

PROF. Dr. A. BOLLAND
DOCENT POLITECHNIKI LWOWSKIEJ

MIKROCHEMIA



KRAKÓW 1918

NAKŁADEM KSIĄŻNICY POLSKIEJ TOW. NAUCZYCIELI SZKÓŁ WYŻSZYCH
WE LWOWIE, WARSZAWA: GEBETHNER I WOLF. POZNAŃ: M. NIEMIERKIEWICZ

PROF. Dr. A. BOLLAND
DOCENT POLITECHNIKI LWOWSKIEJ

MIKROCHEMIA



KRAKÓW 1918

NAKŁADEM KSIĄŻNICY POLSKIEJ TOW. NAUCZYCIELI SZKOŁ WYŻSZYCH
WE LWOWIE. WARSZAWA. GEBETHNER I WOLF. POZNAŃ. M. NIEMIERKIEWICZ

PANU

RADCY DWORU

PROF. DROWI STEFANOWI NIEMENTOWSKIEMU
PROFESOROWI POLITECHNIKI LWOWSKIEJ

PRACĘ TĘ POŚWIĘCAM.

Treść.

Spis rzeczy	1
Rozdział wstępny	9
Rozdział II. Ogólne przybory mikrochemiczne	17
Mikroskop	17
Szkiełka przedmiotowe i przykrywkowe	19
„ zegarkowe i parowniczkowe	21
Druty, igły, pałeczki, mątwki	21
Łyżeczka i łopatka platynowa	22
Epruwetki, tryskawki, rurki włoskowate, pipetki	22
Szczypce i pincety	24
Palniki	24
Słoiki dla substancji	25
Przyrządy dla odparowywania	25
Przyrządy do osuszania i ogrzewania	26
Inne przybory	29
Rozdział III. Ogólne czynności mikrochemiczne	29
Stapianie ciał	29
Rozpuszczanie ciał	30
Zagęszczanie płynów	34
Przekryształizowanie	35
Strącanie osadów	36
Oddzielanie części płynnych od stałych	40
a) Odciąganie	40
b) Centryfugowanie	41
c) Sączenie	44
d) Destylacja	53
Suszenie	56
Sublimacja	56
Żarzenie	60
Ekstrakcja	61
Rozdział IV. Mikrowagi	61
A) Wagi dźwigniowe	61
B) „ sprężynowe	67
C) „ elektromagnetyczne	69

Rozdział V. Ogólne własności ciał	69
Barwa	69
Oznaczenie ciężaru gatunkowego	69
Twardość	72
Punkt topliwości	72
„ „lotności“	73
Inne rzadziej oznaczane własności	74
Rozdział VI. Badanie kryształów	75
Mierzenie wymiarów	75
„ kątów	76
Zachowanie się w świetle spolaryzowanym	76
a) Stwierdzenie zdolności załamania światła	76
b) „ osi optycznych	77
c) „ kierunków zaćmienia światła	79
d) „ znaku optycznego kryształu	80
e) „ dwubarwności i trójbarwności	81
Oznaczenie przynależności krystalograficznej	81
„ współczynnika załamania światła	82
Rozdział VII. Oznaczenie ciężaru drobinowego	85
1. Oznaczenie opierające się na gęstości pary	85
2. „ „ „ „ zniżce punktu zamarzania	85
3. „ „ „ „ „ zwyżce punktu wrzenia	87
4. „ „ „ „ „ pomiarze prężności pary	90
5. Oznaczenia specjalne	91
Rozdział VIII. Specjalne czynności mikrochemiczne w kierunku identyfikowania ciał	92
Mikrokoloryskopia	92
Reakcje barwne na włóknach	93
Barwienie mikroperet	94
Mikrospektroskopia	94
Zastosowanie pozaafolkowego światła w mikrochemicznej analizie	95
Mikrofluorescencja	95
Mikrokatalityczna reakcja rozżarzania	96
Stwierdzenie identyczności przez stopienie	96
Rozdział IX. Jakościowa analiza nieorganiczna	97
Kationy	99
Grupa srebra, rtęci, ołowiu	101
Mikroreakcje ołowiu	102
„ rtęci	103
„ srebra	104
Grupa arsenu, antymonu, cyny	105
Mikroreakcje arsenu	106
„ antymonu	107
„ cyny	108
„ moliibdenu	109
„ selenu	109
„ telluru	109

Mikroreakcje złota	109
" platyny	109
" irydu	109
Grupa bizmutu, miedzi, kadmu	110
Mikroreakcje bizmutu	111
" kadmu	111
" miedzi	112
" palladu	113
" rodu	113
" osmu	113
" rutenu	114
Grupa siarczku rtęciowego i towarzyszących mu substancji nierozpuszczalnych w kwasie azotowym	114
Grupa kobaltu i niklu	115
Mikroreakcje kobaltu	115
" niklu	115
" talu	115
" indu	115
" uranu	116
Grupa glinu, chromu i żelaza	116
Mikroreakcje glinu	117
" chromu	118
" żelaza	118
" berylu	118
" tytanu	119
" cyrkonu	119
" toru	119
" yttru i erbu	119
" ceru	120
" lantanu	120
" prazeodymu	120
" neodymu	121
" samaru	121
" niobu	121
" tantalu	121
" wolframu	121
Grupa cynku i manganu	122
Mikroreakcje cynku	122
" manganu	123
Tok analizy grupy drugiej, jeśli w substancji znajduje się kwas szczawiowy, borowy, fluorowodorowy, fosforowy	124
Grupa wapnia, baru, strontu	125
Mikroreakcje baru	126
" strontu	126
" wapnia	127
" wanadu	128
Grupa magnezu, potasu, sodu	128
Badanie w kierunku amoniaku	129

	Mikroreakcje magnezu	130
	" potasu	130
	" sodu	131
	" amonu	132
	" rubidu	132
	" cezu	132
	Związki nierozpuszczalne we wodzie i kwasach	133
Aniony		136
Grupa I		136
Mikroreakcje kwasu siarkawego		136
" " azotowego		136
" " siarkowego		137
" " fosforowego		137
" " pyrofosforowego		138
" " borowego		138
" " fluorowodorowego		139
" " węglowego		139
" " krzemowego		139
Grupa II.		140
Mikroreakcje kwasu solnego		140
" " bromowodorowego		140
" " jodowodorowego		141
" " cyanowodorowego		141
Grupa III.		141
Mikroreakcje kwasu siarkowodorowego		141
" " azotowego		142
" " chlorowego i nadchlorowego		142
Rozdział X. Jakościowa analiza organiczna		142
Stwierdzenie węgla		143
" azotu		144
" siarki		146
" fosforu		147
" chlorowców		147
" boru		147
Rozdział XI. Mikrochemiczne reakcje związków organicznych		147
I. Nasycone połączenia alifatyczne		148
1. Połączenia jednoatomowe		148
2. " dwuatomowe		152
3. " trójatomowe		156
4. " czteruatomowe		158
5. " pięć i sześciuatomowe		159
II. Nienasycone połączenia alifatyczne		161
III. Połączenia izocyklowe		161
1. <i>A</i> Jednordzeniowe połączenia aromatyczne		161
1. <i>B</i> Wielordzeniowe połączenia aromatyczne		161
2. Połączenia alicyklowe		168

IV. Połączenia heterocyklowe	169
1. Heterocyklowe połączenia pięciocłonowe	169
2. połączenia sześciocłonowe	169
Alkaloidy roślinne	172
Ciała białkowe	174
Zawiązki mikrochemicznej syntezy organicznej	174
Rozdział XII. Ilościowa analiza nieorganiczna, wagowa	176
Metale	177
Grupa I.	177
Potas	177
Sód	177
Amon	178
Grupa II.	178
Bar	178
Stront	179
Wapń	179
Magnez	179
Grupa III.	180
Glin	180
Chrom	180
Grupa IV.	181
Cynk	181
Mangan	181
Nikiel	181
Kobalt	181
Żelazo	182
Grupa V.	182
Srebro	182
Ołów	183
Rtęć	183
Miedź	183
Bizmut	184
Złoto	184
Antymon	184
Cyna	184
Arsen	184
Kwasy	185
Kwas siarkowy	185
" fosforowy	186
" krzemowy	187
" solny	187
" azotowy	188
" fluorowodorowy	188
Rozdział XIII. Ilościowa analiza organiczna	188
1. Oznaczanie pierwiastków w związkach organicznych	188
A. Oznaczanie węgla i wodoru	189

Metoda Pregla	189
Modyfikacja Dubsyego	201
B. Oznaczanie azotu	202
Mikro-Dumas; metoda Pregla	202
" modyfikacja Dubsyego	205
Mikro-Kjeldahl; modyfikacja Pregla	207
" " Pilcha	209
C. Oznaczenie chlorowców	209
Metoda Pregla	209
Mikro-Carius; metoda Donaua	213
" modyfikacja Pregla	214
D. Oznaczenie siarki	215
Metoda Pregla	215
Mikro-Carius	216
E. Oznaczenie fosforu	216
F. " metali	217
2. Oznaczanie grup organicznych	218
Oznaczenie grupy karboksylowej	218
" metoksyłowej i etoksyłowej	218
" grup metylowych związanych z azotem	221
Rozdział XIV. Mikroanaliza miareczkowa	222
Przyrządy	222
Alkalimetrya i acydymetrya	224
Jodometrya	226
Miareczkowanie oparte na strącaniu osadów	226
Rozdział XV. Mikroanaliza gazów	228
Rozdział XVI. Mikroelektroliza	233
Rozdział XVII. Inne metody mikroanalizy ilościowej	236
1. Pomiaru przy pomocy mikroskopu	236
Liczenie	236
Mierzenie	237
2. Oznaczanie ilości z objętości osadu	237
3. Mikropolarymetrya	238
4. Mikrokalorymetrya	239
5. Mikrosacharymetrya	240
6. Nefelometrya	241
Rozdział XVIII. Mikroanaliza i badania chemiczno-techniczne	242
Mikrochemiczne badanie metali i stopów	242
Żelazo i jego stopy	242
Miedź	243
Bronzy	244
Mosiądz	244
Cynk	244
Cyna	245
Metale stereotypowe	245

Stopy złota	245
„ platyny	245
Mikrochemiczne stwierdzenie metali szlachetnych w rudach	247
Zróżnikowanie rubinów naturalnych i syntetycznych	248
Mikroanaliza szkieł i szkliv	248
Szklia i szkliva niebarwione	249
„ „ barwione	250
Oznaczenie ołowiu w szklwie garneków	251
Mikrochemiczna analiza wody	252
Stwierdzenie śladów wody	252
Badanie cementów	253
„ gipsów	253
Stwierdzenie nadchloranu w saetrze chilijskiej	255
Stwierdzenie śladów fluoru	256
Zróżniczowanie pochodzenia siarczanu barowego	256
Badanie farb	256
„ mieszanin barwików	257
Stwierdzenie jednolitości nitrowania włókien	257
Oznaczenie garbników	257
Badanie kauczuku	258
Identyfikowanie krystalicznych preparatów handlowych	258
Rozdział XIX. Mikroanaliza środków spożywczych	264
Mikroanaliza wina	264
Badanie herbaty	266
Badanie sztucznego zabarwienia kawy	267
Oznaczanie miedzi w konserwach jarzynowych	267
Badanie olej i tłuszczów	268
Mikrochemiczne zmydlanie	268
Rozoznanie tłuszczów roślinnych od zwierzęcych	270
Stwierdzenie siarczanu magnezowego w szafranie	270
Stwierdzenie wytłoczyn z oliwek w proszku pieprzowym	270
Drobniejsze oznaczenia	271
Rozdział XX. O zastosowaniu mikrochemicznych metod	271
badania w analizie sądowej	271
Rozdział XXI. O sporządzaniu preparatów trwałych	272
Rozdział XXII. O odczynnikach	273

Rozdział wstępny.

Rozwój mikrochemii i jej szybko rosnąca doniosłość dla nauki i praktyki, jakoteż widoki rozwoju zachęciły mię do podjęcia niniejszej pracy. Dalszą podniętą był fakt ten, że przez niniejszą pracę zostaną w ramach celowości usystemizowane liczne cenne prace z tego zakresu, dotychczas rozprószone nie tylko w literaturze chemicznej, lecz także w literaturze botanicznej, mineralogicznej i petrograficznej, zoologicznej i biologicznej, lekarskiej i farmaceutycznej, technicznej i zawodowej, — i dzięki temu uprzyświecone chemikom, którzy je najodpowiedniej spożytkować potrafią dla dalszego rozwoju mikrochemii. Bo jakkolwiek dzisiejsza mikrochemia zawdzięcza nie tylko swój początek, lecz wiele ze swojego rozwoju niechemikom zawodowym, to przecież spodziewać się należy, że dalsze studjum tej gałęzi chemii przejdzie we większej, niż dotychczas mierze w ręce z a w o d o w y c h chemików: albowiem świetne wyniki, uzyskane dotychczas przez pionierów mikrochemii, zalety jej i możliwości, jakie ona otwiera, zachęcają i zachęcą coraz większe rzesze chemików do pielęgnowania tej gałęzi wiedzy, — a zniewolą każdego chemika do zapoznania się przynajmniej z elementami tej gałęzi chemii.

Przez mikrochemię rozumiem studjum zjawisk chemicznych i pokrewnych, obserwowanych przy pomocy specjalnych metod na bardzo małych ilościach materji. Ilości czynnej materji niezbędne dla przeprowadzenia badania mikrochemicznego są bardzo rozmaite; ilości te leżą w granicach od 14 miligramów do stumilionowych miligrama. Dla czynności ilościowych są zazwyczaj potrzebne ilości nie mniejsze jak 1 mg, jakkolwiek w pewnych przypadkach jest możliwe przeprowadzenie analizy ilościowej także z mniejszą jeszcze ilością. Dla czynności jakościowych niezłożonych są zazwyczaj używane ilości wynoszące ułamkową część

miligrama, a w razie potrzeby dają się te czynności przeprowadzić z tysięcznymi a nawet **milionowymi** miligramami. Ilościami takimi operowali **chemicy** niejednokrotnie — oddawna, tak, że mikrochemii **nie można** uważać za zupełnie nową gałąź nauki. Jeśli mimo to okazuje się celowem traktować tę część chemii odrębnie, to przyczyny tego leżą w innych powodach, między innymi w powodach natury dydaktycznej, wynikłych z ogromu odnośnego materiału. Zaczęto bowiem w ostatnich czasach coraz więcej, coraz systematyczniej i coraz samodzielniej pracować z bardzo małymi ilościami materji, — i tworzyć dla pracy z niemi albo całkiem nowe metody badania, albo dostosowywać do nich dotychczasowe, makrochemiczne metody; wskutek tego stanowi odnośny materiał dzisiaj, pokaźny rozdział chemii, bynajmniej nie identyczny z analizą mikroskopową, — rozdział, którego odrębne ujęcie i traktowanie może przynieść pożytek nauce i praktyce.

Radiochemia, metalografia, kolorymetrya, jakoteż specjalna spektroskopia i ultramikroskopia nie są objęte mikrochemią w ścisłym tego słowa znaczeniu.

Dotychczasowe stosowanie mikrochemii leży prawie wyłącznie w granicach badań i czynności analitycznych. Stosowanie mikrochemicznych metod badania okazało się w pewnych przypadkach konieczne, w bardzo wielu przypadkach wskazane. Do kategorii pierwszej należą dwojakiego rodzaju przypadki, a mianowicie:

1) badania, w których ilość przedmiotu badania, t. j. substancji, badanej, istnieje tylko w ograniczonej ilości;

2) badania, w których ilość przedmiotu badania, t. j. substancji istnieje wprawdzie we większej ilości, jednakże nie jest wskazanem albo nie jest możliwem korzystanie z większej ilości.

Pragnę na powyższe przypadki dać odpowiednie przykłady:

1) Ograniczone ilości substancji są do dyspozycji w przypadkach produkcji nowych ciał. Badacze, zajmujący się syntezą związków organicznych otrzymują we wielu wypadkach po długich, bardzo mozolnych pracach takie ilości materiałów, które wystarczają zaledwie dla zidentyfikowania substancji, a czasem i mniej. Potwierdzeniem istnienia takiego właśnie stanu rzeczy jest fakt, któremu zawdzięczamy powstanie i opracowanie mikroanalizy organicznej. Pregl, badając kwasy w żółci się znajdujące, zdołał po kilkoletniej żmudnej pracy wyosobnić tak małe ilości

substancyi, że z temi ilościami pracy do końca przeprowadzić nie mógł i stanął przed alternatywą, albo poświęcić parę lat pracy przeróbce nowych, zwiększonych ilości żółci, — albo stworzyć mikroanalizę organiczną, przy pomocy której posiadane ilości materiału mogłyby być wystarczające; Pregl wybrał drugą alternatywę; w r. 1917 ukończył pracę nad mikroanalizą organiczną, dzięki której dzisiejszym badaczom nie grozi niebezpieczeństwo: niemożności ukończenia pracy, gdyby z powodu nadzwyczajnych trudności lub niespodzianie małej wydajności uzyskali pod koniec swej pracy materiału końcowego mniej, aniżeli to było niezbędnem dla dotychczasowych metod makrochemicznego badania.

Ograniczone ilości substancyi są do dyspozycji przy badaniach chemiczno-sądowych. W sprawach karnych jest lico czynu, t. j. przedmiot badania w ilości ściśle ograniczonej, z reguły w ilości bardzo małej, nie dającej się z natury rzeczy żadnym sposobem powiększyć. W przypadkach zatruc silnemi truciznami wchodzi w rachubę zaledwie kilka miligramów trucizny; a ponieważ zazwyczaj nie otrzymuje chemik wskazówki, za jaką trucizną ma szukać, musi szukać za wszystkiemi truciznami. W konsekwencji tego musi dzielić materiał na cały szereg części, — i doprowadza, bo doprowadzić musi, do takiego rozdrobnienia i rozcięcia substancyi trującej, w którym drogą makrochemiczną ani jej wykryć, a tem mniej odpowiedzialnie zidentyfikować nie jest w stanie. Tem się tłómaczy następujące a tak częste brzmienie orzeczeń chemiczno-sądowych: „Substancyi trujących stwierdzić nie zdołano“. — Na tem polu ma mikrochemia dużo do zrobienia.

Ograniczone ilości substancyi napotyka się w badaniu chemiczno-sądowym także poza truciznami. Plamy krwi na licach czynów lub na ubraniu osób podejrzanych znajdują się z reguły w bardzo małych ilościach, bardzo często tylko w takich śladach, które pozostały mimo czynności, mających na celu ich zatarcie. Prócz tych niech kilka przykładów z własnej praktyki posłuży jako przykład zastosowania: pod dachem domu, który podpalić zamierzono, znaleziono jako podpałkę kawał waty; rewizya przeprowadzona u osoby podejrzanej wykazała, że w palcie brak było części waty. Analiza popiołu waty jednej i drugiej, a zarazem całego szeregu innych wat handlowych, wykazała stosunek jaki zachodził między podpałką, a watą z płaszczu. Przed rokiem wyjęto ze skrzynki z banknotami część pieniędzy a skrzynkę

zalakowano ponownie. W śledztwie zabrano całemu szeregowi osób znalezione u nich kawałki laków, a odemnie zażądano odpowiedzi, który z laków zabranych jest identyczny z lakiem podrobionej pieczęci. Z podrobionej pieczęci dano mi połowę, wagi kilku centygramów, która po spopieleniu ważyła kilka miligramów; mimo to dała się analiza niedwuznacznie i łatwą drogą mikrochemicznie przeprowadzić.

Ograniczone ilości substancji bywają także przy analizach handlowych; porównanie małej próbki towaru, danej jako wzór przy dostawie, z towarem dostarczonym, bywa w praktyce handlowej na porządku dziennym. Gdy przy tego rodzaju analizach zależy na stwierdzeniu różnic gatunku lub pochodzenia towaru, przeprowadzić to się daje częstokroć tylko drogą stwierdzenia obecności i ilości domieszek, które w małej próbce towaru są w bardzo małej ilości.

Ze zastosowań mikrochemii odnośnie do substancji, które wprawdzie istnieją we większych ilościach, przy których jednakże nie jest pożądanem korzystanie z nich, wyliczam przedewszystkiem badania chemiczno-fizyologiczne i badania z zakresu sztuk pięknych.

Odnośnie do badań chemiczno-fizyologicznych przytoczę jako przykład badania krwi, powtarzające się systematycznie, np. codziennie u jednej i tej samej istoty żyjącej. Ilości krwi, potrzebne do makrochemicznego badania były tak znaczne, że ubytek jej zagrażał po kilku dniach życiu tej istoty, względnie powodował sam przez się skutki i zmiany tak daleko idące, że obserwacja cała i badanie stawało się bezcelowem. W wypadkach takich stało się badanie możliwem i racjonalnem dopiero przy zastosowaniu metod mikrochemicznych, które wymagają maksymalnie 0.1 gr — a więc 2—3 kropelek.

Ograniczone ilości substancji bywają wreszcie do dyspozycji przy badaniach dzieł sztuki. To też niejedna metoda mikrochemiczna powstała dzięki konieczności zbadania jakości farby z obrazów z ubiegłych stuleci; dla badania mikrochemicznego wystarczy uszczknąć tak małą ilość farby, że obraz uszczerbku nie ponosi. Rozwój badań z zakresu sztuk pięknych i archeologii będzie niewątpliwie korzystał z postępu mikrochemii.

2) Odnośnie do drugiej kategorii przypadków, to jest tych, w których badanie mikrochemiczne jest pożądanem ze względu na

poważne korzyści osiągnąć się dające, to korzyści te idą w 7 kierunkach a mianowicie :

- 1) w kierunku oszczędności materiału badanego ;
- 2) w kierunku oszczędności odczynników ;
- 3) w kierunku oszczędności urządzeń laboratoryjnych ;
- 4) w kierunku oszczędności pracy i idącej z nią w parze oszczędności czasu i szybkości wykonania ;
- 5) w kierunku czułości reakcyi ;
- 6) w kierunku pewności reakcyi ;
- 7) w kierunku możności lokalizacyi reakcyi.

Oдноśnie do punktu pierwszego, t. j. одноśnie do oszczędności materiału badanego, to rzecz ta została częściowo omówiona w ustępie poprzednim. Gdy jednakże tam materiał musiał być oszczędzany, bo go wogóle więcej nie było, to tu oszczędza się go, bo go szkoda. Do takich materiałów należą metale i kamienie szlachetne, rzadkie minerały, drogie preparaty handlowe, a przede wszystkim nowe preparaty organiczne otrzymywane i badane w laboratoryach naukowych. Pobieżny rachunek wykazuje, że w r. 1913 wykonano około 26.000 spalań nowych substancyi organicznych i poświęcono makrochemicznemu spalaniu ilości kilkadziesiąt razy większe, aniżeli ich potrzeba dla mikrochemicznego spalania.

Oдноśnie do punktu drugiego, t. j. одноśnie do oszczędności odczynników, to wchodzi ona w rachubę tam, gdzie wykonywa się masowe oznaczenie dla celów przemysłowych i handlowych, a także w tych przypadkach, w których odczynnik jest specjalnie drogi. W związku z tem odgrywa pewną rolę w laboratoryach oszczędność gazu, wody, prądu elektrycznego i t. d.

Oдноśnie do punktu trzeciego, t. j. одноśnie do oszczędności urządzeń laboratoryjnych, zauważyć należy, że wiele prac, zwłaszcza analitycznych wykonać można drogą mikrochemiczną przy użyciu bardzo skromnej aparatury. Mając odpowiedni niezbyt drogi mikroskop, małą szkatułkę z odczynnikami, drut platynowy, jednogramową łyżkę platynową, lampkę spirytusową i trochę szkła mikrochemicznego można niejedną rzecz z zakresu analizy jakościowej wykonać. Na stoliku o powierzchni 1 m² można się dobrze ze wszystkim pomieścić, — urządzenie wodociągowe, gazowe, digestoryum i t. d. nie są niezbędne. Ta skromność wymagań umożliwia niejednokrotnie pracę chemiczną pra-

ktyczną, a nawet naukową w warunkach, w których praca makrochemiczna byłaby nie do przeprowadzenia.

Oдноśnie do punktu czwartego, t. j. oszczędności w kierunku pracy i czasu, i szybkości wykonania, to są one przede wszystkim wynikiem małej ilości substancji, którą się operuje: ogrzanie, odparowanie, sączenie, destylowanie lub żarzenie miligramów stosowanych w mikrochemii idzie znacznie prędzej, aniżeli odnośne czynności z decigramami makrochemii. Tak np. daje się przeprowadzić mikrochemicznie jakościowa analiza wody z 40 c¹ w 2 godzinach, analiza szkła z kilku miligramami w 2 godzinach. Zwłaszcza przy analizach środków spożywczych, gdy zależy na tem, by produkt na targ przywieziony mógł być zanalizowany przed sprzedażą, tak jednakże, by z powodu analizy sprzedaż nie odwlokła się np. do dnia następnego, — może ta szybkość wykonania drogą mikroanalizy być bardzo pożądaną.

Oдноśnie do punktu piątego, t. j. w kierunku czułości reakcji, to czułość ta wzrasta rozmaicie zależnie od użytych środków. Przy użyciu mikroskopu czułość zależy od powiększenia mikroskopu, a więc przy powiększeniu liniowem 70-krotnem czułość jest 5000 razy większa, przy użyciu powiększeń znaczniejszych, osiągnąć można czułość jeszcze większą.

Oдноśnie do punktu szóstego, t. j. w kierunku pewności reakcji, zauważyć należy, że dla zidentyfikowania obecności ciała używa makrochemia zazwyczaj dwóch sprawdzianów, podczas gdy mikrochemia ma ich — bez większego nakładu pracy — równocześnie więcej, często 6; tak np. jest makrochemiczną reakcją na jon baru reakcja z kwasem siarkowym, podczas której wydziela się biały osad siarczanu barowego w odnośnym toku analizy; przy zastosowaniu mikrochemicznych metod można prócz powyższego kryterium stwierdzić po prostem przekrystalizowaniu kształt i wielkość kryształów, ich charakterystyczne ugrupowanie, i zachowanie optyczne; że oparcie wniosku na 6 sprawdzianach jest pewniejsze jak na 2, rozumie się samo przez się.

Oдноśnie do punktu siódmego i ostatniego, to jest odnośnie do możliwości lokalizacji reakcji, a więc stwierdzenia, w której części preparatu znajduje się odnośna czynna substancja, to zaleta ta ma wielkie znaczenie przy badaniach z dziedziny mikroskopii technicznej, towarowej, fizyologicznej i botanicznej.

Co do przyszłego zastosowania mikrochemii wyrażono w literaturze zapatrywania, rokujące jej bardzo wielkie nadzieje.

Emich¹⁾ przewiduje, że gdy po wojnie rozpocznie się się w całej pełni praca naukowa po instytutach, umysł badacza, szukający w interesie tejże pracy i w interesie osobistym oszczędności energii, czasu i materiału, skieruje się na tory badań mikrochemicznych. Bang²⁾ twierdzi, że ci, którzy zdobyli się na odwagę zapoznania się z mikrochemicznymi metodami badania, z łatwością pokonali trudności, o ile one faktycznie się nasunęły i zaczęli wyżej cenić mikrochemiczne metody badania, aniżeli dotychczasowe. Osobiście wyrażam przekonanie, że dla mikrochemii, opartej o dzisiejszą chemię („makrochemię“) przewiduję w bardzo wielu kierunkach dużo powodzenia i dużo zastosowania; widzę w niej jeden z tych czynników kulturalnych, przy pomocy których geniusz ludzki i budujący umysł ludzki zdoła goić rany i kompensować straty poniesione współcześnie przez ludzkość; widzę wreszcie w niej drogę, przy pomocy której nauka polska może się usamodzielnic, zorganizować i rozwinąć, — dzięki tej okoliczności, że mikrochemiczne metody pracy, jako nie wymagające wielkich urządzeń, dozwolą wszystkim chemikom polskim kontynuować naukową i techniczno-praktyczną pracę laboratoryjną na wszystkich posterunkach, na jakich się znajdują, podczas gdy dzisiaj z powodu trudności, z jakimi połączone jest stworzenie i uposażenie laboratorium chemicznego, chemicy, działający poza stolicami kraju nie mogą tej pracy oddać się w tej mierze, w jakiej by sobie tego w ogólnym i ich własnym interesie życzyć należało³⁾.

Co do historii mikrochemii, to stwierdzenie roku i publikacji, od którychby można datować początek mikrochemii jest utrudnione, a mianowicie z natury samej mikrochemii, jako gałęzi wiedzy, której granice nie są ściśle określone.

Niektórzy uważają pracę Borickiego⁴⁾ z r. 1877 za pierwszą publikację mikrochemiczną.

Właściwym twórcą mikrochemii jest H. Behrens, profesor

1) Dte Naturwissenschaften 1916 42.

2) Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile 1916 str. 1.

3) p. Wykład inauguracyjny, wygłoszony z powodu rozpoczęcia wykładów mikrochemii na Politechnice lwowskiej, — „Kosmos“ rocznik za 1917 r.

4) Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- u. Gesteinsanalyse. Archiv der naturwiss. Landesdurchforschung von Böhmen.

mikrochemii w Politechnice w Delft. Jego nieśmiertelną zasługą jest stworzenie podwalin jakościowej chemii nieorganicznej¹⁾, organicznej²⁾ i techniki mikrochemicznej³⁾. Jakościową analizę nieorganiczną kationów opracował Schoorl⁴⁾. Ilościową mikroanalizę organiczną stworzył Pregl⁵⁾. Bardzo wielkie zasługi położył dla mikrochemii Emich, którego podręcznik⁶⁾ był wraz z powyżej cytowanymi dziełami, bezcennym źródłem dla niniejszej pracy.

Słownictwo użyte w niniejszej pracy jest słownictwem, jakie wyniosłem z lwowskiej Szkoły Politechnicznej. W niektórych wypadkach wymagała mikrochemia stworzenia nowych słów; uczyniłem to w bardzo nielicznych wypadkach, upewniwszy się uprzednio u lingwistów, że wprowadzony nowotwór zgadza się z duchem języka polskiego, — a uczyniłem to w tym przekonaniu, że w wypadkach koniecznych rozwój słownictwa musi iść w parze z rozwojem, względnie z powstawaniem nowych kierunków wiedzy.

W książce niniejszej podawałem tylko te rysunki reakcji mikrochemicznych, których opis słowami nie wystarczałby. W rysunkach przedstawione są po jednej z charakterystycznych form, widzianych w obrazie mikroskopowym. Wszystkie obrazy reakcji są przedstawione w powiększeniu około 100-krotnem; jednolitość tę wprowadziłem do książki swojej z tego powodu, ponieważ w praktyce mikrochemicznej operuje się zazwyczaj najchętniej stale jednym powiększeniem, i to najczęściej właśnie 100-krotnem.

Wojna i jej skutki uniemożliwiły wydanie i wyposażenie książki tej w tej formie, w jakiejby tego sobie życzyć należało.

1) Anleitung zur mikrochemischen Analyse. wyd. I. 1899, jakoteż Behrens-Kley: Mikrochemische Analyse 1915.

2) Mikrochemische Analyse organischer Verbindungen, zeszyt I do IV.

3) Mikrochemische Technik 1900.

4) Beiträge zur mikrochemischen Analyse 1909.

5) Die quantitative organische Mikroanalyse 1917.

6) Lehrbuch der Mikrochemie 1911.

Rozdział II.

Ogólne przybory mikrochemiczne.

Mikroskop.

Dla celów mikrochemicznych nadaje się najlepiej mikroskop polaryzacyjny¹⁾, z analizatorem wysuwalnym, umieszczonym w tubusie; między soczewką przedmiotową a analizatorem ma być wycięcie, pozwalające na wsunięcie płytki gipsowej albo mikiowej, względnie klina kwarcowego. Polaryzator i soczewki skupiające światło winny być tak urządzone, by można bez przetywania obserwacyi wymieniać światło równoległe i zbieżne, przy równoczesnem użyciu aparatu polaryzacyjnego.

Ponieważ przy czynnościach mikrochemicznych obserwuje się z reguły krople nieprzykryte, przeto winny soczewki przedmiotowe być tak dobrane, by mogły być dostatecznie oddalone od przedmiotu; soczewki oczne powinny powodować wielkie powiększenie i umożliwiać objęcie okiem wielkiego pola widzenia. Zazwyczaj używa się powiększeń 50—200-krotnych, czasem 300 i 400-krotnych, wyjątkowo 600-krotnych. Bardzo pożądane są: urządzenia rewolwerowe odnośnie do soczewek przedmiotowych, płytka mikrometryczna w jednej, a krzyż włoskowy w drugiej soczewce ocznej, — wreszcie stolik przedmiotowy obracalny, zaopatrzony podziałką, jakoteż stolik ruchomy, ułatwiający systematyczne przeszukanie preparatu.

Soczewki przedmiotowe należy ochronić przed działaniem odczynników przy pomocy szkiełka przykrywkowego, które się przylepia do soczewki za pośrednictwem kropli wody. Konserwowanie soczewek przeprowadza się przy pomocy wody destylowanej, bibuły i irchy.

Dobre usługi oddać też może mikroskop binokularny; bywają dwa systemy tych mikroskopów; jeden ma jedynie na celu użycie obu oczu dla obserwacyi, drugi umożliwia obserwację stereoskopową. W częstem użyciu jest także lupa, powiększająca 5—10-krotnie, urządzenie dla mikrofotografii i dla projekcyi.

Mikroskop podwójny jest to mikroskop, wyposażony w dwa obiektywy, a jeden wspólny okular; umożliwia on równoczesną

¹⁾ Dostarczają W. i H. Seibert w Wetzlar i Zeiss w Jenie.

obserwację odpowiednich części dwóch preparatów, a więc dokładne porównanie tychże.

Najprostszy sposób ogrzewania preparatu pod mikroskopem polega na wprowadzeniu mikroplamienia do pochwy polaryzatora. Do ogrzewania szkiełka przedmiotowego służy prosty aparacik Brandta¹⁾, który łatwo umieścić przy każdym mikroskopie.

Mikroskopów używanych dla obserwacji przy wyższych temperaturach jest cały szereg. Najprostszy typ skonstruował Doelter²⁾. Ogrzewanie odbywa się przy pomocy energii elektrycznej; mikroskop ten dozwoli niewątpliwie na przeprowadzenie sublimacji pod mikroskopem. Przy użyciu tego mikroskopu osiągnąć można temperaturę 1400°. Przyrząd składa się z płaskiej ogrzewalnej wężownicy platynowej i dozwala na szybkie zmiany temperatury przy użyciu małych ilości prądu.

Lehmann³⁾ używa do ogrzewania dwóch typów mikroskopów; przy jednym daje się preparat ogrzewać przy pomocy kąpieli oliwnej, której temperaturę dokładnie stwierdzić można, wymaga jednakże przy badaniu większego nakładu pracy i czasu; — drugi jest elektrycznie ogrzewalny, pracować nim można szybko, jednakże osiągnięta temperatura daje się tylko w przybliżeniu oznaczyć.

Dla ogrzewania szkiełka przedmiotowego służy też nasada Lehmana, która umożliwi wszechstronne ogrzanie preparatu przy pomocy płynów ogrzewających i termiczną analizę preparatów chemicznych.

Siedentopf⁴⁾ skonstruował mikroskop pozwalający na obserwację mikroskopową przy 800°.

Jentsch⁵⁾ opisał przyrząd ogrzewalny elektrycznie do 900°, który można ułożyć na stoliku przedmiotowym. Ogrzewalny mikroskop skonstruował też Grahmann⁶⁾; przy pomocy drutu niklowego osiąga on 1300°, przy pomocy drutu platynowego — 1600°.

Przyrząd, pozwalający na stwierdzenie punktu topliwości pod

1) Zeitschrift für wiss. Mikroskopie, tom 30, str. 479.

2) Sporządza Reichert we Wiedniu.

3) O. Lehmann, Krystallsationsmikroskop.

4) Zeitschrift für Elektrochemie 12. 593.

5) Zeitschrift für wiss. Mikroskope, tom 27, str. 259; dostarcza E. Leitz w Wetzlar.

6) Zeitschrift für anorg. Chemie, 1913, tom 81, str. 257.

mikroskopem sporządził H. Weber¹⁾. Istotną jego częścią jest skrzynka glinowa, zaopatrzona zagłębieniem na szkiełko przedmiotowe i otworem dla przepuszczenia światła; skrzynkę ogrzewa się z obu stron palnikami spirytusowymi, a temperaturę odczytuje się na 2 termometrach, sięgających do połowy głębokości skrzynki. I ten mikroskop da się niewątpliwie zastosować dla celów sublimacji.

Obserwacje przy niskich temperaturach przeprowadzał Wahl²⁾; badał on zachowanie optyczne skryształizowanego wodoru, tlenu, azotu, argonu, chloru, bromu, metanu i kilku prostych połączeń organicznych o niskim punkcie topliwości, przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego. Jako przyrządu używał rury kwarcowej, zaopatrzonej kapsłą o dwóch polerowanych płytkach kwarcowych, oddalonych od siebie o 0.05 mm; w naczyniu tym doprowadzał powyższe ciała do kryształizacji.

Dla stwierdzenia śladów luminescencji służy mikroskop luminescencyjny³⁾. Mikroskop ten służy do obserwacji zjawisk luminescencji, które występują u ciał, naświetlonych światłem pozafioletkowym. Składa się on ze zwyczajnego mikroskopu, w którym pozafioletkowe światło, służące dla oświetlenia, jest rzucane przez pryzmat z kryształu górskiego (zamiast przez zwierciadełko); z kryształu górskiego jest też zrobiony kondenszor. Przedmiot obserwowany przykrywa się szkiełkiem przykrywkowym z pewnego gatunku szkła „cuphos“, nieprzepuszczalnego dla światła pozafioletkowego. Wskutek tego wchodzą w mikroskop tylko te widoczne promienie, które przez luminescencję zostały wywołane.

Tą drogą uzyskuje się ciekawe wyniki w odniesieniu do płodów kopalnych⁴⁾, minerałów, owoców, włókien i t. d.

Szkiełka przedmiotowe i przykrywkowe.

Szkiełka przedmiotowe ze szkła zwyczajnego lub lustrzanego mają wymiary 76×26 , 48×28 i 40×27 mm. Najczęściej są używane przy pracach mikrochemicznych dwa ostatnie formaty.

¹⁾ Sporządza Muencke w Berlinie.

²⁾ Chem. Centralblatt, 1912, II. 1081. Proc. Royal Soc. London 87 A 371.

³⁾ H. Lehman, Das Luminescenzmikroskop, seine Grundlagen und seine Anwendung. Zeitschrift für wiss. Mikroskopie, 30. 417.

⁴⁾ Por. np. Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im ultravioletten Licht von Engelhardt. Weida i Th. 1912. Inaug. Dis.

Grubość ich nie powinna wynosić więcej jak 0·6—0·7 mm, by były wytrzymałe podczas ogrzewania i by prędko stygły. Szkło powinno być odporne na działanie odczynników.

Dla czynności ze związkami fluoru używa się szkiełek pokrytych warstwą kollodyum (z roztworu handlowego) lub warstwą balsamu kanadyjskiego (z roztworu w benzolu), — ewentualnie używa się płytek celuloidowych.

Dla celów specjalnych, jakoto dla wytrawiania, na mikroeksikatory i t. p. używa się szkiełek przedmiotowych z oszlifowanym wgłębieniem (Rys. 1), szkiełek z nasadą szklaną (Rys. 2),



Rys. 1. Szkiełko przedmiotowe z oszlifowanym wgłębieniem.



Rys. 2. Szkiełko przedmiotowe z nasadą szklaną.

jakoteż szkiełek przedmiotowych z siatką (por. rozdział o liczeniu pod mikroskopem).

Dla sublimacji we wysokich temperaturach służą płytki miki, a także szkiełka ze szkła kwarcowego.

Szkiełka przykrywkowe mają przeważnie kształt prostokątny, najczęstsze wymiary są 15×15 mm, a także 18×18 mm, o grubości 0·1—0·2 mm; dla celów mikrooptycznych używa się ćwiartek tych szkieł. Dla preparatów trwałych, jakoteż dla ochrony soczewki przedmiotowej używa się szkiełek okrągłych; bywają też szkiełka preparowane.

Przechowywać powinno się szkiełka pod przykryciem tak, by były niedostępne dla pyłu.

Czyszczenie odbywa się przy pomocy wody, kwasu siarkowego, mieszaniny kwasu siarkowego i chromowego, czasem przy pomocy stężonego ługu potasowego, kwasu azotowego i t. d. Do osuszania i ostatecznego oczyszczenia służą miękkie, a nie włochate tkaniny, względnie skóra, by zapobiedz zarysowaniu szkiełek.

Szkiełka zegarkowe i parowniczk.

Szkiełka zegarkowe, używane dla celów mikrochemicznych, mają od 20 do 40 mm średnicy; bywają ze szkła zwyczajnego lub kwarcowego; kwarcowe mają też zastosowanie jako podstawa do żarzenia przedmiotów platynowych. Bywają też używane szkiełka Kunz-Krausego¹⁾, zaopatrzone dzióbkiem i podzielone współśrodkowo i promienisto.

Parowniczk, używane dla celów mikrochemicznych, bywają ze szkła bezbarwnego lub ciemnego, z kwarcu, platyny i porcelany²⁾; mają one średnicę od 1—4 cm i są zaopatrzone dzióbkiem, stromo ku dołowi zwróconym.

Druty, igły, pałeczki, mątewki.

Drut platynowy ma 0.5 mm grubości, wystaje z trzymadła drewnianego na 15—20 mm i jest na końcu zaokrąglony. Dzięki swej grubości daje się łatwo i szybko odczyścić przez mechaniczne tarcie, opłukanie i wyżarzenie. Służy do nabierania rozdrobnionych substancji stałych, przyczem dotknąć się można teje substancji drutem suchym, albo słabo lub silniej zwilżonym, zależnie od tego, jaka jej ilość jest potrzebna. Przy pomocy drutu nabiera się też małe ilości płynów do reakcji mikrochemicznych; jeśli drut zanurzymy w płynie i szybko wyjmemy go z niego, to na końcu drutu pozostaje pokaźna kropelka.

Cienkie druciki platynowe i sporządzone z nich kluczk platynowe służą do nabierania ciał płynnych, zwłaszcza odczynników, i dostarczają kropeł rozmaitej wielkości, zależnie od grubości drutu i średnicy kluczki. Najczęściej używa się kluczek z drutu o średnicy 0.4 mm, o średnicy kluczki 3.5 mm, o pojemności 4 mg wody, — i kluczek z drutu o średnicy 0.25 mm, o średnicy kluczki 1 mm i o pojemności 0.2 mg wody. Kluczki powinny stanowić zamknięte koła, dobrze jest zlutować je przy pomocy złota. Tak druciki, jak i kluczki wtapia się w rurki szklane. Natychmiast po użyciu należy je spłukać przy pomocy kwasu solnego o c. g. 1.1, następnie przy pomocy wody zwy-

¹⁾ Chemiker Ztg. 1912, str. 207; dostarcza F. Hegershoff w Lipsku.

²⁾ Używane porcelanowych naczyń nie jest polecenia godne, gdyż w glazurze są bardzo często banieczki powietrza (50—70 mmm), które łatwo pękają; w pęknięcia te wchodzi rozmaite substancje, które trudno przy czyszczeniu usunąć. (Tafner, Zeitschrift für wiss. Mikroskopie, 28. 286).

czajnej, jakoteż i destylowanej. (O klucze do strącania osadów p. ustęp o strącaniu).

Igły ze stali, niklu, mosiądzu, a także igły i włoski szklane mają w praktyce mikrochemicznej liczne zastosowanie.

Pałeczki szklane. Płynne substancje wyjmują się przy pomocy pałeczek szklanych o grubości 1—2 mm, a długości 120 mm. Oprócz okrągło zakończonych pałeczek używa się też pałeczek ostro ściętych, które ułatwiają zgarnięcie osadu. Pałeczki te splukuje się w misce, w której jest $\frac{1}{2}$ litra wody zwyczajnej, a następnie wkłada się do miseczki o zawartości $\frac{1}{10}$ litra wody destylowanej; pałeczki wyjęte z tej miseczki są z reguły gotowe do użytku bez dalszej czynności czyszczącej. Wodę w zbiornikach powyższych wystarcza zmieniać co pewien czas, np. dwa razy na dzień, zależnie od częstotliwości czynności chemicznych. Można też dla pierwszego splukania połączyć kurek wodociągowy z rurą o kształcie litery U, ustawioną ponad zlewem, i uregulować wypływ wody tak, by woda w niej stała, lecz wolno przepływała.

