплексная соль | Красные пластинки и H-образные кристаллы | 1, 2 | Sb^{3+} | — | 62 |
| 19 | | Хинолин, КJ | $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}[\text{BiJ}_4]$ | Оранжевые или бурые параллелограммы и прямоугольники | 0, 1—0, 2 | Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} | 208 | 19 |
| 20 | | o-Оксихинолин, КJ | $\text{C}_9\text{H}_7\text{NON} \cdot \text{H}[\text{BiJ}_4]$ | Оранжевые или красные розетки из игл | 0, 008 | Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} | 208 | 88 |
| 21 | | β -Нафтиламин, КJ | Комплексная соль | Желтые, бурые параллелограммы, из игл, розетки из игл | 1 | Sb^{3+} | 208 | 86 |
| 22 | | Пиперазин, NaJ | Комплексная соль | Красные пластинки, призмы | — | Sb^{3+} | 208 | 38 |
| 23 | | Хлорид бензидина, КJ | $(\text{H}_2\text{NCS}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNH}_2) \cdot \text{H}_2\text{BiJ}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Желтые и красные иглы, ромбоздры | 14 | Cu^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | — | 119 |
| 24 | | 2-Метилбензтиазол, КJ | $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS} \cdot \text{H}[\text{BiJ}_4]$ | Красно-оранжевые иглы | — | Sb^{3+} | — | 90 |
| 25 | | Иодид тетраэтиламмония | — | Оранжевые треугольники | — | Sb^{3+} | — | 91 |
| 26 | | Кофенин, HCl | Комплексная соль | Оранжевые призмы | 0, 5 | Sb^{3+} | — | 49 |
| 27 | | Бруцин, KBr, H_2SO_4 | Комплексная соль | Зеленовато-желтые розетки из игл | 0, 4 | Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} | 200 | 19 |
| 28 | | Хинолин, NH_4CNS | Комплексная соль | Золотисто-желтые X-образные кристаллы | 0, 3 | Co^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} | 208 | 28 |
| 29 | | Хлорид акридина, NH_4CNS | $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N})_3 \cdot \text{H}_3[\text{Bi}(\text{CNS})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Оранжево-желтые параллелограммы | 2 | Zn^{2+} , Co^{2+} , UO_2^{2+} , Hg^{2+} | 208 | 63 |

| № по п/п | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|----------|------------------------|---|---|---|----------------------------------|---|----------|------------------------------------|
| 30 | Bi^{3+} | Пирамидон, HNO_3 , NH_4CNS | Комплексная соль | Кристаллический осадок | — | Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} | 208 | 38 |
| 31 | | Тиомочевина, соль Рейнке | $[\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_6] \cdot$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{CNS})_4]$ | Розетки из игл | 0,17 | Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} | — | 85 |
| 32 | | Сульфат ферродипиридила, HCl | — | Черные шарики, друзы, красные розетки | 0,1 | Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} | — | 52 |
| 33 | | Купферон | — | Бесцветные длинные иглы | — | Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} | — | 121 |
| 1 | $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ | KCl | $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ | Бурые октаэдры | — | Pt^{4+} , Pd^{2+} , Pb^{2+} | 210 | 1 |
| 2 | | CsCl | $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_6]$ | Красно-бурые мел- кие кристаллы | 0,8 | Pt^{4+} , Pd^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} | 210 | 1 |
| 3 | | TiNO_3 | $\text{Ti}_2[\text{RuCl}_6]$ | Желтые кристаллы | — | Pt^{4+} , WO_2 — | 210 | 1 |
| 4 | | $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ | $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ | Серо-зеленые кубы | — | Pt^{4+} , Ir^{4+} , Hg^{2+} | 210 | 103 |
| 5 | | $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ | — | Красные трехлуче- вые розетки | — | Sb^{3+} , Bi^{3+} | 210 | 103 |
| 1 | Ru^{3+} | CsCl | $\text{Cs}_3[\text{RuCl}_6]$ | Розово-красные иг- лы, палочки | Мало- чувствит. | Pt^{4+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Sn^{4+} | — | 1 |
| 2 | | KNO_2 | $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые мелкие ку- бы | 0,1 | Co^{2+} , Pd^{2+} | — | 1 |
| 3 | | KNO_2 , CsCl | $\text{Cs}_3[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]$ | Желтые мелкие ку- бы, розетки | — | Co^{2+} , Pd^{2+} | — | 1 |
| 4 | | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4Cl | — | Красные иглы, пуч- ки игл | — | Pt^{2+} , Pt^{4+} | — | 1 |

| 5 | Ru^{3+} | $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, HNO_3 | — | Желтые кристаллы | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | — | 38 |
|---|-----------|---------------------------------|--------------------|--|----------------|---|-----|-----|
| 1 | Rh^{3+} | KNO_3 | $K_3[Rh(NO_2)_6]$ | Желтые кубы | 0,1 | Co^{2+} | 210 | 1 |
| 2 | | KNO_3 , $CsCl$ | $Cs_3[Rh(NO_2)_6]$ | Желтые кубы | $< 0,1$ | Co^{2+} | 211 | 1 |
| 3 | | $CsCl$ | $Cs_3[RhCl_6]$ | Розово-красные иглы, палочки | Мало-чувствит. | — | 211 | 1 |
| 4 | | $(NH_4)_2 [Hg(CNS)_4]$ | — | Желтые кристаллы | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 211 | 38 |
| 5 | | Тиомочевина | — | Красновато-бурые шестиугольники | — | Pd^{2+} | 212 | 103 |
| 1 | Pd^{2+} | KCl , этиловый спирт | $K_2[PdCl_4]$ | Бледножелтые длинные иглы и пластинки | — | Pt^{4+} , Ru^{4+} , Pb^{2+} | 212 | 1 |
| 2 | | $RbCl$ | $Rb_2[PdCl_4]$ | Желтые иглы, пластинки, призмы | — | Pt^{4+} , Ru^{4+} , Pb^{2+} | 212 | 32 |
| 3 | | $CsCl$ | $Cs_2[PdCl_4]$ | Желтые иглы, пластинки, призмы | — | Pt^{4+} , Ru^{4+} , Rh^{3+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} | 212 | 134 |
| 4 | | KCl , $TiNO_3$ | $Tl_2[PdCl_4]$ | Бурые палочки, иглы | 0,2 | Pt^{4+} , Ru^{4+} , Au^{3+} | 212 | 1 |
| 5 | | $NaBr$, $RbCl$ | $Rb_2[PdBr_4]$ | Буру-красные иглы и призмы | — | Pt^{4+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} | 212 | 134 |
| 6 | | $NaBr$, $CsCl$ | $Cs_2[PdBr_4]$ | Буру-красные иглы и призмы | — | Au^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} | 212 | 134 |
| 7 | | NH_4CNS , $TiNO_3$ | $Tl_2[Pd(CNS)_4]$ | Буру-желтые прямоугольные кристаллы, розетки | 0,07 | Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} , MoO_4^{2-} | 212 | 1 |
| 8 | | KJ , NH_4OH | $[Pd(NH_3)_2J_2]$ | Бурые, желтые прямоугольные дендриты | 0,1 | Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} | 213 | 1 |

| Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Открываемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литературный источник |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|---|----------|-----------------------|
| Pd^{2+} | $Hg(CN)_2$, NH_4OH KNO_3 | — $K_2[Pd(NO_2)_4]$ | Мелкие кубы | 2 | — | — | 1 |
| 9 | | | Бледножелтые иглы и прямоугольники | — | Co^{2+} , Rh^{3+} | 212 | 46 |
| 10 | Рубеановая кислота | — | Темнокрасные иглы | — | Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} | — | 130 |
| 11 | Тиомочевина | $[Pd(CSN_2H_4)_4]Cl_2$ | Бурые моховидные образования, желтые квадраты, иглы | — | OsO_4^{2-} | 211 | 103 |
| 12 | | | | | | | |
| 13 | Уротропин | — | Кристаллический осадок | 15 | Pt^{4+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} | 193 | 99 |
| 14 | Кофеин | — | Пластинки неправильной формы | — | Au^{3+} | 213 | 103 |
| 15 | Акридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Шестиугольники | — | Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{4+} | 208 | 38 |
| 16 | Диметилглюксим | $Pd(C_4H_7N_2O_2)_2$ | Желтые иглы | 0,005 | Ni^{2+} | 211 | 104 |
| 17 | Дициандимидин | $Pd(C_2H_5N_4O)_2$ | Пучки желтых па- лочек | — | Ni^{2+} | 171 | 73 |
| 18 | Нитрозогуанидин | $Pd(CH_3N_4O)_2$ | Желтые иглы | 0,1 | Ni^{2+} , Ag^+ | 171 | 74 |
| 1 | AsO_4^{3-} | $AgNO_3$ | Бурые звездочки и палочки | 0,08 | Cl^- , Br^- , J^- , PO_4^{3-} | 215 | 1 |
| 2 | $Hg_2(NO_3)_2$ | Ag_3AsO_4 Hg_3AsO_4 | Светложелтые звездочки и дендриты | 0,3 | Cl^- , Br^- , J^- , PO_4^{3-} | 215 | 47 |
| 3 | $(NH_4)_2MoO_4$, HNO_3 | $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3$ | Желтые мелкие кристаллы | 0,2 | PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , Bi^{3+} | 215 | 1 |