Mątwki szklane sporządza się z pręcików o średnicy 1 mm, a długości 120 mm; jeden jej koniec jest wyciągnięty w skośno zawieszoną kulkę o średnicy 2—3 mm.

Łyżeczka i łopatką platynowa.

Łyżeczka platynowa jest sporządzona wraz z trzymadłem przez wytłoczenie, z jednego kawałka blachy platynowej; ma ona 9—15 mm średnicy, 4—5 mm wysokości i służy do zagęszczania, żarzenia, stapiania i sublimacji substancji. Czyszczenie jej odbywa się w ten sposób, że się ją umieszcza w kawałku twardego drzewa, w którym wydrążono półkulisty otwór, odpowiadający zewnętrznej powierzchni łyżeczki, poczem czyści się mechanicznie szmirgłem lub innym odpowiednim czyszcidłem. Zamiast łyżeczki można też użyć tygla o pojemności 1 cm³.

Łopatką platynową zrobioną jest z blachy platynowej o grubości 0·2 mm, ma około 6 mm szerokości, a około 25 mm długości; używa się jej w tych wypadkach, w których łopatką szklana lub rogowa, jako ulegająca działaniu chemikaliów, nie może być użyta.

Epruwetki, tryskawki, rurki włoskowate, pipetki.

Epruwetki, używane w praktyce mikrochemicznej, mają rozmaite wymiary. Często używa się epruwetek o długości 50 mm,

a wewnętrznej średnicy 6 mm. Często sporządza się je z dolnej części zwykłej epruwetki, wówczas mają one około 30 mm wysokości, a około 15 mm średnicy; epruwetki takie nadają się bardzo do ogrzewania płynów, gdyż w nich nie następuje opóźnienie wrzenia. Także epruwetki o pojemności 1 cm³ są w użyciu. Dla pewnych celów, w szczególności dla rozdziału poszczególnych pierwiastków w analizie jakościowej, nadają się też mikro-epruwetki o średnicy 2 mm, a długości 3 cm, dające się przemywać przy pomocy silnego a cienkiego strumienia wody, a dające się osuszać przez odsanie wilgoci pompką za pośrednictwem rurki włoskowatej. W tych mikro-epruwetkach można też odparowywać płyny na łaźni wodnej, jeśli się przez nie przeprowadza strumień powietrza. Dla wielu celów używa się też mikro-epruwetek spiczastych (Rys. 3). Także ze szkła kwarcowego sporządza się mikro-epruwetki.

Tryskawki używane przy pracach mikrochemicznych mają małe wymiary; rurki ich są włoskowato wyciągnięte, często podgięte ku górze; w wielu wypadkach nadaje się dobrze jako zbiornik zwykła epruwetka, mająca tę zaletę, że wymaga mało płynu i szybko ją ogrzać można.

Rurki włoskowate ze szkła zwyczajnego lub przezroczystego kwarcowego służą również do nabierania bardzo małych ilości płynów. Szklane rurki otrzymuje się przez wyciągnięcie z cienkich rur szklanych, starannie odcyszczonych; rurki te mają od 0,1 do 2 mm średnicy, a 120—250 mm długości; przy ich pomocy można nabrać krople o wielkości do 1 mm³; używa się ich zazwyczaj tylko jednorazowo.

Powyższe rurki włoskowate służą prócz tego do przeprowadzania całego szeregu czynności mikrochemicznych. Przelewanie z jednej rurki włoskowatej do drugiej, oddzielanie części stałych od płynnych, przemywanie osadów i stwierdzenie zachowywania się badanej substancji wobec odczynników, odbywa się przez centrifugowanie. Badanie zachowania się wobec wyższej temperatury i ciśnienia, badanie wyglądu kryształów, mikrosublimacja, mikrodestylacja, mikropolarymetria i mikrospetroskopia posługują się powyższymi rurekami (p. odnośnie ustępy o czynnościach mikrochemicznych). Przy pomocy powyższych rurek daje się łatwo stwierdzić zachowanie bardzo małych ilości substancji podczas



Rys. 3.
Mikro-epruwetka spiczasta.

ogrzewania na łaźni, przyczem rurkę taką wraz z substancją ustawia się w epruwetce z kilku centymetrami sześciennymi odnośnego płynu lub w atmosferze pary wodnej. Przy pomocy tych rurek można wreszcie po zatopieniu tychże stwierdzić temperaturę krytyczną rozpuszczalności dwóch płynów.

Mikropipetki, bardzo delikatnie wyciągnięte, służą do nabierania bardzo małych ilości płynów. Krople o objętości 2—3 mm³ składać można w ten sposób, że się górny otwór pipetki zatyka palcem, a dolnym końcem uderza się o szkiełko przedmiotowe. Pipetkom takim nadaje się często kształt zakraplaczy ocznych. Mikropipetki używane w analizie miareczkowej są opisane tamże.

Szczypce i pincety.

Do chwytania parowniczek używane są szczypce niklowe, platynizowane na końcach; do ujmowania łyżeczki platynowej, tygli platynowych i innych delikatnych aparatów, używanych przy czynnościach mikrochemicznych, służy pinceta z końcami platynowymi (długość końców 15 mm, ich szerokość 3 mm); najodpowiedniejsza jest pinceta automatycznie zaciskająca się, której końce są gładkie (nie rowkowane). Dla ułatwienia wsuwania małych aparatów do wąskich epruwetek, rurek it. d. służy pinceta wsuwalna (Rys. 4).



Rys. 4. Pinceta wsuwalna

Palniki.

Przez zwyczajne mikropalniki rozumie się palniki tak sporządzone, że dają płomień o wysokości 10 mm; tak zwany płomyk wieczny palników gazowych jest tedy także mikropalnikiem. Specyjalnym mikropalnikiem jest mikropalnik „płaski“, zwany też ze względu na swój wygląd palnikiem jamnikowym¹⁾; jego istotną częścią jest cewka ze słoninika, posiadająca cztery boczne wiercenia, przez które wpływa powietrze i miesza się z gazem, dając płomień nieświecący; dzięki regulacyi

¹⁾ p. rysunek 11 osuszarki Pregla, sporządza F. X. Eigner w Innsbrucku.

śrubowej można płomień ten zmniejszyć tak, że wielkość jego nie przenosi wielkości główki od szpilki; palnik ten umożliwia utrzymanie się stałej temperatury w granicach kilku stopni przez dłuższy czas.

Oprócz mikropalników jest w użyciu przy pracach mikrochemicznych mały palnik bunsenowski, o wysokości 90 mm, o średnicy otworu palnika 4 mm.

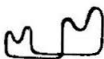
Stoiki dla substancji.

Dla przechowywania, względnie odważania substancji używa się następujących stoików:

1) Stoika szklanego z zatyczką szklaną i trzymadłem glinowym (Rys. 5). Gdy stoik ma być zważonym, ujmuje się go ręką, po owinięciu go gazą, i składa podczas ważenia na ławeczce z drutu glinowego (Rys. 6). Właściwe ważenie przeprowadzić należy dopiero po kilkominutowem pozostawieniu stoika na ławeczce wewnątrz wagi.



Rys. 5.
Stoik szklany
z zatyczką
szklaną i
trzymadłem
glinowym.



Rys. 6. Ławeczka
z drutu glinowego.

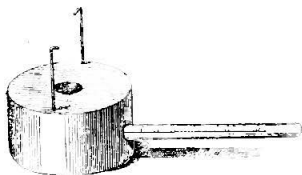


Rys. 7. Stoik dla odważania ciał
hygroskopijnych.

2) Dla ciał hygroskopijnych nadaje się najlepiej stoik, przedstawiony na rys. 7. Ujmuje się go za pręciki szklane, by działanie ciepła ręki zmniejszyć. Stoik ten nie powinien być suszonym ani w eksikatorze, ani przez użycie wyższej temperatury; winien on być przechowywany stale we wadze.

Przyrządy do odparowywania.

Łażnie. Jako takiej używa się zwyczajnej małej łaźni, z małymi wycięciami i porcelanowymi pierścieniami; we wielu wypadkach użyć można zamiast łaźni, zwykłej epruwetki. Do odparowywania małych ilości płynów z małych naczyń nadaje się dobrze blok glinowy Donaua (Rys. 8). Jest to blok glinowy, zaopatrzony termometrem, a mający na środku swej górnej płaszczyzny tak głębokie zagłębienie, że naczynie ułożone w niem dotyka się bloku nie dnem, lecz partją, zbliżoną do krawędzi;



Rys. 8. Blok glinowy Donaua.

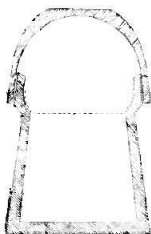
dzięki temu jest owa partya najgorętsza, — wskutek czego zapobiega się „przełazeniu“ osadów. Płytką mosiężną dziurkowaną służy do odparowywania płynów łatwo lotnych (alkoholu, benzolu, dwusiarczku węgla) „rozłazających“ się na szkiełku przedmiotowym podczas ogrzewania. Ma ona 15 cm długości, 5 cm szerokości, 1—1,5 cm grubości; w środku znajdują się w równych, czterocentymetrowych odstępach trzy otwory o średnicy kropli. Szkiełko przedmiotowe ustawia się ponad owymi otworami tak, by kropla płynu przypadła ponad otworem w płytce. Podgrzewając płytkę przy pomocy palnika bunsenowskiego, można odparować kroplę odnośnego płynu w całości, bez zjawiska „rozłazenia się“.

Przyrządy do osuszania i ogrzewania.

Najprostszą formą eksikatora są zwyczajne słoiczki z doszlifowanymi korkami szklanymi, na których dnie umieszczono nieco stężonego kwasu siarkowego albo chlorku wapniowego; substancję, przeznaczoną do osuszenia układa się w mniejszym słoiczku, wstawionym do większego.

Mikroeksikator Schroedera van der Kolk¹⁾. Do tego celu służą szkiełka przedmiotowe, posiadające oszlifowane wgłębienie, na którego dnie umieszcza się kroplę stężonego kwasu siarkowego. Przedmiot, który ma być osuszony, umieszcza się na szkiełku przykrywkowym, — i przykrywa się tem szkiełkiem wgłębienie. Jeśli głębokość jest zbyt mała, nakleja się na brzeg wgłębienia pierścień szklany o wysokości 5 mm.

Mikroeksikator Donaua (Rys. 9) jest to słoik, którego używano dotychczas dla balsamu kanadyjskiego, zaopatrzony



Rys. 9. Mikroeksikator Donaua.

¹⁾ Zeitschrift für wiss. Mikroskopie 11. 419.

sitkiem porcelanowym lub siatką srebrną, a wypełniony wapnem sodowanym lub innym materyałem osuszającym.

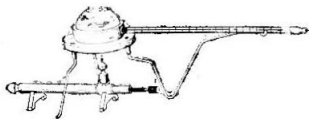
Mikroeksikator Pregla (Rys. 10) służy do suszenia substancji we wyższej temperaturze, ewentualnie przy zmniej-



Rys. 10. Mikroeksikator Pregla.

szonym ciśnieniu. Jest on sporządzony z rurki szklanej o długości 240 mm, o zewnętrznej średnicy 10 mm; do osuszenia służy ziarnisty chlorek wapniowy, ułożony na wacie; zmniejszone ciśnienie uzyskuje się przy pomocy pompy, wyższą temperaturę uzyskać można przez włożenie do bloku regeneracyjnego Pregla (p. tamże) w którym utwardza się go przy pomocy kawałków korka. Po odstawieniu pompy czeka się kilka minut dla wyrównania ciśnienia wewnątrz mikroeksikatora, zabiera się go do wagi i po otwarciu przenosi szybko osuszoną substancję do zamkniętego słoika do ważenia, — zamyka i w razie potrzeby waży po 5 minutach.

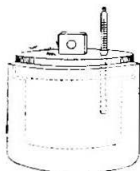
Osuszarki. Prócz zwyczajnych osuszarek używaną jest osuszarka Pregla (Rys. 11). Jest to bloczek miedziany, którego górna powierzchnia jest wklęsła; jest on zaopatrzony termometrem; spoczywa na płytce asbestowo-cementowej w odległości 5 cm od stołu i jest ogrzewany mikropalnikiem „płaskim (jarnikowym)”¹⁾. Aż do 150° wskazuje termometr temperaturę, do której faktycznie i badane ciało się ogrzewa. W temperaturze ponad 150° jest temperatura badanego ciała nieco niższa, niż temperatura wykazana na termometrze.



Rys. 11. Osuszarka Pregla.

Tygiel Donaua. Dla suszenia we wyższych temperaturach używa Donau tygla glinowego, przez którego wieko przechodzi termometr; w razie potrzeby można tygiel taki zaopatrzyć rur-

¹⁾ p. palniki.

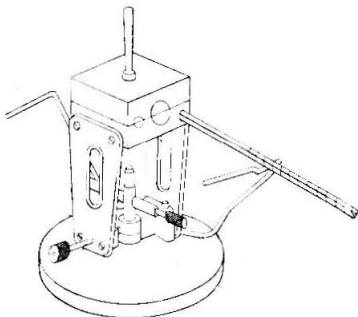


Rys. 12.
Tygiel Donau.

kami i osuszenie przeprowadzić w atmosferze odpowiedniego gazu. Tygiel można ogrzewać bezpośrednio palnikiem bunsenowskim, albo pośrednio, — ustawivszy go na płycie metalowej. (Rys. 12).

Do niego zbliżonym jest blok Stählera; jest to blok glinowy o bardzo szerokim wierzchołku, do którego można doprowadzić powietrze lub obojętne gazy i w ten sposób osuszać mokre osady w ściśle oznaczonych temperaturach w ciągu kilku minut.

Blok regeneracyjny Pregla służy do osuszania i ogrzewania rurek z osadami, rurek absorbcyjnych, mikrooksikatorów t. d. w dowolnej temperaturze (Rys. 13). Istotną jego częścią



Rys. 13. Blok regeneracyjny Pregla

są dwie do siebie doszlifowane płytki miedziane, zaopatrzone takimi półkulistymi rynienkami, że razem stanowią odpowiedni kanalik dla ułożenia w nich rurek. Przy pomocy bardzo dokładnej regulacji przy mikropalniku można ustalić temperaturę bardzo ściśle i utrzymać ją w granicach, różniących się o 2—3° przez kilka dni. W dolnej płytce umieszczony jest termometr. — Przy pomocy bloku regeneracyjnego można osuszać osady w atmosferze dowolnego gazu.

Inne przybory.

Mikroretorta Emicha, wraz z łaźnią sporządzoną z epruwetki przedstawiona jest na rys. 37.

Piórko dla przenoszenia osadów sporządza się z małego, sztywnego piórka jaskółczego, o długości 20 mm, a największej szerokości 4 mm, którego pieńek umocowany jest we włoskowatej rurce szklanej o długości 120—150 mm, a średnicy 1—1.5 mm; do złączenia służy kit Kröniga, którego kawałek przytyka się do otworu rurki włoskowatej, a przez zbliżenie ogrzanego metalu, stapia się go, przyczem kit wchodzi do rurki; w tej chwili wsuwa się — wśród ciągłego ogrzewania — pieńek piórka ostrożnie do kitu, bacząc na to, by nie powstały w nim szczeliny; nadmiar kitu usuwa się mechanicznie i przemywa piórko benzolem, alkoholem i wodą mydlaną z amoniakiem. Piórko takie przechowuje się w zakorkowanej epruwetce. Przed użyciem płucze się alkoholem i wodą.

Bibuła do sączenia. Wszystkie gatunki bibuły do sączenia, używane w makroanalizie mają zastosowanie w mikroanalizie; bibuła utwardzona posiada tę zaletę, że włókna nie odrywają się od niej tak łatwo, jak z innej. Dla osuszania preparatów używa się też kartonu o grubości 1 mm. Krążki z bibuły dla sączenia przy przyrządzie Emicha opisane są tamże.

Płyta szklana, najodpowiedniejsza z grubego szkła lustrzanego, służy do szybkiego ostudzenia preparatów, a zarazem jest odpowiednim przykryciem dla stołu laboratoryjnego.

Bloczki miedziane służą do szybkiego ostudzenia preparatów, tygli, czółenek itp., które się na nich składa; mają one około 40 mm średnicy i są na górnej powierzchni nieco wklęsłe.

Lejki i tygły używane przy pracach mikrochemicznych opisane są w ustępie o sączeniu.

Rozdział III.

Ogólne czynności mikrochemiczne.

Stapianie ciał.

Stapianie ciał stałych przeprowadza się, o ile są do dyspozycji nieco większe ilości substancji, w sposób zwyczajny, przeznaczając później do właściwego toku analizy ułamkową część otrzymana-

nego roztworu; o ile zaś tylko bardzo drobne ilości są dane, przeprowadza się stapianie w łyżeczce platynowej, względnie w małym tygielku platynowym, zaopatrzonym przykrywką platynową, przy użyciu gorącego płomienia bunsenowskiego. Po zupełnem ostygnięciu stopu rozpuszcza się go w jak najmniejszej ilości płynu, bacząc na to, by podczas rozpryskiwania nie ponieść straty. W tym celu ustawia się przy pomocy statywu ponad stopem małą rurkę szklaną, z jednej strony zatopioną i nieco wydętą, a posiadającą w środku mały otwór. Przez rurkę tę i otwór wprowadza się do stopu kilka kropeł rozczywnika. Podczas rozpryskiwania gromadzą się kropelki, opuszczające tygielk na powierzchni rurki. Gdy teraz wpuścimy kroplę wody do rurki, to ona z powodu swej przyczepności zawiśnie przy otworze i przez ostrożne obracanie rurką można przy jej pomocy zebrać kropelki wyprysnięte, a zgromadzone na rurce; przez wpuszczenie drugiej kropli wody do rurki, sprowadza się pierwszą kroplę do tygielka, podczas gdy dalszą kroplą ponawia się płukanie rurki; powtórzywszy czynność tę kilkakrotnie, dochodzi się do zupełnego wyrównania chwilowych strat.

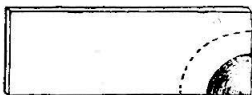
Aby rozpryskiwanie uniemożliwić jest wskazaniem używać w miarę możności przy stapianiu zamiast węglanów alkaliów — węglanu wapnia; małe ilości tej substancji, jakie przy tej czynności wchodzi w rachubę, zamieniają się podczas silnego zarzenia w zupełności na tlenek wapnia tak, że podczas rozpuszczania stopu w kwasach nie wydziela się dwutlenek węglowy.

Rozpuszczanie ciał.

a) Dla celów analizy jakościowej.

Drobne ilości ciał stałych, przeznaczone do natychmiastowej reakcji, rozpuszcza się w ciałach płynnych najlepiej bezpośrednio na szkiełku przedmiotowym. W tym celu składa się na środku szkiełka przedmiotowego (a jeśli płyn ma być ogrzany — w rogu szkiełka) potrzebną ilość rozczywnika, składając go przy pomocy pałeczek szklanych, drutu platynowego, kluczek, pipetek lub rurek włoskowatych; ciało stałe, przeznaczone do rozpuszczenia, wprowadza się przy pomocy drutu platynowego, poczem — w razie potrzeby — ogrzewa się nad mikropalnikami. Przy tem ogrzewaniu „rozłazą” się niektóre rozczywniki, np. stężony kwas siarkowy; takie rozczywniki ogrzewa się zawsze w rogu szkiełka i zatacza naokoło nich płomieniem ćwierćkole. (Rys. 14).

Jeśli z roztworem takim mamy przeprowadzić reakcję, to rozczynnik rozprowadzamy na nieco większej powierzchni szkiełka, — nie większej jednakże jak 1 cm^2 . Jeśli zaś roztwór ma być użyty jako odczynnik, to jest wskazaniem, by nie zajmował zbyt wielkiej powierzchni na szkiełku.



Rys. 14. Podgrzewanie płynów „rozłazających się”.

Ilość wprowadzonej, a potrzebnej substancji stałej zależy od okoliczności. Dla sporządzenia roztworów, mających służyć do przeprowadzenia reakcji, wystarcza zazwyczaj wprowadzić tyle substancji, ile przylgnie do suchego, względnie nieco zwilżonego drutu platynowego. Bardzo często okazuje się i ta ilość za wielka, co się objawia w zbyt szybkim (a wskutek tego zbyt drobnym) wydzielaniu się kryształów; w tym wypadku zmniejsza się ilość nabieranej substancji zazwyczaj od razu kilkakrotnie (dziesięciokrotnie).

Większe ilości rozpuszcza się w małych parowniczkach szklanych o pojemności kilku centymetrów sześciennych. Jeśli jest zamierzonym późniejsze odparowanie roztworu, to używa się do tego celu parowniczek porcelanowych, o średnicy 30—40 mm, posiadających tę zaletę, że pozwalają na odparowanie pod bezpośrednim działaniem ognia. Dla celów specjalnych używa się przy rozpuszczaniu parowniczek platynowych (łyżeczki platynowej) lub kwarcowych.

b) Dla celów analizy ilościowej.

Rozpuszczanie w epruwetce Donaua. Dla celów ilościowych używa Donau do rozpuszczania substancji stałych przyrządu o specjalnej konstrukcji, który nazywać będziemy epruwetką Donaua¹⁾ (Rys. 15). Jest to epruwetka szklana lub kwarcowa, o średnicy 1 cm, o wysokości 2—3 cm, której dno jest wyciągnięte w rurkę włoskowatą o długości $1-1\frac{1}{2}$ cm, a o średnicy 1 mm; między szerszą a włoskowatą częścią jest bardzo deli-



Rys. 15. Epruwetka Donaua.

¹⁾ Monastshette für Chemie r. 1911, str. 1115, nowsza modyfikacja tamże, r. 1915, str. 381; sporządza Warmbrunn i Quilitz Berlin, Heidestrasse.



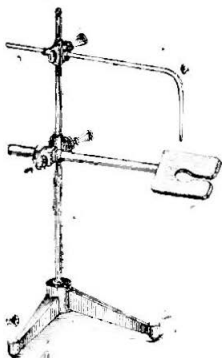
Rys. 16. Epruwetka Donaua na statywie blaszanym.

nym otworem dla termometru (na rysunku nieoznaczonym) płyta ta jest połączona z prętem miedzianym, który się podgrzewa palnikiem bunsenowskim; dla przyspieszenia odparowania służy prostokątnie zgięta rurka szklana, którą doprowadza się strumień powietrza, przesączonego przez watę.

O ile płyny mają być odważone, wprowadza się w rurkę włoskowatą nasamprzód kroplę wody; płyny łatwo lotne odważa się w ten sposób, że się taruje epruwetkę wraz z przykrywą kulową, uchyla przykrywę na bardzo krótki okres czasu, wprowadza pipetką płyn i po nałożeniu przykrywy waży ponownie.

katne zwężenie; rurka włoskowata jest na końcu skośnie ścięta i daje się szczelnie zatkać przy pomocy dobrze doszlifowanej epruweteczki szklanej. Od góry zamyka się epruwetkę szczelnie przykrywą kulową, a dzięki szlifom umieszczonym na zewnętrznej ścianie epruwetki i na wewnętrznej ścianie przykrywy jest to zamknięcie szczelne; przy pomocy wazeliny udoskonalić można to uszczelnienie. Odważenie substancji stałych odbywa się na statywie blaszanym (Rys. 16); rozczynnik wprowadza się za pośrednictwem pipetki. Możliwość ogrzania tej epruwetki umożliwi rozpuszczenie ciał stałych na gorąco.

Epruwetka ta nadaje się także do zagęszczania i odparowywania roztworów; przeprowadza się to w specjalnym statywie (Rys. 17); istotną jego częścią jest płyta miedziana lub glinowa, zaopatrzona stożkowatym otworem dla epruwetki Donaua i skoś-



Rys. 17. Statyw dla odparowywania zawartości epruwetki Donaua.

Rozpuszczanie w mikromiseczce Donaua. W pewnych wypadkach nie jest wskazane rozpuszczanie ciał w epruwetce Donaua, a mianowicie wtedy, gdy po rozpuszczeniu następuje strącenie takiego osadu, który lgnie do ścian epruwetki i trudno go stamtąd przeprowadzić na sączek, albo też przeprowadzenie na sączek wymaga takiej ilości płynu przemywającego, że w nim rozpuszcza się pokaźna część osadu; w takich wypadkach jest wskazane rozpuszczanie osadu na odważonej czarce platynowej, którą mikromiseczką platynową Donaua nazywać będziemy; z jej ścian niema potrzeby usuwać ostatnich pozostałości przylgniętego osadu, albowiem można po uskuteczonych czynnościach miseczkę tę wraz z ową pozostałością odważyć ponownie.

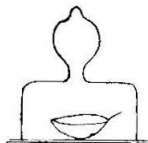
Mikromiseczkę platynową Donaua sporządza się z folii platynowej o grubości około 0.0025 mm, z której wyciska się ostrym dziurownicikiem krążki o średnicy 15—22 mm. Z krążkami tymi spaja się cienkie drucziki lub paski platynowe, służące jako trzymadła. Ponieważ tak cienka folia platynowa jest porowata, przeto spaja się zazwyczaj 2, czasem nawet 3 krążki ze sobą. Spojenie odbywa się w ten sposób, że się krążki zlepią prowizorycznie przez trzymanie w płomieniu palnika bunsenowskiego i przez ściskanie pincetą. Ostateczne spojenie odbywa się na ogrzanym bloczku stalowym, służącym jako kowadło, przez rozgrzanie platyny do czerwonego żaru przy pomocy płomienia dmuchawki lub wodorowego, i przez słabe uderzenie młotkiem. Krążki takie bada się pod względem ich całości przez trzymanie do światła.

Kształtowanie tych krążków odbywa się przy pomocy tłuczka agatowego na podstawie kauczukowej (Rys. 18); o ile powstają w miseczce fałdy, zrównywa się je przez spawanie w ogniu przy pomocy młotka i kowadła. Szczelność miseczek stwierdza się w ten sposób, że umieszcza się w nich kilka kropel roztworu soli i pozostawia przez kilka godzin na arkuszu papieru. Jeśli nie przecieknie, jest to dowodem szczelności.

Miseczkę taką można ściśle odważyć; ciała hygroskopijne, jakoteż płyny łatwo lotne odważa się w takiej miseczce w ten sposób, że ustawia się ją na małej płytce szklanej, i szczelnie przykrywa małą, a do podstawy do-



Rys. 18.
Kształtowanie mikromiseczki platynowej Donaua.



Rys. 19. Odważanie ciał
hygroskopijnych.

brze doszlifowaną przykrywką (Rys. 19), taruje się, a podniósłszy przy pomocy pin-cety na krótką chwilę przykrywkę, nakłada się do miseczki ciało przeznaczone do ba-dania, — i po przykryciu waży ponownie.

Rozpuszczanie w kluczce. O roz-puszczaniu ciał stałych w kluczce, por. ustęp o strącaniu osadów w kluczce.

Rozpuszczanie w epruwetkach i parowniczkach. Jak z prac Pregla odnośnie do ilościowego oznaczenia chlorowców i siarki wynika, możnaby rozpuszczać pewne ciała dla celów mikroanalizy ilościowej także w epruwetce zwyczajnej, oczyszczonej starannie mieszanią kwasu chromowego i siarkowego; do tego samego celu mogłyby też służyć parowniczki o pojemności 50—60 cm³. Do-tychczas jest jednakże rzeczywiście doświadczalnie stwier-dzona jedynie możliwość strącania chlorowców przy pomocy azotanu srebrowego w epruwetce szklanej, — a siarczanów przy pomocy chlorku barowego w czarce platynowej. Z prac tych, dających się niewątpliwie spożytkować dla całego szeregu innych ozna-czeń, wynika, że dla celów ilościowych wskazaną jest przy wyborze naczyń specjalna ostrożność, gdyż minimalna rozpuszczalność szkła, nie wchodząca w rachubę przy analizie zwyczajnej, powo-duje w mikroanalizie bardzo poważne błędy. Najpewniejsze są tu — jak wykazano — parowniczki platynowe; niewątpliwie i kwar-cowe naczynia okażą się użyteczne, o ile inne warunki na to po-zwalają. O ile zaś można wykluczyć z góry trwałe działanie od-czynników na szkło, to można do celów mikroanalizy ilościowej użyć parowniczek szklanych, wyparzonych na wrzącej łaźni wodnej przez kilka godzin.

Zagęszczanie płynów.

Zagęszczanie odbywa się w rozmaity sposób: a) na szkiełku przedmiotowym, w parowniczkach albo na łyżce platynowej; zagęsz-czanie to odbywa się pod działaniem bezpośrednim płomienia z mikropalnika, albo na małej łaźni wodnej przy użyciu pierścieni porcelanowych; zagęszczanie (odparowywanie) płynów, które pod-czas ogrzewania „rozlażą” się na szkiełku przedmiotowym, było opisane na str. 31; o ile należy płyny takie odparować w zupeł-ności, to używa się odnośnie do łatwo wrzących płynów mosiężnej

plytki dziurkowanej (p. str. 26); *b*) w mikromiseczce Donaua; do zagęszczania służy blok glinowy Donaua (p. str. 25); *c*) w epruwetce Donaua; do zagęszczania służy statyw specjalny, opisany przy epruwetce Donaua.

Przy pracach ilościowych należy bardzo starannie ochronić zawartość parowniczek przed pyłem i zanieczyszczeniami z zewnątrz.

Przyspieszyć można znacznie we wielu wypadkach odparowywanie roztworów w ten sposób, że przez roztwór przepuszcza się podczas odparowywania strumień powietrza, starannie przez watę przesączony.

Zbyt małe zbiorniki (miseczki) układa się na szkiełku zegarkowym lub blasze platynowej i podgrzewa pośrednio.

Przekryształizowanie.

Przekryształizowanie odbywa się w praktyce mikrochemicznej nie tylko w tych wszystkich przypadkach, w których bywa stosowane w praktyce makrochemicznej, lecz także — i to najczęściej wtedy, gdy uzyskane kryształy nie są dość charakterystyczne.

Przekryształizowanie odbyć się może w rozmaity sposób.

Z wody przekryształizowuje się z reguły przez rozpuszczenie na gorąco w jak najmniejszej ilości wody, poczem następuje ostudzenie; ostudzenie odbywa się przez odłożenie preparatu na taflę szklaną lub bloczek metalowy; im prędzej ono się odbywa tem prędza jest kryształizacja, lecz tem drobniejsze kryształy — i na odwrót.

Częstokroć należy roztwór przed kryształizacją przesączyć; ponieważ podczas sączenia płyn stygnie, a ciało kryształizuje podczas tego, przeto jest koniecznem w takich wypadkach rozpuszczenie kryształów w znaczniejszej ilości rozpuszczalnika. Aby nadmiar rozpuszczalnika szybko usunąć, przesącza się roztwór do mikroeprowetki i wśród ciągłego mieszania mątwką odparowuje się nadmiar rozpuszczalnika aż do poczynającej kryształizacji. Kryształy odsącza się najlepiej na cedzidle Schwingera, p. rys. 29, a w razie potrzeby przemywa przy pomocy tryskawki.

We wielu wypadkach jest wskazanem, by przy przekryształizowaniu dodać tak małą ilość wody do kryształów, by one niezupełnie się rozpuściły; stosuje się to do takich kryształów, które dają łatwo roztwory przesycone, a więc z których wydzielanie kryształów natrafiałoby na trudności, gdyby nierozpuszczona pozostałość nie zapoczątkowała kryształizacji.

Przekrystalizowanie z rozczynników bardzo łatwo lotnych odbyć się winno w ten sposób, by preparat przykryć parowniczką i ustawić na złym przewodniku ciepła. Czasem usuwa się w powyższy, powolny sposób tylko pierwsze partie rozczynnika, a resztę usuwa się przez odciąganie; wypadek ten zachodzi wtedy, gdy charakterystyczna krystalizacja jest możliwa tylko przez powolne ulatnianie się rozczynnika w pierwszej fazie, — a dalsze ulatnianie się nie jest wskazane: bo o ileby się odbywało w sposób powolny (pod przykryciem) trwałoby zbyt długo; a o ileby odbywało się w sposób szybki, utrudniłoby obserwację.

Można też czasem postąpić w ten sposób, że rozczynnik pozostawia się w zetknięciu z kryształami przez bardzo krótki czas, (np. przy przekrystalizowaniu chlorku srebrowego z amoniaku przez 15 sekund), następnie odciąga się przy pomocy drutu platynowego cały nadmiar amoniaku do drugiego rogu szkiełka przedmiotowego, — a pozostałej, nieodciągniętej reszcie amoniaku pozwala się wolno wyparować bez podgrzania na powietrzu.

Czasem odbywa się przekrystalizowanie automatycznie, a mianowicie po pewnym okresie czasu zaczynają zamieniać się kryształy (osady) bezpostaciowe lub mikrokrystaliczne w kryształy wyraźnie i charakterystycznie krystalizujące. Przemianę taką przyspieszyć można czasem przez dodanie pewnych odczynników, jako to alkoholu, amoniaku lub nadmiaru odczynnika strącającego.

Strącanie osadów.

a) Dla celów analizy jakościowej.

Strącanie osadów odbywa się na szkiełku przedmiotowym, bez użycia szkiełka przykrywkowego, o ile idzie o uzyskanie końcowej charakterystycznej reakcji mikrochemicznej; o ile zaś idzie o strącanie dla innych celów, a więc nie dla reakcji końcowej, lecz np. dla rozdziału jakościowego, przeprowadza się je w płaskich parowniczkach szklanych, kwarcowych lub platynowych. Kryształy wydzielone w parowniczkach mają często inny wygląd, aniżeli kryształy wydzielone na szkiełkach przedmiotowych; ponieważ w analizie mikrochemicznej jest wygląd tych ostatnich miarodajny, przeto należy kryształy z parowniczek, — o ile mają posłużyć do reakcji końcowej, — rozpuścić ponownie na szkiełku i na niem krystalizację przeprowadzić.

Przykrycie substancji reagujących stosuje się tylko w pewnych przypadkach, a mianowicie w tych, w których odczynnik nieprzykryty mógłby przedwcześnie rozpocząć krystalizację, i tem samem wprowadzić w błąd obserwatora. Przykrycie skutecznia się przy pomocy małego szkiełka zegarkowego albo szkiełka przykrywkowego. Ochrona taka jest bezwarunkowo konieczna, gdy produkt reakcyi wytwarza się dopiero po dłuższym okresie czasu; w wypadkach takich trzeba czasem uszczelnić szkiełko przykrywkowe wazeliną, albo też przeprowadzić reakcyę na szkiełku przedmiotowem z wgłębieniem lub na szkiełku z pierścieniem szklanym, który się przykrywa szkiełkiem przykrywkowym.

Dla celów analizy jakościowej jest często pożądaną znajomość przybliżonego stężenia roztworów, by do niej dostosować ilość odczynnika. Stężenie to stwierdza się w małej kropli próbnej, przez odparowanie jej na szkiełku przedmiotowem. W przeważającej większości wypadków można, w razie potrzeby, pozostałość tę zużyć ponownie.

Przenoszenie kropli roztworu na szkiełko przedmiotowe odbywa się przy pomocy pałeczek, pipetek, rurek włoskowatych, drutu platynowego i kluczek platynowych. Często zagęszcza się lub rozcieńcza kroplę taką na szkiełku, czasem odparowuje się do suchości i poddaje pozostałość działaniu odczynnika.

Przenoszenie odczynnika odbywa się w sposób taki sam przy pomocy powyższych przyrządów.

Celem wywołania reakcyi postąpić można w sposób rozmaity:

a) Do kropli roztworu dodaje się kroplę odczynnika i, unikając dodatkowego mieszania i wstrząsania płynu, czeka się na krystalizację; gdy ona daje zbyt długo na siebie czekać, można ją często wywołać przez poskrobanie drutem platynowym o szkiełko. Często jest pożądanem wprowadzić odczynnik do gorącego roztworu, a produkt reakcyi ostudzić przez odstawienie szkiełka na płytę asbestową lub korkową, jeśli zamierzonym jest studzenie powolne; jeśli zaś studzenie ma być szybkie, odkłada się szkiełko na płytę asbestową lub korkową zrazu na przeciąg $\frac{1}{2}$ minuty, a zaraz później na bloczek miedziany lub zimną płytę szklaną; w niektórych wypadkach prowadzi kombinacya obu metod studzenia do celu.

Jeśli osad powstaje zbyt prędko i jest wskutek tego zbyt drobny, należy roztwór rozcieńczyć.

b) Obok kropli roztworu umieszcza się kroplę odczynnika tak,

by krople ze sobą tylko się zetknęły; wzajemna dyfuzja obu roztworów wytwarza całe pasmo najrozmaitszych stężeń, dzięki czemu znajdzie się zawsze jedno stężenie takie, które najbardziej sprzyja wydzielaniu się kryształów, mikrochemicznie charakterystycznych.

c) Do kropli roztworu dodaje się przy pomocy drutu platynowego kryształek odczynnika, bacząc na to, by drut nie dotknął się szkiełka i by kryształek ułożony został nie w środku, lecz bliżej brzegu kropli; i w tym wypadku należy unikać dodatkowego mieszania i wstrząsania płynu; po pewnym czasie zaczyna się zazwyczaj krystalizacja, która dzięki rozmaitej różnicy stężenia w rozmaitych odległościach od kryształka wypadnie tam najlepiej, gdzie znalazła dla siebie najodpowiedniejsze stężenie. Zazwyczaj jest to stężenie w strefie zbliżonej do odczynnika za duże, na brzegu kropli za małe, a najodpowiedniejsze w strefie środkowej.

O ile przy powyższym toku postępowania krystalizacja nie wystąpi, można częstokroć wywołać jej rozpoczęcie przez poskrobanie drutem o szkiełko przedmiotowe.

d) Kroplę roztworu odparowuje się do suchości, a na pozostałość uклада się ekscentrycznie kryształek odczynnika; następnie zwilża się oba systemy ciał minimalną ilością wody, najlepiej przez nachuchanie. Ten sposób wywoływania osadów, charakterystycznych pod względem mikrochemicznym, bywa przeprowadzany wtedy, gdy reakcja odbyć się musi w bardzo wielkiem stężeniu. Czasem należy odczynnik, zwłaszcza złożony, wprowadzić na szkiełko w stanie płynnym, a później na szkiełku odparować do suchości.

e) Czasem wprowadza się do roztworu odczynnika kryształek ciała badanego.

f) Czasem strąca się osad z roztworu przez rozcieńczanie roztworu wodą; rozcieńczanie takie przeprowadza się w sposób powolny, a więc pozwalający na charakterystyczną krystalizację, — przez pozostawienie preparatu przez kilka godzin na działanie powietrza.

g) Strącanie osadów przeprowadzić można czasem przez ogrzanie do wrzenia nasyconych na zimno roztworów ciał, które odszczepiają w tych warunkach wodę¹⁾; wydzielanie kryształów następuje tylko wtedy, jeśli bezwodny produkt jest mniej rozpuszczalny, niż pierwotny; w tych wypadkach musi być jednakże woda ta

¹⁾ Np. siarczan torowy.

zaraz po wydzieleniu się kryształów odciągnięta (p. ustęp o odciąganiu str. 40). Przez takie ogrzanie, czasem kilkakrotne, można uzyskać często wydzielenie się osadu przy reakcjach organicznych, przy których warunkiem reakcyi jest również oddzielenie wody (w tym wypadku drogą odpędzenia przez wrzenie).

b) Dla celów analizy ilościowej.

Strącanie osadów odbyć się może w parowniczkach w sposób zupełnie analogiczny do metod analizy zwyczajnej; z nich przenosi się osad na sączek również w sposób podobny do zwyczajnego, a opisany w ustępie o sączeniu. O ile przeniesienie osadu na sączek ma się odbyć i może się odbyć przy pomocy ssania i działania lewarku (por. ustęp o sączeniu¹⁾) jest korzystniej, by osad wydzielił się na jak najmniejszej powierzchni, co osiągnąć można przez użycie do strącenia zwyczajnej, małej epruwetki, starannie odczyszczonej. Odczynnik dodaje się do roztworu kroplami, wśród ciągłego kręcenia epruwetki, by osad nie osadził się zbyt silnie na ścianach.

W podobny sposób strąca się osady w epruwetce i mikromiseczce Donaua.

Do strącania bardzo małych ilości służy także kluczka ze szkła lub kwarcu tak skręcona, że utrzymać może 4 krople; jest stale złączona z korkiem, zamykającym słoik do odważania. (Rys. 20). Na odważoną kluczkę nakłada się przy pomocy pipety kroplę płynu, waży się, dodaje przy pomocy pipetki 2 krople odczynnika. Sączenie odbywa się przy pomocy mikrotygielka Donaua (por. ustęp o sączeniu).

Także i ciała stałe można rozpuszczać na kluczce i z roztworu takiego strącać osady. Ilościowe oznaczenia przeprowadza się w następujący sposób: na kluczce umieszcza się kroplę rozpuszczalnika i trzyma się ją ponad odważoną miseczką; substancję stałą waży się na mikromiseczce platynowej i ujawszy ją za trzymadełko, wywraca się jej zawartość ostrożnie ponad kroplą kluczki; jeśli nie wszystko dostanie się do kropli,



Rys. 20.
Kluczka.

¹⁾ Już na tem miejscu zaznaczyć należy, że tą metodą przenosić można osady o niezbyt wielkim ciężarze gatunkowym, które nie muszą być żarzone.

lecz spadnie poza kroplą na miseczkę, to można ilość tę na miseczce wyważyć i w rachunku uwzględnić. Rozpuszczenie ciała stałego w kropli można przyspieszyć przez ogrzanie kluczki w należytej wysokości ponad płomieniem.

Oddzielanie części płynnych od stałych.

Oddzielanie części płynnych od stałych odbyć się może przez
a) odciąganie, b) centryfugowanie, c) sączenie, d) destylowanie.

a) Odcciąganie.

Dla celów analizy jakościowej wystarcza częstokroć oddzielenie części płynnych od stałych, przeprowadzane na jednym i tem samym szkiełku przedmiotowym przez odcciąganie części płynnej; odciąganie ma też zastosowanie przy przemywaniu osadów na jednym i tem samym szkiełku przedmiotowym, jakoteż przy przekryształowaniu osadów dla celów analizy jakościowej.

Odcciąganie przeprowadza się w następujący sposób: po strąceniu osadu w jednym rogu szkiełka przedmiotowego czeka się kilka minut, by stały produkt reakcyi osiadł na szkiełku, a płynne części odmętniły się, poczem nachyliwszy nieco szkiełko odprowadza się ową płynną część przy pomocy drutu platynowego do drugiego rogu szkiełka w ten sposób, że z płynnych części prowadzi się kanalik o szerokości 1—2 mm., który w drugim rogu szkiełka rozszerza się w kroplę. Nachylając coraz bardziej szkiełko i pomagając przez płazowanie drutem platynowym, można przeprowadzić całą prawie płynną część do drugiego rogu szkiełka, poczem usuwa się kanalik łączący przez przecięcie zwitkiem bibuły. Przez dodanie kropli wody, względnie płynu przemywającego, z włoskowatej pipetki i odciągnięcie jej, daje się osad przemyć. Całą czynność przeprowadzić można trzymając szkiełko w ręce, albo ułożywszy je na stole na klinie drewnianym.

Nie wszystkie osady dają się w powyższy sposób oddzielić od części płynnych. W niektórych przypadkach udaje się oddzielenie po odparowaniu i skropieniu osadu kroplą wody lub odpowiedniego rozczynnika. Jeśli osady są tak lekkie, że pływają na powierzchni kropli, to postępuje się w ten sposób, że reakcyę przeprowadza się przy pomocy wielkich, płaskich kropel, a szkiełko pochyla się tak, by poziom kropel reagujących leżał niżej, aniżeli reszta szkiełka; (kąąt nachylenia ma wynosić około 10°); od kropel tych prowadzi się dość szeroki kanalik ku górze, a następnie

przemienia się z wolna położenie szkiełka tak, by poziom kropeł reagujących był najwyższy; w ten sposób można usunąć części płynne z pod pływających kryształów, poczem kryształy przylgną do podstawy.

Płyny bardzo stężone dają się z trudnością odciągać; rozcieńczenie ich jest niezbędne; jeśli zwyczajne rozcieńczenie wodą jest w danych warunkach zbyt gwałtowne i grozi zepsuciem wyglądu osadu (np. rozcieńczanie kwasu siarkowego), to przeprowadza się je przy pomocy pary wodnej, umieszczając preparat ponad wodą, którą ogrzewa się po pewnym czasie.