| | | | | | | | | |
|---|---------------------|---|--|-------------------------------------|----------|---|-----|----|
| 4 | AsO_4^{3-} | MgCl_2 , NH_4Cl , NH_4OH | $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Трапезции, призмы, дендриты | 0,05 | PO_4^{3-} | 214 | 10 |
| 5 | | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4OH | $\text{NH}_4\text{CaAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Прямоугольники | 0,04 | PO_4^{3-} | 214 | 1 |
| 6 | | $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4OH | $\text{NH}_4\text{ZnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Кристаллический осадок | — | PO_4^{3-} | 215 | 1 |
| 7 | | Хинолин, NaJ , HCl | — | Желто-оранжевые иглы | 0,0004 | Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} | 218 | 38 |
| 8 | | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3 , моноэтаноламин | $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_5 \cdot \text{H}_3[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Желтые ромбы | 0,015 | PO_4^{3-} | 217 | 97 |
| 1 | AsO_3^{3-} | AgNO_3 | Ag_3AsO_3 | Желтые мелкие кристаллы | — | PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , Cl^- , Br^- | 215 | 47 |
| 2 | | KJ , HCl | AsJ_3 | Желтые шестиугольники, треугольники | 0,02—0,2 | Pb^{2+} , Sn^{2+} | 217 | 20 |
| 3 | | KJ , CsCl | $\text{Cs}_2[\text{AsJ}_5]$ или $\text{Cs}_3[\text{AsJ}_6]$ | Красные шестиугольники | 0,01 | Sb^{3+} , Bi^{3+} | 206 | 98 |
| 1 | Sb^{3+} | Царская водка, NaCl | $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ | Призмы | 0,05—0,5 | — | 218 | 1 |
| 2 | | CsCl | $\text{Cs}_2[\text{SbCl}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Шестиугольники | 0,16 | Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} | 205 | 1 |
| 3 | | CsCl , KBr | $\text{Cs}_2[\text{SbBr}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Зелено-желтые кристаллы | — | Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Au^{3+} | 205 | 38 |
| 4 | | CsCl , NaJ | $\text{Cs}[\text{SbJ}_4]$ или $\text{Cs}_2[\text{SbJ}_5]$ | Красные шестиугольники | 0,1 | Bi^{3+} , Au^{3+} , Pt^{IV} | 205 | 1 |
| 5 | | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $(\text{SbO})\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Пучки тонких игл | 1 | Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} | — | 1 |
| 6 | | Бруцин, KBr , H_2SO_4 | Комплексная соль | Розетки из игл и палочек | 0,3 | Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} | 200 | 19 |
| 7 | | Уротропин, HCl | — | Крупные прямоугольники, октаэдры | 0,4 | Hg^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} | 206 | 19 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Открываемый минимум t | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литературный источник |
|-----------|-----------|------------------------------------|---------------------------|--|-------------------------|---|----------|-----------------------|
| 8 | Sb^{3+} | Уротропин, KJ | Комплексная соль | Оранжевые шестигугольники | 0,05 | Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} | 207 | 84 |
| 9 | | Иодид тетраэтиламмония | — | Красные шестигугольники | — | Bi^{3+} | — | 91 |
| 10 | | α -Аминопиридин, NaJ | Комплексная соль | Оранжево-желтые пластинки и H-образные кристаллы | 7,5 | Bi^{3+} | — | 62 |
| 11 | | Пиперазин, NaJ | Комплексная соль | Золотисто-желтые таблички и призмы | — | Bi^{3+} | — | 38 |
| 12 | | Хинолин, KJ | Комплексная соль | Оранжевые параллелограммы и прямоугольники | 0,3 | Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} | — | 19 |
| 13 | | 2-Метилбензотиазол, KJ | $C_8H_7NS \cdot H[SbJ_4]$ | Желтые иглы | — | Bi^{3+} | — | 90 |
| 14 | | Хинолин, $H_2C_2O_4$ | — | Прямоугольники, шестигугольники, дендриты | 1,0 | Sn^{2+} | — | 116 |
| 15 | | o-Оксхинолин | — | Светлозеленые прямоугольники, X-образные кристаллы | 2,2 | Sn^{2+} , Tl^{+} , Ti^{IV} , Ir^{3+} | — | 116 |
| 16 | | Дибромоксхинолин, $(NH_4)_2C_2O_4$ | — | Желтые или оранжевые кубы, прямоугольники, ромбы | 0,9 | Sn^{2+} | — | 116 |
| 1 | Sn^{2+} | $HgCl_2$ | Hg_2Cl_2 и Hg | Белый или серый осадок | 0,07 | Восстановители | 220 | 1 |
| 2 | | KJ, HCl | SnJ_2 | Иглы | — | | 218 | 2 |

| | | | | | | | | |
|---|---------------------|---|---|--|-------|--|-----|-----|
| 3 | Sn^{2+} | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | SnC_2O_4 | Х-образные кристаллы, ромбы | 0,1 | — | 220 | 1 |
| 4 | | Уротропин, HCl | $\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Иглы, розетки, шестигульнички, октаэды | 0,2 | $\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | 206 | 84 |
| 5 | | Уротропин, KJ | Комплексная соль | Желтые октаэды | 2 | $\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | 207 | 84 |
| 6 | | Хинолин, KJ | Комплексная соль | Желтые длинные шестигульнички, параллелограммы | — | $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | — | 19 |
| 7 | | Сульфат ферродипридила, HCl | — | Темноокрасные звезды, крестики | 0,5 | $\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | 220 | 70 |
| 8 | | о-Оксихинолин | — | Желтыепрямоугольнички | 0,2 | $\text{Ti}^{+}, \text{Ti}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | — | 116 |
| 9 | | Дибромоксихинолин | — | Светлозеленые прямоугольнички | 0,05 | $\text{In}^{3+}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ | — | 116 |
| 1 | Sn^{4+} | RbCl | $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ | Мелкие октаэды | 0,2 | $\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Au}^{3+}$ | 219 | 1 |
| 2 | | CsCl | $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ | Очень мелкие октаэды | 0,2 | $\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Au}^{3+}$ | 219 | 1 |
| 3 | | KJ, HCl | — | Иглы | — | $\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | — | 19 |
| 4 | | NaJ, CsCl | $\text{Cs}[\text{SnJ}_3]$ | Черные квадраты и ромбы | — | $\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ | 206 | 40 |
| 5 | | Сульфат ферродипридила, HCl | — | Темноокрасные шестигульнички и четырехлучевые звезды | 0,001 | $\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ | 220 | 70 |
| 1 | MoO_4^{2-} | TiNO_3 | Ti_2MoO_4 | Шестигульнички, звезды | 0,03 | $\text{WO}_4^{2-}, \text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{4+}$ | 222 | 1 |
| 2 | | $\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{HNO}_3$ | $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ | Желтые мелкие кристаллы | 0,01 | WO_4^{2-} | 221 | 1 |
| 3 | | Пирокатехин, бензиламин, CH_3COOH | — | Оранжевые палочки | — | — | — | 38 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|--------------|------------------------|--|--|---|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 4 | MoO_4^{2-} | Уротропин | — | Бипирамиды, призмы | — | Ag^+ , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} | 222 | 99 |
| 5 | | Хинолин, NH_4CNS | — | Желтые крупные кристаллы | — | Cd^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} , VO_3^- | 222 | 12 |
| 6 | | Дибромоксихинолин | — | Темнозеленые мел- кие иглы и розетки | 0,02 | In^{3+} , WO_4^{2-} | — | 116 |
| 1 | WO_4^{2-} | NH_4Cl | Паравольфрамат ам- мония Ti_2WO_4 | Ромбы, палочки | 0,15 | Au^{3+} , Pt^{4+} | 222 | 101 |
| 2 | | KOH , TiNO_3 | BaWO_4 | Шестиугольники, звезды | 0,08 | MoO_4^{2-} , Au^{3+} | 222 | 1 |
| 3 | | BaCl_2 | | Кристаллический осадок | — | SO_4^{2+} , CrO_4^{2-} | — | 25 |
| 4 | | Na_2HPO_4 , NH_4Cl | $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Бесцветные мелкие кристаллы | 0,12 | MoO_4^{2-} | 222 | 1 |
| 5 | Уротропин | | — | Бипирамиды, призмы | — | Ag^+ , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} | — | 99 |
| 6 | Хинолин, KBr | | — | Зеленые длинные иглы | 0,08 | Cu^{2+} , Cd^{2+} | — | 116 |
| 7 | o-Оксихинолин | | — | Темнозеленые призм ы и розетки | 0,05 | Ti^+ , In^{3+} , Sn^{2+} , MoO_4^{2-} | — | 116 |
| 8 | Дибромоксихинолин | | $\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{ON})_2$ | Темнозеленые иглы и розетки | 0,75 | In^{3+} , MoO_4^{2-} | — | 116 |
| 1 | $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ | KCl | $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ | Темнокрасные окта- эдры | — | Pt^{4+} , Ru^{4+} , Rh^{3+} , Sn^{4+} | 226 | 1 |

| | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--|--|--------|---|-----|-----|
| 2 | RbCl | Rb ₂ [IrCl ₆] | Темнокрасные октаэды | 0, 1 | Pt ⁴⁺ , Ru ⁴⁺ , Rh ³⁺ , Sn ⁴⁺ | 226 | 1 |
| 3 | CsCl | Cs ₂ [IrCl ₆] | Темнокрасные мелкие октаэды | — | Pt ⁴⁺ , Ru ⁴⁺ , Rh ³⁺ , Sn ⁴⁺ | 226 | 1 |
| 4 | CH ₃ NH ₂ ·HCl | (CH ₃ NH ₂) ₂ ·H ₂ [IrCl ₆] | Красные октаэды и шестиугольники | — | Ru ⁴⁺ , Pt ⁴⁺ | 226 | 103 |
| 5 | Уротропин | — | Кристаллический осадок | 2 | Pt ⁴⁺ , Au ³⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ | 193 | 99 |
| 6 | Тиомочевина | — | Бесцветные розетки | — | Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺ | 212 | 103 |
| 1 | [PtCl ₆] ²⁻ | K ₂ [PtCl ₆] | Светложелтые октаэды | 0, 6 | Sn ⁴⁺ , Ir ⁴⁺ , Au ³⁺ | 225 | 1 |
| 2 | RbCl | Rb ₂ [PtCl ₆] | Желтые мелкие октаэды | 0, 2 | Sn ⁴⁺ , Au ³⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ | 225 | 1 |
| 3 | TiNO ₃ | Ti ₂ [PtCl ₆] | Желтые мелкие октаэды | 0, 004 | Au ³⁺ , MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ | 225 | 1 |
| 4 | NH ₄ OH, NaJ | (NH ₄) ₂ [PtCl ₆] | Темнокрасные, почти черные иглы, розетки | — | Pd ²⁺ , Ru ⁴⁺ | 225 | 4 |
| 5 | CH ₃ NH ₂ ·HCl | (CH ₃ NH ₂) ₂ ·H ₂ [PtCl ₆] | Светложелтые мелкие октаэды | — | Ru ⁴⁺ | — | 103 |
| 6 | Уротропин | C ₆ H ₁₂ N ₄ ·H ₂ [PtCl ₆] | Желтые октаэды | 0, 5 | Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Sn ²⁺ , Au ³⁺ | 193 | 99 |
| 7 | Тиомочевина | — | Красноватые дендриты | — | Pd ²⁺ , Ir ⁴⁺ | 212 | 103 |
| 8 | m-Толуидин, HCl | [C ₆ H ₄ (NH ₂)CH ₃] ₂ ·H ₂ [PtCl ₆] | Пучки желтых длинных кристаллов | — | Br ₂ | 225 | 103 |
| 9 | m-Фенилендиамин | C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ ·H ₂ [PtCl ₆] | Светложелтые длинные иглы | — | Br ₂ | 225 | 103 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-----------|------------------------|--|--|--|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 10 | $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ | Пиридин, NaBr | $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{PtBr}_6]$ | Желтые, желто-оранжевые прямо-угольники, парал-лелограммы, при-змы | Мало-чувствит. | Au^{3+} , Cd^{2+} | 193 | 100 |
| 11 | | Акридин, NH_4CNS | Комплексная соль | Кристаллический осадок | — | Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Pd^{2+} | — | 38 |
| 12 | | Сульфат ферродипиридила | $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3] \cdot [\text{PtCl}_6]$ | Красные звезды, дендриты | 0,01 | ReO_4^- , CrO_4^{2-} , CNS^- | — | 52 |
| 1 | Pt^{2+} | KCl | $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ | Фиолетовые квад-ратные призмы | — | Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ru^{4+} , Pb^{2+} | — | 131 |
| 2 | | NH_4OH | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$ | Зеленые иглы | Мало-чувствит. | — | 225 | 1 |
| 3 | | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4Cl , NH_4OH | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$ | Фиолетовые иглы | 0,06 | Rh^{3+} | 226 | 1 |
| 4 | | NH_4CNS , TiNO_3 | $\text{Ti}_2[\text{Pt}(\text{CNS})_4]$ | Желто-бурые ромбы | — | Au^{3+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} | — | 1 |
| 1 | OsO_4^{2-} | KOH, этиловый спирт | $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Красновато-фиоле-товые октаэдры | 0,1 | — | 226 | 1 |
| 2 | | KOH, NH_4OH , этиловый спирт | $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ | Светло-желтые па-лочки и дендриты | 0,05 | Pt^{2+} | 226 | 1 |
| 3 | | Тиомочевина, HCl | $[\text{Os}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3\text{OH}$ | Розовые иглы, темно-красные шестн-угольники | 10 | Pd^{2+} | 226 | 32 |
| 4 | | CsCl , HCl | — | Зеленовато-желтые октаэдры | 0,1 | Pd^{2+} , Pt^{4+} , Au^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} | 226 | 1 |