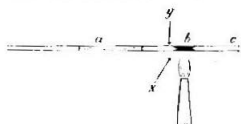
Przemywanie osadów łatwo rozpuszczalnych we wodzie spowodować może rozpuszczenie się kryształów i dlatego powinno być bardzo ostrożnie przeprowadzane; czasem można je z pożytkiem przeprowadzić przez dodanie alkoholu, ewentualnie eteru do wody przemywającej. Odciąganie bywa też czasem stosowane zamiast odsączania, jeśli ekstrakowanie odbyło się przez proste wytrawianie na szkiełku przedmiotowym (ewentualnie wglębionem).

b) Centryfugowanie.

Centryfugowanie bywa często stosowane w jakościowej mikroanalizie do rozdzielania płynów od ciał stałych i umożliwia przede wszystkim szybkie oddzielenie wielkich ilości płynu od małej ilości osadu. Centryfugi używane do tego celu wykonywać mogą od 2.000—10.000 obrotów na minutę. Substancję centryfugowaną umieszcza się w epruwetkach zwięzających się ku dołowi, o rozmaitej pojemności; zazwyczaj dodane są do każdej centryfugi dwójakiego rodzaju nasady, jedna dla epruwetek o pojemności około 15 cm³, a górnej średnicy około 1 cm, druga dla epruwetek o pojemności 1 cm³, a górnej średnicy około 6 mm. Osady, oddzielające się we większej epruwetce, przenosi się przy pomocy rurki włoskowatej do mniejszej i przemywa się je przez trzykrotne centryfugowanie z wodą lub odpowiednim płynem. Ilości poniżej 1 cm³ centryfuguje się w rurkach o górnej średnicy 2—5 mm, wyciągniętych na dole w otwór o średnicy 0,5 mm, który po napełnieniu zamyka się kapturkiem kauczukowym; po centryfugowaniu odsysa się część płynną, dodaje wody, miesza włoszem szklanym, centryfuguje ponownie, zatyka górny otwór palcem, zdejmuje kapturek, ogrzewa górną część rurki, a dolną część przytyka się do szkiełka przedmiotowego. O ile

ilości osadu są zbyt drobne i trudno je zebrać, dodaje się przed centryfugowaniem jakiejś odpowiedniej, w danym wypadku obojętnej substancji (chlorku srebra, siarczanu baru, skrobi i t. p.), która porywa osad i ułatwia jego wydzielenie. Powyższe centryfugowanie trwa od 1—5 minut.

Jeszcze drobniejsze ilości centryfuguje się w rurkach włoskowatych o długości 10 cm, a średnicy 1 mm, które nabra się substancje bezpośrednio ze szkiełka przedmiotowego;

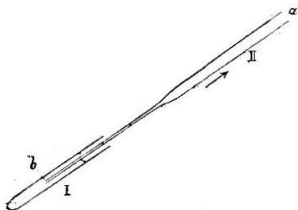


Rys. 21. Rozdział w rurce włoskowatej.

je przy pomocy zwitka waty. Po odcentryfugowaniu jest osad w *x*; płyn odciąga się przy pomocy mikropipetki, poczem rurkę przecina się przy *y*. Zależnie od potrzeby przerabia się osad dalej, a mianowicie osusza się go przez przytknięcie skrawka bibuły do ściany rurki, wydostaje przez wkroplenie wody przy *y* i zanurzenie rurki w kropli wody, rozpostartej na szkiełku przedmiotowym, ewentualnie rozpuszcza i przerabia dalej.

Podczas odsania mikropipetką zostaje część osadu porwana do tejże pipetki, a często zależy na tem, by płyn był zupełnie przejrzystym, n. p. wtedy, gdy z płynem należy wykonać dalsze czynności. Postępuje się natenczas w sposób następujący (Rys. 22):

Pipetkę II zatapia się przy *a* i centryfuguje, ułożywszy *a* na dole, wskutek czego płyn (wraz z osadem) spłynie do *a*; następnie zatapia się otwór *b*, centryfuguje ułożywszy *b* ku dołowi, wsku-



Rys. 22. Rozdział w pipetce włoskowatej.

tek czego płyn (wraz z osadem) powróci do *b*. Jeśli teraz otworzy się rurkę przy *a* i utnie odnośny kawałeczek rurki przy *b*, za-

w razie potrzeby popłukuje się 1—2 kroplami wody, a po napełnieniu zatapia się przy pomocy mikropalnika (Rys. 21) i ucina się tak, by część *cb* miała 1—1½ cm długości; rurki takie wkłada się w postaci stojącej do epruwetki z centryfugi, umocowawszy

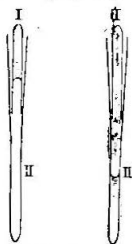
wartość w II będzie zupełnie przejrzystą. Jeśli do tej zawartości chcemy wprowadzić kroplę innego płynu, zatykamy otwór *a* palcem, przytykamy otwór *b* do kropli, ułożonej n. p. na szkiełku przedmiotowym, usuwamy na 1" zamknięcie przy *a*, co powoduje wessanie kropli do wnętrza pipetki II. Zmieszanie obu płynów, względnie odcentryfugowanie osadów daje się przeprowadzić w bardzo krótkim czasie, po zatopieniu końców pipetki. Czasem zależeć może na tem, by płynów nie mieszać ze sobą gwałtownie, lecz by ze sobą reagowały dzięki dyfuzji, — wówczas odpada centryfugowanie; przy pomocy dyfuzji osiągnięte kryształy odznaczają się często znamionymi kształtami.

Wydzielone w powyższy sposób osady, względnie osiągnięte przez dyfuzję kryształy mogą być poddane w rurce włoskowatej badaniu mikroskopowemu. W tym celu wkłada się rurkę tę do wielkiej kropli olejku cedrowego, ułożonej na szkiełku przedmiotowym, przykrywa szkiełkiem przykrywkowym i bada przy użyciu światła przepuszczonego i odbitego. Można też użyć do tego celu odpowiednich waniek, względnie spłaszczonych rurek włoskowatych.

W powyższy sposób można też osady przemywać i badać ich zachowanie wobec rozpuszczalników.

Przy pomocy centryfugowania można przelewać zawartość jednej rurki włoskowatej do drugiej, jeśli się je ułoży w sposób przedstawiony na rys. 23; jeden obrót kolbką centryfugi doprowadza do osiągnięcia rezultatu.

Ilościowe oznaczenia, oparte na stwierdzeniu objętości osadu, wykonać można przez centryfugowanie przy użyciu kalibrowanej rurki precyzyjnej Strzyżowskiego¹⁾. Jest to eprewutka dla centryfugowania, obliczona na 1 cm³, kalibrowana na 1/100 cm³, a pozwalająca na ścisłe odczytanie dzięki temu, że dno jest płaskie; jest ono ochronione metalową tutką. Jeśli powierzchnia osadu nie jest płaska, zrównywa się ją pałeczką i ponawia centryfugowanie.



Rys. 23. Przelewanie przy pomocy centryfugowania.

¹⁾ Schwelzer Wochenschrift für Chemie und Pharmazie 50. 497. Rurkę tę sporządza Hugerhoff w Lipsku.

c) Sączenie.

a) Dla celów jakościowych.

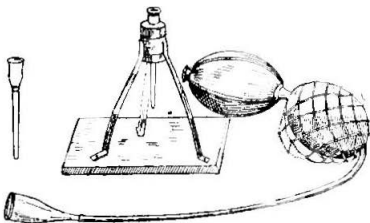
Lejek Strzyżowskiego. Sączenie bardzo małych ilości n. p. 0.05 cm^3 przeprowadzić można w lejku Strzyżowskiego; lejek ten ma 6 mm średnicy, 6 mm wysokości części rozszerzonej, a 20 mm długości; w miejscu zetknięcia się części rozszerzonej lejka z rurką jest silne zwężenie. Jako substancji sączącej używa się asbestu. Przesączenie skutecznia się przy pomocy centryfugi, zaczynając powoli centryfugować.



Rys. 24.
Lejek
Pregla.

Lejek Pregla. Dla niezbyt drobnych ilości osadów nadaje się lejek Pregla (Rys. 24). Sporządza się go z górnej części epruwetki, którą wyciąga się w odległości 40 mm od brzegu w rurkę o długości 40—50 mm, a o średnicy 1.5—2 mm; w miejscu, w którym obie części lejka się łączą, jest kuliste wydmucie o średnicy 5 mm, w którym umieszcza się masę filtrującą (watę albo asbest).

Lejek Kleya (Rys. 25). Rurkę szklaną kształtuje się przez wydmuchanie i wyciąganie w ten sposób, by utworzyła lejek połączony z rurką włoskowatą; średnica lejka wynosi 7 mm,



Rys. 25. Lejek Kleya.

długość 50 mm. W miejscu, w którym lejek przechodzi w rurkę włoskowatą, wprowadza się zatyczkę asbestową o wysokości 3 mm, a całość umieszcza się przy pomocy przedziurawionej zatyczki kauczukowej w statywie.

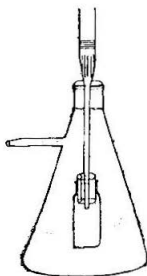
Przy pomocy pipetki wprowadza się do lejka płyn, który ma być sączony, poczem nakłada się na zatyczkę kauczukową przy-

krywą szklaną, sporządzoną z grubej rury, a połączoną przy pomocy węża kauczukowego z przyrządem, jakiego się zazwyczaj używa do wywoływania ciśnienia w rozpylaczach.

W ten sposób można sączyć ilości od $0.1-2 \text{ cm}^3$; ilości mniejsze, które pochłania zatyczka asbestowa wydostaje się z niej, w ten sposób, że się ją przepłukuje 1—2 kroplami płynu, nadającego się w danym wypadku do przepłukania; urządzenie to nadaje się w tych wszystkich przypadkach, w których osad daje się łatwo na zatyczce rozpuścić, względnie w przypadkach, w których nie zależy na osadzie.

W innych przypadkach sporządza się warstwę sączącą w następujący sposób: Na zatyczkę asbestową wysypuje się warstwę drobnego piasku aż do połowy wysokości lejka, a na nią układa się krążek bibuły do sączenia, który po zwilżeniu i poddaniu ciśnieniu przylega dobrze do warstwy piasku i zatrzymuje przeważną część osadu (resztę zatrzymuje piasek, względnie asbest).

Także przy pomocy bani ssącej można sączyć małe ilości płynów. Przedstawiony na rys. 26 przyrząd składa się z lejka, wypełnionego jak poprzednio, lecz większego i pozwalającego na jednorazowe przesączenie 5 cm^3 ; przesącz zbiera się we flaszkę, której zatyczka posiada wcięcie, umożliwiające ruch powietrza; ssanie odbyć się może nie tylko przy pomocy pompki, lecz także ustami¹⁾.

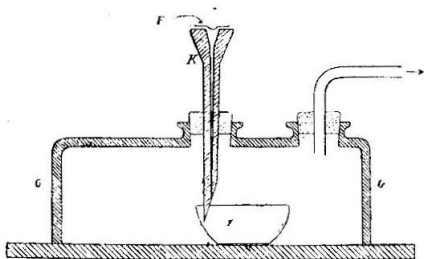


Rys. 26. Bania ssąca.

Przyrząd Emicha²⁾. Aparat przedstawiony jest na rys. 27. Istotną jego częścią jest rurka włoskowata *K* ze szkła, względnie ze szkła kwarcowego lub platyny, o długości około 50 mm, której otwór ma $\frac{1}{2}$ mm średnicy, a u góry 3 mm; ściany tej rurki są zgrubiałe tak, że średnica zewnętrzna rurki wynosi 8—10 mm i są starannie opolerowane; dolny koniec rurki jest ścięty pod kątem 30° (względnie pod kątem bardziej ostrym). Rurka ta jest przy pomocy korka umieszczona w jednej szyjce

¹⁾ Kley: Recueil des travaux chimiques 1901. Tom XX.

²⁾ Lehrbuch der Mikrochemie, str. 52. Aparat sporządzają Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf w Berlinie.



Rys. 27. Przyrząd Emicha.

przykrywy *g*, przez szyjkę drugą prowadzi rura do kurka trzywylotowego, skuteczniającego połączenie bądźto z aspiratorem, bądź z pompą. Przykrywa spoczywa szczelnie na płycie szklanej.

Sączenie odbyć się może przez bibułę, asbest lub gąbkę platynową.

Sączki z bibuły tu używane są to krążki o średnicy 6—8 mm z białej, ewentualnie czarnej, dobrej bibuły, której gatunek dobrać sobie można zależnie od rodzaju osadu (p. ustęp o bibule).

Przed sączeniem wodnych roztworów przytyka się krążek taki do rurki szklanej, której zewnętrzna średnica równa się średnicy krążka, a która została powleczone wazeliną; dzięki temu zaginają się brzegi krążka ku górze, co ułatwia sączenie.

Sączenie przez asbest, względnie przez gąbkę platynową, odbywa się przy użyciu mikrotygielka Donaua (por. ustęp o mikrotygielkach).

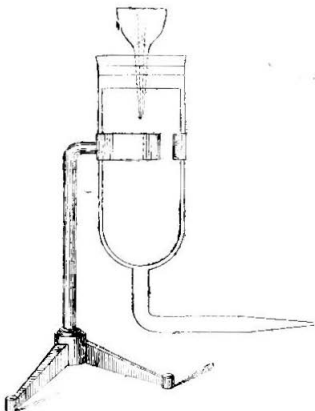
Przesącz, który ma służyć do dalszych czynności zbiera się odrazu w odpowiednich naczyniach, ustalonych przy pomocy korka pod rurką włoskową; tak np. zbiera się przesącz, który ma być odparowany — do czarek, a przesącz z którego ma być osad wydzielony — do mikromiseczek, względnie do epruwetki Donaua.

Modyfikacją tego aparatu jest aparat opisany przez Donaua ¹⁾ (Rys. 28). Zamiast przykrywy służy tam rurka o średnicy 3—4 cm,

1) Monatshefte f. Chemie 1915 str. 382.

z prostokątnym waz-kiem odgałęzieniem do pompy (aspiratora), zatkana zatyczką kau- czukową, przez którą przechodzi włoskowata rurka.

Cedzidło Szwin-gera. Dla ułatwienia zebrania osadu użyć można mikrochemi- cznego cedzidła Szwin-gera (Rys. 29). Jego dolną część stanowi gruba rura szklana o długości 100 mm, o zewnętrznej średnicy 10 mm, o wewnętrznej średnicy 2—2,5 mm; u góry jest ona pro- stopadłe do osi rurki oszlifowana i opolero-



Rys. 28. Przyrząd Donau.



Rys. 29.
Cedzidło
Schwingera.

wana, u dołu skośnie ścięta. Część górna cedzidła jest sporządzona z rurki o tej samej średnicy zewnętrznej, co przytykająca do niej część dolna (10 mm), lecz ma średnicę wewnętrzną szerszą, aniżeli średnica we- wnętrzna części dolnej; a mianowicie część przytyka- jąca do części dolnej ma średnicę wewnętrzną 3—3,5 mm na przestrzeni 10 mm, a zakończenie jej stanowi lejko- wate rozszerzenie, które ma 35 mm długości, a 10 mm średnicy. Część ta jest u dołu również prostopadłe do osi rurki oszlifowana i opolerowana. Między część górną a dolną wkłada się okrągły sącdek z bibuły utwardzonej, poczem łączy się obie części za pośred- nictwem kawałka węża kauczukowego. Cedzidło to może też być złączone z banią ssącą.

Czapeczki Stolzenberga.¹⁾ Dla sączenia małych ilości płynów poleca Stolzenberg użycie czapeczek z bibuły lub filcu, które nakłada się na koniec pipetki. Pipetka zanurzona dolnym końcem w płynie, który ma być

¹⁾ Chemiker Ztg. 1912, str. 378.

przesączony, wciąga w siebie warstwę przesączoną, zupełnie przezroczystą. Czapeczki z bibuły sporządza się przez silne owinięcie końca pipetki bibułą i uszczelnienie krążkiem kauczukowym; czapeczki z filcu sporządza się w ten sposób że się w odpowiednio grubym filcu wypala rozżarzoną igłą otwór dla pipetki.

b) Dla celów ilościowych.

Mikrotygielk Donaua. Dla celów jakościowych, a przede wszystkim ilościowych nadaje się metoda sączenia Emicha przy użyciu mikrotygielka Donaua.¹⁾ Sporządza się go w sposób następujący: Z folii platynowej o grubości 0·0025 mm wycina się 2 krążki, jeden o 16, drugi o 15 mm średnicy; do pierwszego przyłutowuje się drucik o długości 4 cm, o grubości 0·05 mm, który służy do sporządzenia rączki. Krążki układa się na papierze, papier na płycie szklanej; krążki przykrywa się krążkiem papierowym o tej samej wielkości i pierścieniem kartonowym o zewnętrznej średnicy takiej, jak krążek platynowy, a wewnętrznej średnicy o 2—3 mm mniejszej; w obrębie tej ostatniej sporządza



Rys. 30. Sporządzanie Mikrotygielka Donaua.

się igłą około 150 dziurek, obraca krążek stroną chropowatą ku górze, układa na miękkiej zatyczce kauczukowej i kształtuje przez wciśnięcie opolerowanego pręta miedzianego osobno zewnętrzną, a osobno wewnętrzną część tygielka (Rys. 30). Średnica pręta wynosi 8—10 mm.

Między obie te części platynowe przychodzi warstwa asbestu, względnie gąbki platynowej.

Gąbkę platynową sporządza się w zewnętrznej części tygielka w ten sposób, że wysypuje się do niej drobno sproszkowany chlorek amonowo-platynowy i ogrzewa na blaszce platynowej aż do zupełnego rozkładu soli platynowej. Czynność tę powtarza się tak długo, aż całe dno tygielka pokryje się gąbką platynową, poczem ustawia się go na rurkę włoskową aparatu Emicha i ustala na niej przy pomocy ssącego działania pompki; podczas tego włacza się delikatnie porowatą gąbkę ku podstawie za pośrednictwem gładko opolerowanego pręta miedzianego, czyniąc jej gęstość zależną od jakości substancji sączonej. Do tak wypełnionej zewnętrznej części tygielka wsuwa się część wewnętrzną

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1911, str. 31.

i wgniata obie części w siebie na zatyczce kauczukowej przy pomocy opolerowanego pręta.

Gąbka platynowa ma w porównaniu z asbestem wiele stron dodatnich.

Asbest odpowiednio odszlamowany i zwilżony wodą wprowadza się do zewnętrznej części tygielka partiami przy pomocy pręta szklanego, ugniatając każdą warstwę z osobna, i wypełnia nim odpowiednią (zazwyczaj na grubość $\frac{1}{2}$ mm) część tygielka, trzymając go na rurce włoskowatej przyrządu Emicha podczas ssącego działania aspiratora, poczem wsuwa się część wewnętrzną w sposób wyżej podany.

Schematycznie przedstawia się mikrotygielek Donaua, jak na rys. 31.

Tygielek pozostawia się przez czas jakiś w gorącym kwasie solnym lub azotowym i przemywa na aparacie Emicha przy pomocy gorącej wody. Dobrze sporządzony tygielek nie powinien podczas mycia przy ssaniu aspiratorem przepuszczać banieczonek powietrza. Jeśli mimo to banieczki okazują się, należy ugnieść warstwę sączącą podczas działania ssącego pompki.

Po zupełnem odssaniu wody i po zrównaniu ciśnienia w przyrządzie Emicha, zdejmuje się tygielek, ustawia na szkiełku kwarcowym o średnicy 4 cm, ogrzewa zrazu słabo, a później silnie i wstawia do eksikatora z kwasem siarkowym, a po $\frac{1}{2}$ minuty waży się. Następnie przesącza się przez tygielek 30 kropeł gorącej wody, żarzy się, studzi i waży; tygielek zdalny do użycia nie powinien wykazać żadnej różnicy wagi w porównaniu z wagą poprzednią.

Sączenie rozpoczyna się od ustawienia tygielka na rurce włoskowatej przyrządu Emicha, poczem rozpoczyna się ssanie i przeprowadzenie płynu, który ma być przesączonym, kroplami do tygielka. Celem przeprowadzenia resztek osadu do tygielka używa się w analizie jakościowej pałeczki szklanej, zaopatrzone kapturkiem kauczukowym; to samo da się też przeprowadzić przy pomocy piórka, poniżej opisanego lub wreszcie przez splukanie bardzo cienkim strumieniem wody z tryskawki. Po przemyciu osusza się z grubsza zawartość tygielka przez silniejsze odssanie, a po wprowadzeniu do przyrządu Emicha normalnego ciśnienia, zdejmuje się z rurki tygielek.

Ilustrowano przenosi się osady na mikrotygielek Donaua w czworaki sposób:



Rys. 31.
Mikrotygielek
Donaua
(przekrój).

a) Jeśli strącenie odbyło się w epruwetce Donaua, przy pomocy tejże epruwetki. Aby to przeprowadzić zdejmuje się przykrywą kulową z epruwetki Donaua i ogrzewa się ją przed złączeniem jej z epruwetką nad palnikiem gazowym, następnie nasadza się ją na epruwetkę, poczem ona stygnie tak, że można dzięki zmniejszającemu się wskutek oziębiania ciśnieniu usunąć zatyczkę dolną epruwetki bez obawy, że zawartość epruwetki wycieknie; wchodzące wskutek zmniejszającego się ciśnienia banieczki powietrza powodują w epruwetce dokładniejsze zmieszanie się substancji reagujących. Następnie zatyka się epruwetkę od dołu i pozwala osadowi odstać się. Jeśli się chce sączyć, to usuwa się zatyczkę dolną i ustawia koniec rurki epruwetki ponad mikrotygielkiem w odległości $\frac{1}{2}$ cm. Przez przytknięcie rozgrzanego pręta szklanego do kulki albo przez ogrzanie kulki małym płomieniem wypycha się kroplami osad z rurki do tygielka. Gdy ostatnia kropla opuści epruwetkę, usuwa się nasadę kulową, wpuszcza do epruwetki kroplę wody lub płynu przemywającego i w miarę potrzeby usuwa resztki osadu ze ściany przy pomocy piórka, a nasadziwszy przykrywą kulową wypycha się zawartość przez podgrzanie. Przemywanie powtarza się tak długo, aż ściany okażą się zupełnie czyste, a płyn będzie przezroczysty. Ewentualnie można użyć do pierwszego przemycia także i przesączu, kończy się jednakże przemycie zawsze przy pomocy 5—10 kropel płynu przemywającego.

b) Jeśli strącenie odbyło się w zwyczajnych czarkach platynowych, porcelanowych, kwarcowych, ewentualnie szklanych, przenosi się osady przy pomocy cienkich pałeczek szklanych, łopatki platynowej lub piórka. Czarkę przechyla się ostrożnie nad tygielkiem tak, by krople zbierały się u dzióbka i spływały wzdłuż pałeczki, łopatki lub piórka. Przy pomocy małej tryskawki z podgiętą ku górze rurką włoskową można osad spłukać, względnie przemycić.

c) Jeśli strącenie odbywa się w mikromiseczce Donaua, uprzednio zważonej, to ujmuje się ją przy pomocy pincety za trzymadło i ustawia ponad mikrotygielkiem, ułożonym na rurce włoskowej przyrządu Emicha i będącym już pod działaniem ssącym aspiratora. Przez ostrożne przechylanie miseczki przenosi się jej zawartość do tygielka, przyczem dba się o to, by równocześnie płyn służący do przemycia spadał kroplami po miseczce do tygielka. Miseczkę mniejszą umieścić można na tygielku i razem z nim ważyć; miseczkę większą trzeba ważyć odrębnie.

d) Jeśli strącenie odbyło się w kluczce, to zawartość kluczki

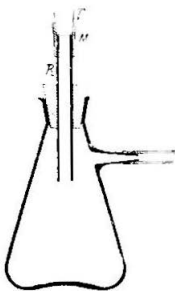
przenosi się do mikrotygielka Donaua, splukuje pozostałość na klucze przy pomocy tryskawki, względnie usuwa przy pomocy piórka lub cienkiego drutu platynowego.

Mikrotygiel Neubauera¹⁾. Do celów ilościowych zastosował Pregl mikrotygiel Neubauera.

Tygielek, do którego należy przykrywka i dolny kapturek ma 14 mm wysokości, górna średnica ma 12 mm, dolna średnica 10 mm; warstwę sączącą stanowi gąbka platynowa i irydowa.

Zastosowanie aparatu ssącego objaśnia rys. 32.

Mała kolbka ssąca zatkana jest zatyczką kauczukową, przez której otwór przechodzi rura szklana *R* o średnicy 10 mm; na nią nakłada się mankiet kauczukowy *M*, a zwilżywszy go wewnątrz, wciska się szczelnie w jego górną połowę mikrotygiel Neubauera.



Rys. 32. Mikrotygielek Neubauera z przyrządem ssącym.

Przed każdą analizą oczyszcza się i przemywa tygielek dokładnie i osusza, a później wyżarza do słabego czerwonego żaru, ustawivszy na blaszce platynowej o średnicy najmniej 30 mm. Pozwoliwszy nieco ochłonąć (do 150°), składa się tygielek wraz z bezpośrednio wyżarzoną przykrywką i kapturem przy pomocy pincety na bloczek miedziany, a następnie wraz z bloczkiem do eksikatora. Jeśli tygielek przeniesie się na drugi (zimny) bloczek miedziany, można go już po 10-minutowym czekaniu zważyć. Przed rozpoczęciem sączenia właściwego osadu należy przesączyć kroplę wody. Z reguły ssie się przez ten tygielek ustami, a nie przy pomocy pompki.

Rurka sącząca i przyrząd sączący Pregla. Sączenie osadów nie zbyt ciężkich, nie wymagających żarzenia, odbyć się może dla celów ilościowych w rurce sączącej Pregla, przy pomocy jego przyrządu sączącego²⁾. Wygląd i wymiary rurki sączącej podaje

¹⁾ Wykonywa Haereus w Hanau.

²⁾ Opisaną tu metodą została przez Pregla wypróbowana jedynie w odniesieniu do osadu, powstałego przez strącenie chlorowców przy pomocy azotanu srebrowego. Jest jednakże prawdopodobnem, że metoda ta da się zastosować dla wielu innych podobnych osadów.

w podwójnem pomniejszeniu rys. 33. Środkowe wydęcie rurki wypełnia się przy użyciu pompki takim asbestem, jakiego się



Rys. 33.
Rurka sążąca
Pregla.

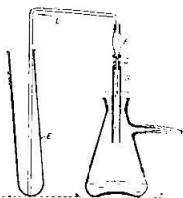
używa do tygla Goocha; asbest ten przemywa się gruntownie wodą, a następnie kolejno kwasem chromowym i siarkowym, wodą, gorącym kwasem azotowym, wodą, wreszcie alkoholem, poczem wytarłszy rurkę zewnętrznie suchą szmatką układa się ją w bloku regeneracyjnym Pregla i po połączeniu dolnej części rurki z pompą, ssie się przez nią odczyszczony (przesączony) strumień powietrza; doprowadzenie odczyszczanego powietrza odbywa się w ten sposób, że się zatyka rurkę sążącą korkiem, przez który przechodzi rurka o długości 30 mm, a średnicy 8—9 mm, wypełniona odtłuszczoną watą. Osuszoną rurkę wyciera się wilgotną flanelą i dwoma kawałkami irchy, ująwszy nimi aparat w połowie jego długości i obracając nim wśród niezbyt energicznego tarcia tak długo, aż się da odczuć wrażenie zupełnej ślizkości. Po osuszeniu składa się rurkę sążącą przy pomocy glinowych szczypców na statyw, ustawiony we wadze na arkuszu tektury (nie bezpośrednio na marmurze) i waży po 30 minutach ¹⁾ ze ściśłością 0·005 mg. Tej rurki sążącej używać można tak długo dla osadów tego samego rodzaju, jak długo przyrost wagi nie przekroczy 60 mg, poczem należy osad usunąć przy pomocy odpowiedniego rozpuszczalnika.

W epruwetce *E* (rys. 34) o średnicy 25 mm, starannie odczyszczonej kwasem chromowym i siarkowym, jakoteż i wodą, strąca się osady. Przeniesienie osadu z epruwetki na asbest rurki sążącej uskutecznia się przy pomocy lewarku; lewarek sporządzony jest z rurki szklanej nie grubszej, jak 4 mm; jego krótsze ramię ma sięgać do połowy wysokości górnej części rurki sążącej. Przed użyciem musi on być odczyszczony kwasem chromowym i siarkowym, jakoteż i wodą. — Połączenie rurki sążącej z lewarem odbywa się przy pomocy zatyczki kauczukowej, a połączenie jej z pompą ssącą przy pomocy węża kauczukowego *S* i rurki szklanej *G* (Rys. 34.)

Przemycie epruwetki odbywa się przy pomocy odpowiedniego płynu przemywającego, poczem przesącza się go w sposób wyżej podany; osad ewentualnie przyczepiony do epruwetki usuwa się

¹⁾ Czas ten jest niezbędny ze względu na hygroskopijność asbestu.

przy pomocy piórka. Pod koniec odłącza się lewarek od przyrządu, splukuje zewnętrzną część lewarka, tkwiącą w rurce do sączenia, przy pomocy płynu przemysłowego, — tym samym płynem przemysłowym wypełnia się górną część rurki sączącej w całości, a po przesączeniu wyciera zewnątrz w sposób podany przy przygotowaniu do ważenia; dla osuszenia umieszcza się rurkę w bloku regeneracyjnym, podgrzewszy go do pożądanej temperatury, a w miarę potrzeby przepuszcza się strumień powietrza przez okres kilku minut.



Rys. 34. Przyrząd sącący Pregla.

d) Destylacja.

Najprostszą formą destylacji, używaną przede wszystkim dla reakcji jakościowych, jest destylacja w ten sposób przeprowadzana, że się odnośną kroplę układu na szkiełku przedmiotowym, otacza ją trójkątem albo pierścieniem z żelaza lub szkła, pierścień ten przykrywa się szkiełkiem przykrywkowym, na którego wewnętrznej stronie jest kropla odczynnika, a na zewnętrznej kropla zimnej wody dla chłodzenia.

Dla pewnych wypadków można mikrodestylację w ten przeprowadzić sposób, że się ogrzewa płyn w tygielku platynowym, a destylat zbiera na wewnętrznej stronie ostudzonej przykrywki platynowej, którą przykrywa się tygiel.

Przyrządów do mikrodestylacji obmyślono kilka:

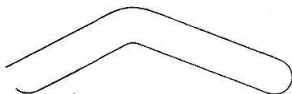
1) Jeden t. zw. kulkowy przyrząd dla mikrodestylacji przedstawiony jest na rys. 35. Płyn wprowadza się przy pomocy



Rys. 35. Przyrząd kulkowy dla mikrodestylacji.

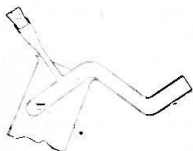
rurki włoskowatej przy *a*, splukuje go kroplą wody i zatapia otwór *a* przy pomocy płomienia dmuchawkowego. Otwór *b* zamyka się drucikiem platynowym lub włosem szklanym, zwilżonym odpowiednim odczynnikiem absorbcyjnym.

2) Drugi przyrząd stanowi wążka epruwetka, zgięta pod kątem 120° , której otwór jest zwężony, jak to z rys. 36 jest wi-



Rys. 36. Przyrząd dla mikrodestylacji z epruwetki.

doczne. Epruwetkę trzyma się poziomo nad małym palnikiem bunsenowskim i w ten sposób można destylować jej zawartość; już czwartą kroplę można uważać jako dostatecznie czystą. Epruwetka ta bywa ze zwyczajnego lub kwarcowego szkła.



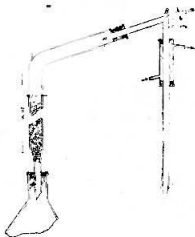
Rys. 37. Mikrorretorta.

3) Odmianą powyższej epruwetki jest mikrorretorta (Rys. 37); potrzebną dla niej kąpiel parową sporządzić można przy pomocy zwykłej epruwetki, której tylko górna część jest na rysunku zaznaczona.

4) W wypadkach, w których destylat działa na szkło, należy użyć do destylacji takiego przyrządu, w któ-

rym tenże destylat ze szkłem nie ma styczności. Przyrząd ten jest przedstawiony na rys. 38. Rura prowadząca z kolbki destylacyjnej jest zgięta pod kątem rozwartym i jest ochroniona wata przed zbyt wielkim ubytkiem ciepła. Z nią jest połączona rura platynowa *ABC*, dzięki której destylat w aparacie destylacyjnym nie styka się z materiałem szklanym. Przy pomocy takiego aparatu destylacyjnego wydziela się między innymi także amoniak ze związków amonowych.

5) Mikroeprowetka destylacyjna i przyrząd mikrodestylacyjny Gawałowskiego¹⁾ przedstawione są na rys. 39, I i II. W mikroeprowetce

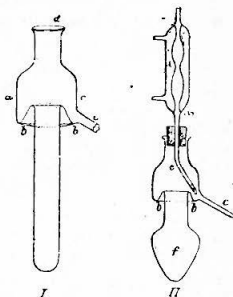


Rys. 38. Przyrząd dla mikrodestylacji.

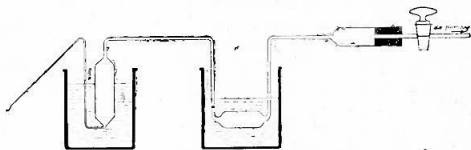
¹⁾ Chemisch-technisches Repertorium w Chemiker Zeitung 1910, str. 608.

gromadzi się destylat w rynnie *bb* i sływa przez *c*; otwór *d* zatyka się lejkiem, kulką szklaną lub nasadą z chłodnicą (jak przy II), której rurka *e* ułatwia kondensację i słygnięcie destylatu.

6) Destylację w próżni przeprowadza się przy pomocy przyrządu Pregla (Rys. 40). Aparat ten jest sporządzony ze zwykłej epruwki w następujący sposób: dno epruwki wyciąga się w bardzo wąską rurkę włoskową o długości 20 do 30 cm, następnie zostawia się część rurki bez zmiany w pozycji pionowej na przestrzeni 35 mm, przeznaczając część tę dla ogrzewania substancji; od niej prowadzi rurka o średnicy 2 mm, o długości 20—25 cm do poziomego zbiornika na destylat, który ma średnicę niezmięnionej epruwki, a długość 35 mm, skąd prowadzi rurka o średnicy 2 mm, a długości 20—25 cm do niezmięnionej górnej części epruwki. Za pośrednictwem zatyczki kauczukowej



Rys. 39. Przyrządy mikrodestylacyjne Gawatowskiego.



Rys. 40. Przyrząd dla mikrodestylacji w próżni.

i rury szklanej z kurkiem, łączy się aparat z pompą; przez ssanie wprowadza się substancję do pionowego zbiornika, poczem się rurkę zatapia i rozpoczyna podgrzewanie przy pomocy odpowiedniej kąpieli dla zbiornika pionowego, a oziębianie przy pomocy lodu i zimnej wody dla zbiornika poziomego. Po ukończeniu destylacji zatapia się obie rurki prowadzące do zbiornika poziomego, by zapobiedz zmianom destylatu wewnątrz niego zebranego.

7) Bardzo małe ilości substancji dają się przedestylować a zarazem zidentyfikować przy pomocy rurki włoskowatej. Jako przykład sposobu postępowania może posłużyć metoda stwierdzania azotu w substancjach organicznych (p. tamże).

8) Małe ilości bardzo łatwo lotnych substancji mogą być destylowane w przyrządzie Stocka zupełnie zamkniętym, z którego powietrze daje się wypompować²⁾; destylację taką przeprowadzić można w niskiej temperaturze. Odbieralnik, który jest szczelnie złączony z aparatem, względnie stanowi z nim jedną całość, zostaje po destylacji ewentualnie przez stopienie odłączony. Autor nie podaje szczegółów aparatu, gdyż każdy specjalny wypadek wymaga odpowiedniej aparatury. Ogólne żądania są, aby aparat był absolutnie szczelny, by kurki miały otwór co najmniej 3 mm, by tłuszcz służący do uszczelniania nie był lotny (dobrze do tego celu nadaje się np. mieszanina 5—7 części bezwodnej lanoliny i 1 części wosku), by zbiornik, z którego się destyluje, był dość obszerny. Dzięki tej metodzie można ilościowo przedestylować kilka miligramów substancji, bez dostępu powietrza, przy niskiej temperaturze; frakcyonowana destylacja mieszanin udaje się w tych warunkach bardzo dobrze.

Suszenie.

Suszenie w ściśle oznaczonych temperaturach odbyć się może w bloku regeneracyjnym Pregla, w bloku Stählera, w tyglu Donaua, względnie w zwykłych termostatach, poczem wkłada się substancje na bloczkach miedzianych do eksikatora, a stamtąd przenosi się je na wagę. W braku powyższych aparatów można suszyć osady w epruwetce szklanej, o długości 8—10 cm, a o średnicy 2—3 cm, zatkanej korkiem o dwu wierceniach; przez jedno przechodzi termometr, na którego końcu jest zawieszona mikromiseczek z osadem; przez drugie wprowadza się gaz, w którym ewentualne suszenie ma się odbyć. Epruwetka jest umieszczona w kąpieli, odpowiedniej do zamierzonej temperatury suszenia.

Sublimacja.

Mikrosublimację przeprowadza się w niższych temperaturach przez ogrzanie 1—2 mg substancji w rogu szkiełka przedmiotowego, ze szkła zwyczajnego lub kwarcowego, bezpośrednio podgrzewanego, — i przez zebranie sublimatu na drugim szkiełku, trzymanem pod kątem ostrym ponad szkiełkiem pierwszym, w odległości 2 mm ponad substancją. Warunkiem podstawowym, by sublimacja się udała, jest to, by substancja była dostatecznie ogrzana, podczas gdy szkiełko zbierające sublimat ma pozostać

²⁾ A. Stock: Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, tom 47 (1914), str. 154.

jak najchłodniejsze, co uskutecznić można przez zwilżenie szkiełka zbierającego kroplą wody. Można też sublimować w ten sposób, że się szkiełko zbierające trzyma na uboczu i dopiero w chwili rozpoczęcia sublimacji ustawia ponad szkiełkiem ze substancją. Taki stan rzeczy jest trudno utrzymać, jeśli sublimacja odbyć się musi w wyższej temperaturze. W tym wypadku ogrzewa się zwilżoną substancję nie na szkle, lecz na łopatkach niklowych lub platynowych, o szerokości 2—3 mm, sporządzonych przez wyklepanie drutu niklowego lub platynowego o średnicy 0·3 do 0·5 mm, a długości 10 cm; do ogrzewania substancji użyć też można skrawków miki o grubości 0·1 mm, a szerokości 3 mm; skrawki te trzyma się przy pomocy pincety. Do podgrzania służy albo mikropłomień, albo zwyczajny płomień o wysokości 15 mm. Jeśli się podgrzewa mikropłomieniem, wówczas trzyma się substancję bezpośrednio ponad nim; jeśli się podgrzewa zwyczajnym płomieniem, wówczas trzyma się łopatkę, względnie mikę tak, by substancja była w odległości 5 mm od płomienia.

Bardzo prostą, lecz więcej czasu wymagającą, jest metoda Nesslera. Substancję umieszcza się na szkiełku zegarkowym, przykrywa taflą szklaną, chłodzoną kroplą wody, i ogrzewa mikropłomieniem.

Mikrosublimację minimalnych ilości substancji można przeprowadzić w rurce włoskowatej, przepędzając sublimat na inną ściankę rurki włoskowatej i poddając badaniu mikroskopowemu całą rurkę, ułożoną we wielkiej kropli olejku cedrowego (por. np. ustęp o rtęci). Przy pomocy tych rurek można też przeprowadzić sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem.

O ile sublimacja ma się odbyć w bardzo wysokiej temperaturze, ewentualnie przy użyciu dmuchawy, przeprowadza się ją w zamkniętej przestrzeni w sposób następujący: substancję układa się na płytce z miki, opartej na pierścieniu metalowym; na mikę kładzie się wyżarzony pierścień asbestowy o średnicy 10 mm, a grubości 0·7—1 mm¹⁾, a na pierścień ten nakłada się szkiełko przedmiotowe, względnie przykrywkowe; szkiełko to chłodzi się kroplą wody. Substancję ogrzewa się aż do rozpoczęcia sublimacji.

1) Sporządza się go w sposób następujący: 2 paski papieru asbestowego o grubości 0·5 mm spaja się przy pomocy rzadkiej papki z gliny i w stanie wilgotnym wytłacza się z nich dziurownikiem pierścień; po wysuszeniu żarzy się je.

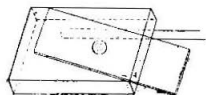
Modyfikacja Tunmanna (Rys. 41). Na odtamku ($\frac{1}{4}$) szkiełka przedmiotowego *s* umieszcza się substancję. Szkiełko układa się na płycie asbestowej o długości 12 cm, o szerokości



Rys. 41. Sublimacja metodą Tunmanna.

12 cm, a grubości 2 mm. W odległości 2–3 cm od szkiełka przedmiotowego ustawia się pałeczkę drewnianą *d*, o wysokości 3–4 mm, o długości 6–8 cm. Dla schwywania sublimatu służy szkiełko przykrywkowe *p* (odbieralnik), które się tak układa, by spoczywało jednym końcem na pałeczce, a drugim na asbeście, — a nie dotykało się odtamku. Odległość obu szkiełek wynosi 0·5–1·5 mm. Płytę asbestową układa się na statywie żelaznym i podgrzewa płomieniem o wysokości 2–5 cm, zaczynając od małego płomienia. Odbieralnik zmienia się co minutę, i zmiana taka, powoduje bardzo pożądane chłodzenie i daje bardzo dobre rezultaty. Metodę tę stosowano przy sublimacjach aż do 300°. Zamiast szkiełka przykrywkowego odbierającego służyć też może większa płytka szklana.

Modyfikacja Molischa. Sublimację można też w ten sposób przy użyciu płyty asbestowej przeprowadzić, że się na nią kładzie szkiełko przedmiotowe, na nie pierścień szklany (1·5 cm szeroki, 0·7 cm wysoki) i przykrywa go szkiełkiem przykrywkowym.



Rys. 42. Pudełko asbestowe dla sublimacji.

Dla sublimacji w ściśle oznaczonej temperaturze służy pudełko asbestowe¹⁾ (Rys. 42), sporządzone z płytki asbestowej o grubości 2 mm; do bocznej ścianki pudełka wprowadza się poziomo termometr tak,

by nie przytykał ani do dna, ani do wieka pudełka i podpiera się go na wystającym końcu. We wieku sporządza się otwór, do którego wprowadza się rurkę na dole zatopioną; sublimat zbiera się na szkiełku przykrywkowym. Sublimację w ściśle oznaczonej temperaturze przeprowadzić także można tak, że się substancję

¹⁾ Sporządza R. Muencke w Berlinie.

umieszcza w rurze o długości 200 mm, o zewnętrznej średnicy 7 mm, na jednym końcu zamkniętej. Koniec ten wkłada się do bloku regeneracyjnego Pregla a gdy sublimacja wymaga wyższych temperatur, ogrzewa się blok palnikiem bunsenowskim. Jeśli sublimacja ma się odbyć w atmosferze jakiegoś gazu, to używa się do tego celu rury nieco dłuższej, z włoskowatym zwężeniem w pierwszej jego części, obok którego układa się warstwę asbestu, a następnie substancję przeznaczoną do sublimacji. Po przeprowadzonej sublimacji przecina się rurkę w tym miejscu, na którym sublimat się znajduje i zeszkrobuje się go przy pomocy łopatkii szklanej lub platynowej.

W takiej samej rurze, umieszczonej w bloku regeneracyjnym Pregla, można przeprowadzić sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem, jeśli jej otwarty koniec połączy się z pompą.

Dla sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem i w ściśle dającej się stwierdzić temperaturze służy przyrząd Edera (Rys. 43); składa się on z 2 rur ze szkła jenajskiego o średnicy 2,5 cm. Rura dolna krótsza (4,5 cm) zwęża się ku dołowi, tworząc piętękę (c) o długości 1 cm, a średnicy 0,5 cm, w której umieszcza się substancję sublimującą; na piętękę nakłada się okrągłe szkiełko przykrywkowe (b), jako odbieralnik sublimatu. Rura górna, doszlifowana szczelnie do dolnej (a), jest połączona z manometrem i pompą ssącą, i jest zatkana korkiem, przez który przechodzi termometr (f), sięgający aż do szkiełka przykrywkowego. Aparat ustawia się w kąpeli z kwasem siarkowym (d), w której umieszcza się termometr (e). Prostsza forma przyrządu jest przedstawiona na prawej stronie rysunku.



Rys. 43. Przyrządy Edera dla mikrosublimacji.

Sublimację stosuje się także do rozdzielania substancji sublimujących od niesublimujących; także mieszaniny substancji sublimujących rozdzielić można drogą sublimacji, a mianowicie drogą frakcyonowanej sublimacji.

Aby frakcyonowana sublimacja miała powodzenie musi substancja sublimująca zostać odpowiednio rozmieszczona; częstość należy w tym celu odnośną mieszaninę rozpuścić przed sublimacją na szkiełku i odparować, dbając o to, by pozostałość

rozpostarła się w jak najcieńszej, lecz odpowiednio szerokiej warstwie na szkiełku; tylko w taki sposób uzyskać można to, że przy osiągnięciu odnośnej temperatury cały składnik przesublimuje.

Dla frakcyonowanej sublimacji aliaży i minerałów służy mikropiecyk Fletchera¹⁾. Składa się on ze sztabki węglowej, o średnicy 7 mm, zaopatrzonej wgłębieniem dla substancji, a spoczywającej na płytce łupkowej. Sztabkę ogrzewa się elektrycznie, zależnie od potrzeby w zwyczajnej atmosferze, pod zmniejszonym ciśnieniem lub w dowolnej atmosferze gazowej. Przez zważenie substancji przed i po ogrzaniu można w przybliżeniu (w granicach 2⁰/₁₀) oznaczyć niektóre (sublimujące) składniki.

Do tego samego celu służy apoforometr Jolyego²⁾. Jest to blaszka platynowa, o długości 6 cm, o szerokości 4—5 mm, ogrzewalna elektrycznie. Na blaszkę tę daje się 3—30 mg bardzo drobno sproszkowanej substancji i ogrzewa przez 10 do 15 minut, objawszy od dołu i od góry blaszkę tę szkiełkami zegarkowymi. Całe oznaczenie można też wykonać w próżni lub w atmosferze odpowiedniego gazu, jeśli się szkiełka umieści w naczyniu szczelnie zamkniętem i odpowiednio dostosowanem.

Otrzymane sublimaty mogą posłużyć do zidentyfikowania substancji. Już wygląd sublimatu jest często charakterystyczny; o ile tak nie jest, można przez przekryształowanie otrzymać niejednokrotnie charakterystyczną krystalizację; proste nachuchanie może ją często sprowadzić.

Dla uzyskania charakterystycznych nalotów należy w rozmaitych wypadkach postępować rozmaicie; pewne substancje dają tylko w cienkich nalotach charakterystyczne kryształy; jest jednak wiele ciał, których cienkie naloty są ziarniste, a charakterystyczne kryształy pokazują się dopiero wtedy, gdy przesublimuje znaczniejsza ilość. Także od sposobu (szybkości) ogrzania zależy często wygląd sublimatu.

Żarzenie.

Żarzenie odbywa się z reguły na płytce, blaszce lub przykrywce platynowej lub ze szkła kwarcowego. Odnośnie do platyny pamiętać należy, że przy bezpośrednim żarzeniu w zewnętrznej partyi płomienia bunsenowskiego (1300⁰) traci platyna na wadze,

¹⁾ Chem. Centralblatt 1913 II 1774, 1914 I 701.

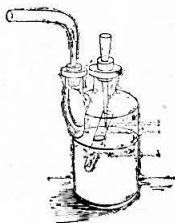
²⁾ Chem. Centralblatt 1913 I 1254, II 411, 569.

zwłaszcza przy pierwszym żarzeniu. Szczegóły, odnoszące się do żarzenia w poszczególnych specjalnych przypadkach opisane są przy odnośnych wypadkach specjalnych.

Ekstrakcja.

Najprostszą formą ekstrakcji jest wytrawianie na szkiełku przedmiotowym, posiadającym oszlifowane wgłębienie. Jeśli rozczynnik paruje zbyt szybko, przykrywa się wgłębienie szkiełkiem przykrywkowym.

Przyrząd dla mikroekstrakcji Grutterinka¹⁾ przedstawiony jest na rys. 44. Jest to flaszka Woulf'a, przez której jeden otwór przechodzi rura do pompy ssącej, a przez drugi otwór przechodzi lejek sporządzony z małej, ku dołowi zwężającej się rurki; w *a* jest zatyczka z odcyszczającej waty, w *b* substancja mająca być ekstrahowaną, w *c* jest mały odbieralnik (epruwetka), rozmyślnie skośnie ustawiony, by zapobiedz ewentualnym stratom podczas ssania; odbieralnik ten ułożony jest w warstwie piasku lub waty (*d*).



Rys. 44. Przyrząd dla mikroekstrakcji Grutterinka.

Wytrawianie może się też odbyć w małej epruwetce o średnicy 6—7 mm, a długości 3—4 cm przez zwykłe skłócanie.

O przyrządach służących do utleniania i chlorowania p. rozdział o zawiązkach mikrochemicznej syntezy organicznej.

Rozdział IV.

Mikrowagi.

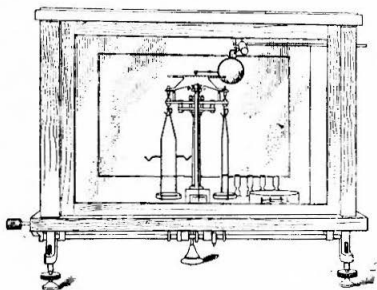
Przez mikrowagi rozumie się wagi, które umożliwiają ważenie bardzo małych ilości. W użyciu są trzy rodzaje wag: A) dźwigniowe; B) sprężynowe; C) elektromagnetyczne.

A) Wagi dźwigniowe.

1. Waga Kuhlmana (Rys. 45). W dzisiejszym stanie mikrochemii ma waga ta pierwszorzędne znaczenie. Dozwala ona na

¹⁾ Beiträge zur mikroch. Analyse Dissert. Rotterdam 1911, str. 34.

ważenie do 20 gramów ze ścisłością 0·001 mg. Konik tej wagi waży 5 mg, podziałka dla przesuwania konika jest podzielona na 100 części; waga jest w równowadze wtedy, jeśli konik znajduje się na pierwszej działce po lewej stronie, a przesunięcie jego



Rys. 45. Waga Kuhlmana.

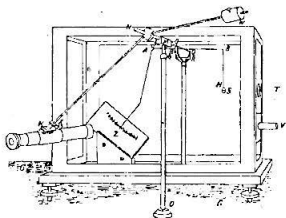
na 100. działkę powoduje obciążenie prawej strony o 10 mg, przesunięcie o 10 działek odpowiada 1 mg, przesunięcie o 1 działkę odpowiada 0·1 mg. Ponieważ przesunięcie konika o 1 działkę powoduje wychylenie języczka wagi o 10 kreseczek, przeto wychyleniu o 1 kreseczkę odpowiada ciężar 0·01 mg; a skoro przy pomocy zwierciadła powiększającego można oceniać i ustalać wychylenia, wynoszące 0·1 część oddalenia pomiędzy kreseczkami skali dla języczka wagi, przeto można dzięki temu ocenić i ustalić odpowiadające temu wagi, wynoszące 0·001 mg.

Waga zaopatrzona jest w lupę, ułatwiającą odczytanie stanowiska konika, w urządzenie ułatwiające ustalenie punktu zerowego wagi i w urządzenia umożliwiające zawieszanie specjalnych przyrządów mikrochemicznych.

Waga powinna być ustawiona na płycie marmurowej, opierającej się na konsolach żelaznych, wmurowanych w ścianę i wyścielonych blachą ołowianą. Bliskość pieca, rur przewodzących ciepłą wodę i bezpośrednie działanie światła słonecznego i sztucznego powinny być wykluczone. Podczas ważenia powinny znajdować się we wadze tylko te przedmioty, które w niej były podczas

ustalenia punktu zerowego, gdyż wprowadzenie przedmiotów z poza wagi, o innej temperaturze, aniżeli temperatura wewnątrz wagi, powoduje prądy powietrzne, wpływające ujemnie na ścisłość ważenia. Z tego powodu należy przed właściwym ważeniem usunąć z wagi te przedmioty, które przejściowo były w niej pozostawione, jakoto pincetę, bloczek miedziany i t. p.; z tego samego powodu przywiązuje się tak wiele wagi do tego, by temperatura ważonego przedmiotu była równą temperaturze wnętrza wagi; z tego samego wreszcie powodu jest wskazanem trzymanie ciężarków wewnątrz wagi, — a jeśli dla powtarzających się ważeń używa się tary, — co jest bardzo wskazanem — to również należy tę tarę we wadze przechowywać. Jako tary używa się drutów glinowych lub flaszeczek szklanych ze śrutem.

Przed rozpoczęciem szeregu ważeń otwiera się wagę dla zrównania temperatury i wilgoci wnętrza wagi z otoczeniem.



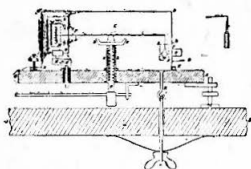
Rys. 46. Waga Nernsta.

2. Waga Nernsta. Jeden typ wagi Nernsta przedstawiony jest na rys. 46. Otoczenie właściwej wagi stanowi pudło szklane w metalowych ramach; podstawę stanowi płyta z łupku; szpary są uszczelnione kitem miniowym. *AB* jest to belka szklana, przymocowana przy pomocy szelaku albo selenu do włoska kwarcowego *Q*. Koniec języczka wagi *Z* waha się na tle skali szklanej o 200 działkach, wielkość wychylenia stwierdza się przy pomocy mikroskopu, sporządzonego specjalnie dla tego celu przez Zeiss'a. Substancję waży się w małej miseczce platynowej *S*, którą się wprowadza przy pomocy długiej łyżki metalowej przez otwór *T*; otwór ten zamyka się podczas ważenia zasuwą *V*. Przy *RR* naznaczona jest część urządzenia zatrzymującego wagę w stanie spoczynku. Wielkość wychylenia języczka jest miarą ciężaru; ponieważ jednak wychylenia i waga są proporcjonalne tylko w odniesieniu do pewnej części skali, przeto musi się wagę wycechować przed jej użyciem; skutecznia się to przy pomocy drucika platynowego o długości 3 cm, o średnicy 0.1 mm, a o wadze około 5 mg, który waży się na wadze analitycznej ze ścisłością 0.01—0.02, dzieli na 5 równych części i waży na wadze Nernsta nasamprzód jedną, później 2, 3, 4 i 5 części. Na wadze tej można ważyć ciężary aż do 5 mg ze ścisłością 0.003 mg.

Wobec wagi Kuhlmana przedstawia ten typ wagi Nernsta bardzo ograniczoną zastosowalność. Wadą jej jest to, że można na niej ważyć tylko ciężary do 5 mg. Natomiast poniżej opisane typy wagi Nernsta w modyfikacji Emicha i Riesenfelda mają dla mikrochemii o tyle znaczenie, że pozwalają na ważenia,

które wagą Kuhlmana przeprowadzić się nie dają (por. ustęp o mikroelektrolizie).

Waga Nernsta w modyfikacji Emicha, model A posiada czułość 0·0001 mg; jej przekrój przedstawiony jest na rys. 47.



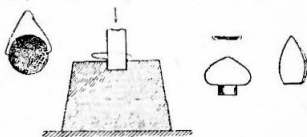
Rys. 47. Waga Nernsta w modyfikacji Emicha (przekrój).

Na słupie *B* i nitce kwarcowej *E* spoczywa belka kwarcowa *C*, dająca się zatrzymać przy pomocy ramion *D*. Lewy koniec belki jest ostro wyciągnięty i waha nad skalą *GG*, rytowaną na szkłe, a mającą 60 kreseczek w odstępach około $\frac{1}{4}$ mm; skala daje się przy pomocy urządzenia *HH* przesuwać. Na prawym końcu belki zawieszają się szalkę platynową.

Pudło wagi jest z miedzi i jest przy pomocy ramy metalowej *K* i odpowiedniego tłuszczy szczelnie przymocowane do płytki łupkowej *AA*. W pudle znajdują się zamykalne otwory, a mianowicie dwa otwory *M* dla oświetlenia skali, otwór *N* dla oświetlenia szalki, otwór *O* dla wprowadzenia szalki. Do oświetlenia otworów służą 3 zwierciadła. Źródłem światła jest światło słoneczne albo matowa lampka elektryczna (metalowa), z emaliowanym reflektorem. Z konsolą jest połączona płytka łupkowa przy pomocy urządzenia *R*, które w rzeczywistości umieszczone jest w środku płyty, a nie na boku, jak to na rysunku naznaczono. Dla osuszenia wnętrza wagi służy wodorotlenek potasowy, dla zapobieżenia zebrania się ładunków elektrycznych służy nieco czarnego uranu.

Jako naczynia do ilościowych oznaczeń służą małe tygielki z rączką, których sporządzenie przedstawia rys. 48. Z folii platynowej o grubości 0·008 mm wycina się krążek (nieporowaty) o średnicy 8 mm, i spaja się z nim drucik platynowy o grubości 0·1 mm, a o długości 2—2½ cm na dwóch przeciwległych stronach.

Następnie prasuje się przy użyciu pałeczki szklanej jako wybijnika, a zatyczki kauczukowej, jako podkładki, tygielek o 4 mm



Rys. 48. Sporządzania mikrotygielek dla wagi Nernsta-Emicha.

średnicy, a 2 mm wysokości, skręca drut w odpowiedni sposób i sporządza z folii o grubości 0·0025 mm przykrywkę w podobny sposób. W podobny też sposób sporządza się szalki tarujące (kontrolne), służące dla kontroli punktu zerowego, a ważące podobnie jak tygielek około 15 mg (ostatnia figura rysunku). Ustaliwszy na mikrowadze zastosowalność (ze względu na skalę) pierwszej mikroszalki, zrównuje się z jej wagą wagę tygielka, względnie innych szalek kontrolnych w ten sposób, że się zrazu stwierdza jej wagę przy użyciu wagi analitycznej, odcina nadmiar folii lub dodaje (i spaja) brak jej, — i dochodzi w ten sposób do zrównania wagi w granicach 0·01 mg; w granicach jeszcze dalszych następuje zrównanie ciężaru albo przez dłuższe żarzenie w partyi skrajnej płomienia bunsenowskiego, jeśli ciężar jej jest za duży, — albo przez dodatek kropli chlorku platynowego i krótkie wyżarzenie, — gdy ciężar jej jest za mały. Dla odczytywania wychylań służy specjalny mikroskop Zeissa z mikrometrem śrubowym w soczewce ocznej, pozwalający na odczytanie $\frac{1}{500}$ części odstępu między kresczkami podziałki. Ponieważ na tym modelu wagi daje 0·004 mg wychylenie 1 kresczki, przeto dająca się przy pomocy tego modelu osiągnąć czułość wynosi 0·00008 mg, okrągło biorąc 0·0001 mg.

Prócz powyższego modelu sporządził Emich model *B*, ważący z czułością 0·0003 mg, — nie wymagający tylu ostrożności co model *A*; odnośnie do dalszych szczegółów p. Emich: Ein Beitrag zur quantitativen Mikroanalyse ¹⁾.

Wagi w modyfikacji Emicha zostały skutecznie zastosowane przy tych oznaczeniach ilościowych, przy których podczas czynności chemicznych substancja nie opuszcza tygielka. Dla analizy wystarcza 0·1—0·3 mg, względnie 0·03—0·05 mg, ścisłość analizy wynosi 0·2%. Po dziś dzień znane są następujące rodzaje takiego zastosowania:

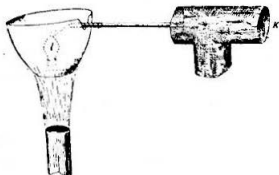
a) dla oznaczenia wody krystalizacyjnej, przyczem kryształ żarzy się przez $\frac{1}{2}$ minuty do słabego żaru w tyglu kwarcowym;

b) dla oznaczenia metali w związkach organicznych, co się przeprowadza również w tyglu kwarcowym przez miarowe podgrzewanie i żarzenie przez 5 minut;

c) dla oznaczenia metali związanych z takimi anionami, które dadzą się łatwo przez żarzenie usunąć; tak np. odbywa się ozna-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 36. 1915.

czenie potasu w kamieniu winnym jako siarczan potasowy w następujący sposób: tygielki platynowy z kamieniem winnym i kwasem siarkowym ogrzewa się



Rys. 49. Ogrzewanie mikrotygielka w tyglu porcelanowym.

w tygielku porcelanowym (Rys. 49), podgrzewając tygielki porcelanowy zrazu ostrożnie, i doprowadzając dno jego w przeciągu 5 minut do czerwonego żaru; aby zamienić kwaśny siarczan potasowy na obojętny siarczan, wstawia się tygielki na 1 minutę do flaszki z amoniakiem („wędzenie”)

(Rys. 50), żarzy się przez $\frac{1}{2}$ minuty i powtarza tę operację 3 razy, przez co zazwyczaj osiąga się stałość wagi.

d) dla rozlicznych celów biologicznych.

Waga Nernsta w modyfikacji Riesenfelda¹⁾ posiada specjalne urządzenia do zawieszania ciężaru i odczytywania wychyleń na skali; musi ona być ustawiona w miejscu o specjalnie jednostajnej temperaturze, dozwala zaś na ważenia przy maksymalnym obciążeniu 5 mg ze ścisłością 0·00003 mg, i znalazła zastosowanie dla pewnych oznaczeń elektrolitycznych; jest to tedy waga, którą osiągnąć można największy stopień czułości, o ile idzie o istotne stwierdzenie wagi, a nie o stwierdzenie zmiany wagi, osiągnięta największą czułość waga Steelega i Granta model A.

3. Waga Steelega i Granta²⁾ została sporządzona w laboratorium Ramsaya; dotąd w handlu nie przychodził. Steele i Grant sporządzili dwa modele tej wagi: model A służy do stwierdzenia bardzo małych różnic wag, np. u ciał promieniotwórczych; model ten może wykazać różnicę wagi wynoszącą 0·000004 mg. Model B służy do oznaczenia ciężaru bardzo małych ilości ciał (nie więcej, jak 0·1 g) z czułością 0·0001 mg.

4. Waga Astona³⁾ służy do oznaczenia gęstości bardzo małych ilości gazów i opiera się na zasadzie dazymetra. Składa się z 5-cio centymetrowej belki



Rys. 50. „Wędzenie”

1) Riesenfeld i Möller Zeits. f. Elektrochemie 1915, 131, 137.

2) Proc. Roy. Soc. London A 82, 580.

3) Proc. Roy. Soc. A 89 Nr. 612, str. 439.

kwarcowej, sporządzonej przez stopienie z 0.5-milimetrowych sztabek i waży 0.2 g. Po lewej stronie znajduje się różna kulka o pojemności 0.3 cm³, po prawej stronie ciężarek równoważący kulkę i wskazówka. Waga mieści się w szczelnem pudle szklanem, połączonem z bardzo dokładnym manometrem; ważenie odbyć się może przy ciśnieniu 100 mm. Jeśli oznaczenie ma być przeprowadzone, napełnia się kolejno pudło wagi gazem badanym i gazem o znanej gęstości, — zmieniając ciśnienie tak, by wskazówka ustawiła się w obu wypadkach na tę samą działkę skali. Gęstości obu tych gazów mają się do siebie odwrotnie, jak ciśnienia. Dla oznaczenia wystarczy 0.45 cm³ gazu, czułość wynosi 0.0004 mg i daje się zwiększyć na 0.00004 mg, ścisłość wynosi 0.1%.

5. Waga Warburga i Ihmoriego¹⁾ ma tylko historyczne znaczenie.

6. Mikrochemiczna waga hydrostatyczna Kleya²⁾ ma czułość 3 mg, przeto ma ograniczone zastosowanie.

7. Waga Schickerta z Drezna z maksymalnem obciążeniem 1 g, używana dla cechowania ciężarków przez J. Kramera³⁾ pozwala na cechowanie ciężarków z dokładnością + 0.00001 mg do + 0.00005 mg, a przy użyciu belki z włosa kwarcowego z dokładnością 0.000005 mg.

B) Wagi sprężynowe.

8. Waga Salvioniego⁴⁾ ma jako istotną część składową sprężynkę szklaną, której wygięcie jest proporcjonalne do wagi badanego ciała. Wielkość wygięcia obserwuje się przy pomocy mikroskopu i mierzy przy pomocy mikrometru. Czułość jej wynosi 0.001 mg: wagi tej używano między innymi do stwierdzenia lotności piżma.

9. Waga skrętowo-sprężynowa Hartmanna i Brauna z Frankfurtu nad Menem (Rys. 51) pozwala na ważenie 2—6 mg ze ścisłością 0.005 mg. Analizy, wykonywane przy pomocy wagi Nernsta w modyfikacji Emicha, dadzą się też przeprowadzić przy pomocy wagi skrętowo-sprężynowej w analogiczny sposób, — i dają wyniki ściśle w granicach 0.2%. Waga posiada tę ogromną zaletę, że waży bardzo szybko, bo można przy jej pomocy skuteczniej przy odpowiedniej wprawie 10 ważyć w 1 minucie. Zawieszenie przedmiotu ważonego (najlepiej tygielka używanego do wagi Nernsta-Emicha) odbywa się przy *a*; za pośrednictwem sprężyny krętnej przenosi się działanie ciężaru na wskazówkę *c*, która wskazuje na skali większej wprost miligramy, względnie ich części ułamkowe.

¹⁾ Ann. d. Phys. N. F. 27 (1886) str. 481.

²⁾ Behrens-Kley: Mikrochemische Analyse str. 262.

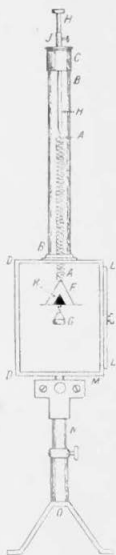
³⁾ Chemiker Zeitung 1917, str. 773.

⁴⁾ Apotheker Zeitung 1912.

10. Waga projekcyjna Emicha (Rys. 52) pozwala na zważenie kilku centygramów ze ścisłością $\frac{1}{100}$ mg w czasie bardzo krótkim. *A* jest to sprężyna stalowa, dźwigająca trójkąt *F*, markę *K* i szalkę *G*. Markę *K* rzuca się



Rys. 51. Waga Hartmanna i Brauna.



Rys. 52. Waga projekcyjna Emicha

przy pomocy przyrządu projekcyjnego na ekran w takiej odległości, by ciężar 10 mg dał wychylenie 20—40 cm. Szalkę ze substancją wprowadza się i wyjmuję przez drzwiczki *L*. Wychylenia obserwowane przy pomocy tej wagi nie są ściśle proporcjonalne.

C) Wagi elektromagnetyczne.

11. Waga Urbain a¹⁾. Urbain skonstruował mikrowagę, posiadającą zrównoważenie elektromagnetyczne i pozwalającą na bardzo szybkie ważenie; czułość jej wynosi 0.01 mg.

Rozdział V.

Ogólne własności ciał.

Barwa.

Dla stwierdzenia barwy ciał należy przy obserwacji mikroskopowej użyć wielkiej ilości światła; osiąga się to przez szerokie otwarcie blendy i włączenie kondenzora. Barwę osadów należy stwierdzić tak przy użyciu światła przepuszczonego, jak i odbitego. Przy słabych powiększeniach wystarczy w tym celu w pierwszym wypadku osłonić ręką preparat przed dopływem światła z góry i z boku, — a w drugim wypadku zasłonić ręką zwierciadełko. Stwierdzenie barwy bardzo słabo zabarwionych płynów p. ustęp o mikrokoloroskopii.

Oznaczenie ciężaru gatunkowego.

Ciężar gatunkowy bardzo małych ilości ciał stałych oznacza się w praktyce mikrochemicznej najczęściej w ten sposób, że umieszcza się ciało stałe w jakimś płynie gęstszym od niego, a więc w płynie, po którym ciało to pływać będzie, — a następnie dolewa się do płynu tego odpowiedniego płynu drugiego, lżejszego od danego ciała, w takiej ilości, by mieszanina obu płynów przyjęła ciężar gatunkowy taki sam, jak ciało stałe, — w skutek tego ciało to zniknie z powierzchni, nie osiadzie jednakże na dnie, lecz zawisnie między powierzchnią a dnem. Oznaczywszy ciężar gatunkowy mieszaniny płynów, oznaczyliśmy tem samem ciężar gatunkowy ciała stałego. Metodę tę nazywać będziemy metodą zawisania.

Płyny używane dla tej metody są następujące:

1) Jodek metylenu; gęstość jego wynosi 3.3; przez dodanie jodu i jodoformu podnieść ją można do 3.65. Rozcieńcza się go benzolem, albo ksylolem. Zaletą tych mieszanin jest ich łatwa

¹⁾ Compt. rend. 1912. 154. 347.

ruchliwość, wadą ich jest łatwa lotność benzolu, powodująca przy badaniu mikroskopowym po kilku minutach zmianę ciężaru gatunkowego. Regenerację płynów przeprowadza się przy pomocy destylacji.

2) Roztwór Rohrbacha. 20 g jodku barowego i 26 g jodku rtęciowego rozpuszcza się w 6 cm³ wody, dodaje ew. kroplę kwasu jodowodorowego dla odmętnienia i sączy. Ciężar gatunkowy przesączu wynosi maksymalnie 3·58 i może przez dodatek jodu dojść do 3·65. Do rozcieńczenia służy 20%owy roztwór jodku barowego. Gdy do rozcieńczenia zużyto conajmniej równej objętości jodku barowego, można rozcieńczać wodą; gdyby rozcieńczanie wodą uskuteczniło bezpośrednio, nastąpiłoby wydzielenie jodku rtęciowego.

3) Roztwór Touleta, t. j. jodek rtęciowy i jodek potasowy w roztworze wodnym ma c. g. 3·17.

4) Jodek cynowy w trójbromku arsenu daje płyn, który przy 15° ma c. g. 3·73.

Prócz powyższych płynów używa się także bromoformu c. g. 2·9 p. wrz. 150°, chloroformu c. g. 1·52 p. wrz. 62°, bromku etylenu c. g. 2·17 p. wrz. 129°, nitrobenzolu c. g. 1·2 p. wrz. 205°.

Dla oznaczenia wyższych ciężarów gatunkowych, dla których brak jest odpowiednio ciężkich płynów, używa się łatwo topliwych soli, które jednakże na zupełnie ściśle oznaczenie nie pozwalają. Dla powyższego celu nadają się następujące połączenia wzgl. mieszaniny:

HgNO ₃ H ₂ O	o c. g. 4·3	o p. t. 70°
AgNO ₃ + HgNO ₃	4·5	110°
AgNO ₃ + TlNO ₃	4·8	70°
2 AgNO ₃ + 3 AgJ	5·0	70°
HgNO ₃ + TlNO ₃	5·3	76°

Przeprowadzenie oznaczenia ciężaru gatunkowego odbywa się na szkiełku przedmiotowym z oszlifowanym wgłębieniem, zaopatrzonem pierścieniem ołowiowym o grubości 1½—2 mm, o średnicy 5—8 mm, przy użyciu 40—100-krotnego powiększenia, przy którym zawieszenie ciała stałego jest dostrzegalne.

Stwierdzenie ciężaru gatunkowego płynu wskaźnikowego oznacza się przez zawieszenie w nim kryształku lub odłamka ciała stałego o znanym ciężarze gatunkowym.

Często zdarza się, że wskutek niedostatecznego zwilżenia, ciało stałe nie tonie we właściwej chwili, jakkolwiek gęstość płynu jest

mniejsza, — i następuje opóźnienie zawisania, które powoduje błędne wyniki. W wypadkach takich zaczyna się oznaczenie od tego, że na szkiełko przedmiotowe układa się badane ciało, — i o ile używa się jako płynu wskaźnikowego mieszaniny jodku metylenu i benzolu — zwilża się ciało stałe benzolem i podgrzewa tak długo, aż większa część benzolu wyparuje; następnie dodaje się nieco jodku metylenu, podgrzewa celem wypędzenia reszty benzolu i przystępuje z preparatem tak przygotowanym do właściwego oznaczenia.

Jeśli ilość ciała stałego jest większą, wykonać można powyższe oznaczenie w rozdzielaczu¹⁾, do którego nalewa się płynu wskaźnikowego, poczem wrzuca się kilka kryształów lub odłamków badanego ciała stałego. O ile pewne kryształki (zawierające banieczki gazów lub ług pokrystaliczny) jeszcze pływają, podczas gdy inne zawisnąć zaczynają, — przyjmuje się jako miarodajne zachowanie się części cięższych. Ciężar gatunkowy płynu oznacza się pyknometrem, albo wagą Mohra Westphala.

O oznaczaniu ciężaru gatunkowego małych ilości płynów, mających praktyczne zastosowanie p. rozdział o analizie chemiczno-technicznej (oznaczenie ciężaru gat. mleka).

Do oznaczenia gęstości niezbyt małych ilości ciał poleca Kley²⁾ mikrochemiczną wagę hydrostatyczną i metodę posługującą się płynami lepкими; ta ostatnia metoda opiera się na różnicy chyżości w spadaniu ciał stałych w płynach lepких, zależnej od ciężaru gatunkowego. Do porównania służą ciała stałe o znanym ciężarze gatunkowym.

Obie metody dają tylko przybliżone wyniki.

Oznaczenia gęstości ciał, które mają gęstość tak wielką, że metoda zawisania do nich zastosować się nie daje, odbyć się może także przez oznaczenie objętości ciała przy pomocy mikrometru, oznaczenie ciężaru bezwzględego przy pomocy mikrowagi i obliczenie z tych danych ciężaru gatunkowego; oznaczenia takie udawały się z 0.5—3 mg substancji.³⁾

¹⁾ Retgers Zeitschrift für phys. Chemie III., 389; Emich przypuszcza, że bardziej celowo wykonaćby można powyższe oznaczenie od razu w pyknometrze, przyczem pyknometr o podwójnych ścianach, między którymi jest próżnia, byłby ze względu na lotność płynów wskazany.

²⁾ Mikrochemische Analyse str. 258 i 262.

³⁾ Brill i Evans: Chem. Centralblatt 1908 II. 1760 (Journ. Chem. Soc. 93. 1442).

Ciężar gatunkowy drobnych ilości plynów oznaczyć można przy pomocy pyknometru Fischera (Rys. 53) o pojemności 0.1 cm³.



Rys. 53.
Mikro-
pyknometr
Fischera.

Dla stwierdzenia ciężaru gatunkowego bardzo małych ilości plynów używana jest także kalibrowana mikropipetka, której rurki mają wewnętrzną średnicę, wynoszącą setne milimetra (p. ustęp o mikropipetkach używanych w analizie miareczkowej). Pipetkę tę wypełnia się przez ssanie za pośrednictwem szerszej rury szklanej¹⁾, w której jest umieszczona i waży jej zawartość przy pomocy wagi Kuhlmana. Metoda ta daje jednak nieściśle rezultaty.

Odnosnie do ciężaru gatunkowego bardzo małych ilości gazów p. ustęp o wadze Astona w rozdziale o mikrowagach.

Odnosnie do ciężaru gatunkowego par p. odnośny ustęp rozdziału o oznaczaniu ciężaru drobinowego).

Twardość.

Twardość bardzo małych ilości ciał stałych oznacza się w ten sposób, że się odnośny fragment wciska w pałeczkę drewnianą i stara nią zarysować minerały skali twardości. Obserwację działania uskutecznia się przy pomocy lupy lub mikroskopu, przy użyciu oświetlenia skośnego.

Punkt topliwości.

Punkt topliwości małych ilości ciał stałych można obserwować w zwykłych rurkach dla oznaczania punktu topliwości, do których wprowadza się bardzo cieniutką pałeczkę szklaną, wskutek czego tworzy się między rurką a pałeczką cienka warstwa, nadająca się do obserwacji pod powiększeniem, podobna do warstwy, która się tworzy między szkiełkiem przedmiotowym a przykrywkowem.

Do oznaczania punktu topliwości pod mikroskopem nadaje się dobrze mikroskop Webera (p. ustęp o mikroskopach).

Do oznaczania punktu topliwości wysoko topliwych substancji służy mikropyrometr Burgessa.²⁾ Przyrząd ten składa się z taśmy platynowej, względnie irydowej, która daje się przy po-

¹⁾ Wartenberg: Berl. Ber. 42 (1909) 1126.

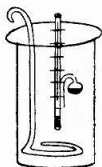
²⁾ Chem. Centralblatt 1904. I. 341.

mocy elektryczności ogrzać w odpowiedniej atmosferze aż do temperatury stopienia się substancji, której punkt topliwości należy oznaczyć; do oznaczenia tego wystarczają tysięczne miligrama. Obserwacja punktu topliwości odbywa się przy pomocy mikroskopu, w którego okularze znajduje się mała lampka elektryczna, złączona z dokładnym amperometrem i opornicą. Podczas badania zmienia się natężenie prądu tak, by taśma platynowa i włókno węglowe lampki wykazało tę samą jasność, z czego oblicza się „czarną” temperaturę taśmy. Do cechowania służy nikiel, pallad, złoto. Rezultaty są ściśle w granicach kilku stopni, o ile idzie o punkty topliwości leżące poniżej punktu topliwości platyny; — o ile idzie o temperatury wyższe (przy użyciu irydu), to ściśłość leży w granicach 15—30°.

Pod mikroskopem można wykonać oznaczenie punktu topliwości metodą Crama.¹⁾ W tym celu umieszcza się pod stolikiem mikroskopu (powiększenie stokrotne) rurę mosiężną o średnicy 3·1 cm, o długości 2·4 cm, otacza drutem tak, by mógł osiągnąć przy 0·6 Amp. — 64° C, przy 0·95 Amp. — 153° C, a przy 1·25 Amp. — przeszło 200° C. Do rury jest przyłutowany u góry i u dołu pierścien z blachy mosiężnej. Na dolnym pierścieniu spoczywa płytka szklana, do której przykitowano 3 sztabki mosiężne, dźwigające główne szkiełko przykrywkowe, dostosowane do wymiarów rury mosiężnej, a dające się zdjąć, gdy należy substancję wprowadzić. Przez boczny otwór daje się wprowadzić do środka pierścienia termometr, tamże wprowadza się także za pośrednictwem posuwadła badaną substancję na okrągłym szkiełku przedmiotowym o średnicy 2 cm.

Punkt „lotności“.

Do oznaczenia punktu „lotności“ bardzo małych ilości ciał stałych, które się nie topią, służy przyrząd Smitha i Menziesa.²⁾ (Rys. 54). Przy pomocy sznurka asbestowego łączy się z termometrem rurkę włoskową, o długości 3—4 cm, a średnicy 1 mm, z jednej strony przegiętą i wydętą w kulę. Do kulki daje się badaną substancję i całość umieszcza się w odpowiedniej przezroczystej kąpieli np. z wody, kwasu siarkowego, stopionej parafiny i t. p. — Podczas ogrzewania uchodzi zrazu powietrze; skoro punkt „lotności“ zostanie osiągnięty, uchodzą przez plyn banieczki gazu w szyb-



Rys. 54.
Przyrząd Smitha
i Menziesa.

¹⁾ Repertorium Chemiker Zeitung 1912, 589. (Journ. Am. Chem. Soc. 1912 tom 34, str. 954).

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 897.

kim, a jednostajnym strumieniu. Jeśli płomień zostanie usunięty, ustaje to wydzielanie się gazu, a rozpoczyna się na nowo po podgrzaniu. Czynność należy powtórzyć kilkakrotnie, by zapobiedz błędowi, wynikłym z powodu obecności śladów wilgoci i obcych gazów.

Inne, rzadziej oznaczane własności.

Małe ciśnienia, aż do 0.01 mm mierzyć można przy pomocy manometru Mc Leoda, sporządzonego ze szkła, a zaopatrzonego kurkiem, uszczelnionym przy pomocy rtęci.¹⁾ Do mierzenia małych ciśnień służy mikromanometr Roberta²⁾; jest on sporządzony z dwóch pionowych ramion, wypełnionych płynem wskaźnikowym, a połączonych poziomą rurką włoskową, w której znajduje się bańka powietrza. Różnica w ciśnieniach wywołuje przesunięcie owej bańki. Jako płynu wskaźnikowego używa się nie wody, lecz płynu o małej przężności powierzchniowej. Małe ciśnienia mierzą Haber i Kerschbaum³⁾ przy pomocy włókna kwarcowego o długości 7—9 cm, a grubości 0.2 mm, przymocowanego do pręta szklanego i zawieszzonego w kuli szklanej, zrazu zupełnie ewakuowanej; następnie wypełnia się kulę atmosferą powietrza, tlenu, wodoru, par kwasu jodowodorowego, — i stwierdza okres czasu jaki mija, by amplituda wychylenia zmalała do połowy; na tej podstawie obliczają ze znanej gęstości gazu wielkość ciśnienia.

Pomiary ciśnienia osmotycznego bardzo małych ilości substancji przeprowadzać można metodą Hamburgera⁴⁾; do oznaczenia wystarcza $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ cm³ płynu. Metoda opiera się na tej podstawie, że objętość ciałek krwi zależy we wysokim stopniu od ciśnienia osmotycznego roztworu, w którym się znajduje. Przeprowadzenie oznaczenia odbywa się w ten sposób, że badany płyn ($\frac{1}{2}$ cm³) wprowadza się do rurki szklanej lejkowato zwężającej się, której część dolna jest sporządzona z rurki włoskowej kalibrowanej, na dole zatopionej. Do innych rurek lejkowatych, o takiej samej wielkości i kształcie, wprowadza się po $\frac{1}{2}$ cm³ roztworu soli kuchennej o rozmaitem stężeniu (od 0.8% w górę), — a do wszystkich rurek wprowadza się 0.02—0.04 cm³ krwi; po zmieszaniu pozostawia się zawartość rurek przez $\frac{1}{2}$ godziny w spokoju, poczem centrifuguje się, aż wysokość osadu pozostanie niezmieniona. Ciśnienie osmotyczne badanego płynu odpowiada ciśnieniu osmotycznemu tego roztworu soli kuchennej, w którym objętość osadu jest taka sama, jak objętość osadu w płynie badanym. Metoda ta daje dobre rezultaty.

Oznaczanie rozszerzalności i ściśniętości systemów płynnych i gazowych było przeprowadzane w rurkach włoskowatych, a zmiany obserwowane były przy pomocy mikroskopu.⁵⁾ Także zmiany rozpuszczalności ciał stałych w płynnych, pod działaniem ciśnienia i temperatury, stwierdzano drogą mikroskopową.⁶⁾

1) Hermann Reiff; Phys. Zeitschrift 8. 124; sporządza Art. Pfeiffer w Wetzlar.

2) Chem. Centralblatt 1907 I. 523 (Proc. Roy. Soc. London 78. A. 410).

3) Zeitschrift für Elektrochemie 20. 296

4) Bioch. Zeitschrift 1906 I. 259.

5) Lehmann Molekularphysik II. 202.

6) Lehmann Molekularphysik I. 816.

Rozdział VI.

Badanie kryształów.

Mierzenie wymiarów.

Stwierdzenie wymiarów ma w mikrochemii doniosłe znaczenie; przy jego pomocy można zidentyfikować ciała obserwowane przez mikroskop, różniące się częstokroć tylko wymiarami. Jakkolwiek do małych różnic nie należy przywiązywać żadnej wagi, to jednak większe różnice wymiarów mogą służyć do różniczkowania ciał. Znajomość wymiarów ciał może być także spżytkowana dla oznaczenia wagi, o ile naturalnie gęstość ich jest znana. Praktycznie przeprowadzono takie oznaczenia w odniesieniu do kuleczek niektórych metali, kuleczek tłuszczu i kryształów.

Do oznaczenia wymiarów służą „mikrometry“. Najbardziej są używane mikrometry oczne. Mikrometr taki stanowi okrągła płytką szklaną, posiadającą przez rytowanie wykonaną podziałkę, zazwyczaj 5 mm, podzielonych na $\frac{1}{10}$ mm; płytką tą jest zazwyczaj ułożona w okularze między soczewką oczną a zbierającą, przyczem pierwsza jest przesuwalną, by dała się ustawić odpowiednio do siły wzroku obserwatora. Z tabeli, dołączonej przez dostawców do każdego mikroskopu, odczytać można współczynnik, przez jaki należy pomnożyć ilość kreseczek (odpowiadających wymiarowi przedmiotu), by otrzymać wymiary w mikromilimetrach ($0.001 \text{ mm} = 1 \text{ mmm}$). W danym razie można samemu stwierdzić wartość jednego interwału między dwiema kreszczkami mikrometru, jeśli się obserwuje przez mikroskop szkiełko przedmiotowe z podziałką milimetrową.

Przy obserwacji należy przedmiot w miarę możności ustawić tak, by przypadł w środkową część (a nie boczną) skali mikrometru. Dla ułatwienia odczytania istnieją mikrometry oczne, zaopatrzone dwiema czarnymi nitkami, biegnącymi równolegle z kreszczkami podziałki, z których jedna jest stała, a druga ruchoma. Do nitki stałej przytyka się początek badanego przedmiotu, ruchomą nitkę przytyka się do końca przedmiotu, następnie usuwa się przedmiot i odczytuje się wygodnie wymiary.

Mikrometr układa się w soczewce tak, by strona z podziałką zwrócona była ku dołowi. Ponieważ mikrometr ten przykrywa

się po pewnym czasie ciemnym pyłkiem, przeto odczyścza się jego stronę górną w sposób zwyczajny, a stronę dolną przy pomocy pędzelka; w razie potrzeby należy odczyszczenie tej strony przeprowadzić przy pomocy świeżo naciętej powierzchni z rdzenia bżowego lub przez nalanie kropli roztworu kollodyum i zdjęcie skrzepłej masy po 10 minutaah.

Mierzenie kątów.

W praktyce mikrochemicznej wykonywa się pomiary kątów na kryształach dla dwojakich celów: 1) dla stwierdzenia kątów, jakie tworzą krawędzie kryształów mikroskopowych; 2) dla stwierdzenia kąta „zaćmienia”, jaki tworzy „kierunek zaćmienia” z krawędziami. Pomiary te odbywają się przy pomocy okularu z krzyżem włoskowym na obracalnym stoliku, zaopatrzonym podziałką kątową. Stolik ześrodkowuje się, t. zn. reguluje się go tak, by badane kryształy oglądane pod mikroskopem podczas obrotu stolikiem obracały się na około swej osi; krawędź kryształu ustawia się równolegle z jednym włosem krzyża i odczytuje na podziałce stanowisko podziałki kątowej; następnie obraca się stolikiem (i kryształem), aż druga krawędź kryształu przyjmie położenie równoległe do włosa, względnie aż do uzyskania zaćmienia — i odczytuje ponownie stanowisko podziałki kątowej. Różnica stanowisk podaje wielkość kąta.

Zachowanie się w świetle spolaryzowanym.

Stwierdzenie zachowania się ciał w świetle spolaryzowanym przeprowadza się przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego¹⁾ i ma ono przy pracach mikrochemicznych pierwszorzędne i wielostronne zastosowanie.

a) Stwierdzenie zdolności załamania światła

Jedną z pierwszych czynności, przeprowadzanych przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego jest stwierdzenie, czy badane ciało odznacza się zdolnością pojedynczego czy też podwójnego załamania światła, a więc czy jest izotropowe, czy też anizotropowe. Przeprowadza się je w następujący sposób: do mikroskopu wprowadza się t. zw. światło równoległe, t. j. światło po-

¹⁾ Szczegółowe pouczenia znaleźć można w książce Weinschenka: Das Polarisationsmikroskop 1910.

chodzące ze zwierciadła płaskiego, — kondenzor usuwa się, niole krzyżuje się, wstawia między je na szkiełku przedmiotowym badane ciało i obraca niem (przez obracanie stolikiem); wówczas zająć mogą dwa wypadki:

1) Całe pole widzenia pozostaje ciemnem podczas całego obrotu stolikiem; badane ciało jest izotropowem; zachowanie takie posiadają ciała krystaliczne układu równoosiowego i mineralne ciała bezpostaciowe, z wyjątkiem tych, które pod działaniem ciśnienia lub ciągnięcia zostały pod względem optycznym zmienione; zachowanie takie posiada też większość bezpostaciowych ciał organicznych.

2) Mimo skrzyżowanych nikoli występuje na ogół badane ciało jasno na ciemnem tle; badane ciało jest anizotropowe; zachowanie takie posiadają ciała krystaliczne wszystkich innych układów (z wyjątkiem równoosiowego) i część bezpostaciowych ciał organicznych.

Są jednakże wypadki, w których kryształy anizotropowe w pewnych położeniach i warunkach zachowują się jak izotropowe, to jest są ciemne między skrzyżowanymi nikolami, a mianowicie w kierunku t. zw. osi optycznych.

b) Stwierdzenie osi optycznych.