| | | | | | | | | |
|---|---------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|------|---|-----|--------|
| 1 | SeO_3^{2-} | CaCl_2 | CaSeO_3 | Иглы, розетки | — | $\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2+}$ | 223 | 38 |
| 2 | | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ | Hg_2SeO_3 | Иглы, розетки из игл | — | $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{TeO}_3^{2-}$ | 223 | 46 |
| 3 | | KJ, HCl | SeI_4 | Красные пластинки | 1 | $\text{TeO}_3^{2-}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pt}^{4+}$ | 223 | 1 |
| 1 | TeO_3^{2-} | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ | Hg_2TeO_3 | Желтые пластинки | — | $\text{SeO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{IV}$ | — | 43 |
| 2 | | KJ, NH_4Cl | $(\text{NH}_4)_2[\text{TeJ}_6]$ | Желтые и темно-бурые призмы | — | | 224 | 32 |
| 3 | | CsCl , HCl | $\text{Cs}_2[\text{TeCl}_6]$ | Светложелтые октаэды | 0,3 | $\text{Sn}^{4+}, \text{Au}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | 224 | 1 |
| 4 | | CsCl , KJ | $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ | Темнобурые октаэды, звезды | — | $\text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ | 224 | 32 |
| 5 | | KJ, HCl | TeJ_4 | Бурые ромбы, шестигранные угольники | 0,6 | $\text{SeO}_3^{2-}, \text{Pt}^{4+}, \text{Pb}^{2+}$ | — | 1 |
| 6 | | Анилин, KJ | Комплексная соль | Желтые и темнобурые призмы | — | $\text{Cu}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}$ | 224 | 32 |
| 1 | Ge^{IV} | NH_4F , NaCl | $\text{Na}_2[\text{GeF}_6]$ | Шестигранные и звезды | 0,1 | SiO_3^{2-} | 224 | 75 |
| 2 | | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, RbCl | Германолюбдат рубидия | Бледножелтые мелкие октаэды | 0,02 | $\text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{SiO}_3^{2-}$ | 224 | 75 |
| 1 | $[\text{ReCl}_4]^-$ | RbCl | $\text{Rb}[\text{ReCl}_4]$ | Темнокрасные ромбы, шестигранные | 6 | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Ru}^{4+}, \text{Rh}^{3+}$ | 227 | 5, 105 |
| 2 | | CsCl | $\text{Cs}[\text{ReCl}_4]$ | Темнокрасные ромбы, бипирамиды | 0,2 | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Ru}^{4+}, \text{Rh}^{3+}$ | 227 | 5, 32 |
| 3 | | Пиридин, HCl | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{ReCl}_4]$ | Красные кристаллы | 2,5 | $\text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{4+}$ | 227 | 32 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|--------------|------------------------|---|---|--------------------------------------|---|---|----------|------------------------------------|
| 4 | $[\text{ReCl}_4]^-$ | Хинолин, HCl | $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}[\text{ReCl}_4]$ | Красные кристаллы | 5 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 227 | 32, 105 |
| 5 | Акридин, HCl | $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{H}[\text{ReCl}_4]$ | | Оранжево-красные звезды, крестики | 0,5 | ReCl_6^{2-} | 227 | 32 |
| 1 | $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ | KCl | $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ | Зелено-желтые ок- таэдры | — | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Pd}^{2+},$ $\text{Ru}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ | 227 | 32, 105 |
| 2 | RbCl | RbCl | $\text{Rb}_2[\text{ReCl}_6]$ | Зелено-желтые мел- кие октаэдры | 0,5 | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Pd}^{2+},$ Sn^{4+} | 227 | 5, 32, 105 |
| 3 | CsCl | CsCl | $\text{Cs}_2[\text{ReCl}_6]$ | Зелено-желтые мел- кие октаэдры | 0,5 | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Pd}^{2+},$ Sn^{4+} | 227 | 5, 32, 105 |
| 4 | Дипиридил., конц. HCl | | $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2[\text{ReCl}_6]$ | Желтые иглы | — | — | — | 105 |
| 5 | Акридин, HCl | | $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot [\text{ReCl}_6]$ | Ромбы | — | ReCl_4^- | 227 | 5, 105 |
| 6 | o-Оксихинолин | | — | Желтовато-зеленые иглы | — | $\text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ | 227 | 32 |
| 7 | Бруцин, HCl | | — | Зеленые иглы | — | ClO_4^- | 227 | 32 |
| 1 | ReO_4^- | KCl | KReO_4 | Бипирамиды | 4 | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Sn}^{4+},$ ClO_4^- | 227 | 105 |
| 2 | RbCl | RbCl | RbReO_4 | Бипирамиды | 0,25 | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Sn}^{4+},$ ClO_4^- | 227 | 105 |
| 3 | CsCl | CsCl | CsReO_4 | Бипирамиды | 0,13 | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Sn}^{4+},$ ClO_4^- | 227 | 105 |
| 4 | TiNO_3 | | TiReO_4 | Мелкие иглы | — | $\text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{4+}, \text{ClO}_4^-$ | 227 | 105 |

| | | | | | | | | |
|----|--|-----------------|--|---------------------------------------|------|--|-----|-----|
| 5 | | AgNO_3 | AgReO_4 | Мелкие иглы | — | Cl^- , Br^- , J^- | 227 | 105 |
| 6 | Нитрон | | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HReO}_4$ | Желтые иглы, пучки игл | 0,4 | NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- | 227 | 105 |
| 7 | Бруцин | | — | Иглы, призмы | — | ClO_4^- | 227 | 105 |
| 8 | Метиленовая синяя | | Перренат метиленовой синей | Синие иглы | 0,25 | ClO_4^- , MnO_4^- | 227 | 105 |
| 9 | 2,2'-Дипиридил, CH_3COOH | | $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HReO}_4$ | Бесцветные листочки | — | — | — | 105 |
| 10 | Сульфат ферродипиридила | | $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{ReO}_4)_2$ | Красные палочки, шестиугольники, кубы | 0,5 | MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_3^- | 228 | 52 |

2. Микрокристаллокопические реакции анонов*

| | | | | | | | | |
|---|---------------|--|---|---|-------|---|-----|----|
| 1 | Cl^- | AgNO_3 , затем NH_4OH | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ | Мелкие треугольники, шестиугольники, кубы | 0,05 | Br^- , J^- , CN^- , CNS^- | 230 | 1 |
| 2 | | TINO_3 | TlCl | Мелкие кубы, крестики | 0,1 | J^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | — | 1 |
| 3 | | K_2SO_4 , $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ | Желтые октаэдр | 0,7 | Br^- , J^- , CNS^- | 236 | 1 |
| 4 | | TINO_3 , $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_6]$ | Желтые мелкие октаэдр | 0,004 | Br^- , J^- , CNS^- | — | 1 |
| 5 | | Сульфат берберина | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ | Желтые розетки из игл | 0,01 | Br^- , J^- , CNS^- , NO_3^- | 231 | 1 |
| 6 | | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ | Пластинки, прямоугольники, крестики | 0,4 | Br^- , J^- , CNS^- , CrO_4^{2-} | — | 54 |
| 7 | | $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ | Иглы, розетки, прямоугольники | 0,1 | Br^- , J^- , CN^- , CNS^- | — | 54 |

* Микрокристаллокопические реакции анонов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , VO_3^- , $[\text{HgI}_4]^{2-}$; $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, OsO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , $[\text{ReCl}_4]^-$, $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ и ReO_4^- см. при соответствующих катионах.

| № по-пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-----------|-----------------|--|--|---|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 8 | Cl ⁻ | C ₆ H ₅ Cl ₂ ·HgOH | C ₆ H ₅ Cl ₂ ·HgCl | Деидриды | 0,15 | Br ⁻ , J ⁻ , CNS ⁻ , CN ⁻ | — | 54 |
| 1 | Cl ₂ | Анилин, KJ, H ₂ SO ₄ | 6C ₆ H ₅ NH ₂ ·3H ₂ SO ₄ ·HJ·J ₂ | Оранжево-красные ромбы, пластинки | 1 | Окислители | 232 | 107 |
| 1 | Br ⁻ | AgNO ₃ , затем NH ₄ OH | [Ag(NH ₃) ₂]Br | Очень мелкие тре- угольники, шес- тугольники, ку- бы | 0,05 | Cl ⁻ , J ⁻ , CN ⁻ , CNS ⁻ | 231 | 1 |
| 2 | | CsCl, AuCl ₃ | Cs[AuBr ₄] | Оранжево-красные ромбы, паралле- граммы | — | J ⁻ , CNS ⁻ | 233 | 134 |
| 3 | | TiNO ₃ , AuCl ₃ | Ti[AuBr ₄] | Оранжево-красные призмы | 0,006 | J ⁻ , CNS ⁻ | 233 | 1 |
| 4 | | K ₂ SO ₄ , Pt(SO ₄) ₂ | K ₂ [PtBr ₆] | Бурые октаэды | 0,25 | Cl ⁻ , J ⁻ , CNS ⁻ | 236 | 1 |
| 5 | | TiNO ₃ , Pt(SO ₄) ₂ | Ti ₂ [PtBr ₆] | Желтые мелкие ок- таэды | 0,15 | Cl ⁻ , J ⁻ , CNS ⁻ | — | 1 |
| 6 | | Сульфат берберины | C ₂₀ H ₁₇ O ₄ N·HBr | Желтые розетки, иглы | — | Cl ⁻ , J ⁻ , CNS ⁻ , NO ₃ ⁻ | 231 | 19 |
| 7 | | Cd(NO ₃) ₂ , пиридин | [Cd(C ₅ H ₅ N) ₂]Br ₂ | Прямоугольники, X-образные кристал- лы, розетки из игл | 0,03 | J ⁻ , CNS ⁻ | 233 | 47 |
| 8 | | Cu(CH ₃ COO) ₂ , пиридин | [Cu(C ₅ H ₅ N) ₂]Br ₂ | Зеленые иглы | — | J ⁻ , CNS ⁻ | 233 | 46 |
| 9 | | CuSO ₄ , акридин | Комплексная со- ль | Бурые кристаллы | — | J ⁻ , CNS ⁻ | 233 | 46 |
| 10 | | Бруцин, Cd(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ SO ₄ | (C ₂₈ H ₃₆ O ₄ N ₄) ₂ ·H ₂ [CdBr ₄] | Розетки, ромбы, па- раллелограммы | — | J ⁻ , CNS ⁻ | 233 | 132 |