Kryształy anizotropowe mogą posiadać albo jeden kierunek, w którym pomiędzy skrzyżowanymi nikolami zachowują się jak ciała izotropowe, albo dwa takie kierunki. Pierwsze nazywają się optycznie jednoosiowymi, kierunek osi optycznej spada się z kierunkiem głównej osi krystalograficznej, a należą tu kryształy układu jednodwoosiowego i jednotrójosowego. Drugie nazywają się optycznie dwuosiove, a należą do nich kryształy układu różnoosiowego, jednoskośnego i trójskośnego.

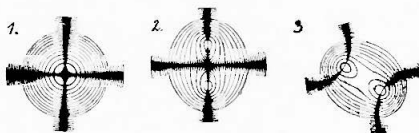
Stwierdzenie, czy ciało jest optycznie jedno- czy dwuosiove jest w odpowiednich warunkach możliwe przy pomocy zbieżnego światła spolaryzowanego. Aby je otrzymać ustawia się ponad polaryzatorem kondenzor, dobiera się silnie powiększającą soczewkę przedmiotową, krzyżuje się niole, zdejmuje soczewkę ocną i obserwuje w tubusie charakterystyczne figury interferencyjne. Mogą one być rozmaite, zależnie od tego, czy kryształy są optycznie jednoosiowe, czy też dwuosiove, a w ramach tej przynależności mogą one być różne zależnie od wzajemnego położenia kierunku

osi optycznej i podstawy obserwowanego kryształu, a mianowicie¹⁾ zachodzą tu następujące wypadki:

1) U ciał optycznie jednoosiowych.

a) Jeśli oś optyczna idzie równolegle z płytką, a osie płytki są ustawione równolegle do kierunku jednej nitki krzyża włoskowego, wówczas jest widocznym w obrazie interferencyjnym zamglony krzyż, którego najbliższe otoczenie jest także ciemne; podczas obrotu stolikiem przedmiotowym rozjaśnia się środek pola widzenia, a ciemne belki nikną; cały obraz jest jednak mało wyraźny.

b) Jeśli oś optyczna ma położenie prostopadłe do płytki, natenczas stanowią obraz interferencyjny barwne, współśrodkowe pierścienie, przecięte czarnym krzyżem, którego środek przypada na środek pola widzenia; podczas obracania stolikiem nie rozchodzą się belki krzyża (Rys. 55/1).



Rys. 55. Figury Interferencyjne.

c) Jeśli oś optyczna ma położenie niezupełnie prostopadłe do płytki, wówczas środek krzyża nie spada się ze środkiem pola widzenia, lecz leży ekscentrycznie poza nim; podczas obracania stolikiem opisuje środek krzyża koło, którego środkiem jest środek pola widzenia i belki krzyża zachowują położenie równoległe do krzyża włoskowego. Jeśli oś optyczna jest silniej nachylona do płytki, wówczas znajduje się środek krzyża poza polem widzenia; w obrazie interferencyjnym są widoczne kolejno pojedyncze belki krzyża.

2) U ciał optycznie dwuosiowych.

a) Jeśli płaszczyzna obu osi optycznych leży równolegle do płytki, to obraz interferencyjny jest podobny do obrazu, jaki dają

1) Poniższy opis odnosi się do wypadku, w którym obserwowany kryształ jest płytką.

ciała optycznie jednoosiowe (por. 1 a), lecz występuje on zupełnie wyraźnie.

b) Jeśli linia, dzieląca kąt ostry, zawarty między obiema osiami optycznymi, stoi prostopadle do płytki, a osie optyczne są nachylone do podstawy płytki, wówczas widać w obrazie interferencyjnym dwa czarne miejsca, odpowiadające punktom wyjścia osi optycznych; gdy linię łączącą oba te miejsca, ustawimy równoległe do jednej z nitek krzyża włoskowego, to ujrzymy w obrazie interferencyjnym barwne, współśrodkowe pierścienie, przecięte czarnym krzyżem, którego jedna belka łącząca punkty wyjścia osi optycznych jest węższa, aniżeli belka druga, do pierwszej prostopadła (Rys. 55/2). Jeśli obracamy stolikiem, krzyż się rozpada, a gdy obrót wyniesie 45° widać w obrazie interferencyjnym duże hyperbole, których wierzchołki stanowią punkty wyjścia osi optycznych; na około nich grupują się systemy barwnych, współśrodkowych pierścieni, otoczonych łącznie pierścieniami lemniskatowymi (Rys. 55/3).

c) Jeśli jedna oś optyczna stoi prostopadle do podstawy płytki, to w obrazie interferencyjnym jest środek mniej lub więcej ciemny; przez środek przechodzi czarna belka, która dzieli pole widzenia na dwie połowy; środek pola jest otoczony współśrodkowymi, barwnymi pierścieniami; podczas obrotu stolika obraca się także i belka, lecz w kierunku przeciwnym.

d) W innych położeniach są widoczne tylko części powyższych obrazów.

c) Stwierdzenie kierunków zaćmienia światła.

Jak z ustępu a) niniejszego rozdziału, to jest o stwierdzeniu zdolności załamania światła, wynika, rozświetlają się ciała anizotropowe przy użyciu oświetlenia równoległego na ogół pomiędzy skrzyżowanymi nikolami. W szczególności zachodzą jednakże wypadki, przy których pomiędzy skrzyżowanymi nikolami zachowują się ciała anizotropowe inaczej, a mianowicie:

1) Jeśli kryształ ułożyły się tak, że kierunek promieni światła spolaryzowanego biegnie równoległe do kierunku osi optycznych, wówczas ciało anizotropowe zachowa się jak izotropowe, a mianowicie będzie ciemne podczas całego obrotu stolika przedmiotowego (o 360°). U ciał optycznie dwuosiowych nie jest ta ciemność zupełna, a mianowicie występuje w tem położeniu słaby, charakterystyczny odblask, będący wynikiem tak zwanej konicz-

nej refrakcyi, odbłask nie występujący nigdy u ciał jednoosiowych i nadający się do różniczkowania ciał optycznie jednoosiowych od ciał optycznie dwuosiowych.

2) Jeśli zaś oś optyczna ciał optycznie jednoosiowych, względnie jeśli płaszczyzna osi optycznych ciał optycznie dwuosiowych nie biegnie w kierunku równoległym do osi optycznych, lecz raczej zbija się do kierunku równoległego do podstawy obserwowanej płytki, natenczas podczas całego obrotu stolika przedmiotowego (o 360°) następuje 4 razy zaćmienie kryształów w 4 położeniach, z których co dwa są do siebie prostopadłe. Kierunki te zwą się kierunkami zaćmienia.

Stwierdzenie kierunków zaćmienia światła u kryształów anizotropowych przeprowadza się w ten sposób, że się badany kryształ ustawia między skrzyżowanymi nikolami mikroskopu polaryzacyjnego, przy użyciu t. zw. światła równoległego, i obraca stolikiem przedmiotowym.

Kierunki zaćmienia bywają dwojakie:

a) Mogą one być równoległe do krawędzi kryształu, względnie do niej prostopadłe; w odniesieniu do tej krawędzi ma kryształ „zaćmienie proste“.

b) Mogą one tworzyć z krawędzią kryształu jakiś kąt ostry; w odniesieniu do tej krawędzi ma kryształ zaćmienie skośne, a kąt skośności daje się oznaczyć przy pomocy stolika, zaopatrzonego podziałką kątową (p. ustęp o mierzeniu kątów).

d) Stwierdzenie znaku optycznego kryształu.

Stwierdzenie znaku optycznego kryształu anizotropowego odbyć się może przy pomocy płytki z gipsu, kwarcu lub miki. Szczegóły tych oznaczeń, o ile mają we wszystkich możliwych wypadkach dać ścisłą odpowiedź, są zawile, i przekraczają ramy niniejszej pracy; są one podane — między innymi — w książkach Schrödera van der Kolk: „Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung“ str. 35, lub Behrensa-Kleya: „Mikrochemische Analyse“ str. 347. Na tem miejscu podanem będzie tylko zastosowanie płytki gipsowej przy identyfikowaniu kryształów anizotropowych jako takie, które łatwo daje się przeprowadzić, a dostarcza cennej cechy charakterystycznej.

Płytką gipsową do tego celu używaną posiada taką grubość i taką orientację, że okazuje między skrzyżowanymi nikolami barwę fioł-

kową pierwszego rzędu. Płytkę tę wsuwa się do mikroskopu tak, by się znalazła między soczewką przedmiotową a analizatorem.

Do badania nadaje się najlepiej kryształ, który w świetle spolaryzowanym ma barwę srebrysto-szarą. Jeśli po ustawieniu tego kryształu wsuniemy do mikroskopu płytkę gipsową, to barwa szarego kryształu zmieni się na niebieską, jeżeli kryształ okazuje wobec tej płytki „barwę addycyjną“, a — w żółtą, jeśli kryształ okazuje „barwę subtrakcyjną“. Przy pomocy płytki gipsowej daje się też często stwierdzić wogóle istnienie słabego załamania podwójnego, gdyż stwierdzenie różnicy zabarwień (które płytka gipsowa wywołuje) jest łatwiejsze, aniżeli stwierdzenie różnic jaśności.

e) Stwierdzenie dwubarwności i trójbarwności (wielobarwności).

Przez powyższą własność rozumie się różnorodność barw w rozmaitych kierunkach kryształów. Stwierdza się ją w ten sposób, że się do mikroskopu włącza polaryzator, wyłącza się analizator, a kryształ obraca się przy pomocy stolika przedmiotowego, przy czem można stwierdzić różne zabarwienia kryształów. Oznaczenie to przeprowadzić także można w ten sposób, że się włącza analizator, a wyłącza polaryzator. Można też zamiast obracania kryształem, obracać polaryzator, względnie analizator, a kryształ ustawić nieruchomo.

Przy powyższych badaniach należy dbać o to, aby światło górne, względnie boczne na kryształ nie padało. Zjawisko dwubarwności jest bardzo częste i służy do charakterystyki tylko wtedy, gdy dwubarwność występuje we wysokim stopniu.

Oznaczenie przynależności krystalograficznej.

Dla celów mikrochemicznych jest wskazaniem stwierdzenie przynależności krystalograficznej do jednego z sześciu głównych systemów. Stwierdzenie to daje się w praktyce przeprowadzić w przeważającej ilości wypadków na podstawie następujących cech:

I. Wszystkie kryształy pozostają między skrzyżowanymi nikolami we wszystkich położeniach ciemne; kryształ należy do układu równoosiowego.

Kryształy innych układów mogą w pewnych ułożeniach (p. ustęp *a* i *b* rozdziału o zachowaniu się ciał w świetle spolaryzowanym) również zachować się tak, jak ciała równoosiowe;

przynależność do układu równoosiowego da się jednak wykluczyć w tych wypadkach, ponieważ w ułożeniach tych można stwierdzić obrazy osi optycznych przy użyciu światła zbiegającego (p. ustęp *b* wyżej wspomnianego rozdziału), a u ciał optycznie dwuosiowych jest owo ściemnienie z reguły niezupełne, lecz występuje t. zw. koniczna refrakcja. Jeśli płytki są bardzo cienkie, to między skrzyżowanymi nikolami przedstawiają się płytki anizotropowe jako szaro-czarne, którą to barwę trudno rozeznaczyć od barwy czarnej kryształów izotropowych, ułożonych między skrzyżowanymi nikolami. Rozeznanie to umożliwia użycie płytki gipsowej (p. ustęp *d* poprzedniego rozdziału).

II. Przeważna ilość kryształów jest między skrzyżowanymi nikolami jasna (szara lub kolorowa) i posiada zaćmienie proste; część kryształów pozostaje jednak ciemną (ta część, która przybrała położenie opisane w I) i daje obrazy osi optycznych charakterystyczne dla ciał optycznie jednoosiowych. Kryształy te należą do układu jednodwuosiowego lub jednotrójosowego. O ile kryształy, które pozostają między skrzyżowanymi nikolami ciemne, wykazują przekrój 4-boczny, 8-boczny lub kwadratowy, to należą one do układu jednodwuosiowego; o ile zaś wykazują przekrój sześcioboczny, to należą do układu jednotrójosowego. O ile przekrój jest trójkątny, kryształy są rombościanami.

III. Prawie wszystkie kryształy są między skrzyżowanymi nikolami jasne (szare lub kolorowe) i wyjątkowo znaleźć można kryształ, który pozostaje ciemnym i daje obrazy osi optycznych charakterystyczne dla ciał optycznie dwuosiowych. Kryształy te należą do układu: różnosiowego, jeśli wszystkie posiadają zaćmienie proste, jednokośnego, jeśli przeważnie posiadają zaćmienie skośne, lecz niektóre posiadają zaćmienie proste, trójskośnego, jeśli wszystkie posiadają zaćmienie skośne.

Oznaczenie współczynnika załamania światła.

Współczynniki załamania światła ciał krystalicznych są tak charakterystycznymi ich cechami, że mogą posłużyć do rozpoznania indywidualów chemicznych. Zasada tej metody jest następująca: Umieszcza się kryształ badanego ciała (izotropowego) kolejno w szeregu płynów (wskazników) o rozmaitych znanych współczynnikach załamania; w tym płynie, którego współczynnik równa się współczynnikowi kryształu, znikają kontury kryształu, w płynach, których współczynnik różni się od współczynnika kryształu,

występują kontury kryształu tem ostrzej, im większa jest różnica współczynników. W przypadku ostatnim zauważa się, że podczas podnoszenia, względnie zniżania rury mikroskopu, przesuwają się jasne smugi światła (równoległe do konturów kryształu), albo ku środkowi kryształu, albo od środka kryształu. Jeśli współczynnik kryształu jest wyższy, aniżeli współczynnik wskaźnikowej cieczy, natenczas przesuwają się owe jasne smugi przy podnoszeniu rury ku środkowi, przy zniżaniu — od środka kryształu. Przeciwnie przesuwają się jasne smugi, gdy współczynnik kryształu jest niższy, aniżeli współczynnik cieczy wskaźnikowej. — U ciał anizotropowych, optycznie jednoosiowych, wyznacza się 2 współczynniki załamania światła; u ciał anizotropowych, optycznie dwuosiowych byłyby do oznaczenia 3 współczynniki; ograniczyć się jednak można do wyznaczenia dwóch współczynników, jeśli trzeci współczynnik jest do jednego z dwóch pierwszych zbliżony, co zazwyczaj ma miejsce. Wykonanie tego oznaczenia przeprowadza się w sposób następujący:

Przez obracanie stolikiem mikroskopu ustawia się kryształ zanurzony w cieczy wskaźnikowej tak, by między skrzyżowanymi nikolami stał się niewidocznym; następnie usuwa się nikol górny i obserwuje w sposób podany przy ciałach izotropowych, czy współczynnik kryształu w tem położeniu jest równy współczynnikowi wskaźnika, czy też jest mniejszy lub większy od niego. W ten sposób uzyskuje się jeden współczynnik kryształu. Współczynnik drugi otrzymuje się w ten sam sposób po obróceniu kryształu przy pomocy stolika przedmiotowego o 90° . Trzeci współczynnik znaleźć można szukając kryształu, którego jeden współczynnik byłby różny od dwóch, dotychczas znalezionych.

We wszystkich przypadkach używa się do oświetlania zwierciadła płaskiego. Najczęściej używa się powiększeń 60—250-krotnych.

Jako cieczy wskaźnikowych używa się następujących płynów, względnie ich mieszanin:

płyn	wsp. załam.	płyn	wsp. załam.
alkohol metylowy	1·32	chloroform	1·45
woda	1·33	czterochlorek węgla	1·46
eter etylowy	1·36	oliwa	1·47
alkohol etylowy	1·37	gliceryna	1·47
heksan	1·37	cymol	1·49
heptan	1·39	olejek rycynowy	1·49
alkohol amyłowy	1·40	benzol	1·50

płyn	wsp. załam.	płyn	wsp. załam.
ksylol	1·50	anilina	1·59
pseudokumol	1·51	bromoform	1·59
olejek cedrowy	1·51	olejek cynamonowy	1·60
chlorobenzol	1·54	chinaldyna	1·61
olejek gwoździkowy	1·54	jodobenzol	1·62
kreozot	1·54	chinolina	1·62
nitrobenzol	1·55	dwusiarczek węgla	1·63
bromobenzol	1·56	chloronaftalin	1·64
olejek anyżowy	1·56	bromonaftalin	1·66
o-toluidyna	1·57	jodek mytelenu	1·75
o-anisydyna	1·57	roztwór siarki w jodku	
bromofenol	1·58	metylenu	1·83
		siarczek fenilu	1·95

Metoda oznaczania współczynników załamania światła przez zanurzanie w cieczach wskaźnikowych, jest znakomitą, szybką i praktyczną metodą dla praktyki analitycznej. Zalety jej stanowią, iż:

1. wymaga ona bardzo małego nakładu czasu, nawet bez uprzedniego przygotowania;
2. wymaga bardzo małej ilości substancji, a mianowicie rzadko kiedy więcej, jak 0·001 g., najczęściej znacznie mniej niż 0·001 g.;
3. w rezultacie daje najczęściej dwie liczby, czasem trzy, u substancji izotropowych jedną liczbę; w wielu wypadkach daje się oznaczyć znak optyczny i zdolność zaćmienia światła, względnie kąt skośności zaćmienia; w ten sposób można uzyskać przy pomocy tej metody w odniesieniu do każdej substancji — o ile nie jest izotropową — najmniej dwie, zwykle trzy, czasem cztery liczby ją charakteryzujące. Fakt ten umożliwia łatwe rozeznawanie ciał krystalicznych przy pomocy tej metody i nie dopuszcza do dwuznaczności, jakie mają miejsce n. p. przy oznaczaniu punktu topliwości, a wynikającej z tego, że przy jednej jedynej liczbie zbiega się kilka lub kilkanaście indywidualów chemicznych.

Rozdział VII.

Oznaczenie ciężaru drobinowego.

1. Oznaczenie opierające się na gęstości pary.

Dla oznaczenia metodą V. Meyera ciężaru drobinowego małych ilości ciał, których przeprowadzenie w stan pary wymaga bardzo wysokich temperatur, użył Nernst, a później Wartenberg¹⁾, małych gruszek z irydu, które znoszą temperaturę 2000°; mierzenie objętości odbywa się przy pomocy rurki włoskowatej, w której jest rtęć.

2. Oznaczenie opierające się na zniżce punktu zamarzania.

Guye i Bogdan²⁾ używa do tego celu przyrządu, składającego się z walcowatego naczynia szklanego, wypełnionego eterem, który się chłodzi przez przepuszczanie suchego powietrza. Przez przykrywkę przechodzi właściwe naczynko o podwójnych ścianach, u dołu zwężone. Odpowiednio umieszczony termometr służy jako mieszało. Do badania wystarcza 1—1½ cm³ płynu, ścisłość wynosi 0·01°.

Burian i Drucker³⁾ używają poprzedniego przyrządu w modyfikacji, która dozwala na ścisłość w granicach +0·005°. Termometr tego przyrządu, sporządzony przez firmę R. Goetze w Lipsku, ma zbiornik rtęciowy o długości 9 mm, o średnicy 7 mm; jego rurka włoskowata ma 2·7 cm długości, skalę od —5° do +1°, która jest podzielona na 1/50° i dozwala przy użyciu lupy na odczytanie 0·002—0·005°. Przyrządu używa się podobnie jak przyrządu Beckmannowskiego, a więc jako kąpieli oziębiającej używa się mieszaniny lodu i soli, do mieszania służy mieszało platynowe z trzymadełkiem szklanym. Rura, w której przeprowadza się zamrożenie, ma średnicę 14 mm, tak, że między kulką termometru a ścianą pozostaje 3·5 milimetry odstęp. W tych warunkach wystarcza 1½ cm³ do oznaczenia zniżki punktu zamarzania. Ze względu na bardzo małą ilość substancji należy bardzo na to uważać, by temperatura płynu oziębiającego bez-

¹⁾ Berl. Ber. 1909. 381.

²⁾ Journ. de chim. phys. tom 1, str. 385 (1903).

³⁾ Centralblatt für Physiologie 23. 772.

warunkowo nie leżała niżej jak o 2^o poniżej punktu krzepnięcia badanego roztworu.

Dla ilości substancji mniejszych aniżeli 1—1½ cm³ daje się zastosować metoda Druckera i Schreiner¹⁾.

Przez użycie małego termometru elektrycznego może przy poprzedniej modyfikacji starczyć mniejsza ilość substancji. Z biegiem czasu okazało się bardziej celowym mierzenie temperatury poza obrębem substancji badanej w sposób zbliżony do oznaczenia punktu topliwości. Przyrząd do tego celu służący, dostarczany również przez R. Götzego w Lipsku, składa się z naczynia Weinholda o wewnętrznej średnicy 10 cm, a o wysokości 18 cm, wypełnionego 20^o/o-owym wodnym roztworem gliceryny; w nim zawieszają się wolno chłodnicę dla płynu oziębiającego. Do naczynia zanurza się termometr Beckmannowski z podziałką 1/10^o w ten sposób, że kulka jego znajduje się będzie w środku dolnej połowy naczynia; z termometrem jest złączona przy pomocy małego pierścienia kauczukowego rurka włoskowata z bardzo cienkiego szkła o wewnętrznej średnicy 1 mm, a o długości 7—10 cm w ten sposób, że dolny jej koniec przytyka do kulki termometru. W naczyniu umieszczone jest też mieszadło szklane, poruszane mechanicznie „szybko“ (60 podniesień na minutę) lub „powoli“ (20 podniesień).

Wykonanie oznaczenia jest następujące: do rurki włoskowatej wprowadza się przy pomocy włoskowatej pipetki kilka sześciennych milimetrów wody i wprowadza ją wraz z termometrem do mieszaniny silnie oziębiającej (najmniej — 10^o). Gdy woda w rurce zamrze, stwierdza się przy pomocy małej lupy, czy na ściankach rurki ponad zwartą masę lodu (wałcem lodowym) niema śladu lodu, a jeśli tak jest, to topi się go przez ogrzanie palcem i zamraża ponownie. Następnie wprowadza się termometr wraz z rurką do kąpielii w naczyniu Weinholda, którą się oziębiło do temperatury poniżej 0^c, wprowadza w ruch mieszadło, zrazu szybko, a od — 0.2^o powoli. Temperatura podnosi się powoli, co jest niezbędnym warunkiem, jeśli temperatura termometru i rurki włoskowatej mają być identyczne. Podnoszenie się skali termometru powinno być tak powolne, by w interwale 0.01^o C stopił się cały wałek lodowy, względnie by się rozplynał ostatni kryształek badanego roztworu. W interesie ścisłości leży, by ilość

1) Biologisches Centralblatt 33 (1913) 99.

lodu, jakoteż ilość badanego roztworu była jak najmniejszą. Obserwację przeprowadza się przy pomocy lupy (o ogniskowej 5—10 cm) i przy użyciu żarówki ustawionej odpowiednio za naczyniem; rozpoczęcie topienia daje się łatwo zauważyć po wystąpieniu wklęsłego meniska wody w miejsce płaskiej powierzchni lodu u rurek wąskich, a u rurek szerszych ukazuje się mały stożek lodowy, otoczony pierścieniem wody. W ten sposób ustalono się w przybliżeniu punkt topnienia.

Następnie zamraża się wśród ciągłego mieszania o 0.4° poniżej znalezionej punktu zamrażania, odczeka się wśród dalszego mieszania, aż termometr dojdzie do temperatury leżącej o $1/30^{\circ}$ poniżej uprzednio znalezionej temperatury zamrażania, poczem przestaje się ruszać miesza dłem, odstawia się je u samej góry i obserwuje się temperaturę na termometrze ze ścisłością 0.01° .

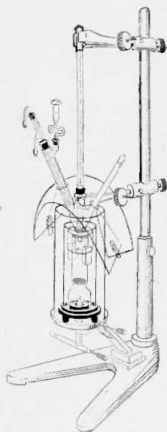
Nie wyjmując rurki włoskowej przystępuje się do oznaczenia punktu zamrażania badanego roztworu. Zawartość naczynia Weinholda oziębia się tak, by temperatura była o 0.3° niższa, niż oczekiwana temperatura zamrażania¹⁾; następnie miesza się powoli, później odstawia się miesza dło, a skoro termometr pokazuje temperaturę o 0.1° niższą, aniżeli oczekiwana temperatura zamrażania, wprowadza się za pomocą pipety włoskowej badany roztwór wprost na lód, ostudziwszy poprzednio roztwór w pipetce przez 10 sekund. Wysokość warstwy roztworu winna wynosić około 3 mm. Podczas dalszego powolnego podnoszenia się temperatury (bez mieszania) obserwuje się punkt zamrażania, co się udaje z dokładnością taką, że od początku do końca topienia się kryształów różnica temperatury wynosi $0.02-0.03^{\circ}$. Czas trwania doświadczenia wynosi $1/2$ godziny, o ile wszystko jest przygotowane. Ilość roztworu potrzebna do badania ściślejszego wynosi 0.005 cm^3 , dla badania z mniejszą ścisłością — 0.002 cm^3 .

3. Oznaczenie opierające się na zwyżce punktu wrzenia.

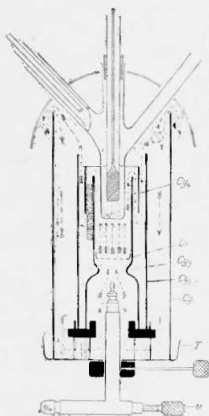
Metoda Pregla. Pregl oblicza ciężar drobiny ze zwyżki punktu wrzenia. Przyrząd przedstawiony jest na rys. 56 we widoku

¹⁾ Tę temperaturę wyśrodkowuje się najlepiej przy pomocy doświadczenia wstępnego, które przeprowadza się z badanym roztworem tak samo, jak poprzednio z wodą. Jeżeli ścisłość w granicach 0.05° wystarcza, to może doświadczenie wstępne dać ostateczny wynik.

ogólnym, a na rys. 57 przekrój istotnej jego części¹⁾. Do oznaczenia wystarcza 14—20 mg substancji, a dzięki temu, że mały zbiornik na rozczynnik jest częściowo wypełniony czworościanami



Rys. 56. Przyrząd Pregla dla oznaczenia ciężaru drobinowego (8-krotnie pomniejszony).



Rys. 57. Przyrząd Pregla dla oznaczenia ciężaru drobinowego (przekrój 3-krotnie zmniejszony).

platynowymi, wystarcza do oznaczenia 1·5 cm³ rozczynnika, co ze swej strony umożliwia użycie małych ilości substancji. Termometr Beckmannowski używany do tej czynności sporządzają w specjalnym wykonaniu Siebert i Kühn w Kassel.

Zbiornik właściwy i termometr trzymają dwa ściskacze osadzone na statywie. Termometr powinien być tak ustawiony, by znajdował się tuż nad platyną, nie powinien jej jednakże dotykać.

Przyrząd regulujący ogrzewanie i pozwalający, mimo małej ilości płynu, na utrzymanie się, a więc i odczytanie tej samej temperatury wrzenia w ciągu kilku minut, składa się z mosięż-

¹⁾ Statyw dla tego przyrządu sporządza F. X. Eigner, mechanik uniwersytetu, w Innsbrucku.

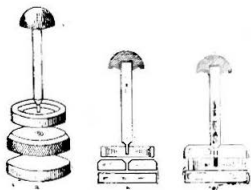
nego talerza T , przez którego środek przechodzi mikropalnik dający się bardzo ściśle regulować przy pomocy kurka głównego, ściskacza i śruby M . Talerz spoczywa na statywie, na talerzu jest ustawiony cylinder Cy_1 i krążek ebonitowy, na którym spoczywają cylindry Cy_2 i Cy_3 . Cylinder Cy_3 ma wewnątrz siatkę mosiężną Dr , na zewnętrznej zaś jego stronie umocowany jest przy pomocy papieru asbestowego cylinder Cy_4 przykryty płytką miki, przykitowaną do cylindra szkłem wodnym; przez środek płytki przechodzi właściwy zbiornik. Od góry przykrywa się przyrząd regulującą ogrzewanie płytką celuloidową, której odpowiednie wycięcia przepuszczają górną część aparatu.

Skraplający się we wewnętrznej chłodnicy rozczynnik powodowałby wobec małej jego ilości raptowne, a silne obniżanie temperatury, gdyby kropłami wracał do zbiornika. Przez przylutowanie drutu platynowego do chłodnicy osiąga się to, że rozczynnik wraca bez przerwy małym strumieniem, wskutek czego jest raptowne obniżanie się temperatury uniemożliwione. Rozczynnik w ilości 1.5 cm^3 wprowadza się pipetą.

Przy wykonaniu oznaczenia powinien być aparat ochroniony przed działaniem bezpośredniego światła słonecznego. Od rozpoczęcia wrzenia rozczynnika do ustalenia się poziomu słupka rtęci w termometrze mija zazwyczaj 15 minut; temperaturę odczytuje się przy pomocy lupy.

Przed odczytaniem należy wstrząsnąć termometr palcami. Gdy stan termometru w ciągu kilku minut pozostał bez zmiany w granicach 0.002° , przystępuje się do wrzucenia substancji, którą przygotowano i odważono w formie dwóch małych pastylek.

Kształtowanie pastylek przeprowadza się przy pomocy prasy stalowej¹⁾, przedstawionej w widoku i w przekroju na rys. 58. Jeśli zamiast części środkowej użyje się pierścienia metalowego, a część środkową na nim się ułoży, można pastylkę wycisnąć z łatwością. Odważenie tych pastylek odbywa się ze ścisłością



Rys. 58. Prasa do kształtowania pastylek.

¹⁾ Sporządza powyższy mechanik.

0.01 mgrama w słoiku szklanym z przykrywką szklaną, zaopatrzoną trzymadłem.

Pierwszą pastylkę wrzuca się do aparatu, skoro tylko temperatura rozczynnika się ustaliła; po 2—3 minutach wrzuca się drugą pastylkę, a po ustaleniu się temperatury odczytuje się stan termometru. Normalnie wystarcza do jednego oznaczenia 5—6 minut.

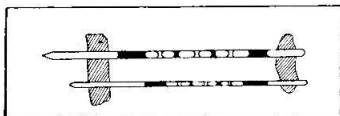
4. Oznaczenie opierające się na pomiarze prężności pary.

Barger i Evins¹⁾ dostosowali powyższą metodę do małych ilości roztworów i posługują się mikroskopem dla uzyskania pożądaných rezultatów. Metoda ich umożliwia dokładne porównanie prężności par dwóch roztworów; polega ona na tem, że do rurki włoskowatej wprowadza się naprzemian krople roztworu substancji o znanym ciężarze drobinowym i (przegrodziwszy powietrzem) krople roztworu substancji, której ciężar drobinowy ma być oznaczony; jeśli oba roztwory są w równym drobinowym stężeniu, to krople pozostaną bez zmian, ponieważ równodrobinowe ilości powodują równe obniżenie się ciśnienia pary rozczynników; w przeciwnym wypadku zmieni się jakaś partya kropeł; zmiany grubości kropeł stwierdza się przy pomocy mikrometru ocznego.

Przeprowadzenie oznaczenia jest następujące: Rurki włoskowane sporządza się o średnicy 0.9—1.3 mm dla rozczynników organicznych, a 1.5—2 mm dla wody; ich długość wynosi 8—10 cm. Sporządza się dwa roztwory, jeden zawiera ściśle odważoną ilość (np. 0.05 g) substancji o nieznanym ciężarze drobinowym, drugi zawiera w tymże samym rozczynniku ściśle odważoną ilość substancji o znanym ciężarze drobinowym. Jako rozczynników używa się najczęściej pirydyny, octanu etylowego, alkoholu i wody; jako substancji porównawczej benzylu, azobenzolu i β -naftolu dla rozpuszczalników organicznych, a cukru trzcinowego, względnie kwasu borowego dla wody. Z roztworów tych wprowadza się naprzemian kilka (zazwyczaj 7) kropeł do rurki włoskowatej, zatyka szczelnie lub zatapia i umieszcza przy pomocy balsamu kanadyjskiego na szkiełku przedmiotowym (Rys. 59; krople roztworu

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**. 1754; Chem. Centralblatt 1904. I. 1051, 1906. I. 206. 428 (J. Chem. Soc. London **85**. 286. Proc. Chem. Soc. **21**. 250).

ciała o znanym ciężarze drobinowym są czarno oznaczone). Następnie wkłada się te rurki do parowniczk z wodą i stwierdza przy użyciu mikroskopu najmniejszą odległość obu menisków



Rys. 59. Rurki Barger'a i Ewinsa.

jednej kropli; do obserwacji używa się najczęściej 66-krotnego powiększenia. Skrajnych kropel nie mierzy się.

Po pewnym czasie, zależnym od prężności pary rozczynnika (dla eteru kilka minut, dla alkoholu 1 godzina, dla wody dzień), stwierdza się grubość kropel, a jeśli prężność obu roztworów nie była równa, odbywa się izotermiczna destylacja od kropli o większej prężności do kropli o mniejszej prężności. Po kilku doświadczeniach można znaleźć dwa takie roztwory substancji normalnej, pomiędzy którymi leży drobinowe stężenie roztworu substancji nieznannej; w ten sposób otrzymuje się dwie granice dla ciężaru drobinowego, mającego być oznaczonym. Także dla wyższych temperatur daje się metodę zastosować; a mianowicie umieszcza się rurki te na mikroskopowym przesuwadłe w szerszej rurze szklanej o średnicy 25 mm; przez rurę tę przechodzi gorąca woda. Błędy tej metody dochodzą do 3⁰/₀.

5. Oznaczenia specjalne.

Metoda Habera i Kerschbauma, opisana w ustępie o oznaczaniu małych ciśnień na str. 74, daje się zastosować do oznaczenia ciężaru drobinowego, a mianowicie można ze znanego ciśnienia dojść do gęstości pary, a z niej do ciężaru drobinowego.

Metoda Wackera¹⁾ polega na kolorymetrycznym oznaczaniu ciężaru drobinowego węglowodanów przy pomocy kwasu sulfinowego p-fenilhydrazyny.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41. 266.

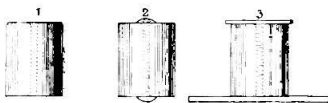
Rozdział VIII.

Specjalne czynności mikrochemiczne w kierunku identyfikowania ciał.

Mikro-koloryskopia.

Bardzo słabe zabarwienia małych ilości płynów, będące wynikiem wielu reakcji analitycznych, nie dają się częstokroć stwierdzić, ponieważ są właśnie zbyt słabe. Jeśli natura płynu nie pozwala ani na zagęszczenie jego, ani na przeprowadzenie reakcji na włóknie, wtedy można stwierdzić barwę przy pomocy mikro-koloryskopii. Istota jej polega na tem, że się kroplę takiego płynu, pozornie bezbarwnego, umieszcza w koloryskopowej rurce włoskowatej i obserwuje jej barwę w świetle przepuszczonem przez rurkę w kierunku jej długości. Dzięki kształtowi rurki włoskowatej przyjmuje powyższa drobna ilość płynu kształt znacznie grubszej warstwy, której zabarwienie daje się stwierdzić w wielu wypadkach.

Koloryskopowa rurka włoskowata jest rurką z bezbarwnego szkła, o wewnętrznej średnicy $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{2}$ mm, o długości 10—30 mm, jest na obu stronach gładko opolerowana i ewentualnie słabo nawazelinowana (Rys. 60). Płyn nie może zawierać ani zmętnień,



Rys. 60. Rurki do mikro-koloryskopii.

ani banieczek gazu. Napełnianie rurki odbywa się za pomocą większej kluczkii w ten sposób, że kroplę w kluczce zawartą przytyka się do górnego otworu pionowo trzymanej rurki i trzyma w tem położeniu tak długo, aż się rurka napełni (2). Następnie zamyka się rurkę od dołu szkiełkiem podstawowem, od góry — szkiełkiem przykrywkowem (3). Jeśli do rurki dostałyby się banieczki gazu, to należy je usunąć po zdjęciu szkiełka przykrywkowego przy pomocy bardzo cienkiego drutu platynowego.

Obserwacja zaharwienia odhywa się przy pomocy lupy, powiększającej 10—15 razy, albo przy pomocy mikroskopu, używając bardzo słabego powiększenia. Mikroskop należy nastawić na szkiełko przykrywkowe.

Reakcje barwne na włóknach.

Reakcje barwne na włóknach przeprowadza się w ten sposób, że odpowiednio przygotowane i przepojone włókno długości 1 mm, umieszczone na statywie woskowym (Rys. 61) zanurza się prostopadle w kropli badanego płynu. Kroplę umieszcza się na szkiełku przedmiotowym (szkła-



Rys. 61. Reakcja barwna na włóknie. (Przeprowadzenie).

niem, zwyczajnem, preparowanym lub kwarcowem); włókno musi być ostro ucięte. Po przeprowadzeniu reakcyi, t. j. po zanurzeniu w kropli badanego płynu, obserwuje się zabarwienie końca włókna pod mikroskopem przy użyciu 200-krotnego powiększenia, przykrywamy włókno szkiełkiem przykrywkowem. Z reguły należy włókno zwilżyć kroplą wody, wyjątkowo tylko bada się na sucho. Uzyskane zabarwienia można dalej użyć dla celów mikrochemicznych (p. systematyka).

Dla celów mikrochemicznych używa się najczęściej włókien z bawełny strzelniczej i przędzy jedwabnej, prócz tego włókien bawełnianych i lnianych. Przed barwieniem przemywa się je zazwyczaj alkoholem.

Bawełnę strzelniczą otrzymuje się przez traktowanie waty mieszaniną 3 części stężonego kwasu siarkowego i 1 części stężonego kwasu azotowego i przez dokładne przemycie. Przechowuje się ją w stanie wilgotnym.

Jedwab lakmusowy jest to nitka jedwabna przepojona lakmusem; sporządza się „czerwony“ i „niebieski“ jedwab. Czerwony jedwab przyrządza się w następujący sposób: do gorącego roztworu najczystszej lakmusu nasyconego roztworem kwasu siarkowego wkłada się na $\frac{1}{2}$ godziny nitki jedwabne, a po wyjęciu przemywa się je w płynącej wodzie, przyczem kolor ich zmienia się na fiołkowo-czerwony. Po osuszeniu przy pomocy bibuły, przechowuje się jedwab ten, ochroniwszy go przed działaniem światła, jako jedwab „czerwony“.

Jedwab niebieski otrzymuje się przez kilkugodzinne pozosta-

wienie jedwabiu w occie ołowiowym. Musi on także być chronionym przed działaniem światła.

Jedwab przepojony związkami ołowiu otrzymuje się przez kilkudniowe trzymanie jedwabiu w occie ołowiowym, powierzchniowe przemycie i osuszenie.

Włókno „siarczkowe“ otrzymuje się przez kilkakrotne kolejne maczanie bawełny strzelniczej w 15⁰/₀-owym roztworze siarczku sodowego i siarczanu cynkowego. Po każdym zamoczeniu należy włókna wycisnąć, a po skończonej impregnacji przemywa się je wodą i suszy przy pomocy bibuły. Włókno to trzyma się dobrze przez kilka miesięcy. 1⁰/₀-owy roztwór soli srebrnych powinien je barwić na kolor czarny.

Barwienie mikroperel.

Jeśli perły boraksowe, względnie fosforowe zostaną zmniejszone, mianowicie do granic, w których ich zabarwienie jest dostrzegalne tylko przy użyciu mikroskopu lub lupy, to ilości potrzebne do zabarwienia takich perel nie są większe od ilości substancji potrzebnych dla innych reakcji mikrochemicznych, tak, że reakcje te mogą być uważane jako mikrochemiczne. Perły takie sporządza się przy użyciu mikropalnika na prostym druciku platynowym o grubości 0·05 mm, niezaopatrzonym w kluczkę. Pozatem jest wykonanie reakcji takie samo, jak przy makroanalizie. Obserwację uskutecznia się w ksylołu. Dla metali szlachetnych można dostosować reakcję na perle boraksowej odmiennie, a mianowicie zwiłża się boraks przed utworzeniem się perły, w czasie, gdy w pierwszej fazie ogrzewania, kalcynując się, zwiększa swoją objętość.

Mikrospektroskopia.

Dla stwierdzenia widm absorbcyjnych małych ilości płynów służą spektroskopowe rurki włoskowate z czarnego szkła. Jako aparatu używa się okularu spektralnego Abbego, a o ile ilość płynu nie jest zbyt mała — zwykajnego spektroskopu.



Rys. 62. Rurka dla mikrospektroskopii.

Rurki używane do zwyczajnego spektroskopu mają około 5 cm długości, a 0·4 mm średnicy. Do przyrządu wkłada się je w szerszej rurce ochronnej, do której przymocowuje się je za pośrednictwem węża kauczukowego. (Rys. 62.) Wypełnianie rurki pły-

nem odbywa się, dla zapobieżenia ogrzaniu przez dotknięcie, w ten sposób, że się rurkę ustawia w statywie w położeniu nieco nachylonem i wpuszcza się płyn. Gdy płyn ten pokaze się w dolnym końcu rurki, podsuwa się pod występującą kropelkę odłamek szkiełka przykrywkowego, który dzięki przyczepności przyłgnie do tejże kropelki. Teraz ustawia się rurkę pionowo tak, by przykryty koniec był ku górze zwrócony, wskutek czego płyn spływa ku dołowi, a górny koniec zostaje zamknięty. Do dolnego końca przytyka się obecnie ponownie odłamek szkiełka, nadmiar płynu zwisającego ku dołowi odciąga się skrawkiem przytkniętej bibuły tak długo, aż odłamek przyłgnie do otworu rurki i zamknie ją.

Rurki używane do okularu Abbego mają 1 cm długości a 0.2—0.15 mm średnicy; napelnia się je tak, jak koloroskopowe rurki włoskowate.

Zastosowanie pozafioletkowego światła w mikroanalizie chemicznej.

Pozafioletkowe światło posiada tę własność, że pobudza rozmaite ciała do świecenia. O ile tedy inne promienie świetlne zostaną przez odpowiednie środki absorbcyjne pochłonięte, można stwierdzić obecność minimalnych ilości domieszek lub zanieczyszczeń, dających się tą drogą pobudzić do świecenia. Tak np. świeci fluoryt, aragonit, kalcyt i w. i. rozmaicie, zależnie od pochodzenia. Preparaty „chemicznie czyste“ okazują różny stopień czystości, albowiem jedne (zawierające zanieczyszczenia), dają się pobudzić do świecenia, a drugie (rzeczywiście zupełnie czyste) nie dają reakcyi świetlnej.

Ostatnie ślady luminescencyi dają się wykazać przy pomocy mikroskopu luminescencyjnego. Przy pomocy luminoskopu Tswetta¹⁾ można na podstawie tej własności wykryć minimalne ilości ciał w otoczeniu wielkiej ilości innych. Najdoskonalszymi przyrządami do stwierdzenia jednolitości ciał jest dla minimalnych ilości ultramikroskop²⁾ i nefelometr³⁾.

Mikrofluorescencya.

Dla stwierdzenia fluorescencyi bardzo małych ilości płynów umieszcza się płyny te w czarnych rurkach włoskowatych o dłu-

1) Zeits. f. wiss. Mikr. 23 199.

2) Literatura: Emich str. 26.

3) Z. f. anorg. Chemie 8. 268 Chem. Zentr. 1904 I. 1103, 1906 II. 356.

gości 5—10 mm, o szerokości 4 mm, a o wewnętrznej średnicy 0.5 mm w sposób podany przy napełnianiu koloroskopowych rurek włoskowatych, umieszcza na szkiełku przedmiotowym, przykrywa szkiełkiem przykrywkowym i bada przy użyciu światła przepuszczonego i odbitego. Najlepiej nadaje się do tego bezpośrednio światło słoneczne, lub światło z małej lampy łukowej, zaopatrzonej soczewką zbierającą dla koncentracji światła.

Kryształki ciał stałych umieszcza się w miarę możliwości w jakimś bezbarwnym, chemicznie nieoddziaływującym płynie, o takim samym współczynniku załamania światła.

Dla stwierdzenia słabych zjawisk fluorescencji używa H. Lehman¹⁾ urządzenia, które przepuszcza tylko promienie pozafioletowe (E. Goldstein Verh. d. d. physik. Gesell. XIII 378).

Bardzo wiele ciał można pobudzić do fluorescencji i zastosować tę ich własność w mikrochemii. Do badania tej własności nadaje się specjalny mikroskop dla fluorescencji konstrukcji Reicherta.

Mikrokatalityczna reakcja rozżarzania.