| | | | | | | | |
|----|--|---|--------------------------------------|------|---|-----|-----|
| 11 | CH_3HgCl | CH_3HgBr | Квадратные кристаллы | 10 | J ⁻ | 233 | 54 |
| 12 | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$ | Ромбы, прямоугольники | 0,3 | Cl^- , J^- , CrO_4^{2-} , JO_3^- | 234 | 54 |
| 13 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$ | Квадраты | 0,05 | Cl^- , J^- , CN^- , CNS^- | 234 | 54 |
| 14 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgOH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgBr}$ | Квадраты, прямоугольники и др. | 0,1 | Cl^- , J^- , CN^- , CNS^- | 234 | 54 |
| 1 | Br_2 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, H_2SO_4 м-Фенилендиамин | Мелкие иглы | 0,5 | — | 234 | 19 |
| 2 | | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{NH}_2$ $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{NH}_2)_2$ | Мелкие иглы и розетки | 0,3 | Pt^{4+} | 234 | 19 |
| 1 | J ⁻ | HgJ_2 | Желтые и красные кристаллы | 0,2 | — | 235 | 1 |
| 2 | K_2SO_4 , $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \cdot$ | $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$ | Черные мелкие октаэдры | 0,2 | Cl^- , Br^- , CNS^- | 236 | 1 |
| 3 | PdCl_2 , NH_4OH | $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$ | Бурые прямоугольные дендриты | 0,1 | Cl^- , Br^- , CNS^- | 235 | 1 |
| 4 | Нитрон | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HJ}$ | Палочки, розетки | 2 | NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- | 235 | 10 |
| 5 | Сульфат берберина | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HJ}$ | Желтые розетки из игл | — | Cl^- , Br^- , CNS^- , NO_3^- | 231 | 1 |
| 6 | Сульфат ферродипиридила | $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_3)_2\text{J}_2$ | Красные шестигранные дендриты | 1 | MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_3^- и др. | 241 | 52 |
| 7 | PdCl_2 , тиомочевина | $[\text{Pd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4\text{J}_2$ | Буро-желтые палочки, квадраты, ромбы | — | — | 235 | 10 |
| 8 | $\text{Cu}(\text{ClH}_2\text{COO})_2$, бензидин, CH_3COOH | Продукты окисления бензидина | Пучки синих тонких игл | 0,3 | Br^- , CN^- , CNS^- | 238 | 129 |
| 9 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NI}_2$, $\text{K}_2\text{C}_7\text{O}_7$, H_2SO_4 | $6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 3\text{I}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}$ | Буро-красные кристаллы | 0,25 | — | 236 | 107 |

| № по порядку | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|--------------|--------------------------------------|--|---|---|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 1 | CN ⁻ | AgNO ₃ , HNO ₃ | AgCN | Палочки, иглы, мел- кие звезды | 0,06 | Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ | 237 | 108— 110 |
| 2 | | Cu(CH ₃ COO) ₂ , бензидин, CH ₃ COOH | Продукты окисления бензидина | Синие иглы | 0,02 | J ⁻ , CNS ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 238 | |
| 3 | | C ₆ H ₅ HgOH | C ₆ H ₅ HgCN | Палочки, розетки | 3 | Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ | — | 54 |
| 4 | | C ₆ H ₅ CH ₂ HgOH | C ₆ H ₅ CH ₂ HgCN | Иглы, пучки игл | 4 | Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ | — | 54 |
| 1 | [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ | Бензидин, CH ₃ COOH | — | Многочучевые звез- ды, иглы, ромбы | 0,1 | Fe(CN) ₆ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ | 238 | 1 |
| 2 | | Сульфат берберина | Ферроцианид бербе- рина | Желтые розетки, палочки, сфероли- ты | 0,5 | Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , NO ₃ ⁻ | 239 | 19 |
| 3 | | Хинолин, HCl | Ферроцианид хинолина | Бледножелтые пря- моугольники, квадраты | 0,25 | ReCl ₄ ⁻ | 239 | 1 |
| 4 | | Уротропин, LiCl | Li ₄ [Fe(CN) ₆].2C ₄ H ₈ N ₄ · 2,5H ₂ O | Розетки, сфероциты | 0,07 | [Fe(CN) ₆] ³⁻ | 240 | 111 |
| 5 | | Уротропин, MgCl ₂ | — | Бледножелтые округленные ку- бы, октаэдра, плас- тинки, двойники | 0,2 | [Fe(CN) ₆] ³⁻ | — | 41 |
| 6 | | Сульфат ферродипиридила | — | Красные пластинки | 0,2 | J ⁻ , MnO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , VO ₃ ⁻ | 241 | 52 |
| 7 | | (C ₂ H ₅ Hg) ₃ PO ₄ | — | Почти бесцветные иглы, шести- угольники и др. | 1,5 | [Fe(CN) ₆] ³⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ | — | 54 |
| 8 | | C ₆ H ₅ HgOH | — | Овальные кристаллы | 0,1 | Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CN ⁻ | — | 54 |

| | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|--|--|--|-------|---|-----|-----|
| 1 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $\text{AgNO}_3, \text{NH}_4\text{OH}$ | $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{NH}_3$ | Оранжево-красные призмы, октаэдры, палочки | 0,7 | $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{CN}^-$ | — | 41 |
| 2 | | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{NH}_4\text{OH}$ | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ | Игольчатые изогнутые кристаллы | 0,008 | Pt^{2+} | — | 41 |
| 3 | | Бензидин, CH_3COOH | — | Темнофиолетовые звезды, палочки, мелкие шестугольники | 0,8 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$ | 239 | 1 |
| 4 | | Уротропин, LiCl | $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Желтые октаэдры и дендриты | 0,05 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 240 | 111 |
| 5 | | Сульфат ферродипиридила | — | Красные пластинки неправильной формы | 0,03 | $\text{J}^-, \text{MnO}_4^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{VO}_3^-$ | 241 | 52 |
| 6 | | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$ | — | Светлокоричневые, оранжевые иглы, X-образные кристаллы | 0,3 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$ | — | 54 |
| 1 | CNS^- | Окисление до CN^- , осаждение раствором AgNO_3 | AgCN | Иглы, палочки | 0,1 | CN^- | 242 | 46 |
| 2 | Нитрон | | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HCNS}$ | Иглы, пластинки | 1 | $\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{J}^-, \text{ClO}_3^-$ | 242 | 42 |
| 3 | | Сульфат берберина | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCNS}$ | Иглы, дендриты | 0,6 | $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{NO}_3^-$ | 241 | 19 |
| 4 | | CuSO_4 , пиридин | $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] (\text{CNS})_2$ | Желтовато-зеленые розетки из палочек, X-образные изогнутые кристаллы | 0,3 | Br^- | 242 | 12 |
| 5 | | $\text{CuSO}_4, \text{HNO}_3$, хинолин | Комплексная соль | Кристаллический осадок | — | Br^- | 242 | 38 |

| Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|---------------------------------|--|---|--|----------------------------------|---|----------|------------------------------------|
| 6 CNS— | Co(NO ₃) ₂ , акридин | Комплексная соль [Fe(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₃] (CNS) ₂ | Синие кристаллы | — | — | 242 | 38 |
| 7 | Сульфат ферродипиридила | | Оранжево-красные шестиугольники, ро- зетки | 0,2 | J [—] , MnO ₄ [—] , CrO ₄ ²⁺ , VO ₃ [—] | 241 | 52 |
| 8 | (C ₂ H ₅ Hg) ₃ PO ₄ | C ₂ H ₅ HgCNS | Прямоугольники, ро- зетки | 1 | Cl [—] , Br [—] , J [—] | — | 54 |
| 9 | C ₆ H ₅ HgOH | C ₆ H ₅ HgCNS | Квадраты, пирами- ды, октаэдры | 0,06 | Cl [—] , Br [—] , J [—] , CN [—] | — | 54 |
| 1 NO ₂ [—] | AgNO ₃ | AgNO ₂ | Длинные шести- угольники и па- раллелограммы | 2 | Cl [—] , Br [—] , J [—] , CN [—] , CNS [—] | 243 | 20 |
| 2 | Ацетаты K ⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , уксусная кислота | K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] | Черные кубы | 0,75 | — | 243 | 20 |
| 3 | Нитрон | C ₂₀ H ₁₆ N ₄ ·HNO ₂ | Иглы, розетки | 0,4 | NO ₃ [—] , ClO ₃ [—] , ClO ₄ [—] , J [—] | 250 | 1 |
| 4 | Ацетат 1,4-аминофенил- ртути | C ₆ H ₄ (NH ₂)HgNO ₂ | Розетки, призмы. Х-образные кри- сталлы | — | S ₂ [—] | 243 | 112 |
| 1 S ₂ [—] | Br ₂ , CaCl ₂ | CaSO ₄ ·2H ₂ O | Длинные иглы, звез- ды, ромбы, пучки игл | 0,2 | SO ₄ ^{2—} , SO ₃ [—] | 243 | 10 |
| 1 SO ₃ ^{2—} | J ₂ , CaCl ₂ | CaSO ₄ ·2H ₂ O | Длинные иглы, звез- ды, ромбы, пучки игл | — | SO ₄ ^{2—} , S ₂ [—] | 244 | 20 |

| | | | | | | | |
|---|--|--|---|------|--|-----|-----|
| 2 | AgNO_3 | Ag_2SO_3 | Мелкие прямоуголь- ники, ромбы | 3 | Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , CNS^- , JO_3^- | — | 20 |
| 3 | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, анилин | — | Разветвленные иглы | 4 | CNS^- | — | 41 |
| 1 | CO_3^{2-} | CaCO_3 PbCO_3 | Ромбы, друзы | — | SO_4^{2-} , JO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 244 | 1 |
| 2 | | | Раздвоенные палоч- ки, розетки | 0,3 | SO_4^{2-} , J^- , S^{2-} | 245 | 1 |
| 1 | BO_3^{3-} | $\text{K}[\text{BF}_4]$ | Шестиугольники | 0,1 | — | 245 | 1 |
| 1 | JO_3^- | $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бипирамиды | 2 | SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 246 | 2 |
| 2 | | | Иглы с расширени- ем посредине, розетки | 0,3 | SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 246 | •2 |
| 3 | $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Ромбы, изогнутые иглы, дендриты | 0,5 | SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 246 | 2 |
| 4 | AgNO_3 | Ag_2JO_3 | Иглы, мелкие звез- ды | 0,03 | Cl^- , Br^- , J^- | 246 | 113 |
| 5 | TiNO_3 | TiJO_3 | Иглы | 0,2 | Cl^- , Br^- , J^- | 246 | — |
| 6 | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJO}_3$ | Дендриты | 5 | Cl^- , Br^- , J^- , CNS^- | — | 54 |
| 7 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgJO}_3$ | Розетки | 2 | Cl^- , Br^- , J^- | — | 54 |
| 8 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgOH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgJO}_3$ | Дендриты | 3 | Cl^- , Br^- , J^- | — | 54 |
| 1 | BrO_3^- | AgBrO_3 | Мелкие вытянутые шестиугольники, палочки, призм | 0,75 | Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , CNS^- | 246 | 46 |
| 2 | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$ | Шестиугольники, иглы, пластинки | — | Cl^- , Br^- , J^- | — | 46 |

| Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум γ | Ионы, дающие такой же или аналогичный осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-----------------|---|--|---|----------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| 1 $P_2O_7^{4-}$ | $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ | — | Желтые, красноватые ромбы, прямоугольники | — | PO_4^{3-} | 247 | 1 |
| 1 PO_4^{3-} | $MgCl_2, NH_4Cl, NH_4OH$ | $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ | Трапеции, призмы, дендриты | 0,01 | AsO_4^{3-} | 247 | 10 |
| 2 | $AgNO_3$ | Ag_3PO_4 | Мелкие кубы, розетки | — | $AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, NO_2^-$ | 215 | 19 |
| 3 | $Hg_2(NO_3)_2$ | Hg_3PO_4 | Пучки игл, розетки | 0,35 | $AsO_4^{3-}, BrO_3^-, Cl^-$ | 247 | 43 |
| 4 | $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ | — | Желтые иглы, призм | — | $P_2O_7^{4-}$ | 247 | 1 |
| 5 | $(NH_4)_2MoO_4, HNO_3$ | $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ | Желтые мелкие кристаллы | 0,6 | $AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, Bi^{3+}$ | 217 | 1 |
| 6 | $(NH_4)_2MoO_4, HNO_3$, моноэтаноламин | $(H_2NCH_2CH_2OH)_3 \cdot H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 2HNO_3 \cdot 10H_2O$ | Желтые ромбы | 0,015 | AsO_4^{3-} | 217 | 97 |
| 1 $S_2O_3^{2-}$ | $Br_2, CaCl_2$ | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | Иглы, пучки игл, ромбы, параллелограммы | — | $SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}$ | 249 | 19 |
| 2 | $BaCl_2$ | BaS_2O_3 | Прямоугольники, розетки | 0,04 | $SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Fe(CN)_6^{3-}$ | 248 | 113 |
| 3 | Бензидин | $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2S_2O_3$ | Шестиугольники, восьмиугольники, прямоугольники | 0,008 | $SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, Fe(CN)_6^{4-}$ | 248 | 113 |
| 4 | $Pb(CH_3COO)_2$ | PbS_2O_3 | Розетки из игл | 0,08 | $SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, J^-$ | 248 | 113 |
| 5 | $TiNO_3$ | $Ti_2S_2O_3$ | Призмы, палочки, иглы, крестики | 0,015 | Cl^-, Br^-, J^-, CNS^- | 249 | 113 |

| | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--|---|------------------|---|-----|-----|
| 1 | Нитрон | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ | Пучки тонких игл | 0,012— —0,025 | NO_2^- , ClO_3^- , J^- , CNS^- | 249 | 32 |
| 2 | Сульфат берберина | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ | Желтые розетки из игл | 0,005 | Cl^- , Br^- , J^- , CNS^- | 250 | 1 |
| 3 | Хлорид-цинхонамина | Цинхонамин-нитрит | Квадраты, прямо-угольники, шестиугольники | — | J^- , CNS^- | 251 | 1 |
| 4 | Ацетат-1,4-аминофенил-ртути | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{HgNO}_3$ | Розетки, призмы, X-образные кристаллы | 0,3 | Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , CNS^- | 251 | 112 |
| 1 | Нитрон | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_3$ | Розетки из параллелограммов | 3 | NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , J^- | 251 | 10 |
| 2 | Сульфат берберина | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HClO}_3$ | Пучки прямых игл | 1 | Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- | 252 | 19 |
| 1 | RbCl | RbClO_4 | Призмы, ромбы, шестиугольники | 4 | MnO_4^- , ReO_4^- | 252 | 1 |
| 2 | Нитрон | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$ | Розетки из игл | 0,15 | ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , J^- | 253 | 10 |
| 3 | Сульфат берберина | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HClO}_4$ | Кристаллический осадок | — | NO_3^- , Cl^- , Br^- , J^- | — | 19 |
| 4 | β -Нафтохинолин | $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{HClO}_4$ | Пучки игл | — | — | 253 | 114 |
| 5 | Стрихнин | Перхлорат стрихнина | Иглы | 1 | MnO_4^- | 253 | 46 |
| 6 | Бруцин | Перхлорат бруцина | Ромбы | 2 | — | 253 | 46 |
| 7 | Метиленовая синяя | Перхлорат метиле-новой синей | Розетки из синих тонких игл | 0,02 | MnO_4^- | 162 | 56 |
| 1 | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Длинные иглы, звезды, ромбы, пучки игл | 0,04 | CO_3^{2-} , JO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 253 | 1 |
| 2 | $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | PbSO_4 | Ромбы, шестиуголь-ники, X-образ-ные кристаллы | 0,02 | CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, J^- | 254 | 1 |
| 3 | AgNO_3 | Ag_2SO_4 | Шестиугольники, ромбы | 3 | Cl^- , Br^- , J^- , CNS^- | 254 | 46 |

| № по пор. | Ион | Реактив | Состав осадка | Характеристика осадка | Откры- ваемый минимум г | Ионы, дающие такой же осадок и мешающие реакции | Страница | Литера- турный источ- ник |
|-----------|-----------------------|--|--|---|----------------------------------|---|----------|------------------------------------|
| 4 | SO_4^{2-} | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ | Hg_2SO_4 | Палочки, собран- ные иногда по две или по не- скольку вместе | — | PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , BrO_3^- | — | 46 |
| 5 | β -Нафтиламин | β -Нафтиламин Бензидин | $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ | Ромбы, пластинки Шестиугольники, трапеции | 0,05 | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} | — | 86 |
| 6 | | | | | 0,5 | | 248 | 32 |
| 1 | F^- | HCl , SiO_2 , NaCl | $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ | Шестиугольники, розетки | 0,4 | — | 255 | 1 |
| 2 | | HCl , SiO_2 , BaCl_2 | $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ | Палочки, линзы | 0,15 | SO_4^{2-} | 256 | 1 |
| 1 | $[\text{SiF}_6]^{2-}$ | NaCl | $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ | Шестиугольники, розетки | — | — | 256 | 1 |
| 2 | BaCl_2 | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ | $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ | Палочки, линзы | — | SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} | 256 | 1 |
| 3 | | | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{SiF}_6]$ | Мелкие прямо- угольники | 10 | — | — | 133 |
| 1 | SiO_3^{2-} | HF , NaCl | $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ | Шестиугольники, розетки | 0,05 | — | 256 | 25 |
| 2 | | HF , BaCl_2 | $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ | Палочки, линзы | — | SO_4^{2-} | 256 | 1 |
| 3 | | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3 | $(\text{NH}_4)_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ | Желтые мелкие кристаллы | 0,1 | PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , Bi^{3+} | 217 | 60 |
| 4 | | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, RbCl , HNO_3 | $\text{Rb}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ | Желтые мелкие кристаллы | 0,004 | PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , Bi^{3+} | — | 1 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Беренс и П. Клей, Микрохимический анализ, часть первая, Л., НХТИ, 1928.
2. N. Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse, 1909.
3. L. Burgess и О. Камп, Chem. Zbl., II, 868 (1912).
4. Реакции и реактивы, перевод под редакцией проф. А. С. Комаровского, Госхимиздат, 1950.
5. Е. С. Кронман, В. И. Бибилова, М. А. Аксенова, ЖПХ, 7, 47 (1934).
6. А. Книга, ЖПХ, 10, 371 (1937).
7. В. В. Евдокимов, ЖАХ, 2, 242 (1947).
8. О. Г. Шейнцис, Зав. лаб., 4, 1047 (1935); ЖПХ, 13, 1098, 1101 (1940).
9. А. С. Huysse, Z. anal. Chem., 39, 9 (1900).
10. Ф. Эмих, Микрохимический анализ, Госхимтехиздат, 1932.
11. А. Книга, Калий, № 1, 32 (1935).
12. J. Klein и R. Strebingер, Fortschritte der Mikrochemie, Wien, 1928.
13. А. Ф. Орленко и Н. Г. Фесенко, ЖПХ, 9, 2116 (1936).
14. Н. С. Полуэктов, Калий, № 10, 44 (1933).
15. H. Friedholm, Z. anal. Chem., 104, 400 (1936).
16. В. П. Малицкий и В. А. Тубакаев, Z. anal. Chem., 81, 190 (1931).
17. E. Caley, Z. anal. Chem., 82, 374 (1930).
18. П. Фельдштейн, Зав. лаб., 1, 83 (1932).
19. И. М. Коренман, Краткое пособие по качественному микрохимическому анализу, ОНТИ, Л. 1935.
20. А. Майергофер, Фармацевтические препараты и яды, Научн. хим.-тех. изд., 1929.
21. Е. С. Бурксер и С. Т. Рублев, Укр. хим. журн., № 4 (1926).
22. G. Denigès, Chem. Zbl., IV, 894 (1919); II, 74 (1929); Compt. rend., 171, 177 (1920).
23. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 11, 25 (1932).
24. C. Kollo и V. Theodosiou, Z. anal. Chem., 62, 59 (1923).
25. K. Naushofer, Mikroskopische Reaktionen, 1895.
26. Т. Деринг, Обзор работ по аналитической химии, НХТИ, Л., 25, 1922.
27. P. Rây и P. Sarkar, Z. anal. Chem., 96, 378 (1934); Mikrochemie, 19, 150 (1936).
28. М. В. Гапченко и О. Г. Шейнцис, ЖПХ, 9, 541, 544 (1936).
29. А. И. Портнов, Труды Одесского фармацевтического института, 1, 37 (1948).
30. И. М. Коренман и В. В. Дудник, Ученые записки Горьковского государственного университета, 17, 115 (1951).
31. И. М. Коренман и М. М. Фурсина, ЖПХ, 10, 1494 (1937).
32. W. Geilmann, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, 1934.
33. Н. А. Тананаев, А. Г. Канканян и М. В. Дарбинян, ЖПХ, 6, 980 (1933).
34. И. М. Коренман и Г. Я. Ягнятинская, ЖПХ, 10, 1496 (1937).
35. М. В. Гапченко, ЖПХ, 13, 1264 (1940).
36. H. Frediani и L. Gamble, Mikrochemie, 26, 25 (1939).
37. P. Sarkar и Goswani, Journ. Indian. Chem. Soc., 12, 608 (1935).
38. A. Martini, Mikrochemie, 7, 231 (1929); 6, 152 (1928); 19, 181 (1936); 25, 9 (1938); Z. anal. Chem., 99, 197, 201 (1934).
39. M. E. Pozzi-Escot, Compt. rend., 130, 1136 (1900); Z. anal. Chem., 47, 172 (1908).
40. H. Juganу, Mikrochemie, 26, 314 (1939); 27, 8 (1939); 28, 14 (1940); 29, 273 (1941).

41. И. М. Коренман, Ученые записки Горьковского государственного университета, **10**, 62 (1941).
42. H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena, 1923.
43. G. Denigès, Z. anal. Chem., 395 (1909); Ann. chim. anal. appl., **20**, 57 (1915); Compt. rend., **163**, 332 (1916); **170**, 996 (1920).
44. А. А. Бенедетти-Пихлер, Техника неорганического микроанализа, перевод под редакцией проф. И. П. Алимарины, Издат. ин. лит., 1951.
45. Kisser, Mikrochemie, **1**, 25 (1923).
46. L. Rosenthaler, Mikrochemie, **13**, 83, 317 (1933); **14**, 363 (1934); **20**, 85 (1936); Pharm. acta Helv., 176 (1932); Chem. Zbl., **I**, 4504 (1938).
47. Н. А. Меншуткин, Аналитическая химия, 16 изд., 1931.
48. C. van Zijp, Z. anal. Chem., **96**, 347 (1934); Chem. Zbl., **II**, 1066 (1935); Pharm. Weekbl., **58**, 694
49. А. И. Бусев, Аналитическая химия висмута, Изд. АН СССР, 1953, стр. 110, 205, 243.
50. И. М. Коренман, Зав. лаб., **2**, 39 (1933).
51. А. П. Бабкин, ЖПХ, **9**, 1901 (1936).
52. Н. С. Полуктovi В. А. Назаренко, ЖПХ, **10**, 2105 (1937).
53. И. М. Коренман, Зав. лаб., **3**, 713 (1934).
54. И. М. Коренман и Т. П. Максакoвa, Труды комиссии по аналитической химии, **VI**, 200 (1951).
55. И. М. Коренман, ЖПХ, **10**, 932 (1937).
56. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 8, 26 (1934).
57. Н. С. Полуктovi В. А. Назаренко, Лабораторная практика, № 3, 9 (1935).
58. С. Е. Буркат, Е. И. Скрынник и С. С. Ярославская, ЖАХ, **6**, 325 (1951).
59. А. И. Портнов и Д. Г. Луцет, Труды Одесского фармацевтического института, **1**, 47 (1948).
60. К. Л. Малаяров, Качественный микрохимический анализ, Изд. Московского государственного университета, 1951.
61. J. M. Kolthoff и H. Namer, Mikrochemie, **2**, 92 (1924).
62. A. Sa, Chem. Abstr., **28**, 3027 (1936).
63. A. Langer, Mikrochemie, **25**, 71 (1938); Z. anal. Chem., **121**, 40 (1941).
64. З. А. Битовт, ЖАХ, **4**, 173 (1949).
65. В. И. Кумов, ЖОХ, **19**, 1236 (1949).
66. М. В. Гапченко и О. Г. Шейнцис, Зав. лаб., **6**, 1220 (1937).
67. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 10, 21 (1932).
68. О. Г. Шейнцис, ЖОХ, **8**, 596 (1938).
69. И. М. Коренман, ЖХП, № 3, 276 (1931).
70. В. А. Назаренко, ЖПХ, **14**, 419 (1941).
71. И. М. Коренман, Зав. лаб., **7**, 428 (1938).
72. Л. А. Чугаев, ЖРФХО, **37**, 243 (1905).
73. H. Grossmann и B. Schück, Z. anal. Chem., **47**, 168 (1908).
74. И. М. Коренман и С. А. Орлова, Ученые записки Горьковского государственного университета, **17**, 111 (1951).
75. E. M. Chatot и сотр., Mikrochemie, **4**, 97 (1926); **6**, 13 (1928).
76. Н. Г. Фесенко, Зав. лаб., **10**, 491 (1941).
77. Th. Duval и Cl. Duval, Z. anal. Chem., **132**, 52 (1951).
78. G. Kramer, Z. anal. Chem., **111**, 169 (1937).
79. V. Caglioti, Chem. Zbl., **II**, 1739 (1927).
80. О. М. Аншелес и Т. Н. Буракова, Микрохимический анализ на основе кристаллооптики. Изд. Ленинградского государственного университета, 1948.
81. G. Beck, Chem. Zbl., **I**, 4507 (1938); Mikrochemie, **29**, 206 (1941).
82. K. Matèk, Mikroanalýsa kvalitatívni, Praha, 59, 1948.
83. И. М. Коренман, Труды Одесского государственного университета, 133 (1936).
84. J. Cole, Chem. Zbl., **IV**, 559 (1923).

85. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, ЖАХ, 7, 43 (1952).
86. Ю. Д. Гнесин, Вестник фармации, № 4, 188 (1930).
87. R. Lobo, Z. anal. Chem., 112, 436 (1938).
88. И. М. Коренман, Фармацевтический журнал, № 3, 98 (1934).
89. Н. И. Тарасевич, ЖАХ, 4, 108 (1949).
90. B. Naiman, Chem. Zbl., I, 1627 (1938).
91. E. Jones and C. Mason, Brit. Chem. Abstr., I, 48 (1937).
92. И. М. Коренман и Е. Н. Лукашева, Зав. лаб., 5, 1438 (1936).
93. N. Schoogl, Pharm. Weekbl., 56, 325 (1919).
94. И. М. Коренман, Лабораторная практика, № 12, 24 (1932).
95. С. И. Гусев, ЖАХ, 4, 175 (1949).
96. И. М. Коренман, Зав. лаб., 6, 1461 (1937).
97. И. П. Рязанов и Л. В. Чурмантеев, ЖАХ, 6, 49 (1951).
98. А. Н. Крылова, Аптечное дело, № 2, 22 (1952).
99. R. Vivario u. M. Wagenaar, Z. anal. Chem., 67, 298 (1925).
100. C. Putnam и сотр., Z. anal. Chem., 79, 147 (1927).
101. И. М. Коренман, ЖПХ, 18, 571 (1945).
102. С. И. Гусев, Р. Г. Бейлес, Е. В. Соколова, ЖАХ, 6, 43 (1951).
103. W. F. Whitmore a. H. Schneider, Mikrochemie, 17, 279 (1935).
104. И. М. Коренман, ЖПХ, 13, 1523 (1940).
105. И. Друце, Рений, перевод под редакцией А. В. Лапицкого, Издат. ин. лит., Москва, 1951.
106. И. М. Коренман, ЖПХ, 16, 413 (1943).
107. И. М. Коренман, ЖПХ, 10, 936 (1937).
108. В. П. Малицкий и М. Т. Козловский, Наукові записки Одеського техникуму прикладної хемії (1928).
109. М. Т. Козловский, Лабораторная практика, № 12, 28 (1938).
110. В. Н. Ручкин, Судебно-медицинская экспертиза, № 4, 68, (1926).
111. И. М. Коренман, Лабораторная практика, 6 (1939).
112. И. М. Коренман и А. А. Беляков, ЖАХ, 7, 52 (1952).
113. A. Bolland, Compt. rend., 171, 955 (1920).
114. Ф. М. Шемякин и Р. Б. Голубцова, Зав. лаб., 16, 1062 (1951).
115. O. Reichard, Z. anal. Chem., 140, 188 (1953).
116. В. Д. Василенко, Б. Е. Резник, Е. Е. Луценко, Научные записки Днепропетровского государственного университета, 43, 105 (1953).
117. И. М. Коренман, Ф. С. Фрум, Л. В. Иванова, Ученые записки Горьковского государственного университета, 23, 83, 87 (1952).
118. М. В. Родина, ЖАХ, 7, 312 (1952).
119. Г. И. Баранников, ЖАХ, 7, 239 (1952).
120. П. М. Исаков, Ученые записки Ленинградского гос. университета, № 48, 179 (1939).
121. П. М. Исаков, Ученые записки Ленинградского гос. университета, № 48, 187 (1939).
122. P. h. West, Mikrochemie, 38, 63 (1951).
123. J. Ryan и соавторы, Mikrochemie, 38, 466 (1951).
124. A. Zlacher u. J. Sozzi, Mikrochemie, 36/37, 239 (1951).
125. C. Maht u. H. Klamberg, Mikrochemie, 40, 390 (1953).
126. О. М. Аншелес и Т. Н. Буракова, Микрохимический анализ на основе кристаллооптики, Изд. ЛГУ, стр. 119, 1948.
127. Г. В. Медокс и Л. В. Ефарова, Ученые записки Саратовского университета, 34, 121 (1954).
128. H. S. Booth u. S. G. Fray, Z. anorg. Chem., 96, 351 (1934).
129. G. Spacu, Z. anal. Chem., 67, 31 (1932).
130. H. Wöbling u. B. Steiger, Mikrochemie, 15, 295 (1934).
131. A. Streng, Anleitung z. Bestimmung der Mineralien, 1890.
132. R. Meurice, Z. anal. Chem., 71, 247 (1927).
133. L. Janowski u. W. Hynes, Mikrochemie, 24, 1 (1938).
134. И. М. Коренман, Уч. записки Горьковского гос. университета, 15, 61 (1949).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азотсодержащие соединения 279 сл., 284 сл.
 Аконитин 301, 312
 Акридин 227, 293, 294
 Акрихин 294 сл.
 Акролеин 264
 Алкалоиды 282, 296 сл.
 Альдегиды 262 сл.
 анисовый 263, 264
 бензойный 263 сл.
 коричный 263 сл.
 пропионовый 264
 салициловый 263, 264, 267
 Алюминий
 образование двойных солей с ба-
 рием 143
 открытие 148 сл., 155, 175
 — в металлической пыли 330
 — в сплавах 318, 327, 329
 Аминокислоты 289
 л-Аминосалициловая кислота 290
 Амины
 алифатические 279
 ароматические 280 сл.
 Аммиак, открытие в пиридине 128
 Аммоний
 открытие 118 сл., 127 сл., 134
 — в присутствии рубидия и цез-
 ия 128
 — дробное 139
 Аммонийные соли, открытие в воде 335
 Анабазин 299
 Анализ
 анионов 230 сл., см. также Анионы
 воды 335
 катионов 117 сл., см. также Ка-
 тионы
 металлической пыли 329
 металлов и сплавов 317
 методика 11 сл.
 микрористаллоскопический 7
 микрохимический 7, 8
 минералов 315
 органических соединений 258 сл.
 техника работы 55
 технических объектов 315 сл.
 характеристика методов 7
 Анилид 269
 Анилин 227, 280, 282
 Анионы
 анализ 230 сл.
 — I группы 230
 — II группы 243
 — III группы 244
 — IV группы 247
 — V группы 249
 — VI группы 253
 — VII группы 256
 Анисовый альдегид 263, 264
 Антипирин 291
 Антифебрин 283
 Антифрикционные сплавы 321
 Антракиловая кислота 290
 Антрацен 258
 Апертура объектива 28
 Апоморфин 306
 Арабиноза 269
 Арекалин 300
 Арсенаты 214 сл., 247
 Арсениты 214 сл., 247
 Аспарагин 289
 Аспирин 279
 Атропин 300
 Ацетальдегид 263 сл., 268.
 Ацетанилид 283
 Ацетаты 271 сл.
 Ацетон 264, 265, 268
 Ацетофенон 263, 264, 268
 Аурипигмент 332
 Баббиты 324
 открытие свинца 325, 327
 Баня водяная 44
 Барбитураты 285
 Барий
 образование двойных солей с алю-
 минием или железом 143
 открытие 123, 126, 127, 132, 142 сл.
 — в присутствии стронция 147
 — в присутствии кальция 147
 Баритовая желтая 332
 Баритовые белила 331
 Белила 331