Stwierdzenie obecności minimalnych ilości pewnych ciał metali grupy platynowej, z wyjątkiem rutenu i osmu, daje się częstość z łatwością przeprowadzić na podstawie tej ich własności, że one w strumieniu gazu powodują zjawisko rozżarzania. Badanie przeprowadza się w ten sposób, że się skrawek papieru asbestowego o długości 3 cm, szerokości 0.5 cm, grubość 0.3 mm, skrapia kroplą badanego roztworu, ogrzewa dla wypędzenia wody, ewentualnie powtarza się tę czynność kilkakrotnie, wreszcie wyżarza. Jeśli skrawek ten umieścimy w niezbyt silnym strumieniu gazu uchodzącego z palnika bunsenowskiego, to w razie obecności platynowców, skrawek ten rozżarzy się w tem miejscu, w którym go trafi strumień gazu. W ten sposób można wykazać milionowe części grama odnośnie reagujących pierwiastków, a reakcja daje się stwierdzić częstość nawet wtedy, gdy odnośny pierwiastek znajduje się w ilości 0.01^o/_o.

Stwierdzenie identyczności przez stopienie.

(Metoda Lehmana).

Stwierdzenie identyczności dwóch ciał przez stopienie przeprowadza się w ten sposób, że się po jednej grudce obu ciał układa

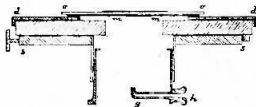
¹⁾ Chem. Zentr. 1911 I. 55. Verh. d. d. physik. Gesell. XII. 21.

pod mikroskopem na szkiełku przedmiotowym, przykrywa szkiełkiem przykrywkowym i ogrzewa, dbając o to by oba ciała, topiąc się, zetknęły się i zmieszały ze sobą.

Stop ostudza się powoli, w pewnych wypadkach ponawia się ogrzewanie i obserwuje wzajemne zachowanie się obu ciał. Jeśli kryształy rosnąc przechodzą z jednej partyi do drugiej bez żadnej zmiany tak, jakby linii granicznej między pierwotnymi ciałami nie było, jest to dowodem, że ciała są identyczne albo izomorficzne. Jeśli kryształy, mijając linię graniczną, rosną wprawdzie, ale nie układają się w zwartych masach obok siebie, lecz pozostawiają między sobą odstępy wypełnione płynem, to ciała te są wprawdzie identyczne, lecz różnią się czystością. A jeśli kryształy, mijając linię graniczną, rosną, ale zmieniają wygląd, to wówczas substancja druga jest zanieczyszczona taką trzecią,

która z pierwszą daje kryształy mieszane. W innych wypadkach są obie substancje różne pod względem chemicznym. Dla stwierdzenia współczesności topienia się używa Behrens prostego przyrządu (Rys. 63).

Na rysunku tym oznacza *gh* mały palnik, *mm* płytkę z miki, na której spoczywa luźno szkiełko przedmiotowe *o o*; na szkiełko to kładzie się obok siebie oba porównywane ciała, przykrywa szkiełkiem przykrywkowym i obserwuje, czy substancje topią się współcześnie.



Rys. 63. Przyrząd Behrensa dla badania topliwości.

Rozdział IX.

Jakościowa analiza nieorganiczna.

Przy dzisiejszym stanie kształcenia się chemicznego przyjmuję jako pewnik, że analizą mikrochemiczną zajmować się będzie tylko ten, kto zna teoretycznie i praktycznie analizę makrochemiczną. Pozatem uważam za konieczne i celowe, by tok analizy mikrochemicznej oparł się w miarę możliwości o utarte metody analizy makrochemicznej.

Opierając się na tem założeniu, rozpoczynam rozdział ten od razu od systematycznego opisu toku analizy, a wśród niego podawać będę na odnośnych miejscach rozpoznawcze reakcyje mikrochemiczne.

Reakcyje te bywają rozmaitego rodzaju.

Najpierwszorzędniejsze znaczenie mają reakcyje, charakteryzujące się wydzieleniem osadów krystalicznych, o znamienym wyglądzie (kształt, ugrupowanie, przynależność krystalograficzna, wielkość kryształów, wielkość kątów) i łatwo dających się stwierdzić własnościach optycznych (zachowanie się w świetle spolaryzowanym, współczynnik załamania światła). Przy tych reakcyjach przykładą się wagę na pierwszym miejscu do zachowania się chemicznego, to jest do faktu wydzielenia się osadu (krystalicznego) z odnośnym odczynnikiem w odnośnem miejscu toku analizy; na drugim dopiero miejscu do wyglądu kryształów, na trzecim miejscu do ich własności optycznych ¹⁾.

Obok tych reakcyi stosowane są reakcyje na włóknach, w perłach, reakcyje barwne i inne specjalne.

Czynności wstępne, poprzedzające właściwą analizę są następujące:

1) Stwierdzenie reakcyi. Wykonać je można w trojaki sposób:

a) przez zanurzenie drucika platynowego w badanym płynie i zarysowanie nim papierka wskaźnikowego (lakmusowego);

1) Na powyższy stan rzeczy należy zwrócić z całym naciskiem uwagę, by zapobiedz nadmiernemu przywiązywaniu wagi do zbyt daleko posuniętej krystalograficznej klasyfikacyi i charakterystyki. W analizie mikrochemicznej nie musi być klasyfikacya krystalograficzna we wszystkich wypadkach przeprowadzana; poza stwierdzenie przynależności do jednego z sześciu systemów krystalograficznych nie należy w żadnym wypadku wychodzić. Analiza mikrochemiczna przywiązuje wogóle — jak to wyżej zaznaczono — wagę do tych sprawdzianów dopiero na drugim miejscu, gdyż jest właśnie analizą mikrochemiczną, a nie mikrokrystalograficzną. Nadmierne obarczanie chemika-analityka szczegółami krystalograficznymi wymagałoby tyle nauki, przygotowania, wprawy i czasu przy badaniu, że utrudniłoby ogółowi chemików stosowanie mikrochemii i zrażałoby ich do niej. Powyższe zapatrywanie jest zapatrywaniem twórcy mikrochemii Behrensa (Mikrochemische Analyse str. 4), Schroedera van der Kolk (Kurze Anleitung zur mikroskop. Analyse str. 2) i wielu innych, a wypowiadają je oni dlatego, ponieważ przesadne, a zbędne w kierunku mikrokrystalograficznym badania stały na przeszkodzie rozpowszechnianiu mikrochemii.

b) przez zanurzenie bryłki wskaźnika w stanie ciastowatym do badanej kropli; użyć można lakmusu, lub czerwieni kongo;
 c) przez pionowe zanurzenie jedwabiu lakmusowego (por. ustęp o reakcyach barwnych na włóknach).

2) **Mikrodestylacja.** Przeprowadza się ją zapomocą jednej z metod opisanej w ogólnej części; w powyższy sposób można przedestylować lotne kwasy, chlor, amoniak i sole amonowe; do zidentyfikowania ich służą reakcje podane w części szczegółowej.

3) **Mikrosublimacja.** Metodami, podanymi w części ogólnej poddaje się sublimacyi ciało, które ma być zbadane; sublimować może:

a) z ciał nie poddanych żadnej przeróbce: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{COOH})_2$, S, Hg, As_2O_3 , HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , HgS ;

b) z ciał utlenianych przez kilkakrotne ogrzanie ze stęż. HNO_3 : S, Se, Te, As_2O_3 , Sb_2O_3 , Hg;

c) z azotanów i tlenków (ew. otrzymanych przy czynności opisanej pod b) po kilkakrotnem traktowaniu ich kwasem solnym: TiCl_3 , CdCl_2 , BiCl_3 , CuCl_2 , PbCl_2 , ZnCl_2 ; As, Sb. Sublimaty te identyfikuje się przy pomocy reakcji podanych w części szczegółowej.

4) **Próbné rozpuszczanie** we wodzie, kwasie solnym, siarkowym, wzgl. azotowym na szkiełku przedmiotowym.

Kationy.

Metodami analizy makrochemicznej rozpuszcza się badaną substancję i przy pomocy odczynników tamże używanych dzieli się uzyskane produkty reakcyi na następujące grupy:

Grupa I. 1) zawierać może chlorki srebra, rtęci, (Hg'), ołowiu, wydzielone przez wkraplanie kwasu solnego do obojętnego lub kwaśnego roztworu.

Grupa I. 2) zawierać może siarczki arsenu, antymonu, cyny, wydzielone przy pomocy kwasu solnego z roztworu w siarczku amonowym (obok nich znajdować się może Mo, Se, Te, Au, Pt, Ir).

Grupa I. 3) zawierać może azotany (częściowo ołowiu), bizmutu, miedzi, kadmu, otrzymane przez rozpuszczenie siarczków w kwasie azotowym (obok nich znajdować się może Pd, Rh, Os, Ru).

Grupa I. 4) zawierać może siarczek rtęciowy, nierozpuszczalny w kwasie azotowym, zanieczyszczony siarką, i ewentualnie resztą poprzednich metali.

Grupa II. 5) zawierać może ¹⁾ chlorki kobaltu i niklu; otrzymuje się je w ten sposób, że przesącz pozostały po wydzieleniu grupy I odparowuje się, rozpuszcza w rozcieńczonym kwasie solnym (1 : 2), dodaje amoniaku i siarczku amonowego, a tak uzyskany osad przemywa się wodą, zawierającą siarczek amonowy, a następnie wodą, — poczem traktuje się go zimnym normalnym kwasem solnym; przytem nie rozpuszczają się siarczki kobaltu i niklu; siarczki te rozpuszcza się we wodzie królewskiej, nadmiar kwasu odpędza się, wskutek czego kobalt i nikiel przejdą w powyższą formę chlorków (obok nich znajdować się może Ti, In, U).

Grupa II. 6) zawierać może wodorotlenki żelaza, glinu, chromu; otrzymuje się je w następujący sposób: część rozpuszczoną w kwasie solnym (p. grupę II. 5) gotuje się z małą ilością kwasu azotowego dla utlenienia soli żelazawych na żelazowe i wydziela glin, chrom i żelazo najpewniej metodą barytową ²⁾; w tym celu zobojętnia się roztwór chlorków węglanem sodowym, a osad, rozpoczynający się wydzielać rozpuszcza się w kwasie solnym; następnie rozcieńcza się, skłóca z małym nadmiarem szlamowanego węglanu barowego i pozostawia przez 2 godziny, poczem się sączy, przemywa zimną wodą, rozpuszcza w kwasie solnym, wydziela związki barowe przy pomocy kwasu siarkowego, a związki żelaza, glinu i chromu wydziela przy pomocy amoniaku jako wodorotlenki; nadmiar amoniaku należy odpędzić (obok powyższych trzech metali znaleźć się tu mogą Be, Ti, Zr, Th, Y, E, Ce, La, Pr, Nd, Sa, Nb, Ta, W).

Grupa II. 7) zawierać może pozostałe w roztworze połączenia manganu i cynku; towarzyszące im związki barowe wydziela się przy pomocy kwasu siarkowego.

Grupa III. 8) zawierać może węglany wapnia, strontu, baru, otrzymane w następujący sposób: przesącz pozostały po II. grupie gotuje się z kwasem solnym, odsącza się wydzieloną siarkę, przesącz odparowuje się do suchości, zarzy się dla usunięcia soli amonowych i rozpuszcza w jak najmniejszej ilości rozcieńczonego kwasu solnego; kroplę tego roztworu bada się przy pomocy amoniaku i fosforanu sodowego na obecność magnezu; jeśli ma-

1) Odnośnie do wypadku, w którym w substancji znajduje się kwas szczawowy, borowy, fluorowodorowy i fosforowy por. str. 123.

2) Rozdział przy pomocy amoniaku i octanu sodowego może być też stosowany.

gnez jest obecny, wydziela się wapń, stront i bar przez dodatek salmiaku i węglanu amonowego. W razie nieobecności magnezu dodaje się jedynie węglanu amonowego. Wydzielone osady ogrzewa się przez krótki przeciąg czasu, odsącza i przemywa (obok powyższych trzech metali znaleźć się tu może V).

Grupa IV. 9) zawierać może połączenia magnezu, potasu, sodu; znajdują się one w przesączu po wydzieleniu grupy III; przesącz ten odparowuje się w czarce platynowej do suchości, usuwa przez silniejsze ogrzanie sole amonowe, pozostałość rozpuszcza się we wodzie, w razie potrzeby ułatwia się rozpuszczanie przez dodatek śladu kwasu solnego (obok nich znajdować się może Rb, Cs, Li).

Grupa V. 10) zawierać może związki nierozpuszczalne we wodzie i kwasach.

Tak przygotowane grupy bada się specjalnymi metodami mikrochemicznymi.

I. 1. Grupa srebra, rtęci, ołowiu.

Płyn ponad osadem chlorków dekantuje się, oblewa wodą i odsącza, względnie oddziela przez centrifugowanie od osadu. Osad przemywa się z reguły ¹⁾ wodą o temperaturze pokojowej tak długo, dopóki zczerwienia papierek lakmusowy ²⁾.

Różdziel tak wydzielonych AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 odbyć się może:

- A) przy pomocy rozczywników;
- B) przy pomocy sublimacji;
- C) metodą skombinowaną.

A) 10 mg osadu ogrzewa się w kącie szkiełka przedmiotowego z dużą kroplą (0.1 cm^3) rozcieńczonego kwasu solnego i odciąga do drugiego kąta; w roztworze znajduje się PbCl_2 .
Osad zawierający AgCl i Hg_2Cl_2 skrapia się amoniakiem; obecność Hg zdradza się zabarwieniem czarnem lub szarem. Dla oddzielenia Hg_2Cl_2 od AgCl odparo-

¹⁾ Drobnią część roztworu rozcieńcza się wielką ilością wody; gdy wskutek tego wydzieli się zasadowy tlenek bizmutu lub antymonu, względnie kwas metacynowy, należy przemywać osad nasamprzód rozcieńczonym kwasem solnym, a później wodą.

²⁾ Płyny tak uzyskane przerabia się według I. 2.

- wuje się amoniak, osad ogrzewa się wodą królewską, odparowuje bardzo ostrożnie do suchości i wyciąga kroplą wody *Hg Cl₂*.
 Pozostałość, którą się kilkakrotnie przemywa gorącą wodą, zawierać może jedynie *Ag Cl*.
- B) 10 mg osadu ogrzewa się ostrożnie na szkiełku przedmiotowym, przyczem sublimuje *Hg₂Cl₂*.
 Pozostałość zwilża się kwasem solnym i ogrzewa na blaszce niklowej do słabego czerwonego żaru, przyczem sublimuje *Pb Cl₂*.
 Pozostałość zawierać może *Ag Cl*.
- C) *Hg₂Cl₂* presublimowuje się przy niskiej temperaturze; *Pb Cl₂* oddziela się od *Ag Cl* przy pomocy gorącego rozcieńczonego kwasu solnego.

Mikroreakcja ołowiu.

1. *Pb Cl₂*. Z roztworów wodnych krystalizuje *Pb Cl₂* w postaci cienkich, ze sobą zrosłych przyzmatów (100—150 mmm), o prostym zaćmieniu; przekrystalizowany z roztworów w stężonym kwasie solnym przedstawia się w postaci silnie polaryzujących rautów (30—50 mmm), których kąt ostry wynosi 59°. Obojętne roztwory *Pb Cl₂* dają z małą ilością jodku potasowego cytrynowe sześcioboki (20 mmm), o połysku perłowej masy.

2. *K₂PbCu(NO₃)₆*. Obojętny lub kwaśny roztwór soli ołowiowej miesza się z roztworem octanu miedziowego, najlepiej w ilości dochodzącej do dziesięciokrotności ołowiu i odparowuje ostrożnie na małej powierzchni szkiełka przedmiotowego. Następnie sporządza się mieszaninę z równych objętości wody, kwasu octowego lodowego i stężonego roztworu octanu amonowego; kroplę tej mieszaniny miesza się z kroplą takiej samej wielkości azotynu potasowego i zwilża zupełnie ostygniętą kroplą tej mieszaniny pozostałość soli ołowiowo-miedziowej. Produktem reakcji jest azotyn potasowo-miedziowo-ołowiowy, który po kilku minutach występuje w postaci ciemno-brązowych do czarnych kostek, o przeciętnej wielkości 10—25 mmm, dochodzących do 70 mmm, odbarwiających się pod działaniem amoniaku. (Rys. 64)¹⁾. Przez dodatek chlorku cesowego lub azotanu talawego staje się reakcja znacznie czulsza.

3. *Pb Cr O₄*. Z gorących roztworów, zakwaszonych kwasem

¹⁾ Wszystkie rysunki krystalicznych reakcji mikroskopowych odpowiadają powiększeniu około 100-krotnemu.

azotowym, wydziela kryształek dwuchromianu potasowego żółte rauty i pryzmaty (40—90 mm) chromianu ołowiu; gdy osad prze-
myje się wodą i położy nań grudkę wodorotlenku
potasowego, to część jego się rozpuści, a na pograni-
czu nasyconego roztworu i niezmienionego chromianu
ołowiu powstaną iglaste gwiazdki zasadowego chro-
mianu, które w świetle odbitem wydają się ognisto-
czerwone.



Rys. 64.
K₂PbCr
(NO₃)₆

4. $PbSO_4$. Z kwasem siarkowym dają roztwory soli ołowi-
wych siarczan ołowiu, który po przekryształowaniu ze stężonego kwasu solnego
i azotowego krystalizuje w postaci małych rautów i sześciobocznych tabliczek.

5. $PbCO_3$. Obojętny lub kwasny węgiel sodowy wydziela z roztworów
soli ołowiowych widełkowate pałeczki (10—20 mm).

6. PbC_2O_4 . Kwas szczawowy wydziela szczawian ołowiu, który na
zimno przedstawia się w postaci ziarn i krzyżyków 20—30 mm, na gorąco
w postaci pręcików 40—60 mm.

7. Włókno siarczkowe żółtknieje w obojętnych roztworach bardzo
rozcieńczonych roztworach soli ołowiowych; po dodaniu 15' krotnie rozcieńczo-
nego kwasu azotowego, barwa przechodzi w czarną.

Mikroreakcje rtęci.

Hg'.

1. Zczernienie. Amoniak wywołuje zczernienie soli rtęcia-
wych, widoczne w świetle odbitem.

2. Przemiana na związki rtęciowe. Z wodą królewską
zamieniają się sole rtęciawe, ostrożnie ogrzewane, na rtęciowe
(reakcje tychże p. niżej).

3. Wydzielanie w postaci wolnej rtęci. Otrzymany
w toku rozdziału Hg_2Cl_2 zwilża się kroplą węglanu sodowego,
ogrzewa do wrzenia, przemywa wodą, osusza ostrożnie nad mi-
kropalnikami w odległości 1 dm i ogrzewa, przyczem wydzie-
loną jako produkt rozkładu rtęć metaliczną, przesublimowuje się
na drugie szkiełko przedmiotowe; sublimat ten zgarnia się w ku-
leczki przez pocieranie drucikiem platynowym. Minimalne ilości
(0,0002 mg) rtęci dają się też wykazać przez sublimację w rurce
włoskowatej (p. str. 23). W tym celu przeprowadza się badaną
kropelkę na dno rurki włoskowatej, wprowadza drucik miedziany
o średnicy 0,1 mm, a długości kilka milimetrów, zatapia i ogrzewa
przez kilka minut, ewentualnie dłużej przy 100°. Następnie osu-
sza się drut przy pomocy bibuły, wprowadza się do „wąskiej” rurki
(p. str. 145 ustęp 5), zatapia z jednej strony, sublimuje
i bada mikroskopowo.

Hg^{II}.

4. Wydzielanie w postaci wolnej rtęci. Hg Cl₂ redukuje się roztworem kwasu mrówkowego, przemywa się, suszy i sublimuje, jak pod 3.

5. Co Hg (CNS)₄. Sól rtęciową miesza się z kwasem solnym i odparowuje na szkiełku przedmiotowym bardzo ostrożnie do suchości. Odczynnik sporządza się w ten sposób, że miesza się kroplę octanu kobaltowego z 2—3 kroplami rodanku amonowego i minimalną ilością roztworu kwasu octowego, odparowuje na łaźni wodnej do suchości, składa kryształki tak sporządzonego odczynnika na brzeg preparatu rtęciowego i przez nachuchanie zapoczątkowuje się reakcję. Produktem jej są grube kryształy, nieregularne lub bryłowate, albo graniastostupy, często ostro zakończone i gwiaździsto zrosłe, należące do układu rombowego, rozpuszczalne



Rys. 65. Co Hg (CNS)₄ w gorącej wodzie, barwy niebieskawej; grube kryształy wydają się czarne. Kryształy te są rodankiem kobaltowo-rtęciowym; ich wielkość dochodzi do 100 mmm. (Rys. 65).

6. Wydzielanie przy pomocy miedzi. Ze słabo zakwaszonego roztworu chlorku rtęciowego wydziela cienka blaszka miedziana w temperaturze 60—80° C w ciągu 5—10 minut rtęć metaliczną; blaszkę myje się wodą i alkoholem, osusza ostrożnie, wkłada po zwinięciu do włoskowatej rurki o średnicy 2 mm, suszy w eksikatorze i sublimuje rtęć przy pomocy mikropalnika. Tę rozeznaje się mikroskopowo jako taką, albo też rozpuszcza się ją w kropli wody królewskiej, odparowuje jej nadmiar i bada przy pomocy reakcji 5 i 7.

7. Hg J₂. Jodek potasowy, użyty w małej ilości, wydziela z gorącego roztworu soli rtęciowych rubinowe, kwadratowe tabliczki i ostrostupy (10—60 mmm).

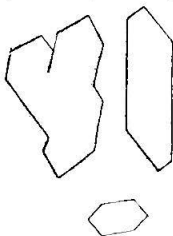
Mikroreakcje srebra.

1. Ag Cl. Osad przemyty rozpuszcza się w kropli stężonego amoniaku i pozwala nadmiarowi amoniaku z wolna odparować, hamując chyżość parowania przez nieuszczelnienie przykrycie preparatu szkiełkiem zegarkowym. Otrzymuje się ostro zatysowane kryształy Ag Cl, krystalizujące w układzie równoosiowym, szaroszrebrzyste, do 50 mmm wielkości. Ewentualne zanieczyszczenia

$Pb Cl_2$ i $Hg Cl_2$, które są dla reakcyi szkodliwe, należy usunąć: ołów przy pomocy kwasu siarkowego, $Hg Cl_2$ przez sublimację.

Stopiony chlorek srebrowy nie daje się w powyższy sposób zidentyfikować; przerabia się go tedy w sposób następujący: ogrzewa się go na rogu szkiełka przedmiotowego tak, by mocno przyłgął do niego i redukuje blaszką cynkową i rozc. kwasem solnym; po usunięciu nadmiaru cynku przemywa się osad rozc. kwasem solnym, a następnie gorącą wodą, poczem rozpuszcza się wydzielone srebro przez ogrzanie z kwasem azotowym; roztwór odciąga się od nierozpuszczonej pozostałości, odparowuje ostrożnie, rozpuszcza w małej ilości 5% owego kwasu azotowego i przeprowadza reakcyę z dwuchromianem.

2. $Ag_2 Cr_2 O_7$. Sole srebrowe zakwaszone ciepłym rozc. kwasem azotowym dają z kryształkiem dwuchromianu amonowego lub potasowego duże płyty (30—70 mmm) i rauty (15—300 mmm) dwuchromianu srebrowego, barwy żółtej do krwistej, o wyraźnej dwubarwności, od fioletkowo-czerwonej do krwisto-czerwonej; kryształy te są rozpuszczalne w amoniaku i kwasie azotowym. Przez przekryształowanie z bardzo rozc. kwasu azotowego dają się uzyskać bardzo piękne kryształy. (Rys. 66).



Rys. 66. $K_2 Cr_2 O_7$.

3. Sole srebrowe, wprowadzone do kałcynującej się perły boraksowej (p. str. 194), dają po 1—2 minutowem zarzuceniu zabarwienie żółte.

I. 2. Grupa arsenu, antymonu, cyny.

Płyn pozostały po wydzieleniu $Pb Cl_2$, $Ag Cl$, $Hg_2 Cl_2$, wraz z płynami, użytymi do przemycia, odparowuje się do suchości; pozostałość rozpuszcza się w $\frac{2}{n}$ kwasie solnym i traktuje siarkowodorem. Następnie rozcieńcza się płyn 7-krotnie, ogrzewa i przepuszcza ponownie siarkowodór. Wydzielone siarczki odsąca się, przemywa wodą siarkowodorową¹⁾, wytrawia przez kilka minut w miernem cieple przy pomocy żółtego siarczku amonowego, sączy, przemywa siarczkiem amonowym i wodą siarkowodorową²⁾,

¹⁾ Płyny tak uzyskane przerabia się według grupy II.

²⁾ Osad pozostały, nierozpuszczalny w siarczku amonowym, przerabia się według grupy 1 3

przesącz rozcieńczoną wielką ilością wody, dodaje do płynu zupełnie ostygniętego ostrożnie tyle kwasu solnego, by wyraźna reakcja kwaśna wystąpiła, — i gotuje.

Wydzielony i dokładnie przemyty osad zawiera siarczki arsenu, antymonu, cyny i siarkę, a ponadto może zawierać ślady siarczku miedzi i rtęci. Osad ten (10 mg wystarcza) gotuje się z 25⁰/₀-owym kwasem solnym w małej epruwetce tak długo, dopóki siarkowodor się ulatnia, — i centrifuguje. Roztwór zawierający *Sb Cl₃* i *Sn Cl₄* odstawia się; osad, który zawierać może *As₂ S₃*, *As₂ S₅*, S i zanieczyszczenia *Cu S* i *Hg S*, przemywa się rozc. kwasem solnym.

Rozdzielenie *Sb Cl₃* i *Sn Cl₄* jest z reguły zbędne; reakcje charakterystyczne dla obu tych metali przeprowadzić można bez rozdziału, o ile nie zachodzi ten wypadek, że ślady jednego z nich znajdują się obok wielkich ilości drugiego.

Ślady cyny obok wielkich ilości antymonu wykazać można w ten sposób, że ogrzewa się siarczki obu metali przez krótki czas na łaźni wodnej w $\frac{n}{1}$ kwasie solnym. Z powodu łatwiejszej rozpuszczalności związku cyny, stosunek ilości *Sb*:*Sn* staje się korzystniejszym dla cyny, tak, że daje się ona teraz obok antymonu wykazać.

Ślady antymonu obok wielkich ilości cyny wydziela się z roztworu w kwasie solnym przy pomocy specjalnie czystej cynfolii, ogrzewając tak długo, aż cała cynfolia się rozpuści. Wydzielony antymon gotuje się ze świeżą kroplą kwasu solnego, odsącza, myje wodą, suszy i układa na szkiełku przedmiotowym.

Ślady arsenu oddziela się od większych ilości antymonu i cyny, destylując siarczki (10 mg wystarcza) z 1 ccm 25⁰/₀ owego kwasu solnego w aparacie mikrodestylacyjnym, i absorbując produkt destylacji w wodzie siarkowodorowej, w której — w razie obecności arsenu — wydzieli się *As₂ S₃*.

Mikroreakcje arsenu.

1. *As₂ S₃* charakteryzuje się swoją barwą i rozpuszczalnością w $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$. Dla dalszych reakcji utlenia się go na szkiełku przedmiotowym przy pomocy wody królewskiej, odparowuje do suchości, a po ostygnięciu wytrawia się wodą, która rozpuszcza tylko związki arsenu; roztwór ten, zawierający arsen w postaci arsenianów, odciąga się od ewentualnie nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, odparowuje ponownie i przeprowadza z nim reakcje pod 2 i 3 opisane.

2. $\text{NH}_4 \text{Mg As O}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$. Arseniany zwilża się amoniakiem i octanem magnezowym, poczem wydzielają się kryształy arsenianu magnezowo-amoniowego, występujące przeważnie w postaci niedostatecznie wyrośniętych kryształów o kształcie litery x lub

w postaci półściennych kryształów układu rombowego, wielkości 10—20 mm. (Rys. 67). Kryształy te, po przemyciu i odpędzeniu ostatnich śladów amoniaku, zwilżone wodą i zetknięte z kryształkiem azotanu srebrowego, barwią się, nie zmieniając kształtu, na brązowo-czerwono, a później rozpadają się na czerwony proszek arsenianu srebrowego (różnica od fosforu).

3. $NH_4 Ca As O_4 \cdot 6 H_2 O$. Kryształy te (układu rombowego półścienne), otrzymuje się podobnie, jak kryształy pod 2 opisane, jeśli zamiast octanu magnezowego użyje się octanu wapniowego. Kwas fosforowy nie reaguje z octanem wapniowym wcale.

4. $As_2 O_3$. W tę formę przeprowadza się metaliczny arsen, uzyskany przy próbie a) Bettendorfa i b) Marsha.

a) Osad uzyskany przy próbie Bettendorfa (najlepiej w wyciągniętej rurce włoskowatej) odcentryfugowuje się, myje stęż. kwasem solnym i wodą, rozpuszcza ostrożnie na szkiełku przedmiotowym w rozc. kwasie azotowym i pozostawia w mikroeksikatorze, przyczem krystalizuje $As_2 O_3$.

b) Zwierciadełko arsenu z próby Marsha przesublimowuje się w strumieniu powietrza, uzyskany nalot $As_2 O_3$ splukuje bardzo rozcieńczonym wodorotlenkiem sodowym, zakwasza kwasem azotowym i poddaje krystalizacji w mikroeksikatorze, jak pod a).

Tak uzyskane kryształy $As_2 O_3$ mają kształt ośmiościanów ostro zarysowanych, o wielkości 6—30 mm. Można je jeszcze zidentyfikować przy pomocy reakcji 5.

5. $As_2 J_3$. Tak trójtlenek, jak i pięcioletek arsenu dają przy ogrzaniu ze stęż. kwasem solnym prawie do wrzenia, i kryształkiem jodku potasowego, żółte sześcioboczne płytki i sztabki układu jednodrojosciowego. (Na tej reakcji polega odróżnienie $As_2 O_3$ od $Sb_2 O_3$, $Te O_2$ i $Se O_2$).

6. Sole arsenowe, zakwaszone kwasem solnym, barwią włókno siarczkowe na żółto; zabarwienie znika po zanurzeniu w węglanie amonowym.

Mikroreakcje antymonu.

1. $Cs_2 Sb Cl_5 \cdot 2 \cdot 5 H_2 O$. Kroplę otrzymanego w toku rozdziału $Sb Cl_3$ w roztworze w kwasie solnym zagęszcza się — jednak nie do suchości — na szkiełku przedmiotowym, by nadmiar kwasu usunąć, rozcieńcza wodą aż do wystąpienia zmętnienia, dodaje tylko tyle kwasu solnego, by zmętnienie to znikło i dodaje z jednej strony kropli kryształek chlorku cesowego, z drugiej strony kryształek jodku sodowego. Wydziela się podówczas z jednej strony $Cs_2 Sb Cl_5$, wzgl. z drugiej strony po dwóch minutach $Cs_2 Sb J_5$.

$Cs_2 Sb Cl_5$ krystalizuje w cienkich, bezbarwnych sześciobocznych kryształach, o kątach 118° i 122° ; dochodzą one do 80 mm. (Rys. 68). Kryształy $Cs_2 Sb J_5$ są pomarańczowo-czerwone lub ciemno-czerwone.



Rys. 67.
 $NH_4 Mg$
 $As O_4 \cdot 6H_2O$.

Metaliczny antymon zamienia się na $SbCl_3$ w następujący sposób: metal rozpuszcza się w kwasie azotowym na gorąco, odparowuje roztwór Sb_2O_3 do suchości i rozpuszcza w ciepłym kwasie solnym.

Cyna wydziela się przy tej reakcji jako Cs_2SnCl_6 w postaci drobnych ośmiościanów, zupełnie różnych od związków antymonowych. W tym wypadku należy dbać o dostateczną ilość $CsCl$.

$SbCl_3$ reaguje tak samo, jak $SbCl_5$, powoduje jednak wydzielanie jodu, którego kryształy mogą mieć obraz reakcji; dbać wówczas należy o nadmiar jodku sodowego, wobec którego J pozostaje w roztworze



Rys. 68.
 $Cs_2SbCl_6 \cdot 2.5H_2O$.



Rys. 69. $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$.



Rys. 70.
 Rb_2SnCl_6 .

2. $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$. Metaliczny antymon, wzgl. Sb_2O_3 rozpuszcza się we wrzącej wodzie królewskiej, odparowuje ostrożnie (nie do suchości), dodaje wodorotlenku potasowego i wody, i zagotowuje. Po ostygnięciu wysyca się chlorkiem sodowym, po czym wydziela się pyroantymonian sodowy w postaci bezbarwnych graniastosłupów układu jednodwuosiowego, albo soczewkowatych tworów. (Rys. 69).

3. Sole antymonu wywołują na włóknie siarczkowym zabarwienie żółte, nieniknące przy zanurzeniu w stęż. kwasie solnym i siarczku amonowym, a nieniknące w węglanie amonowym.

Mikroreakcje cyny.

1. Rb_2SnCl_6 . Otrzymany w toku rozdziału $SnCl_4$ (wzgl. roztwór soli cynowej w stęż. kwasie solnym) daje z chlorkiem rubidu przy łagodnym podgrzaniu kryształy układu równoosiowego Rb_2SnCl_6 , wielkości 20 mmm. O ile osad wydziela się zbyt szybko, a wskutek tego zbyt drobno, ponawia się reakcję z mniejszą kroplą $SnCl_4$, rozcieńczoną zgęszczonym kwasem solnym. (Rys. 70).

2. Cs_2SnCl_6 . $CsCl$ daje analogiczną reakcję, kryształy są jednakże mniejsze.

3. Redukcyjne związanie chlorku cynawego. Z rozc. roztworu chlorku złota wydziela $SnCl_4$ metaliczne złoto, które przeswietlone przedstawia się jako niebiesko-zielone, a naświetlone jako czerwone.

Reakcje molibdenu.

1. $Tl_2 Mo O_4$. Z roztworów kwasu molibdenowego, który zawiera nadmiar ługu alkalicznego, wydziela kryształek azotanu talawego sześcioboczne blaszki (30—60 mmm), bardzo cienkie, lśniące, bezbarwne albo słabo żółte zabarwione; często powstają też sześcioboczne gwiazdy.

2. $(NH_4)_3 PO_4 \cdot 10 Mo O_3 \cdot 3 H_2 O$. Z roztworu kwasu molibdenowego w nadmiarze kwasu azotowego wydziela kryształek salmiaku i minimalna ilość fosforanu dwusodowego po ogrzaniu żółte ziarna (10—50 mmm) molibdenianu amonowego.

Reakcje selenu.

1. Redukcja. Przy pomocy cynku lub magnezu wydzielić można wolny selen z roztworów zawierających kwas octowy; selen gromadzi się naokoło skrawków metalu redukującego. Gdy po kilku minutach rozpuścimy w kwasie solnym nadmiar cynku względnie magnezu, pozostanie czerwony osad selenu.

Reakcje telluru.

1. $Cs_2 Te Cl_6$. Ze średnio stężonych roztworów dwutlenku telluru w kwasie solnym wydziela chlorek cezowy cytrynowy, przezroczyste ośmiościany (10—30 mmm) o składzie powyższym.

Reakcje złota.

1. $Tl Au Cl_4 \cdot 5 H_2 O$. Z obojętnego, a niezbyt rozcieńczonego i słabo podgrzewanego roztworu chlorku złotowego wydziela azotan talawy cytrynowy igły, o długości 100 mmm, o kącie skośności zaćmienia 28° .

2. $Cs Au J_4$. Gdy do rozcieńczonego roztworu chlorku złota wprowadzimy nadmiar jodku sodowego, a następnie chlorek cezu, to powstaje czarno-zielony osad, który przy ogrzaniu rozpuszcza się, a po ostudzeniu wydziela złociste kostki i krzyże (20—40 mmm) jodku cezowo-złotowego.

3. $Sn Cl_2$ wydziela z roztworu chlorku złotowego czerwony osad złota.

4. Sole złota wprowadzone do kalcynującej się mikro-perły boraksowej (p. str. 194) dają w pierwszej fazie ogrzewania zabarwienie rubinowe, później znikające.

Reakcje platyny.

1. $K_2 Pt Cl_6$. Chlorek potasowy wydziela z niezbyt rozcieńczonych roztworów chlorku platynowego ośmiościany o składzie powyższym (Rys. 71), 10—70 mmm, barwy cytrynowej.

2. *Rb₂PtCl₆*. Chlorek rubidowy wydziela z powyższych roztworów żółte ośmiościany.

3. *TetPtCl₆*. Azotan talawy wydziela z roztworów chlorku platynowego bardzo drobne ośmiościany o składzie wyższym. Reakcja jest bardzo cicha, kryształy jednak bardzo małe.



Rys. 71. K_2PtCl_6 .

Platynę i inne metale z grupy platynowców (z wyjątkiem rutenu i osmu) można stwierdzić przy pomocy reakcji przez rozżarzanie (p. str. 96).

Sole platyny, wprowadzone do kalcynującej się mikro-perły boraksowej (p. str. 94), dają zabarwienie brązowe.

Reakcje irydu.

1. *Rb₂IrCl₆*. Z wodnego roztworu chlorku amonowo-irydowego wydziela chlorek potasowy po pewnym czasie czarno-czerwone ośmiościany o składzie wyższym (25 mmm). Sole irydu wprowadzone do kalcynującej się mikro-perły boraksowej (p. str. 94), dają zabarwienie brązowe.

I. 3. Grupa (ołowiu), bizmutu, miedzi, kadmu.

Siarczki, nierozpuszczalne w siarczku amonowym, przemywa się wodą siarkowodorową i gotuje z 25% -owym kwasem azotowym tak długo, aż zapach siarkowodoru przestanie uchodzić; PbS , BiS , CuS , CdS rozpuszczają się; nierozpuszczalną część przerabia się według I. 4.

Dla rozdziału powyższych 4 metali potrzeba najmniej 1 mg stałej substancji; przez próbne odparowanie jednej kropli roztworu przekonać się należy, czy do dalszego badania wystarczy 1 kropla tej koncentracji, czy też należy płyn zagęścić, co się uskutecznia na łaźni wodnej. Pozostałość po odparowaniu, wynoszącą co najmniej 1 mg, ogrzewa się z 1 kroplą 10% -owego kwasu siarkowego tak długo, aż białe dymy zaczną się unosić. Po ostygnięciu zwilża się kroplą wody, pozostawia przez kilka minut w spokoju, przyczem wydziela się $PbSO_4$.¹⁾ Następnie odciąga

¹⁾ $PbSO_4$ wytrawia się kroplą octanu amonowego i identyfikuje, przeprowadzając w azotyn potasowo-ołowiowo-miedziowy (p. reakcje ołowiu). Reakcję przeprowadza się, — jeśli tylko ślady ołowiu są obecne — w małej, szklanej szalce z okrągłym dnem, w której można przez odpowiednie kręcenie dobrze przemyć (przez dekantację) nawet bardzo małe ilości; przez centrifugowanie oddziela się jeszcze mniejsze ilości.

się część płynną i usuwa przez odparowanie kwas siarkowy; pozostałość ta zawiera Bi SO_4 , Cu SO_4 , Cd SO_4 .

Siarczany te ogrzewa się ostrożnie z wielką kroplą wody, przy-
czem wydziela się zasadowy siarczan bizmutu; po od-
staniu się tego osadu odciąga się (wzgl. małe ilości centryfuguje
się) część płynną do małego tygielka platynowego, odparowuje
do suchości i żarzy przez 1 minutę do ciemno-czerwonego żaru.¹⁾
Po ostygnięciu wytrawia się wodą wśród słabego ogrzania; siar-
czan kadmowy przechodzi w roztwór, tlenek miedziowy po-
staje nierozpuszczalnym.

Mikroreakcje bizmutu.

1. $\text{K}_3 \text{Bi}(\text{SO}_4)_3$. Osad zasadowego siarczanu bizmutu prze-
mywa się raz jeden wodą, rozpuszcza w małym nadmiarze rozc.
kwasu azotowego i dodaje kryształek siarczanu potasowego. Pro-
duktem reakcji jest $\text{K}_3 \text{Bi}(\text{SO}_4)_3$, krystalizujący w bezbarwnych
sześciobocznych tabliczkach, dochodzących do 100 mmm. (Rys. 72).

2. Szczawian potasowo-
bizmutowy. Gdy do gorą-
cego roztworu soli bizmutowej,
w stężonym kwasie solnym do-
damy kryształek kwaśnego szcza-
wianu potasowego, a po rozpu-
szczeniu odczynnika tyle wody,

Rys. 72.
 $\text{K}_3 \text{Bi}(\text{SO}_4)_3$.

by osad się wydzielił, to otrzy-
mamy kryształy układu rombowego, pozornie wyglądające na

przynależne do układu jednodwuosiowego.

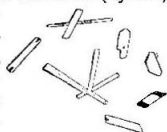
3. $\text{Cs}_2 \text{Bi Cl}_5 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. Z roztworu soli bizmutowych w stęż. kwasie solnym
daje kryształ Na J i Cs Cl krwiste, sześcioboczne kryształy chlorku i jodku ce-
zowo-bizmutowego, o kształcie, przedstawionym w rysunku $\text{Cs}_2 \text{Sb Cl}_5$, wielkości
do 80 mmm.

4. $\text{Rb}_2 \text{Bi Cl}_5 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. Z roztworu soli bizmutowej w rozc. kwasie solnym
daje chlorek rubidu bezbarwne rauty, o kącie ostrym 117° i wydłużone sześci-
boki chlorku rubidowo-bizmutowego.

Mikroreakcje kadmu.

1. $\text{Cd C}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Obojętne, niezbyt stężone roztwory soli
kadmowych dają z drobną ilością kwasu szczawiovowego bezbarwne
kryształy (40—80 mmm) układu jednoskośnego, (Rys. 73) o kącie
ostрым 67° , o kącie skośności zaćmienia 23° .

¹⁾ Należy unikać zbyt wielkich ilości substancji.



Rys. 73. $\text{Cd C}_2 \text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

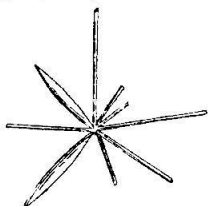
2. Rb_4CdCl_6 . Kryształy te, silnie załamujące światło, otrzymuje się z odparowanego do suchości chlorku i azotanu kadmowego, po oziębieniu i zwilżeniu stężonym roztworem chlorku rubidowego. Otrzymany w toku rozdziału $CdSO_4$ daje zbliżoną krystalizację tylko wtedy, gdy się użyje bardzo małej jego ilości. Reakcję tę przeprowadzić można też w ten sposób, że szczawian rozkłada się przez silne ogrzanie, rozpuszcza w kwasie azotowym i tak uzyskany azotan poddaje reakcji z chlorkiem rubidu.

3. Cs_4CdCl_6 . Chlorek ceszowy daje kryształy zbliżone do poprzedniego.

4. $CdHg(CNS)_4$. Z rodankiem amonowo-rtęciowym dają niezbyt rozcieńczone obojętne lub kwasem octowym słabo zakwaszone roztwory kadmowe bezbarwne, półściennie kryształy rodanku rtęciowo-kadmowego.

Mikroreakcje miedzi.

1. $K_2PbCu(NO_2)_6$. Otrzymany w toku rozdziału CuO rozpuszcza się w kwasie azotowym i odparowuje roztwór do suchości.



Rys. 74. $CuHg(CNS)_4 \cdot H_2O$.

Pozostałość zwilża się jak najmniejszą ilością octanu ołowiu i odparowuje znowu do suchości. Po ostygnięciu doprowadza się do tej pozostałości mieszaninę wody, kwasu octowego, octanu amonowego i azotynu potasowego, przy czym — w razie obecności miedzi — krystalizuje azotyn potasowo-miedziowo-ołowiowy (patrz reakcje ołowiu).

2. $CuHg(CNS)_4 \cdot H_2O$. Z małą kroplą rodanku amonowo-rtęciowego dają obojętne albo kwasem octowym słabo zakwaszone, stężone roztwory soli miedziowych żółtawo-zielone osady rodanku rtęciowo-miedziowego. (Rys. 74).

3. Sól kwasu cyanurowego. Amoniakalne roztwory soli miedzi dają z roztworem kwasu cyanurowego w amoniaku prawie bezbarwne rauty (10—25 mm), będące solą miedziowo-amonową.

4. Cyanek. Roztwór soli miedzi w nadmiarze amoniaku daje z kryształkiem żelazocyanku potasowego po odparowaniu amoniaku blade-żółte dendryty i pierzaste twory cyanku żelazawo-amonowo-miedziowego, których barwa przechodzi z wolną w czerwoną.

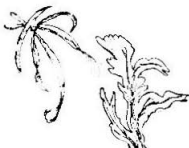
5. Z kwasem sulfonowym dwuamidoantrachinonu, w roztworze alkalicznym, dają roztwory związków miedziowych zabarwienie niebieskie, widoczne w obecności 0,0000019 g Cu w 1 ccm roztworu. Odczynnik sporządza się przez rozpuszczenie 0,5 g powyższego kwasu w 500 ccm wody z dodatkiem 40 ccm NaOH o 40° BÉ.

Reakcje palladu.

1. $Pd J_2 \cdot 2 NH_3$. Z roztworów soli palladawych wydziela jodek potasowy osad, który się rozpuszcza w małym nadmiarze jodku potasowego; z roztworu tego wydziela amoniak żółte, prostokątne dendryty (20—30 mm) o składzie $Pd J_2 \cdot 2 NH_3$ (Rys. 75).



Rys. 75.
 $Pd J_2 \cdot 2 NH_3$.



Rys. 76. $(NH_4)_2 Pd Cl_6$.



Rys. 77.
 $K_3 Rh (NO_2)_6$.

2. $(NH_4)_2 Pd Cl_6$. Roztwory chlorku palladu w kwasie solnym przesycone amoniakiem dają brązowe kiście, wiązanki i krzyże chlorku palladowo-amonowego (150—300 mm). (Rys. 76).

3. $Tl_2 Pd Cl_4$. Z roztworu chlorku palladawego, względnie azotanu palladawego z dodatkiem kropli kwasu solnego, wydziela azotan talawy jasno-brązowe sztabki i igły $Tl_2 Pd Cl_4$, zbliżone do odnośnych związków złotych.

Sole palladu, wprowadzone do kalcynującej się mikroperły boraksowej (p. str. 94) dają zabarwienie czarne.

Reakcje rodru.

1. $K_3 Rh (NO_2)_6$. Azotyn potasowy wydziela z kwaśnych roztworów rodowych, zwłaszcza słabo ogrzanych, żółte kostki (2—4 mm) o składzie $K_3 Rh (NO_2)_6$; w amoniakalnych roztworach wydzielają się, zwłaszcza po dodaniu chlorku cezowego, sześcioboki i rozety (Rys. 77).

Sole rodru, wprowadzone do kalcynującej się mikroperły boraksowej (p. str. 94) dają zabarwienie brązowe, w świetle odbitem szare.

Reakcje osmu.

1. $K_2 Os O_4$. Z miernie stężonego roztworu kwasu osmowego w wodorotlenku potasowym wydzielić można przy pomocy alko-

holu czerwono-fioletowe ośmiościany (50 mmm) systemu rombowego, o składzie $K_3OsO_4 \cdot 2H_2O$.

Sole osmu, wprowadzone do kalcynującej się mikroperły boraksowej (p. str. 94) dają zabarwienie brązowe.

Reakcje rutenu.

1. *Reakcja z Cs Cl.* Z roztworu rutenu we wodzie królewskiej wydziela chlorek ceszowy drobno-kryształiczny osad, który przekryształizowany z gorącej wody daje czerwono-brązowe ziarna o 3 mmm.

W mikroperle boraksowej zachowuje się jak pallad.

I. 4. Grupa siarczku rtęciowego i towarzyszących mu substancji nierozpuszczalnych w kwasie azotowym.

Nierozpuszczalna w kwasie azotowym część składać się może z HgS , S , $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, SnO_2 i resztek PbS , BiS , CuS , CdS . Resztę tę dzieli się na dwie części.

A) Część pierwszą rozpuszcza się we wodzie królewskiej i odparowuje na łaźni wodnej do suchości; pozostałość wytrawia się wodą i poszukuje w niej rtęci metodą rodanową, albo przy pomocy miedzi.

B) Część drugą zarzy się silnie w tygielku porcelanowym aż do zupełnego usunięcia siarki i związków rtęci, ogrzewa się na łaźni wodnej ze stęż. kwasem azotowym do suchości i wytrawia rozc. kwasem azotowym. Roztwór ten zawiera związki ołowiu, bizmutu, miedzi i kadmu, które można zidentyfikować metodami dotychczas omówionymi. Jako nierozpuszczalne pozostaną $PbSO_4$, SnO_2 , $BaSO_4$, $SrSO_4$; rozdział odbywa się w następujący sposób:

a) $PbSO_4$. Wytrawia się na ciepło octanem amonowym, wyciąg odciąga się, dodaje do niego octanu miedziowego, odparowuje do suchości i traktuje w sposób, podany przy ołowiu.

b) SnO_2 . Pozostałość nierozpuszczalna w octanie amonowym gotuje się ze stęż. kwasem solnym, a wyciąg bada się na cynę przy pomocy chlorku rubidu.

c) $BaSO_4$ i $SrSO_4$. Pozostałość nierozpuszczalną przekryształizowuje się ze stęż. kwasem siarkowym, przyczem wydzielić się mogą $PbSO_4$ i $SrSO_4$ (p. reakcje baru i strontu).

II. 5. Grupa kobaltu i niklu ¹⁾.

Do ogrzanych chlorków kobaltu i niklu dodaje się roztwór azotynu potasowego w nadmiarze kwasu octowego i pozostawia przez kilka godzin; kobalt wydziela się w postaci azotynu potasowo-kobaltowego. Osad ten odcentryfugowuje się, a w roztworze, który ze świeżą partią azotynu potasowego i kwasu octowego nie powinien wydzielać osadu, poszukuje się niklu.

Mikroreakcje kobaltu.

1. $CO_2 K_6(NO_2)_{12} \cdot 3H_2O$. Otrzymany w powyższy sposób osad składa się z żółtych sześciianów i ośmiościanów, które przy powolnem ostudzeniu dochodzą do 20 mmm. Osad ten przemywa się, rozpuszcza w gorącym kwasie solnym, odparowuje do suchości i przeprowadza reakcję 2.

2. $Co Hg(CNS)_4$. Sól kobaltowa, rozcieńczona i ogrzana do 50°, daje z małą ilością rodanku amonowo-ręciowego kryształ $Co Hg(CNS)_4$, opisane przy rtęci.

3. $NH_4 Co PO_4 \cdot 6H_2O$. Obojętny roztwór soli kobaltowej daje z małą ilością fosforanu sodowego i nadmiarem stałego salmiaku, wielkie kryształy fosforanu amonowo-kobaltowego, o kształcie litery α .

Mikroreakcje niklu.

1. $(CH_3CNO)_2 Ni(CH_3CNOH)_2$. Do roztworu soli niklowych, w których znajduje się nadmiar amoniaku albo nieco kwasu octowego, dodaje się kilka kryształków dwumetyl-glyoximu, ogrzewa słabo i studzi. Produktem reakcji są pęki igiełek dwubarwnych, od czerwono-fioletkowych do jasno brązowych.

2. $NiK_2Pb(NO_3)_6$. Do przesącza, pozostałego po wydzieleniu azotynu potasowo-kobaltowego dodaje się kryształek octanu ołowiu, poczem krystalizują żółte sześcianki azotynu niklowo-potasowo-ołowiowego, zbliżone wyglądem do odnośnego azotynu kobaltowego.

Reakcje talu

1. $TlCl$. Kwas solny i chlorki wydzielają z rozcieńczonych roztworów soli talowych bezbarwne kostki, ze stężonych roztwo-

¹⁾ Odnośnic do wypadku, w którym w substancji znajduje się kwas szczawowy, borowy, fluorowodorowy i fosforowy p. str. 123.

rów rozety, które w świetle odbitem przedstawiają się prawie czarno. (Rys. 78).

2. *Tl. J.* Jodki wydzielają z powyższych roztworów ciemno żółte rozetki do 20 mm.

3. *Tl₂PtCl₆*. Z silnie kwaśnych roztworów wydziela *H₂PtCl₆* jasno żółte ośmiościany (1·5–2 mm).

Reakcje indu.

1. *Rb₃InCl₆*. Z roztworu chloru indowego, zawierającego wolny kwas solny, wydziela kryształek chloru rubidowego szkliste kryształy układu rombowego, 30—70 mm. (Rys. 79).



Rys. 78. *TlCl*.

2. *Cs₃InCl₆*. Jeśli zamiast chloru rubidowego użyje się chloru



Rys. 79. *Rb₃InCl₆*.

cezowego, zyskuje reakcja na czułości, lecz kryształy tracą na wielkości.

Reakcje uranu.

1. *2H₂CO₃.UO₂CO₃*. Z roztworów związków uranu w kwaśnych węglanach alkalicznych wydziela kryształek azotanu talaowego rauty (30—70 mm) barwy jasno żółtej, o kątach o 80° i 100°, jakoteż sześcioboki o kątach 100° i 130°, o zaćmieniu wzdłuż największej przekątnej.

2. *NaC₂H₃O₂.UO₂(C₂H₃O₂)₂* por. reakcje sodu. Jako odczynnika używa się octanu sodowego; roztwór uranu nie może zawierać wolnych kwasów nieorganicznych, a w razie ich obecności należy ich działanie unieszkodliwić przez dodatek octanu amonowego.

II. 6. Grupa glinu, chromu, żelaza.

Osad zawierający wodorotlenki glinu, chromu i żelaza przerabia się w sposób następujący:

Przemyty osad tychże wprowadza się w stanie wilgotnym do tygielka platynowego, suszy nad małym płomykiem i żarzy przez 1 minutę w górnej części palnika bunsenowskiego, do ciemnego żaru. Do tygielka daje się następnie 1—2 kropel 3%owego kwasu azotowego i ogrzewa słabo, po ostygnięciu ogrzewa się jeszcze raz z kroplą rozc. kwasu octowego i przenosi roztwór

na szkiełko przedmiotowe, na którym go się odparowuje. Składa on się przeważnie ze związków *glinu*.

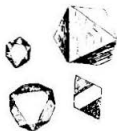
Pozostałość w tyglu platynowym osusza się, zwilża roztworem węgla sodowego, rozciera małą ilością chloranu potasowego, odparowuje do suchości i żarzy przez 1 minutę do ciemnego żaru, a po ostygnięciu wyciąga się 1—2 kroplami wody. Roztwór ten zawiera *chrom* jako chromian.

Resztę, pozostałą obecnie w tyglu platynowym, rozpuszcza się na gorąco w stężonym kwasie solnym i oznacza w tym roztworze *żelazo*.

Mikroreakcje glinu.

1. $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Roztwór soli glinowej (otrzymany w toku rozdzielania azotan, może też być chlorek lub octan) odparowuje się do suchości i po ostygnięciu posypuje się nadmiarem drobno sproszkowanego i przesianego kwaśnego siarczanu potasowego. Następnie zwilża się tę mieszaninę małą kroplą wody i obserwuje natychmiast (przed krystalizacją odczynnika) przy użyciu małego powiększenia. Ałun potasowo-glinowy krystalizuje w postaci bezbarwnych, równoosiowych ośmiościanów, czasem małych kostek, silnie załamujących światło. Ani chrom, ani żelazo nie dają tej reakcji w powyższym wykonaniu.

2. $Cs_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Dla tej czułej, lecz wymagającej reakcji musi być glin w postaci chlorku. Roztwór chlorku odparowuje się prawie do suchości, zwilża przez natchuchanie i dodaje kroplę $CsHSO_4$. Z początku krystalizują często same dendryty. Przez do-



Rys. 80. $Cs_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

danie kropli wody, ogrzanie i szybkie ostudzenie dochodzi się do szklistych kryształów, 40—100 mmm. (Rys. 80). Związki żelaza krystalizują w tych warunkach trudno i tylko w bardzo wielkim stężeniu, związki chromowe barwią się fioletowo.

3. $(NH_4)_3AlF_6$. Fluorek amonowy wydziela ze stężonych roztworów soli glinowych białe ośmiościany fluorku glinowo-amonowego, rozpuszczalnego w kwasie azotowym, z którego to roztworu wydzielają się napowrót po dodatku octanu amonowego. Reakcję przeprowadza się na bezbarwnej płytce celuloidowej. Sole sodowe i żelazowe nie mogą być obecne.

Mikroreakcje chromu.

Zamiana chromu na chromian odbyć się może:

a) w minerałach: przez stopienie substancji w temperaturze czerwonego żaru z taką samą ilością N_2O_2 przez 15 sekund w łyżce platynowej, — i przez ekstrakcję stopu wodą;

b) w rozpuszczalnych związkach chromowych lub wodorotlenkach: przez ogrzanie z wodą utlenioną i amoniakiem;

c) w roztworach kwaśnych, przez kilkakrotne ogrzanie i odparowanie ze stęż. kwasem azotowym z małym dodatkiem chlorku potasowego.

1. $\text{Cr}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4$. Roztwór chromianu, słabo zakwaszony kwasem octowym (w razie obecności silnych kwasów należy dodać octanu sodowego) daje z kryształkiem chlorowodoru benzydyny $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ delikatne igły, ugrupowane w gwiazdy i pęczki, barwy fioletkowej, ciemno-niebieskiej i zielono-niebieskiej, 20—30 mm, będące chromianem benzydyny.

2. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ciepły roztwór chromianu, zakwaszony kwasem azotowym, daje z azotanem srebrowym kryształy dwuchromianu srebrowego, opisanego przy reakcjach srebra.

3. PbCrO_4 . Z ciepłych roztworów, zakwaszonych kwasem azotowym, wydziela octan ołowiu osad chromianu ołowiowego, opisany przy reakcjach ołowiu.

4. Reakcja w perle horaksowej i reakcja przez stopienie z sodą i saletrą wykazuje — zwłaszcza przy użyciu mikroskopu do obserwacji, tak małe ilości chromu, że można je zaliczyć do reakcji mikrochemicznych.

Mikroreakcje żelaza.

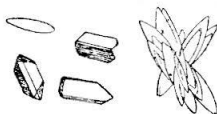
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Żelazo oznacza się w toku analizy mikrochemicznej przez wytworzenie błękitu pruskiego, a mianowicie dodaje się do rozc. kwaśnego roztworu soli żelazowej kroplę żelazocyanku potasowego. Osad widoczny pod mikroskopem nie jest krystaliczny, lecz przedstawia się w postaci niebieskich kłaczków i obłoczków.

Reakcje berylu.

1. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BeC}_2\text{O}_4$. Z obojętnego lub kwasem octowym słabo zakwaszonego roztworu chlorku berylowego wydziela szcziawian potasowy, użyty w małym nadmiarze, jednoskośne kryształy (80—120 mm), silnie załamujące światło, często zrosłe bliźniaczo, (Rys. 81) — których kąt zaćmienia wynosi 38° ; obok nich wytwarzają się kolczaste sferolity, złożone z cienkich, białych tabliczek.

Reakcyje tytanu.

1. Rb_2TiF_6 . Dla reakcyi tej musi być tytan przeprowadzony we formę fluorku tytanowo-sodowego Na_2TiF_6 ¹⁾; roztwór tego związku, przeprowadzony na szkiele kollydionowane, ogrzewa się i dodaje kryształek chloru rubidowego. Wydzielają się podówczas prostokątne, sześcioboczne i ośmioboczne płytki, 60—90 mmm, bardzo cienkie i blade, o zaćmieniu wzdłuż przekątni. Pręciki mają zaćmienie skośne, kąt skośności zaćmienia wynosi 15° . Podobną reakcyę można uzyskać przy pomocy chloru potasowego lub cezowego.



Rys. 81. $K_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4$.

Reakcyje cyrkonu.

1. $K_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$. Obojętne roztwory związków cyrkonowych dają z kwasnym szczawianem potasowym bezbarwne piramidy, 20—60 mmm (Rys. 82).

2. Rb_3ZrF_7 . Zakwaszone roztwory dają z fluorkiem amonowym i chlorkiem rubidowym na szkiele kollydionowanym bezbarwne ośmiościany (30—60 mmm) o składzie Rb_3ZrF_7 , obok prostokątnych graniastosłupów o składzie ZrF_4 .



Rys. 82.
 $K_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$.



Rys. 83.
 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Reakcyje toru.

1. Węglan talawo-torowy. Do roztworu węglanu torowego w nadmiarze węglanu amonowego dodaje się amoniaku i kryształek azotanu talawego, przyczem wydzielają się bezbarwne rauty i krótkie skośne graniastosłupy o rombowym wygładzie, 4—40 mmm; kąt ostry wynosi 70° ; zaćmienie wzdłuż przekątni.

Reakcyje ytru i erbu.

1. $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$. Do tlenku ytru, wzgl. erbu, rozpuszczonego w amoniaku i węglanie amonowym dodaje się kwasu szczawowego i pozwala zaschnąć bez ogrzania. Wydzielają się kryształy do 70 mmm (Rys. 83).

¹⁾ Uzyskuje się to przez stopienie z dwutlenkiem sodowym, rozpuszczenie we wodzie, dodanie fluorku amonowego i zakwaszenie kwasem solnym.

Reakcje ceru.

1. $(C_4 H_4 O_4)_3 Ce_2 \cdot n H_2 O$. Do obojętnego albo kwasem octowym słabo zakwaszonego roztworu azotanu lub chlorku cerawego dodaje się mały nadmiar stałego bursztynianu amonowego. Wydzielony osad staje się po pewnym czasie (około 15 minut) krystalicznym (Rys. 84), przyczem tworzą się skupienia o wielkości 200—400 mmm, barwy brązowej.



Rys. 84. $(C_4 H_4 O_4)_3 Ce_2 \cdot n H_2 O$.

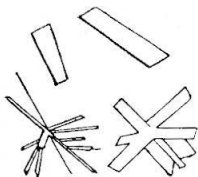
Gdy od powyższego osadu oddzielimy część płynną, a kryształy zwilżymy kroplą amoniaku, a następnie amoniak usuniemy i dodamy kroplę rozcieńczonej wody utlenionej, to kryształy zabarwią się na ognisto-czerwono.

Związki cerowe należy dla uzyskania powyższych reakcji zredukować uprzednio alkoholem i kwasem solnym.

2. $Na_2 SO_4 \cdot Ce_2 (SO_4)_3 \cdot 2 H_2 O$. Z siarczanem sodowym i małą ilością kwasu siarkowego otrzymuje się siarczan cerawo-sodowy, w postaci soczewkowatych kryształów o 5 mmm.

Reakcja lantanu.

1. $(C_4 H_4 O_4)_3 La_2 \cdot n H_2 O$. Z obojętnym roztworem chlorku lub azotanu lantanowego daje bursztynian amonowy w stanie stałym po krótkim czasie, zwłaszcza po słabym podgrzaniu, kryształy bursztynianu lantanu (Rys. 85); są to romboidowe tabliczki o 300 do 500 mmm, o kącie ostrym 64° , o kącie skośności 80° .



Rys. 85. $(C_4 H_4 O_4)_3 La_2 \cdot n H_2 O$.

2. $Na_2 SO_4 \cdot La_2 (SO_4)_3 \cdot 3 H_2 O$. Z siarczanem sodowym powstają na brzegu kropli zaokrąglone pryzmaty około 10 mmm.

Reakcje prazeodymu.

$(C_4 H_4 O_4)_3 Pr_2 \cdot n H_2 O$. Z roztworów azotanów lub chlorków wydziela bursztynian amonowy kryształy bardzo zbliżone do bursztynianu cerawego, o wielkości 300—500 mmm. Rozróżnić je można po reakcji z amoniakiem i wodą utlenioną.

Reakcje neodymu.

$(C_4 H_4 O_4)_3 Nd_2 \cdot n H_2 O$. Bursztynian amonowy wydziela z roztworów neodymu osad drobnokrystaliczny, z którego powstają po krótkim czasie małe czworoboki, a później brązowe, przezroczyste, najeżone sferoidy o 50—60 mmm.

Reakcje samaru.

$(C_4 H_4 O_4)_3 Sa_2 \cdot n H_2 O$. Bursztynian amonowy wydziela małe soczewki i romboidy o 30—100 mmm; soczewki są na końcach przyciemnione i często gwiaździsto rozstrzępione. (Rys. 86).

Reakcje niobu.

$Na_8 Nb_6 O_{19} \cdot 16 H_2 O$. Jeśli do średnio rozcieńczonego roztworu niobianu potasowego dodamy octanu sodowego, — i w razie potrzeby wodorotlenku sodowego, wydziela się niobian sodowy $Na_8 Nb_6 O_{19} \cdot 16 H_2 O$; może on występować w rozmaitej formie (Rys. 87); przy szybkiej krystalizacji wydzielają się bezbarwne, słabo polaryzujące igły (30 mmm); przy powolnej krystalizacji, wobec małej ilości alkaliów krystalizują czworoboczne pryzmaty



Rys. 86.
 $(C_4 H_4 O_4)_3 Sa_2 \cdot n H_2 O$.



Rys. 87.
 $Na_8 Nb_6 O_{19} \cdot 16 H_2 O$.

ze skośnymi płaszczyznami końcowymi (100—150 mmm), o prostym zaćmieniu; przy powolnej krystalizacji z większą ilością wolnych alkaliów krystalizują zrazu igły i sztabki, a później sześcioboczne tabliczki i sześciopromienne gwiazdy (80—120 mmm).

Reakcje tantalalu.

$K_2 Ta F_7$. Z roztworu kwasu tantalowego w kwasie fluorowodorowym wydzielają sole potasowe cienkie, bezbarwne pryzmaty $K_2 Ta F_7$, 50—200 mmm, o prostym zaćmieniu.

Reakcje wolframu.

1. $H_2 WO_4$. Z alkalicznego, słabo ogrzanego roztworu $Na_2 WO_4$ wydziela kryształek azotanu talawego kryształy wolframianu talawego, dochodzące czasem do 400 mmm, wyglądem i optycznymi własnościami zbliżone do odnośnego molibdenianu.

II. 7. Grupa cynku i manganu.

Do roztworu, który zawierać może związki cynku i manganu, dodaje się amoniaku do reakcji alkalicznej, potem kwasu octowego do reakcji kwaśnej i siarkowodoru. Wydzielili się wówczas siarczki cynku, który po odsączeniu (lub odcentryfugowaniu) i przemyciu, rozpuszcza się na szkiełku przedmiotowym w rozc. kwasie solnym lub azotowym.

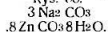
Przesącz odparowuje się do suchości, przez podgrzanie usuwa się sole amonowe i przeznaczają do badania na mangan.

Mikroreakcje cynku.

1. $3Na_2CO_3 \cdot 8ZnCO_3 \cdot 8H_2O$. Do roztworu soli cynkowej dodaje się wodorotlenku sodowego w nadmiarze tak, by utworzony osad się rozpuścił, a następnie tyle miało sproszkowanego $NaHCO_3$, by część jego pozostała nierozpuszczalną; następnie należy całość przemieszać dokładnie przecikiem platynowym, jednakże tak ostrożnie, by szkiełka nie zarysować. Z odpowiednio rozcieńczonych rozczynów (poniżej 1%) otrzymuje się bezbarwne ośmiościany 7—20 mm. Sole manganu działają ujemnie. (Rys. 88).



Rys. 88.



2. $ZnHg(CNS)_4$. Z roztworów słabo zakwaszonych kwasem octowym wydziela mała kropla rodanku amonowo-rzęciovego kryształy rodanku cynkowo-rzęciovego, o kształcie paproci, wyjątkowo w postaci prostokątnych pałeczek systemu rombowego, które w świetle odbitem są srebrzysto-białe. (Rys. 89).

3. *o-Ftaleinian-cynkowo-talawy*. Do kropli związku cynkowego daje się kroplę roztworu ftaleinianu amonowego we wodzie zakwaszonej kwasem octowym, i kryształek azotanu talawego. Produktem reakcji są rombowa i sześcioboczna bezbarwne płytki o prostym zaćmieniu i silnej polaryzacji.

4. $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Kwas szczawiowy wydziela z roztworów soli cynkowych pryzmaty o zaokrąglonych końcach, 20—25 mm.

5. $Zn_3Fe_2(ON)_{12}$. Z bardzo rozc. roztworów chlorku lub azotanu cynkowego wydziela ziarenko $K_3Fe(CN)_6$ żółte kostki 5—12 mm.

Rys. 89. $ZnHg(CNS)_4$.

Mikroreakcje manganu.

1. $MnCl_2 \cdot 3H_2O$. Niezbyt stężony roztwór chlorku manganu daje z kwaśnym szczywanem potasowym kryształy szczawianu manganowego w postaci gwiazd, najczęściej o sześciu promieniach, o silnej polaryzacji, o prostym zaćmieniu. (Rys. 90).

2. Na_2MnO_4 . Drobne ilości soli manganowych, stopione na końcu łopatkki platynowej z nadmiarem sody i saletry dają stop zielony.

3. MnO_2 . Amoniak i woda utleniona wydzielają z roztworów soli manganowych brązowy MnO_2 . Dla reakcji tej należy roztwory zawierające kwas solny kilkakrotnie odparować z kwasem azotowym.

4. $MnCrO_4$. Roztwory obojętne lub słabo kwaśne dają z chromianem potasowym ciemnobrązowe rozety chromianu manganowego.



Rys. 90.
 $MnCl_2 \cdot 3H_2O$.

Tok analizy grupy II, jeśli w substancji znajduje się kwas szczawiowy, borowy, fluorowodorowy, fosforowy.

Obecność powyższych kwasów zniwala do zmiany w toku analizy grupy II.

Poniżej podany jest opis badania w celu stwierdzenia, czy powyższe kwasy są obecne i tok analizy na wypadek stwierdzenia ich obecności.

Do badania tego nadaje się najlepiej substancja pierwotna, ewentualnie roztwór pozostały po wydzieleniu grupy I, który odparowuje się do suchości, rozpuszcza w rozcieńczonym kwasie solnym i traktuje amoniakiem.

a) Odnośnie do kwasu fluorowodorowego. Dla stwierdzenia kwasu fluorowodorowego użyć można pierwotnej substancji stałej, albo substancji płynnej do suchości odparowanej; ze substancji należy usunąć węglany przez odparowanie z kwasem solnym, a sole amonowe przy pomocy wodorotlenku potasowego. Właściwe stwierdzenie kwasu fluorowodorowego odbywa się przy pomocy metody, podanej przy reakcjach tego kwasu.

O ile kwas fluorowodorowy został stwierdzony, należy go usunąć z pierwotnej substancji przez ogrzanie ze stężonym kwasem siarkowym.

b) Odnośnie do kwasu fosforowego. Pierwotną substancję, a osobno osad wydzielony amoniakiem, rozpuszcza się w kwasie azotowym; kroplę tego roztworu umieszcza się w ogrza-

nej kropli roztworu molibdenianu amonowego w kwasie azotowym o c. g. 1-2. W razie obecności fosforu wydziela się osad molibdenianu fosforowo-amonowego.

O ile kwas fosforowy został stwierdzony, wydziela się go w sposób następujący:

Roztwór pozostały po wydzieleniu grupy I ogrzewa się ze stężonym kwasem azotowym do suchości, rozpuszcza w nadmiarze stężonego kwasu azotowego, dodaje nadmiaru staniolu, gotuje przez czas dłuższy, zagęszcza do małej objętości, rozcieńcza dwudziestokrotną ilością wody i pozostawia w epruwetce przez 12 godzin. Płyn przejrzysty odparowuje się, rozpuszcza w rozcieńczonym kwasie solnym, wydziela przy pomocy siarkowodoru fosfor i cynę, i tak uzyskany przesącz bada się przy pomocy amoniaku i siarczku amonowego.

c) **Oдноśnie do kwasu borowego.** Stwierdzenie obecności kwasu borowego odbywa się metodą, podaną przy reakcjach tego kwasu.

O ile kwas borowy został stwierdzony, postępuje się w sposób następujący:

Osad wydzielony pod działaniem siarczku amonowego gotuje się z węglanem sodowym. W roztwór przechodzi boran sodowy i ślady chromu. Roztwór ten zakwasza się kwasem solnym, zagotowuje, — i przy pomocy amoniaku wydziela się chrom, wolny od kwasu borowego.

Osad nierozpuszczalny w węglanie sodowym zawiera obok metali grupy II także metale ziem alkalicznych. Rozpuszcza się go po dokładnem przemyciu i wydziela przy pomocy siarczku amonowego metale grupy II, wolne od ziem alkalicznych.

d) **Oдноśnie do kwasu szczawiowego i innych kwasów organicznych.** Część osadu wydzielonego przy pomocy amoniaku uwalnia się przez przemycie od ostatnich śladów soli amonowych, osusza na szkiełku przedmiotowym i zwilża taką ilością stężonego kwasu siarkowego, która nie wystarcza do rozkładu całej soli szczawiowej; następnie sublimuje się z jednego szkiełka przedmiotowego na drugie, przyczem w razie obecności kwasu szczawiowego przesublimuje on w postaci igiełek.

Inne kwasy organiczne bada się metodami, podanemi w analizie organicznej.

e) **W razie obecności wszystkich powyższych kwasów** postępuje się w sposób następujący:

Osad powstały przez dodatek siarczku amonowego uwalnia się od kwasu szczawiowego i innych kwasów organicznych przez żarzenie. Pozostałość gotuje się z węglanem sodowym, przyczem przechodzi w roztwór (1) kwas borowy i fluorowodorowy w całości, a chrom częściowo.

Osad (1) węglanów rozpuszcza się w kwasie solnym, przeprowadza ponownie rozdział przy pomocy siarczku amonowego i działa na wydzielony osad kwasem solnym; siarczek niklu i kobaltu pozostają nierozpuszczone, reszta przechodzi w roztwór (2). Z tego roztworu (2) — po stwierdzeniu w małej próbkce przy pomocy żelazocyanku, czy roztwór zawiera żelazo — wydziela się przy pomocy kropli chlorku żelazowego, węglanu sodowego, kwasu octowego i nadmiaru octanu sodowego osad (3), zawierający kwas fosforowy jako fosforan żelazowy, przyczem także glin i reszta chromu się wydzielają, podczas gdy ziemie alkaliczne, magnez, cynk i mangan zostają w roztworze (4). Z roztworu (4) wydziela się cynk i mangan przy pomocy amoniaku z siarczku amonowego.

III. 8. Grupa wapnia, baru, strontu.

Węglany tej grupy, wydzielone podług str. 100, rozdzielić można w dwojaki sposób:

a) Węglany te rozpuszcza się w kwasie octowym, dodaje dwuchromianu potasowego i gotuje przez 1 minutę; bar wydziela się wówczas jako chromian barowy; osad ten po przemyciu żarzy się na łyżce platynowej tak długo, aż zabarwienie płomienia przejdzie z żółtego we wyraźnie zielone, poczem rozpuszcza się go w ciepłym, rozcieńczonym kwasie octowym.

Do przesączu pozostałego po wydzieleniu baru dodaje się amoniaku i węglanu amonowego; wydzielone węglany przemywa się, rozpuszcza w kwasie azotowym, odparowuje do konsystencji syropowatej, dodaje absolutnego alkoholu i odparowuje jeszcze raz, poczem wytrawia się absolutnym alkoholem. Azotan wapniowy przechodzi w roztwór, azotan strontowy zostaje jako osad.

b) Węglany rozpuszcza się w kwasie solnym, suszy bardzo dokładnie na szkiełku zegarkowym, a następnie wytrawia w epruwetce zatkanej zatycką kauczukową trzy razy przez kilka minut przy pomocy absolutnego alkoholu. Reszta nierozpuszczalna w absolutnym alkoholu zawiera chlorek barowy. Roztwór chlorku

wapniowego i strontowego odparowuje się do suchości, rozpuszcza we wodzie, dodaje na gorąco amoniaku i węglanu amonowego, przemywa wodą przez odpipetowanie trzy razy, rozpuszcza w kwasie azotowym i rozdziela stront od wapnia, jak pod *a*).

Mikroreakcye baru.

1. *Ba Si F₆*. Sole barowe w roztworze kwasu octowego albo bardzo rozcieńczonego kwasu solnego dają z fluorokrzemianem amonowym pręciki (40—70 mmm), zazwyczaj skośnokątne, o prostym zaćmieniu (Rys. 91). Z roztworów stężonych otrzymuje się kryształki o kształcie liści wierzbowych, zrosłych ze sobą.



Rys. 91. *Ba Si F₆*.

2. *Ba Cr O₄*. Roztwory soli barowych w roztworze kwasu octowego (w obecności innego kwasu dodaje się octanu sodowego

i ewentualnie kwasu octowego) dają z dwuchromianem potasowym jasno-żółte prostokąty i kwadraty (8—20 mmm), nierozpuszczalne w kwasie octowym.

3. *Ba SO₄*. Z roztworów soli barowych, do których dodano kwasu siarkowego, otrzymuje się proszkowaty osad siarczynu barowego, który przekształcony w kącie szkiełka przedmiotowego ze stężonego kwasu siarkowego daje romboidalne tabliczki i kryształki, o kształcie łozaka, zrosłe na krzyż, 5—12 mmm. Podobną jednakże reakcye dają także ślady strontu.

Mikroreakcye strontu.

1. *Sr Cr O₄*. Obojętną stałą sól strontową rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wody i dodaje kroplę 10% owego chromianu potasowego. Produktem reakcji są graniastosłupy układu jednotrójosioowego (20 mmm długości, 10 mmm szerokości), igły, kule (20—30 mmm), sferoidy (do 100 mmm) (Rys. 92), barwy żółtej, silnie załamujące światło, a łatwo rozpuszczalne w kwasie octowym.



Rys. 92. *Sr Cr O₄*.

2. *Sr C₂ O₄*. Z rozcieńczonego roztworu kwasu szczawowego wydziela stały azotan strontowy ośmiościany i graniastosłupy układu jednodwuosiowego. W tych warunkach krystalizuje szczawian wapniowy wyłącznie w ośmiościanach układu jednodwuosiowego i jednoskośnego, a bar krystalizuje we formie krzyżów i gwiazd sześciopromiennych układu jednoskośnego. (Rys. 93).

3. $SrSO_4$. Z roztworu w gorącym, stężonym kwasie siarkowym krystalizuje siarczan strontowy w rautach, w kryształach o kształcie krzyża i płytkach prostokątnych.

4. $Sr(JO_3)_2$. Z nasyconego roztworu jodanu potasowego wydziela kryształek azotanu, chlorku lub octanu strontowego niekrystaliczny osad jodanu strontowego, który szybko przyjmuje kształt igieł, dendrytów i t. d. o zaćmieniu skośnem.

5. $SrCO_3$. Z roztworów soli strontowych wydziela kwaśny węgiel sodowy sferoidy (25 mm), o silnej polaryzacji, o uwarstwieniu współśrodkowem i promieniem.

Mikroreakcje wapnia.

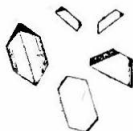
1. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Rozcieńczony kwas siarkowy lub siarczan sodowy wydziela ze stężonych roztworów soli wapniowych, słabo ogrzanych i zakwaszonych kwasem solnym, pęki igieł, z roz-



Rys. 93.
 SrC_2O_4 .



Rys. 94.
 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.



Rys. 95.
 $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.

cieńczonych roztworów graniastosłupy układu jednoskośnego, o kącie ostrym 53° , i bliźniacze formy o kształcie jaskółczego ogona (Rys. 94). Jeśli od tych kryształów oddzieli się przez odsianie ług pokryształacyjny i doda się kroplę rozcieńzonego kwasu octowego i soli Seignettea, przejdą kryształy gipsu w kryształy szczawianu wapniowego (reakcja 2).

2. $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Z roztworów zakwaszonych kwasem octowym, w których ewentualna obecność wolnych kwasów mineralnych została usunięta przy pomocy octanu amonowego, wydziela winian sodowy po pewnym czasie dobrze wykształcone kryształy (rys. 95), a mianowicie graniastosłupy układu różnoosiowego, sześcioboki, trapezy i t. d.

3. $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Kwas szczawiowy wydziela z roztworów obojętnych albo zakwaszonych kwasem octowym, krystaliczne ziarenka 4–6 mm.

4. $K_2CaFe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Nadmiar żelazocyanku potasowego wydziela z roztworów soli wapniowych kwadraty i rauty, 20–25 mm, żelazocyanku potasowo-wapniowego.

5. $CaNa_2(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$. Węglan sodowy, użyty w nadmiarze, wydziela nickrystaliczny węglan, który po 2 minutach przyjmuje kształt krótkich słupków (20—60 mm), skośno ściętych, o kącie skośności zaćmienia 8° .

Reakcje wanadu.

1. NH_4VO_3 . Z roztworu pyrowanadianu sodowego wydziela nadmiar stałego salmiaku bezbarwne soczewkowate kryształki (15—20 mm) metawanadianu amonowego, o zaćmieniu wzdłuż przekątni.

2. $Ag_2V_2O_7$. Z gorących, a kwasem octowym silnie zakwaszonych roztworów metawanadianów wydziela azotan srebrowy pomarańczowe sztabki (10 mm), gwiazdy i wachlarze.

IV. 9. Grupa magnezu, potasu, sodu (amonu).

Do roztworu soli magnezowych, potasowych i sodowych dodaje się wody barytowej w nadmiarze (aż do wyraźnej alkalicznej reakcji papierka kurkumowego) i odsącza wydzielony osad, składający się ze związków magnezu i baru. Po przemyciu rozpuszcza się ten osad w rozcieńczonym kwasie solnym i z roztworu tego wydziela się magnez przy pomocy fosforanu amonowego; wydzielenie w tej formie odbyć się może obok soli barowych, gdyż fosforan barowy tworzy małe kuliste skupienia, które nie szkodzą obserwacji związków amonowych; albo też po oddzieleniu związków barowych można wykazać magnez reakcjami, charakterystycznymi dla magnezu.

Przez przesącz pozostały po wydzieleniu magnezu przepuszcza się dwutlenek węgla, zagotowuje, odsącza węglan barowy, a przesącz zagęszcza się na łaźni wodnej do suchości. W pozostałości tej znajdują się związki sodowe i potasowe, które można rozeznąć w dwóch oddzielnych próbkach, pierwsze przy pomocy octanu uranylowego lub siarczanu bizmutowego, drugie przy pomocy chlorku platynowego, — co daje się dobrze przeprowadzić, jeśli ilość sodu i potasu jest w przybliżeniu równa. Jeśli tak nie jest, należy dokonać rozdziału; rozdział potasu od sodu odbyć się może w dwojaki sposób, zależnie od stosunku ilości obu tych metali.

A) Przy małych ilościach potasu obok wielkich ilości sodu, wydziela się potas przy pomocy roztworu azotynu sodowo-kobaltowego, który po kilku godzinach wydziela azotyn potasowo-kobaltowy (p. reakcja kobaltu). Osad ten może być dalej ziden-

tyfikowany przez wyżarzenie go na łopatkę platynowej, wytrawienie wodą, odparowanie z kwasem solnym i badanie tak otrzymanego chlorku potasowego przy pomocy chlorku platynowego.

B) Przy małych ilościach sodu obok wielkich ilości potasu wydziela się potas jako a) nadchloran, b) kwaśny winian.

a) Do mieszaniny soli potasowych i sodowych dodaje się nadmiar świeżo sporządzonego nadchloranu amonowego, odparowuje do suchości, wytrawia 95% - owym alkoholem, przyczem przechodzi w roztwór nadchloran sodowy i amonowy. Roztwór ten odparowuje się do suchości, przez ogrzanie do 500° usuwa się nadchloran amonowy, a pozostały związek sodowy zamienia się na chlorek i bada octanem uranylowym.

b) Do stężonego roztworu chlorku sodowego i potasowego dodaje się kwasu winowego w nadmiarze i po zmieszaniu drucikiem platynowym pozostawia przez kilka minut w spokoju. Następnie dodaje się alkoholu, miesza się drucikiem platynowym, odparowuje na łaźni wodnej do suchości i powtarza tę czynność 2—3-krotnie. Do ostygniętej pozostałości dodaje się raz jeszcze alkoholu i, pozostawiwszy bez mieszania przez kilka minut w spokoju, odlewa się roztwór zawierający kwaśny winian sodowy do łyżeczki platynowej. Po odparowaniu alkoholu, wyżarzeniu pozostałości i rozpuszczeniu pozostałego węglanu sodowego w rozcieńczonym kwasie solnym, bada się na sól przy pomocy octanu uranylowego.

Badanie w kierunku amoniaku.

W tym celu destyluje się pierwotną substancję z nadmiarem świeżo wyżarzonego tlenku wapniowego między dwoma szkiełkami zegarkowymi. Destylat zwilża się kwasem solnym, odparowuje do suchości, a otrzymany salmiak odczyszczają przez sublimację i bada reakcjami na amoniak.

Można też ułożyć badaną substancję na szkiełku przedmiotowym obok kropli chlorku platynowego i odczynnika Nesslera, zwilżyć ją ługiem potasowym, przykryć wszystko razem szkiełkiem zegarkowym i obserwować reakcje.

Minimalne ilości amoniaku można przedestylować w rurce włoskowatej (p. str. 56) i stwierdzić obecność amoniaku przy pomocy lakmusu lub chlorku platynowego w sposób tamże podany.

Mikroreakcye magnezu.

1. $NH_4 Mg PO_4 \cdot 6 H_2O$. Do roztworu soli magnezowej, która zawiera nieco kwasu solnego, dodaje się kryształek fosforanu dwusodowego, a po ogrzaniu nadmiar amoniaku. Osad niekryształiczny, który z początku powstaje,



zamienia się szybko na charakterystyczne dendryty. Pod koniec reakcji otrzymuje się w rozcieńczonych partych kropli dobrze wykształcone, półściennie kryształy systemu rombowego, 10—20 mmm, o wyglądzie wieka trumny (Rys. 96).

Rys. 96. $NH_4 Mg PO_4 \cdot 6 H_2O$.

2. $Mg H_2 Sb_2 O_7 \cdot 9 H_2O$. Pyroantymonian potasowy wydziela z obojętnych lub amoniakalnych roztworów soli magnezowych sześcioboczne, błyszczące słupki (wapń i sód dają podobne reakcye).

3. $K_2 Mg Fe (CN)_6 \cdot 3 H_2O$. Jeśli do roztworu soli magnezowej doda się żelazocyanku potasowego, a później amoniaku, otrzymać można igły i blaszki powyższej soli podwójnej.

Mikroreakcye potasu.

1. $K_2 Pt Cl_6$. Obojętna albo kwasem solnym słabo zakwaszona kropla soli potasowej, z której przez wyzarczenie usunięto cały amoniak, daje z nadmiarem 10⁰/o-owego chlorku platynowego cytrynowe, bardzo silnie błyszczące ośmiościany układu równosiowego (70 mmm); w stężonych i silnie zakwaszonych roztworach wydzielają się dendryty albo drobne kryształki (p. reakcye platyny).

2. $KClO_4$. Obojętne, a niezbyt stężone roztwory soli potasowych dają z kwasem nadchlorowym rombowe kryształy, silnie załamujące światło, do 40 mmm wielkości.

3. $K_2 Cu Pb (NO_3)_6$. Z azotynem ołowiowo-miedziowym¹⁾ daje stała sól potasowa kryształy azotynu ołowiowo-miedziowo-potasowego (p. reakcye ołowiu). O ile sól potasowa jest w roztworze, nie może zawierać wolnych kwasów nieorganicznych.

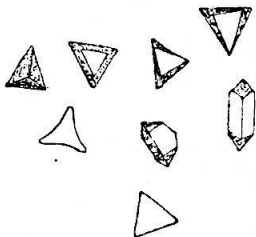
4. $KBi(SO_4)_2$. Roztwór siarczanu bizmutowego w kwasie siarkowym wydziela ze stężonych roztworów soli potasowych, względnie ze suchych ich pozostałości, bezbarwne, zrazu okrągłe, później sześcioboczne tabliczki (6—15 mmm) siarczanu potasowo-bizmutowego (p. reakcye bizmutu), które należy odróżnić od znacznie większych sześciobocznych tabliczek siarczanu bizmutowego, kryształizującego czasem na brzegu zbyt zgęszczonego odczynnika.

¹⁾ p. odczynniki.

5. $K_3PO_4 \cdot 10MoO_3 \cdot 3H_2O$ wydziela się z roztworów zakwaszonych kwasem azotowym w postaci żółtych ziarn (10—50 mmm), pod działaniem roztworów kwasu fosforowo-molibdenowego w kwasie azotowym.

Mikroreakcje sodu.

1. $Na_2C_2H_3O_2 \cdot UO_2 (C_2H_3O_2)_2$. Kropla octanu uranylowego¹⁾ daje z suchą pozostałością soli sodowych kryształy octanu uranylo-sodowego, w postaci bezbarwnych, później jasno żółtych czworościanów (10—70 mmm) (Rys. 97). Sole amonowe i silne kwasy powinny być usunięte. Zamiast roztworu octanu uranylowego, użyć można stałego octanu uranylo-amonowego.



Rys. 97. $Na_2C_2H_3O_2 \cdot UO_2 \cdot (C_2H_3O_2)_2$.