- Бензидин 284
 Бензойная кислота 277, 279, 291
 Бензойный альдегид 263 сл.
 Бензол 258
 Берберин 301, 306, 308
 Бериллий 149, 154
 Берлинская лазурь 334
 Борат-ион 245
 Бромат-ион 246
 Бромид(ы)
 открытие 231, 233 сл., 238, 246
 — в присутствии хлоридов и иоди-
 дов 236
 серебра 181
 Бронза 320, 324
 кремнистая 320
Брумберга микроскоп 35
 Бруцин 227, 298, 308, 309

 Валериановые кислоты 273
 Ванадий 176, 177
 Ванилин 265, 267
 Вератрин 313
 Веронал 285
 Винная кислота 275
 Висмут
 металлический 324
 открытие 60, 158, 169, 193, 200,
 205 сл., 217
 — в сплавах 206, 320, 322, 324,
 326, 328
 Влажная камера 37, 42, 57
 Вода
 анализ 335
 открытие кальция 143
 Возгонка 73 сл.
 в вакууме 76
 в пробирке 75
 Вольфрам
 открытие 222
 — в металлах и сплавах 319
 Вольфраматы 177, 222
 Воронка
 делительная 86
 Стрижевского 48, 49
 Восстановители 220
 Выпаривание 70

 Газовая камера 41 сл.
 Газы
 открытие 59
 приборы для получения 47
 Галактоза 269
 Галлий 175
 Галовакс 259
 Гамма (γ) 8
 Гармин 306
 Гваякол 259
 Гексаметиленetetрамин 265
 Германий 224

 Героин 306, 307
 Гетероциклические соединения 291
 Гидразоны
 осаждение 262
 открытие 269
 Гидрастин 308
 Гидрастинин 301, 306
 Гидрохинон 260, 261
 Гиппуровая кислота 290
 Глет 332
 Гликоколь 289
 Глюкоза 269
 Горная зелень 334
 Горная лазурь 334
Горяева счетная камера 37
 Графит 334
 Гуанидин 286

 Дианизидин 284
 Диметиламин 279
 Диметиланилин 281, 282
 Динитрофенол 260
 Дионин 307
 Дифениламин 281
 Дихроизм 90
 Диэтиламин 279
 Дробные реакции 108

 Железный сурик 333
 Железо
 металлическое 325
 окись 150
 образование двойных солей с ба-
 рием 143
 открытие 168 сл.
 — в воде 335
 — в металлической пыли 330
 — в сплавах 329
 — закисного 130, 163, 164, 169, 202
 — окисного 143, 149, 150, 164, 166
 173, 175, 185, 196, 208

 Золото
 открытие 192 сл., 198, 208
 — в присутствии палладия 213
 — в сплавах 321
 хлорид, отделение 195

 Игла для отбора проб 315
 Изоморфная смесь 104
 Изопропиловый спирт 268
 Индий 175, 208
 Интерференционные окраски 90
 Иодат-ион 246
 Иодид(ы)
 открытие 231, 235, 241, 246, 250,
 251
 — в присутствии бромидов и хло-
 ридов 236
 серебра 181
 Иодоформ 276

Иохимбин 311
Иридий 193, 208, 212, 225, 226, 227
Иттриевые земли 159
Иттрий 158

Кадмий

металлический 323, 325
открытие 60, 163, 164, 166, 169,
171, 173, 182, 184, 185, 197 сл.,
201, 202, 205, 207, 208, 220
— в сплавах 200, 321, 328
— дробное 204

Кадмиевая желтая 332

Калий

открытие 118 сл., 127
— в воде 335
— в металлическом алюминии 120
— в присутствии аммония 139
— — — натрия 119, 139
— — — рубидия и цезия 128
— дробное 139

Кальций

открытие * 126, 127, 132, 141 сл.,
145, 174, 214
— в воде 143, 335
— в присутствии бария 142
— в присутствии стронция 142
— в растительных клетках 143

Камера

влажная 37, 42
газовая 41 сл.
счетная *Горяева* 37

Камфора 265

Капилляры 38 сл.

Карбазол 258

Карбонаты

открытие 244
— в воде 335

Катионы

анализ смесей Al, Cr (и Fe) 153
— — Ag, Hg и Pb 190
— — As, Sb и Sn 220
— — Bi, Cu, Hg, Pb и Cd 209
— — Mn и Zn 167
— — группы карбоната и суль-
фида аммония 172
— сульфатов Ca, Sr, Ba и Pb 147
I группа 118, 138
II группа 141, 146
III группа 148
IV группа 178
V группа 214
классификация 117

Кетоны 262

Киноварь 333

Кобальт

открытие 130, 164, 168 сл., 185,
198, 201, 202, 208
— в минералах 169
— в присутствии никеля 170

Кобальтовая зеленая 334

Кобальтовая синяя 334

Кодеин 306

Кокаин 300, 303

β -Коллидин 292

Концентрация предельная 97

Коричный альдегид 263 сл.

Котарнин 301, 306

Кофеин 311

Красители люминесцирующие 35

Краски минеральные 330 сл.

Крезолы 260

Кремневая кислота 217

Кремний 318, 320

Кремнистая бронза 320

Кристаллооптические исследования
88 сл.

Кристаллы

величина 11, 19

зависимость формы от присутствия
посторонних веществ 20, 21

окраска 22

определение размеров 36, 92, 105

смешанные, осаждение 104

фигуры травления 22

форма 12

Ксилидин 281

Ксилоза 269

Лазурь

берлинская 334

горная 334

Лактоза 269

Лантан 156 сл., 220

Латунь 320

Лейцин 289

Лимонная кислота 275

Литий

открытие 121, 126, 127, 131.

Литопон 331

Ложечка платиновая 41, 45

Люминал 285

Лямбда (λ) 8

Магний

открытие 122, 126, 127, 129, 132

— в воде 335

— в сплавах 130, 327, 329

— дробное 139

Макроанализ 7

Малоновая кислота 276

Малырова фильтровальная пипетка 50

Манганин 320

Манипулятор 69

Марганец

открытие 130, 160, 167

— в сплавах 320

Марганцевая коричневая 333

Маскирующие средства 111

- Масляные кислоты 273
Матвеева прибор 49
 Мединал 285
 Медь
 открытие 60, 163, 165, 169, 173, 175, 182, 189, 195 сл., 201, 202, 208
 — в минералах 196
 — в рудах 175
 — в сплавах 196, 319, 321 сл., 328
 — дробное 204
 Мел 331
 Металлическая пыль, анализ 329
 Металлы
 анализ 317 сл.
 в качестве реактивов 58
 отбор проб 54
 открытие на фарфоровой пластинке 328
 отношение к раствору КJ и конц. HCl 323
 — к роданомеркуриату аммония 325
 — к RbCl и конц. HCl 324
 Метиламин 279
 Метиланилин 281, 282
 Метилэтилкетон 265
 Микроанализ 7
 на основе кристаллооптики 88
 Микровозгонка 76
 Микроворонки 66
 Микрогорелки 42 сл.
 Микрограмм 8
 Микрокристаллометрический метод 88
 Микрокристаллоскопия 7
 Микролитр 8
 Микрометр
 объективный 37
 окулярный 36, 92
 Микропробирки конические 47
 Микроскоп
 биологический М-10 25 сл.
 Брумберга 35
 люминесцентный (флуоресцентный) 34
 МБИ-1 30
 поляризационный МП-2 33
 — упрощенный МИН-2 34
 приемы работы 32
 устройство 25
 электронный 35
 Микроскопия люминесцентная 35
 Микроспиртовки 42
 Микротигли 45
 Микрофильтрование 49 сл.
 Микрохимический анализ 8
 Микрохимия 7
 Микроцентрифуги 53
 Микрочашки 45
 Миллимикrogramм 94
 Минералы
 анализ 315 сл.
 открытие меди 196
 Молибдаты 177
 Молибден 221
 Молочная кислота 274
 Молочный сахар 269
 Моноалкиламины 279
 Морфин 305
 Мочевая кислота 290
 Мочевина 284
 Муравьиная кислота 270
 Мышьяк
 открытие 62, 206, 214 сл.
 — в металлах и сплавах 320
 — в присутствии фосфатов 218
 Мышьяковая кислота 214 сл., 247
 Мышьяковистая кислота 214 сл., 247
 Натрий
 открытие 121 сл.
 — в воде 335
 — в присутствии калия 126, 139
 — дробное 139
 Наркотин 308
 Нарцеин 307
 Нафталин 258
 Нафтиламин 281, 282
 Нафтоиные кислоты 277
 Нафтолы 260, 261
 Неодим 157, 158, 159
 Никель
 открытие 130, 165, 166, 169, 170, 185, 198, 201
 — в металлической пыли 330
 — в присутствии кобальта 171
 — в сплавах 319, 327, 328
 Никотин 298, 300
 Никотиновая кислота 293
 Ниобий 159
 Нитрат-ион 249
 Нитрит-ион 243, 250, 251
 Нитрованилин 267
 о-Нитрокрезол 260
 Нитропруссиды 241
 о-Нитрофенол 260
 Новокаин 301, 303
 Объектив 26
 разрешающая способность 28
 характеристика 28
 числовая апертура 26
 Объективный микрометр 37
 Оазоны 269
 Оксалаты 250, 276, 285
 Оксихинолин 294
 Окуляр 29
 Окулярный микрометр 36, 92

- Олово
открытие 62, 169, 206, 207, 218 сл.
— в металлах и сплавах 320, 323, 326
— в металлической пыли 329
— в присутствии мышьяка 220
— в присутствии сурьмы 220
- Органические соединения
анализ 258 сл.
возгонка 73
- Ортофосфаты 247
- Осадки
отделение от раствора 9, 66
перекристаллизация 70
флотация 63, 102
- Осаждение
в микропробирках 62
газообразными реактивами 58, 63
гидразонов 262
жидкими реактивами 55
замедлители 18
на предметном стекле 55
смешанных кристаллов 104
твердыми реактивами 57
- Осмий 226, 227
- Отбор проб металлов и сплавов 54
- Отделение
осадка от раствора центрифугированием 66
платиновых металлов 227
хлорида золота от других хлоридов 195
- Открываемый минимум 93
- Отсасывание жидкости 68
- Охра желтая 332
- Палладий
открытие 171, 175, 193, 208, 211, 225, 227
— в присутствии золота 213
- Палочки стеклянные 40
- Папаверин 307
- Пентаметилендиамин 279
- Перегонка 76 сл.
в газовой камере 81
при нормальном давлении 77
при пониженном давлении 83
с водяным паром 82
с дефлегматором 81
- Перекристаллизация осадков 70
- Перманганаты 152, 160, 228
- Перхлораты 162, 252
- Пиколин 281, 292
- Пикраты 250
- Пикриновая кислота 260
- Пилокарпин 297
- Пиперидин 281
- Пиперонал 263, 264, 265, 268
- Пипетка фильтровальная *Малярова* 50
- Пирамидон 291
- Пирен 258
- Пиридин 281, 292, 293, 299
- Пирогаллол 260, 261
- Пирокатехин 260, 261
- Пирофосфат-ион 247
- Платина
открытие 192, 208, 213, 225, 227
— в присутствии иридия 227
— в сплавах 321
- Платиновая ложечка 41, 45
- Платиновая проволока 41
с ушком 46
- Платиновая чашечка 45
- Платиновые металлы, отделение 227
- Плеохроизм 90
- Погасание 89 сл.
- Показатель предельной концентрации 97
- Покровные стекла 37
- Полихлордифенил 259
- Полихлорнафталин 259
- Полумикроанализ 7
- Полумикрохимический метод 8
- Поляризационный микроскоп МП-2 33
упрощенный МИН-2 34
- Празеодим 157, 158
- Предельная концентрация 94
- Показатель рПК 97
- Предельное разбавление 94
- Предельные отношения 108
определение 112
- Предметные стекла 37
- Припой 324, 327, 330
открытие свинца 325
- Проволока платиновая 41
с ушком 46
- Прокаливание 70
- Промывание 63
- Пропионовая кислота 272, 274
- Пропионовый альдегид 264
- Разрешающая способность объектива 26
- Рамноза 269
- Реактив(ы)
газообразные 58
для микрокристаллоскопического анализа 114
жидкие 55
приготовление 338 сл.
сосуды для хранения 115
твердые 57
- Реакция(и)
дробные 108
раствора, определение 63
селективные 108
специфичность 93 сл., 108
чувствительность 93 сл.
- Реальгар 333

- Резорцин 259, 260, 261
 Риванол 294
Ринмана зелень 334
 Роданид(ы)
 открытие 231, 241, 250
 серебра 181
 Родий 210
 Ртутное зеркало 60
 Ртуть
 открытие 60, 182, 183, 192, 193, 198, 206
 — в минералах 183
 — закисной 123, 164, 175, 189, 207
 — окисной 123, 189, 207
 Рубидий
 открытие 118 сл., 122, 124, 125, 132 сл., 137, 192
Русанова прибор 315
 Рутений 210, 227
- Савол 259
 Сажа 334
 Салицилаты 250
 Салициловая кислота 278, 291
 Салициловый альдегид 263, 264, 265, 267
 Салол 279
 Самарий 157
 Сахарин 289
 Сахар молочный 269
 Свинец
 открытие 59, 62, 123, 124, 163, 186, 192, 204
 — в баббитах 325, 327
 — в воде 336
 — в металлической пыли 329
 — в минералах 188
 — в присутствии олова 187
 — в сплавах 187, 188, 319, 323, 325 сл., 328
 сульфат 331
 Свинцовые белила 331
 Селективность реакций 108
 Селен 223
 Сера 318, 320
 Серебро
 бромид 181
 иодид 181
 открытие 59, 62, 123, 164, 175, 178 сл., 184, 185, 189, 192, 193, 198
 — в сплавах 321, 324, 326, 328
 — дробное 182
 роданид 181
 хлорид 181
 цианид 181
 Сиенна 333
 Силикат-ион 256
 Скандий 156, 157, 159
- Скополамин 301
 Сланец серый 334
 Специфичность реакций 93 сл., 108
 Спирт изопропиловый 268
 Сплавы
 анализ 317 сл.
 антифрикционные 321
 легкоплавкие 320
 отбор проб 54
 открытие алюминия 327, 329
 — висмута 206, 320, 322, 324, 326, 328
 — вольфрама 319
 — железа 329
 — золота 321
 — кадмия 200, 321, 328
 — магния 130, 327, 329
 — марганца 320
 — меди 196, 319, 321 сл., 328
 — никеля 327, 328
 — олова 320, 324, 326, 329
 — платины 321
 — свинца 187, 188, 319, 323, 325, 326, 328
 — серебра 321, 326, 328
 — сурьмы 206, 326, 329
 — цинка 163, 166, 325, 328
 Сталь 317
 Стекла покровные и предметные 37
 Стеклянные палочки 40
 Стованн 303
 Стрептоцид белый 286, 288
Стрижевского воронка 48, 49
 Стрихнин 305, 308
 Стронций
 открытие 123, 125, 127, 142 сл.
 — в присутствии кальция 147
 Сульгин 288
 Сульфатуанидин 286
 Сульфадиазин 288
 Сульфазол 286
 Сульфаниламидные соединения 286
 Сульфанилгуанидин 288
 Сульфатиазол 286, 288
 Сульфат-ион 239, 253
 Сульфаты
 Ca, Sr, Ba и Pb, анализ смеси 147
 открытие 239, 253
 — в воде 335
 Сульфид-ион 243
 Сульфит-ион 244
 Сульфидин 286, 288
 Сульфосалициловая кислота 291
 Сурик 333
 Сурьма
 открытие 62, 193, 200, 205, 207, 218
 — в металлах и сплавах 321, 322, 324, 326, 328
 — в присутствии олова 221

Сурьмяная киноварь 333
 Счетная камера *Горяева* 37
 Таллий 119, 120, 123, 124, 191
 Тантал 159
 Танталовая кислота 159
 Теллур 224
 Теобромин 311
 Тетраметилендиамин 279
 Тетраэтилсвинец 313
 Тимол 259, 261
Тиндаля явление 103
 Тиомочевина 284
 Тиосульфат-ион 248
 Тиосульфаты 239
 Титан 154
 Толидин 284
 Толуидин 283
 мета 282
 орто 281, 282, 283
 пара 280, 282, 283
 Торий 155, 157, 220
 Трибромкрезол 259
 Трибромрезорцин 259
 Трибромфенол 259
 Трибромфлороглюцин 259
 Триметиламин 280
 Триметилсндиамин 279
 Тринитрофенол 260
 Трихроизм 90
 Триэтиламин 279
 Тропакокаин 301
 Трубки
 для перегонки жидкости 79
 для фильтрования 50
 для экстрагирования 86
 Углеводороды ароматические 258
 Углеводы 268
 Углерод, открытие в стали или чугуна 317
 Угол погасания, измерение 89
 Уголь 335
 Удельная поверхность капли 16
 Уксусная кислота 271, 274
 Ультрамарин 334
 Ультрамикрoанализ 7, 8
 Умбра 333
 Уранил 156, 173
 Уротропин 266
 Фепантрен 258
 Фенацетин 283
 Фенилгидразин 283
 Фенолы 259, 261
 Феррицианиды 238 сл.
 Ферроцианиды 238, 240 сл.
 Фигуры травления 22
 Фильтровальная пипетка *Малярова* 50

Фильтрование 48, 63
 на предметном стекле по Геммесу 64
 по Стрижевскому 65
 при повышенном давлении 69
 Флороглюцин 259, 260, 261
 Флотация осадков 63, 102
 Флуорен 258
 Флуорохромы 35
 Формальдегид 263, 264, 265
 Фосфат-ион 247
 Фосфаты
 открытие 215, 217, 247
 — в воде 335
 Фосфор 318, 320
 Фталевые кислоты 278
 Фторид-ион 255
 Фторосиликат-ион 256
 Фурфурол 263 сл., 267

Хинидин 304
 Хинин 303
 Хиолин 292, 293
 Хлоральгидрат 263, 266
 Хлорат-ион 250, 251
 Хлорид(ы)
 открытие 230 сл., 246
 — в воде 335
 — в присутствии бромидов и иоди-
 дов 236
 — дробное 232
 золота 195
 серебра 181
 Хлороплатины 193
 Хлор свободный 232
 Хризен 258
 Хром
 открытие 149, 150 сл., 175
 — в металлах и сплавах 318
 — в присутствии марганца 167
 Хроматы, открытие 150 сл., 239
 Хромовая желтая 332
 Хромовая зеленая 334
 Хромовая красная 333
 Хромовые краски 334

Цветной трансформации метод 35
 Цезий
 открытие 118 сл., 122, 124, 130,
 132, 134, 135, 192
 — в присутствии калия 121, 136
 — — — лития 136
 — — — магния 136
 — — — натрия 136
 Центрифуги 51
 Центрифугирование 66
 Церий 157, 158, 220
 Цианид-ион 237
 Цианид серебра 181

- Цинк**
 образование смешанных кристаллов с кобальтом 169
 — — — с медью 196
 открытие 60, 123, 161, 162 сл., 175, 201, 208, 220
 — в латуни 320
 — в металлах 325
 — в металлической пыли 330
 — в минералах 163, 166
 — в присутствии кадмия 166
 — в сплавах 163, 166, 325, 328
 — дробное 166
Цинковая желтая 332
Цинковые белила 331
Цинхонин 304
Цинхонидин 304
Цирконий 155, 220

Чашечка платиновая 45
Чувствительность реакций 93 сл.
 атомная 96
 молекулярная 96

Чувствительность из реакций
 определение 107
 эквивалентная 96
Чугун 317

Швейнфуртская зелень 334
Шееле зелень 334
Штатив
 для капилляров 39
 для микропробирок 47
Щавелевая кислота 276, 285

Эвипан 285
Экстрагирование 83, 102
 жидких веществ 87
 твердых веществ 84
Эрбий 158, 159
Этиламин 279
Эугенол 259
Эукаин 301, 302, 303

Явление Тиндаля 103
Янтарная кислота 276
-

Редактор *Д. Н. Васкевич*

Техн. редактор *Н. А. Дубовкина*

Т 03193

Сдано в набор 24/I 1955 г.

Подписано к печати 1/VI 1955 г.

Уч.-изд. л. 28.

Бумага $60 \times 92 \frac{1}{16} = 13,5$ бумажных—27 печатных листов.

Тираж 6000 экз.

Цена 15 р. 50 к.

Зак. 233

Типография Госхимиздата. Москва, 88, Угрешская

| Стр. | Строка | Напечатано | Должно быть |
|------|---------------------------|--|--|
| 118 | 11 снизу | $\text{Na}_2[\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6]$ | $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ |
| 119 | Рис. 149, подпись | Кристаллы $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | Кристаллы $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ или $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ |
| 128 | 23 сверху | 114 | 14 |
| 133 | Рис. 168, подпись | $\text{MgK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MgK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| 151 | 3 сверху | $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ | $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{H} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ |
| 182 | 1 снизу | 238 | 233 |
| 189 | 23 снизу | нитрата | нитрита |
| 190 | 17 снизу | $\text{K}_2[\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6]$ | $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ |
| 192 | 22 снизу | $\text{Cs}[\text{TlJ}]_4$ | $\text{Cs}[\text{TlJ}_4]$ |
| 193 | 2 сверху | Bi^+ | Bi^{3+} |
| 193 | Рис. 254, подпись | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH} \cdot [\text{AuBr}_4]$ | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{H}[\text{AuBr}_4]$ |
| 207 | 1 сверху | Hg_2^{2+} | Hg_2^{2+} |
| 214 | 17 снизу | рис. 14 | рис. 11 |
| 226 | 19 сверху | $\text{Os}[(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ | $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ |
| 226 | 21 сверху | $\text{Os}[(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ | $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ |
| 253 | 6 сверху | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$ | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$ |
| 274 | Рис. 359, подпись | $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}]\text{Hg}_2$ | $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}]_2\text{Hg}$ |
| 302 | 2 сверху | 352 | 350 |
| 345 | 2-й столбец, 5 снизу | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ | $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{ONH}_4 \end{matrix}$ |
| 354 | 2-й столбец, 6 сверху | Cs_2Cl | CsCl |
| 366 | 4-й столбец, 5 сверху | $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5)\text{Ca}$ | $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5)_2\text{Ca}$ |
| 392 | 3-й столбец, 12 сверху | CeCl | CsCl |

Рис. 43 (стр. 39) следует повернуть на 180°