2. Na_2SiF_6 . Do owalnej kropli rozcieńczonego kwasu solnego dodaje się z jednej strony badaną substancję, a z drugiej kryształek fluorokrzemianu amonowego. Po krótkim czasie otrzymuje się krystaliczny osad fluorokrzemianu sodowego Na_2SiF_6 , o słabo różowym odcieniu, składający się z sześciobocznych rozet, sześciobocznych tabliczek, słupków, gwiazd i t. p. (do 120 mmm). (Rys. 98).



Rys. 98. Na_2SiF_6 .

3. $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 2H_2O$. Alkaliczny roztwór pyroantymonianu potasowego daje ze suchą pozostałością związku sodowego, po polarciu szkiełka przedmiotowego drucikiem platynowym i po dodatku kropli alkoholu, krystaliczny osad pyroantymonianu sodowego (p. reakcje antymonu).

4. $NaBi(SO_4)_2$. Z roztworów w kwasie siarkowym wydziela roztwór zasadowego siarczanu bizmutowego, w roztworze w stężonym kwasie siarkowym, a użyły w nadmiarze, po podgrzaniu do 50—60° małe ziarenka siarczanu bizmutowo-sodowego, gromadzące się na małej przestrzeni i dające się łatwo odróżnić od rozsianych po całym polu widzenia tabliczek siarczanu potasowo-bizmutowego.

¹⁾ p. odczynniki.

Mikroreakcje amonu.

1. $(NH_4)_2 Pt Cl_6$. W sposób podany na str. 129 otrzymuje się kryształy chloroplatynianu amonowego, równopostaciowe z chloroplatynianem potasowym i wielkością do niego zbliżone.

2. Reakcja Nesslera nie daje krystalicznych osadów, lecz tylko żółte kłaczkii.

Reakcje rubidu.

1. $Rb_2 Pt Cl_6$. Z nasyconym roztworem chloroplatynianu potasowego dają związki rubidowe (3 krople roztworu odparowane na szkiełku przedmiotowym) ośmiościany chloroplatynianu rubidowego, o wielkości 8—20 mm. O ile reakcji nie przeprowadza się pod przykryciem, może nastąpić na brzegu kropli krystalizacja odczynnika, którego kryształy mają jednak 30—70 mm.

$Rb_4 SiO_4 \cdot 12 Mo O_3 \cdot n H_2O$. Z molibdenianem krzemowo-amonowym¹⁾ otrzymuje się kryształy o powyższym składzie, 10—20 mm (potas, sód i lit nie wydzielają się).

Reakcje cezu.

1. $Cs_2 Pt Cl_6$. Z nasyconym roztworem chloroplatynianu potasowego lub z 0.5% -owym roztworem kwasu chloroplatynowego, dają roztwory związków cezowych jasno-żółte ośmiościany 3—5 mm.

2. $Cs_2 Sn Cl_6$ p. odnośną reakcją cyny; dla odróżnienia od potasu i rubidu przeprowadza się reakcję w ten sposób, że się roztwór odparowuje do suchości, rozpuszcza pozostałość w kwasie solnym i dodaje chlorku cynowego. W obecności kwasu solnego nie wydzielają się związki potasu i rubidu.

3. $Cs_2 Sb Cl_6 \cdot 2.5 H_2O$ p. odnośne reakcje cyny.

4. $Cs_4 Si O_4 \cdot 12 Mo O_3 \cdot n H_2 O$, jak u rubidu, kryształy mają 2—6 mm.

Reakcje litu.

1. $Li_2 CO_3$. Z węglanem amonowym dają roztwory związków litowych cienkie pryzmaty i igły węglanu litowego, trudno rozpuszczalne we wodzie (różnica od potasu, sodu i amonu).

2. $Li F$. Fluorek amonowy daje kostki, 15—25 mm.

1) p. odczynnikii.

V. 10. Związki nierozpuszczalne we wodzie i kwasach.

Związki nierozpuszczające się w całości ani we wodzie, ani w kwasie solnym, ani w kwasie azotowym, ani w obu tych kwasach składać się mogą z bardzo wielu bardzo rozmaitych składników; systematyczny tok analizy mikrochemicznej, któryby uwzględniał wszystkie możliwości, nie jest dotychczas opracowany; poniżej podane są metody badania odnośnie do następujących składników:

Siarka, siarczan wapniowy, barowy, strontowy, chlorek, bromek i jodek srebrowy, siarczan ołowiowy, tlenek glinowy, żelazowy, chromowy, dwutlenek cynowy, trójtlenek antymonu, krzemionka i krzemiany, fluorek wapniowy, węgiel.

Stwierdzenie obecności tych składników odbywa się drogą następujących doświadczeń w następującym porządku:

S i a r k a. 1) Osuszoną substancję ogrzewa się ostrożnie w kącie szkiełka przykrywkowego nad mikroplomykiem, przyczem przesublimować można siarkę; sublimat składa się zrazu z małych kropelek, które po kilkunastu godzinach przechodzą w kryształki, pomiędzy którymi znajdują się regularne słupki, skośnie ścięte o zaćmieniu prostem.

2) Można też wyekstrahować siarkę przy pomocy benzolu, do którego dodano potrzebną dla ekstrakcy ilość dwusiarczku węgla¹⁾. Po odparowaniu²⁾ pozostaje siarka w postaci a) kropelek, przechodzących zwolna w kryształy; b) ostrosłupów układu różnoosiowego o silnej polaryzacji; c) cienkich listew o połysku perłowej masy, zrazu bezbarwnych, później szarawych.

3) Wydzieloną obiema poprzedniami metodami siarkę można utlenić przy pomocy kwasu solnego i azotowego (3:1) na kwas siarkowy, dodać octanu potasowego i odparować do suchości. Osad przekryształizowany z wody zakwaszonej kwasem octowym wykazuje wówczas kryształy gipsu (wskutek obecności trójtlenku siarki w płomieniu gazowym, można w ten sposób znaleźć zawsze minimalne ilości gipsu).

4) Siarkę przeprowadzić można w kwas siarkowy w sposób podany w rozdziale o jakościowej analizie organicznej w ustępie o siarce.

1) p. odczynniki.

2) por. ustęp o odparowaniu takich odczynników.

Siarczan wapniowy. Po wydzieleniu siarki gotuje się pozostałość z wielką kroplą wody, a po ostygnięciu odciąga się roztwór do drugiego rogu szkiełka przedmiotowego i zagęszcza po dodaniu minimalnej ilości kwasu octowego. W ten sposób stwierdzić można gips (p. reakcje wapnia).

Siarczan barowy i strontowy. Pozostałość po wydzieleniu siarki i siarczanu wapniowego ogrzewa się w rogu szkiełka przedmiotowego z kroplą stężonego kwasu siarkowego do tego stopnia, by kwas siarkowy zaczął parować, — i pozwala powoli ostygnąć. W razie obecności siarczanu barowego lub strontowego (ewentualnie ołowiowego) będzie widoczna krystalizacja, która jednak nie pozwala na różniczkowanie powyższych siarczanów.

Dla różniczkowania tychże siarczanów należy je rozтворzyć przez stopienie z pięciokrotną ilością węglanu potasowego w tygielku platynowym (upewniwszy się uprzednio o nieobecności metali ciężkich); gdy zawartość tygielka się stopi, utrzymuje się ją w tym stanie przez 1 minutę, ostudza i wkłada na kilka minut do epruwetki z zimną wodą i odcentryfuguje osad węglanów (baru, strontu ewentualnie wapnia) od roztworu siarczanu i węglanu potasowego. Osad przemywa się trzykrotnie zimną wodą i bada podług str. 125. W roztworze zakwaszonym kwasem octowym wykazać można SO_4 przy pomocy chlorku benzydyny (por. reakcje kwasu siarkowego).

Chlorek, bromek i jodek srebrowy. Pozostałość po wydzieleniu siarki, siarczanu wapniowego, barowego i strontowego ogrzewa się z kwasem siarkowym aż do odparowania kwasu siarkowego; chlorek, bromek i jodek srebrowy przejdą w siarczan srebrowy. Przy podgrzaniu z wodą przechodzi w roztwór siarczan srebrowy; roztwór ten odciąga się od nierozpuszczalnej pozostałości i bada na srebro (dwuchromianem potasowym).

Dla stwierdzenia anionu odparowuje się chlorek, bromek wzgl. jodek srebrowy z roztworem węglanu potasowego do suchości, wytrawia wodą i zakwasza kwasem octowym. W roztworze poszukuje się chloru, bromu i jodu przy pomocy azotanu talawego.

Siarczan ołowiowy. Pozostałość z powyższych operacji wytrawia się w miernem cieple stężonym octanem amonowym i podparowuje do małej objętości; po rozcieńczeniu wodą i odciągnięciu roztworu od części nierozpuszczalnych, dodaje się do tego roztworu octanu miedziowego, odparowuje do suchości i oznacza ołów, jako azotyn miedziowo-ołowiowo-potasowy.

W nasyconym wodnym roztworze siarczanu ołowiowego ¹⁾ wykazać można "SO₄ przy pomocy reakcji benzydynowej (p. reakcje kwasu siarkowego).

Tlenek glinowy, żelazowy, chromowy. Pozostałość z poprzednich czynności ogrzewa się z kwasem azotowym, przy czem tlenek glinowy, żelazowy i chromowy (dzięki uprzedniemu działaniu kwasu siarkowego) przechodzi w roztwór. Można też stopić z potrójną ilością dwutlenku sodowego i wytrawić wrzącą wodą, przy czem związki glinu i chromu przechodzą w roztwór. Związki żelaza należy wówczas rozpuścić przez stopienie z kwaśnym siarczanem potasowym.

Dwutlenek cynowy i trójtlenek antymonowy. Pozostałość z poprzednich czynności gotuje się ze stężonym kwasem solnym; przy tem rozpuszcza się (dzięki uprzedniemu traktowaniu kwasem siarkowym) tyle cyny, że ją wykazać można przy pomocy chlorku rubidowego. Podobnie roztwarza się trójtlenek antymonowy w takiej ilości, że go można wykazać przy pomocy chlorku cezowego i jodku potasowego.

Krzemionka i krzemiany. Pozostałość z poprzednich czynności, względnie nową partycję substancji przerabia się według przepisów podanych przy mikroreakcjach krzemianów. Dla stwierdzenia kationów w takich krzemianach roztwarza się dokładnie sproszkowany krzemian przy pomocy żarzenia mieszaniny substancji z bardzo stężonym roztworem fluorku amonowego i stężonym kwasem siarkowym w tygielku platynowym; w ten sposób odpędza się czterofluorek krzemowy, kwas siarkowy i sole amonowe. Z pozostałości wytrawia się ciepłą wodą sole sodowe, potasowe, magnezowe i wapniowe. Nierozpuszczalną we wodzie resztę rozpuszcza się w kwasach i bada na inne kationy.

Można też krzemiany roztworzyć przez stopienie z pięciokrotną ilością węglanu potasowego w tygielku platynowym przez kilka minut; po ostygnięciu ługuje się wodą, zakwasza kwasem solnym, odparowuje dwa razy do suchości celem wydzielenia krzemionki, pozostałość wytrawia się rozcieńczonym kwasem solnym i bada na kationy. (Badanie na alkalia jest przy tej metodzie niemożliwe).

Fluorek wapniowy. Nową partycję substancji ogrzewa się ze stężonym kwasem siarkowym i krzemionką w łyżeczce platy-

¹⁾ Siarczan ołowiowy rozpuszcza się we wodzie w stosunku 1:20.000.

nowej i chwyta kwas fluorokrzemowy na szkiełku przykrywkowym, na którym jest kropla wody; obecność tego kwasu stwierdza się w niej przy pomocy chlorku sodowego.

Pozostałość w łyżeczce odparowuje się do suchości, żarzy przez chwilę, a po ostudzeniu wytrawia ciepłą wodą; w roztworze poszukuje się siarczanu wapniowego.

Węgiel. Węgiel (i grafit) można przez stopienie z dziesięciokrotną ilością drobno sproszkowanej saletry zamienić na węgiel, który można zidentyfikować reakcjami podanymi przy kwasie węglowym. Można też przeprowadzić węgiel w dwutlenek węglowy i zidentyfikować tenże w sposób podany w rozdziale o jakościowej analizie organicznej, w ustępie o węglu.

Aniony.

Dotychczas nie opracowano metody mikrochemicznej, przy pomocy której możnaby aniony systematycznie rozdzielić.

Przy przeprowadzeniu badania w kierunku kwasów drogą mikrochemiczną jest wskazaniem w miarę możliwości obejść się bez zastosowania makrochemicznego toku badania, albowiem stosowanie nadmiaru sody dla wydzielania metali, przyjęte w makrochemicznej metodzie, utrudnia we wysokim stopniu mikrochemiczne reakcje kwasów.

Będzie tedy rzeczą analityka wysnuć z obecności znalezionych metali odpowiednie wnioski odnośnie do pewnych kwasów; kwasy lotne wydzieli mikrochemik drogą mikrodestylacji, a dla stwierdzenia obecności, względnie nieobecności innych kwasów użyje on reakcji specjalnych, poniżej wyszczególnionych.

Tylko w wypadkach, w których powyższy sposób postępowania rezultatów odpowiednich nie daje, przejść należy do makrochemicznego toku badania i opierając się na dotychczasowych, wypróbowanych metodach makrochemii, używać do zidentyfikowania poszczególnych anionów poniżej opisanych reakcji mikrochemicznych.

Grupa I.¹⁾

Mikroreakcje kwasu siarkawego.

Utlenianie jodem. Przy pomocy kwasu solnego prze-

¹⁾ Ugrupowanie podług Freseniusa. Reakcje kwasu arsenowego i chromowego opisane są przy odnośnych metalach.

pędza się w mikroeksikatorze dwutlenek siarki do kropli z wodnym roztworem jodu, który się odbarwia. Wytwarza się przytem kwas siarkowy, który można jako taki zidentyfikować.

Mikroreakcje kwasu azotawego.

1. **Reakcja nafty laminowa.** Reakcję tę przeprowadza się w rurce włoskowej o długości 2 cm, mieszając kroplę płynu, zakwaszonego kwasem octowym, z $\frac{1}{3}$ objętości odczynnika Ilcswaya.

2. **Reakcja ze skrobią i jodem.** Do roztworu badanego azotynu dodaje się jodku potasowego, nieco skrobi i kropelkę kwasu siarkowego. Zniebieszczenie skrobi dowodzi obecności substancji redukujących, a więc między innymi kwasu azotawego.

Mikroreakcje kwasu siarkowego.

1. **$Ca SO_4 \cdot 2 H_2O$.** Roztwór w kwasie solnym daje z octanem wapniowym kryształy o składzie $Ca SO_4 \cdot 2 H_2O$, dające się przekryształować z rozcieńczonym kwasem solnym, a opisane przy wapniu. Ujemny wpływ silnych kwasów zobojeźnia się przy pomocy octanu sodowego; chlorek żelaza, glinu, chromu należy usunąć; obecność wielkich ilości alkaliów jest szkodliwa.



Rys. 99. Siarczan benzydyny.

2. **Siarczan benzydyny.** W obecności alkaliów można z roztworów siarczanu i roztworu benzydyny w kwasie octowym uzyskać siarczan benzydyny w postaci bezbarwnych igieł i płytek (50—150 mmm), o prostym zaćmieniu (Rys 99).

3. **$Pb SO_4$.** Z bardzo rozcieńczonych roztworów uzyskać można charakterystyczną krystalizację przez działanie octanem ołowiowym.

Mikroreakcje kwasu fosforowego ¹⁾.

1. **$NH_4 Mg FO_4 \cdot 6 H_2O$.** Roztwór zawierający kwas fosforowy, rozpuszczony w kropli amoniaku, daje po zetknięciu z mieszaniną roztworu octanu magnezowego i octanu amonowego osad o powyższym składzie (p. reakcje magnezu).

¹⁾ Fosfor przeprowadza się w kwas fosforowy w sposób podany w rozdziale o jakościowej analizie organicznej w ustępie o fosforze.

2. $(NH_4)_8 PO_4 \cdot 10 MoO_8 \cdot 3 H_2O$. Roztwór w kwasie azotowym daje na zimno ze stężonym roztworem molibdenianu amonowego małe, żółte ziarna (10–50 mmm), czasem ośmiościany o powyższym składzie.

Fosforany nierozpuszczalne w kwasie azotowym muszą być rozpuszczone przy pomocy kwasu siarkowego.

Mikroreakcje kwasu pyrofosforowego.

Z chlorkiem luteo-kobaltowym daje kwas pyrofosforowy czerwono-żółte poszarpane listki, rozetki, prostokątne graniastosłupy i rauty (120–200 mmm); rauty mają kąt ostry 45° i zaćmienie wzdłuż przekątni; kryształy te są rozpuszczalne w kwasie solnym i azotowym.

Mikroreakcje kwasu borowego.

1. Rozkład estru metylowego. W łyżeczce platynowej miesza się nieco stałej substancji z kroplą kwasu siarkowego i 5 kroplami alkoholu metylowego, — i zapala. Produkty spalania chwyta się przez ustawienie parowniczkii szklanej nieco zwilżonej, ponad łyżeczką. Czynność tę powtarza się kilkakrotnie, poczem spłukuje się zawartość parowniczkii na szkietko przedmiotowe, zagęszcza i stwierdza obecność kryształków kwasu borowego, które krystalizują w postaci sześciobocznych płytek i sztabek.

2. Reakcja z kurkumą. Przędzę lnianą przepojoną kurkumą wkłada się do badanej kropli, zakwaszonej kwasem solnym i kwaśnym siarczanem potasowym, — i pozwala plynowi wolno odparować. Gdy kolor przędzy okaże się pod mikroskopem brązowym, skrapia się ją 13° o-ową sodą; w razie obecności kwasu borowego przyjmie ona przelotnie barwę niebieską (reakcję tę dają kwasy molibdenu, tytanu, cyrkonu, niobu i tantalu).

3. KBF_4 . Na badane ciało działa się (na płytce celuloidowej) stężonym kwasem siarkowym i fluorkiem amonowym, ogrzewa, przyczem ulatnia się fluorek borowy BF_3 ; produkt ten chwyta się w kropli rozcieńczonego kwasu solnego, w której umieszczono kryształek chlorku potasowego. Produktem reakcji jest związek o wzorze w tytule podanym, krystalizujący w białych rautach (60–80 mmm o kącie ostrym 77°), w sześciobokach i ośmiobokach.

Mikroreakcje kwasu fluorowodorowego.

1. Na_2SiF_6 . Substancję badaną przysypuje się (bez mieszania) w łyżeczce platynowej sproszkowaną krzemionką, dodaje bez mieszania dwie krople kwasu siarkowego i przykrywa szkiełkiem przykrywkowym kollodynowanem; na zewnętrznej stronie tej przykrywki umieszcza się dla chłodzenia kroplę wody, na wewnętrznej stronie kroplę rozcieńczonego kwasu solnego, w której umieszczono ziarenko soli kuchennej. Następnie ogrzewa się zawartość łyżeczki aż do rozpoczynającego wrzenia i pozostawia przez 15 sekund w spokoju; jeśli w substancji był fluor, wydzielają się na szkiełku przykrywkowym kryształki fluorokrzemianu sodowego (p. reakcje sodu).

2. $BaSiF_6$. Analogicznie przeprowadza się reakcję z solami barowymi (p. reakcje baru).

3. Gautier i Clausmann skonstruowali aparat, przy pomocy którego można dojrzeć nagryzienie szkła, wywołane 1.100 mg kwasu fluorowodorowego¹⁾.

Mikroreakcje kwasu węglowego.

1. Wydzielanie dwutlenku węglowego. Badany płyn, względnie ciało stałe, oblane kroplą wody, przykrywa się szkiełkiem przykrywkowym tak, by pod mikroskopem nie było znać baniek gazowych. Z jednej strony preparatu umieszcza się kroplę rozcieńczonego kwasu solnego, a z drugiej ssie się płyn przy pomocy bibuły. Kwas solny, zetknięwszy się z węglanami, wywołuje wydzielanie się banieczek dwutlenku węglowego.

2. $SrCO_3$. Octan strontowy daje z węglanami osad węglanu strontowego (p. reakcje strontu).

Mikroreakcje kwasu krzemowego.

1. Na_2SiF_6 . Kwas krzemowy wolny oznacza się w ten sposób, że substancję skrapia się na płytce celulozowej kroplą fluorku amonowego i taką samą kroplą stężonego kwasu solnego. Po kilku minutach odciąga się roztwór, dodaje kryształek soli kuchennej i obserwuje krystalizację fluorokrzemianu sodowego²⁾.

Kwas krzemowy, otrzymany ze stopów z alkaliami, skrapia się w łyżce platynowej dwiema kroplami stężonego kwasu siarkowego; gdy dwutlenek węglowy przestanie uchodzić, dodaje się

1) Posiedzenia Akad. Umiej. w Paryżu z 24. XII. 1912.

2) Soczewkę przedmiotową należy ochronić szkiełkiem przykrywkowym.

niecو fluoru amonowego, miesza, przykrywa preparowaniem szkiełkiem, na którym wisi kropla rozcieńczonego kwasu solnego i kryształek chlorku sodowego, — i ogrzewa się całość aż do wydzielania się par.

2. *Ba Si F₆*. Analogicznie przeprowadza się reakcyę z solami barowemi.

3. *Rb₄ Si O₄ 12 Mo O₃*. Reakcyą ta jest bardzo czuła, lecz dają ją także inne związki. Substancję stapia się z 5-krotną objętością węglanu sodowego, stop rozpuszcza się we wodzie, a do roztworu dodaje się molibdenianu amonowego i kwasu azotowego w nadmiarze, przyczem wydzielają się związki fosforu i arsenu. Substancję odparowuje się w tygielku platynowym, ogrzewa z wodą i przenosi na szkiełko przedmiotowe, przyczem wydzielają się często krystaliczne żółte ziarna molibdenianu amonowo-krzemowego. O ile wydzielenie to nie nastąpiło, dodaje się do ostygniętej substancyi chlorku rubidowego, który wydziela kryształki o składzie *Rb₄ Si O₄ 12 Mo O₃*.

Grupa II.

Mikroreakcyę kwasu solnego.

1. *Ag Cl*. Z małą ilością wodnego roztworu azotanu srebrowego otrzymuje się osad chlorku, który przekryształizowuje się z amoniaku metodami podanemi przy reakcyach srebra.

2. *Tl Cl*. Z gorących roztworów zakwaszonych słabo kwasem azotowym wydziela azotan talawy bezbarwne kostki chlorku talawego, 10–15 mm, silnie załamujące światło. Reakcyą staje się znacznie czulszą przez dodatek bardzo małej ilości siarczanu platynowego.

3. *K₂ Pt Cl₆*. Z drobną ilością siarczanu platynowego i siarczanu potasowego otrzymuje się żółte ośmiościany chloroplatynianu potasowego, opisane przy potasie (Reakcyą umożliwia rozoznanie chloru od bromu i jodu).

Mikroreakcyę kwasu bromowodorowego.

1. *K₂ Pt Br₆*. Podobnie do *K₂ Pt Cl₆* otrzymuje się pomarańczowe kryształy bromoplatynianu potasowego, nie różniącego się istotnie od pierwszego.

2. *Tl Au Br₃*. Roztwory bromków dają z chlorkiem złotowym i azotanem talawym pomarańczowy drobno-krystaliczny osad, który przekryształizowany w niezbyt wysokiej temperaturze okazuje pomarańczowe słupki, skośno ścięte, o kącie skośności 10°, dwubarwne (blado-żółte i czerwono-brązowe).

3. *TlBr*. Bromek talawy jest podobny do chlorku; kryształki różnią się tylko wielkością (do 4 mm).

4. Reakcja ze skrobią. Jeśli do bromków w roztworze w kwasie solnym dodamy skrobi i ziarenko chloranu potasowego, wydzielą się brom, który zabarwi skrobię na pomarańczowo.

Mikroreakcje kwasu jodowodorowego.

1. K_2PtJ_6 . Z solami platynowymi dają roztwory jodków winowy płyn, który po ogrzaniu wydziela brunatno-czarny osad jodoplatynianu potasowego.

2. HgJ_2 . Z chlorkiem rtęciowym dają jodki jodek rtęciowy (p. reakcje rtęci).

3. Reakcja ze skrobią. Roztwór jodków z małą kroplą kwasu siarkowego zabarwi ziarenko skrobi na niebiesko, względnie po krótkim czasie na czarno.

Mikroreakcje kwasu cyanowodorowego.

Oddestylowanie tego kwasu odbywa się przy pomocy aparatu kulkowego drogą mikrodestylacji (p. str. 53) i schwytywanie produktu destylacji na zatyczce z drutu platynowego lub z włosa szklanego, włożonej przy otworze *B*, a zwilżonej wodorotlenkiem potasowym.

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Roztwór cyanku w wodorotlenku potasowym gotuje się z drobną ilością siarczanu żelazawego, zakwasza kwasem solnym i dodaje nieco chlorku żelazowego.

Grupa III.

Mikroreakcje kwasu siarkowodorowego.

1. *PbS*. Siarczki, wydzielające siarkowodór pod działaniem kwasów, rozkłada się w mikroeksikatorze, którego szkiełko przykrywkowe zaopatrzone jest papierkiem zwilżonym octanem ołowowym.

2. $CaSO_4$. Siarczki zwilża się na szkiełku przedmiotowym roztworem chlorku wapniowego i ustawia nad zbiornikiem z bromem lub wodą bromową tak, by na preparat mógł oddziaływać brom. Po 5—10 minutach przemienia się siarczek (choćby częściowo) na gips.

3. Nitroprussydek. Rozpuszczalne siarczki dają z nitroprussydkiem widoczną reakcję we włoskowatej rurce.

Mikroreakcje kwasu azotowego.

1. Reakcja z siarczanem żelazawym. Badaną substancję odparowuje się do suchości, zwilża stężonym kwasem siarkowym i wkłada ziarenko siarczanu żelazawego.

2. Reakcja nitronowa. Roztwory wodne azotanów w roztworze z kwasem octowym dają z ziarnkiem nitronu po przekryształizowaniu długie igły; reakcję tę daje cały szereg innych ciał.

3. Azotan cynchonaminu. Chlorowodan cynchonaminu daje z roztworem azotanów lub z rozcieńczonym kwasem azotowym bezbarwne, silnie polaryzujące tabliczki i sześcioboki (40—60 mm), z których kwadratowe są charakterystyczne dla jonu NO_3 .

4. Reakcja dwufenilaminowa. Przeprowadza się ją skrapiając suchą pozostałość badanej substancji roztworem dwufenilaminu w kwasie siarkowym.

5. Reakcja z brucyną. Przeprowadza się ją przy pomocy 2%owego roztworu brucyny w stężonym kwasie siarkowym.

5. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Przy pomocy mikroeksikatora wypędza się ze stężonych roztworów azotanów kwas azotowy i gromadzi w kropłi octanu barowego. Po odparowaniu otrzymuje się azotan barowy w postaci bezbarwnych ośmiościanów układu równoosiowego.

Mikroreakcje kwasu chlorowego i nadchlorowego.

Chlorany zamienia się przez ostrożne ogrzanie w nadchlorany; nadchlorany rozpuszcza się we wodzie i otrzymuje z chlorkiem rubidowym bezbarwne, rombowe tabliczki nadchloranu rubidowego; jeśli do roztworu doda się tyle nadmanganianu, by płyn zabarwił się na jasno-różowo, to w razie obecności nadchloranu otrzyma się charakterystyczne rombowe słupki czerwone; nadmanganian rubidowy jest czarny.

Rozdział X.

Jakościowa analiza organiczna.

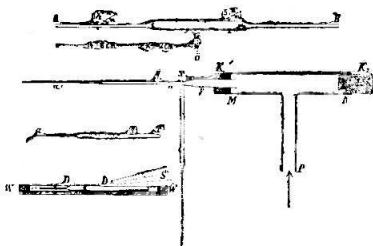
Stwierdzenie węgla.

Reakcję, polegającą na tem, by dwutlenek węglowy wydzielony przez utlenienie substancji organicznej zidentyfikować przy pomocy mleka wapiennego, przeprowadza się metodą Emicha ¹⁾

¹⁾ Zoitsch f. anal. Chemie LVI rocznik, zeszyt 1.

w ten sposób, że do rurki wyciągniętej wprowadza się badaną substancję, poczem zatapia się ją, a po spaleniu substancji organicznej wprowadza się do niej wodę wapienną.

Rurkę sporządza się przez wyciągnięcie rurki z trudno topliwego szkła o zewnętrznej średnicy 5 mm. o wyglądzie rurki AB (Rys. 100); po przecięciu w połowie (a) i wyciągnięciu końca A



Rys. 100. Stwierdzenie węgla.

w rurkę włoskową (α) o średnicy 0.3 mm, łączy się ją przy pomocy korka K_1 z rurą MNP , której otwór N jest zatkany korkiem K_2 , a otwór P jest ściśle złączony z rurką z wapnem sodowanym, z płuczką z wodorotlenkiem potasowym i gazometrem z tlenem; chyżość dopływu gazu tak się reguluje, by przy otwartym korku K_2 przepływały dwie banieczki na jedną sekundę. Po założeniu korka K_2 zgina się rurkę $\alpha\beta\gamma$ pod kątem prostym ku dołowi, wyżarza ją, wyciąga, zatapia i zagina nieco przy α , wyprostowuje przy x , umieszcza przy y zatyczkę ze zmiętej a dobrze wyżarzonej folii platynowej o długości i szerokości 4 mm, — i przystępuje do wprowadzenia badanej substancji.

Substancję wprowadza się na świeżo wyżarzoną włoskę szklaną, o średnicy 0.15 do 0.3 mm, względnie na rynnicę z folii platynowej, o szerokości poniżej 1 mm, a o długości 2 mm., którą stopiono z włoskiem szklanym; substancje łatwo lotne wprowadza się przy pomocy świeżo wyciągniętej włoskowej rurki szklanej o średnicy 0.1 do 0.3 mm. Substancję wprowadza się do y , unikając najstaranniej dotknięcia się jej palcem, a posługując się pincetą z końcami platynowymi i igłami platynowymi, starannie wyżarzonymi; wprowadzenie substancji

odbywa się po usunięciu korka *K* przez *N*, wśród ciągłego przepuszczania strumienia tlenu, który zapobiega napływowi powietrza atmosferycznego, poczem zatapia się rurkę przy *x*.

Jeśli substancja zawiera siarkę lub chlorowce, wprowadza się nieco sproszkowanego i wyżarzonego chromianu ołowiowego wraz ze substancją na ryniencie platynowej albo na osobnej rurce włoskowatej o średnicy 0,5 mm.

Tę wyciągniętą rurkę wkłada się do zwyczajnej rury dla spalań organicznych, o długości 25 cm, a o średnicy 1 cm, i wśród ciągłego obracania nią ogrzewa się ją dwoma palnikami bunsenowskimi na tem miejscu, w którym rurka wyciągnięta się znajduje, — i to tak długo, jak długo szkło barwi płomień gazu; następnie ogrzewa się rurę przez jedną dalszą minutę, poczem przenosi się rurkę bezzwłocznie do małego słoika, wypełnionego do połowy przezroczystą wodą wapienną, zwracając koniec z ku dołowi. Gdy przy pomocy nacisku lub pincety odłamie się koniec z, napłynie do wnętrza rurki woda wapienna, która w obecności dwutlenku węglowego zmętnieje; zmętnienie to daje się zazwyczaj zauważyć gołym okiem; w razie potrzeby obserwuje się przy pomocy lupy albo przy pomocy mikroskopu; w tym ostatnim przypadku układa się rurkę we waniencie *WW* we wodzie, glicerynie lub olejku cedrowym, przykrywa przy *DD* szkiełkiem przykrywkowym, oświetla przy pomocy mikrolampki łukowej stożkiem światła *S* i bada wydzielony węglan wapniowy; jest on zrazu bezpostaciowy; po krótkim okresie czasu wydzielają się romboidalne kryształy i kuliste skupienia.

Reakcja ta występuje wyraźnie w obecności $1/100.000$ mg węgla, a po 5—10 minutach dają ją milionowe części miligrama węgla.

Można też całe oznaczenie mniej ściśle przeprowadzić w ten sposób, że się rurkę wypełnia powietrzem, nie zawierającym dwutlenku węglowego, ssąc je ustami z flaszki, wypełnionej do połowy ługiem, — poczem rurkę zatapia się.

Oznaczenie węgla w większej nieco ilości w substancji organicznej przeprowadzić można w ten także sposób, że substancję utlenia się przy pomocy saletry i bada wyciąg wodny mikrochemicznie przy pomocy ocianu strontowego.

Stwierdzenie azotu.

Bardzo małe ilości azotu dają się oznaczyć przy pomocy rurek włoskowatych przez zamianę azotu na amoniak, — i zidentyfiko-

wanie amoniaku przez zmianę barwy papierka lakmusowego, albo przez wydzielenie z chlorku platynowego osadu chloroplatynianu amonowego (p. reakcyje amonu).

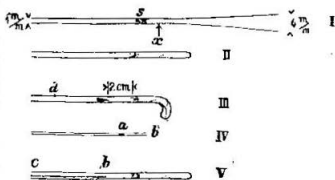
Do rurki włoskowatej (Rys. 101. I) wsuwa się wyżarzoną uprzednio w pincecie zatyczkę asbestową i ogrzewa rurkę w tem miejscu aż do zmiękczenia szkła, aby asbest silnie przylgnął do rurki. W miejsce x wprowadza się nieco tlenku wapniowego, badaną substancją i znowu tlenek wapniowy, razem najwyżej kilka miligramów, które się dobrze miesza przy pomocy drucika platynowego.

Z utwardzonej bibuły do sączenia wycina się równoramiennej trójkącik, o średnicy

odpowiadającej średnicy rurki, a o wysokości 4—5 mm i zanurza się go przez chwilę w roztworze czerwonego lakmusu, tak, by bibuła na przestrzeni 1 mm zczerwieniała, i wsuwa się trójkącik ten do lewej strony rurki tak, by pozostał w odległości około 2 cm od asbestu. Roztwór lakmusu dla tego celu sporządza się w ten sposób, że się stężony roztwór niebieskiej tynktury zakwasza kwasem siarkowym w takiej ilości, by roztwór był $n/10$ — $n/20$.

Następnie zatapia się rurkę po prawej stronie (II) przy pomocy mikropłomienia, ogrzewa nim tę część mieszaniny, która leży najbliżej zatyczki asbestowej, zwiększa płomień do wysokości 1—2 cm, i ogrzewa nim mieszaninę tak silnie, aż rurka stopi się w tem miejscu (III). Wskutek tego przejdzie amoniak do tej części rurki, która jest przed zatyczką asbestową i zmienia zabarwienie lakmusu.

Jeśli reakcyja ma być stwierdzona przy pomocy chlorku platynowego, wprowadza się go do „wąskiej” rurki (IV) w ten sposób, że rurę stapia się przy a , ucina tak, by część ab miała kilka milimetrów, ogrzewa tę część odciętą przez szybkie przesunięcie jej przez płomień i zanurzenie końca b w kropli odczynnika; stygnąca rurka wsysa w siebie odczynnik, poczem wsuwa się ją do rurki szerszej przy c (V) i stapia z nią. Reszta postępowania jest taka sama, jak poprzednio.



Rys. 101. Stwierdzenie azotu.

W powyższy sposób dają się wykazać minimalne ilości azotu, np. 0·0001 mg azotu w odpowiedniej ilości mocznika. Przy tak małych ilościach jest pożądanem, by pracować pod zmniejszonym ciśnieniem, a więc wypompować powietrze przed ogrzaniem i zatopić rurkę przy *d*.

Użyte odczynniki należy przez próbne doświadczenie zbadać, czy nie są zanieczyszczone tą substancją, której się poszukuje.

Reakcyę *Lessaigne'a* przeprowadzić można mikrochemicznie w rurce włoskowatej, z jednej strony zatopionej, dbając o to, by użyć małego nadmiaru sodu, zresztą w sposób praktykowany w makroanalizie.

Stwierdzenie siarki.

Siarkę stwierdza się przez dostosowanie metody *Carius'a*, przy użyciu zatopionej rurki kwarcowej. Rurkę taką o średnicy $1\frac{1}{2}$ —2 mm, a długości 2—4 cm, zatapia się na jednym końcu i wprowadza do niej substancję i 0·1—0·5 mm³ stężonego kwasu azotowego. Przez jednoobrotowe centryfugowanie przesuwa się płyn na dno rurki, poczem zatapia się ją u góry przy pomocy dmuchawki.

Ogrzewanie zatopionej rurki odbywa się w sposób podany przy węglu.

Następnie centryfuguje się rurkę, by jej zawartość znalazła się na dnie, — i ochroniwszy oczy okularami ochronnymi, otwiera się rurkę przez ogrzanie, poczem odcina się przy pomocy diamentu zwężoną część rurki. Dla usunięcia nadmiaru kwasu przenosi się zawartość rurki przy pomocy rurki włoskowatej na małe szkielek przedmiotowe, odparowuje ostrożnie przy użyciu palnika spirytusowego, dodaje kropelkę (0·1 do 0·2 mm³) wody i wciąga cały roztwór do tej samej rurki włoskowatej, zawierającej jeszcze na swych ściankach z uprzednich czynności dostateczną resztę kwasu. Tę rurkę włoskową zatapia się, centryfuguje, by do zatopionego końca substancja spłynęła i upewnia się przy pomocy mikroskopu o przezroczystości substancji. Następnie ogrzewa się rurkę włoskową ostrożnie, zanurza jej otwarty koniec w roztworze chlorku barowego, przyczem odczynnik wpłynie do rurki; przez centryfugowanie miesza się go ze substancją, i stwierdza zaraz i po upływie 30 minut, czy wydzielenie się siarczanu barowego nastąpiło.

Czułość reakcyi wynosi około 0·00005 mg.

Ta sama rurka kwarcowa daje się kilka razy użyć, gdyż od-

czyszczenie jej daje się przeprowadzić, a przy każdym oznaczeniu traci się tylko małą część odciętej rurki.

Stwierdzenie fosforu.

Stwierdzenie fosforu przeprowadza się w sposób podobny do sposobu stwierdzenia siarki. Pozostałość po odparowaniu kwasu azotowego zadaje się amoniakiem i dodaje grudkę octanu magnezowego, poczem stwierdza się wydzielanie fosforanu amonowo-magnezowego. O nieobecności arsenu należy się upewnić przy pomocy reakcji Bettendorffa, którą przeprowadza się w rurce wyciągniętej.

Stwierdzenie chlorowców.

Chlorowce stwierdza się w sposób analogiczny, jak przy makroanalizie. Jest prawdopodobne, że specjalna technika mikrochemiczna powyżej opisana, dałaby się dostosować do chlorowców z dobrym skutkiem.

Stwierdzenie boru w substancjach organicznych.¹⁾

Osuszoną substancję żarzy się w obecności czystego węgla sodowego, pozostałość wytrawia się kwasem fosforowym i alkoholem metylowym, destyluje i zbiera destylat w tyglu platynowym, w którym się znajduje 5 kropeł normalnego węgla sodowego; następnie odparowuje się do suchości. Pozostałość zawiera cały bor jako boran sodowy; pozostałość tę rozpuszcza się w 4 kroplach 10/n — kwasu solnego i $\frac{1}{2}$ cm³ wody. Intensywność zczzerwienienia papierka kurkumowego umożliwi porównanie z preparatami o znanej zawartości. W ten sposób stwierdzić można 0.000001 mg boru.

Rozdział XI.

Mikrochemiczne reakcje związków organicznych.

Poniższem zestawieniem są objęte charakterystyczniejsze reakcje mikrochemiczne ważniejszych związków organicznych. Sy-

¹⁾ G. Bertrand i G. Agulhon: Posiedzenie Akademii Umiejętności w Paryżu 22. XII. 1913.

stematycznego toku pracy dla tychże związków dotychczas mikrochemia nie posiada, między innymi także i z tego powodu, ponieważ dla wielu związków organicznych dotychczas reakcji mikrochemicznych wogóle nie opracowano.

I. Nasycone połączenia alifatyczne.

1. Połączenia jednoatomowe.

Alkohole. 1. Próbę jodoformową przeprowadza się ze względu na lotność jodoformu w mikroeprowetce; wydzielone kryształy jodoformu przyjmują kształt sześcioboków, względnie figur, przypominających gwiazdki śniegu.

2. Utlenianie alkoholi na odpowiednie kwasy przeprowadza się przy pomocy kwasu chromowego, w mikroretorcie (Rys. 37) — a kwasy zidentyfikować można przy pomocy reakcji dla nich charakterystycznych.

3. Dla stwierdzenia minimalnych ilości alkoholu służy ta własność, że pierwsze krople destylatu w razie obecności alkoholu spływają w postaci kropel oleistych¹⁾, albo w postaci kropel zaopatrzonych wydłużeniem ogonkowatym; ponadto można w kropli destylatu zidentyfikować alkohol przy pomocy reakcji jodoformowej. Dla tej destylacji używa się 5 cm³ płynu, które umieszcza się w epruwetce o długości 180 mm, o średnicy 24 mm, pionowo ustawionej nad siatką drucianą; do szyjki epruwetki wprowadza się korek z rurką o długości 80 cm, a o średnicy zewnętrznej 3 mm. Podobnie zachowuje się jednakże we większych ilościach aceton.

Merkaptany. *Merkaptan etylowy.* Z ciepłego roztworu alkoholowego wydziela żółty tlenek rtęciowy po dłuższym czasie srebrzyste sześcioboki, sześciopromienne gwiazdy i blaszki o składzie $(C_2H_5S)_2Hg$. Gwiazdy znikają między skrzyżowanymi nicołami odrazu. Sześcioboki mają kierunek zaćmienia równoległy do jednego boku.

Aminy.²⁾ *Jednoaminy i zasady amonowe czwartorzędne* dają połączenia o charakterze fosforanu amonowo-magnezowego i połączenia podwójne z octanem uranylowym.

Dwuaminy dają połączenia zbliżone do fosforanu amonowo-sodowego.

¹⁾ Klöcker Zentralblatt für Bakt. 1911, tom 31, str. 100.

²⁾ Behrens: Mikrochemischer Nachweis von Atkylaminen, Zeits. für anal. Chemie XLI, str. 269.

Żelazocyjanek potasowy i kwas solny daje krystaliczne osady z zasadami trzecio- i czwarto-rzędzonymi.

Chlorek platynowy sam lub z jodkiem sodowym, chlorek palladowy, chloranil dają charakterystyczne osady.

Reakcja zdążająca do wytworzenia olejku gorczycznego daje się również przeprowadzić przy użyciu minimalnych ilości substancji.

Dla rozdzielenia poszczególnych grup używa Behrens sulfochloroku benzolu, dwunitro- β -naftolu i chloroku platynowego.

*Amin metylowy.*¹⁾ Z jodkiem potasowo-bismutowym pomarańczowo-żółty osad o wyglądzie sześciobocznych gwiazd (25—35 mmm, wyjątkowo do 100 mmm).

(Rys. 102).

Z chlorkiem złotowym i bromkiem sodowym ciemno-czerwone sześcioboki i igły (do 50 mmm) o zaćmieniu prostym; chlorek złotowy i jodek

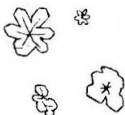
sodowy daje czarne kryształy prostokątne, sześcioboczne, także i krzyże do 25 mmm.

Chlorek platynowy (we formie stałej) daje żółte graniastosłupy, 400—500 mmm o prostym zaćmieniu, chlorek platynowy i bromek sodowy daje sześcioboczne i rombówce płytki, i słupki (do 50 mmm) barwy czerwonej o zaćmieniu prostym; chlorek platynowy i jodek sodowy czarne tabliczki kwadratowe, czworoboczne i sześcioboczne (do 10 mmm).

Amin dwumetylowy. Chlorek złotowy i bromek sodowy wydzielają krwisto-czerwone kryształy, do 500 mmm długości, do 50 mmm szerokości. (Rys. 103).

Kwas krzemowo-wolframowy wydziela bezbarwne kryształy bardzo silnie załamujące światło (25 mmm) o kącie ostrym 71° ; zaczynają się one tworzyć przy brzegu kropli, a przez potarcie drucikiem platynowym wywołać można bardzo obfitą krystalizację. (Rys. 104).

Amin trójmetylowy. Chlorek złotowy i bromek sodowy wy-



Rys. 102.

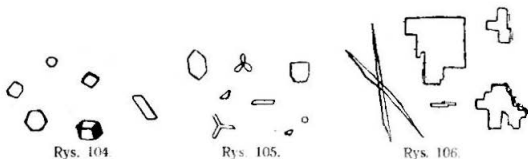


Rys. 103.

¹⁾ Bolland: Studya mikrochemiczne część I. (Chemik polski 1909) i sprawozdania z posiedzeń Akad. Um. we Wiedniu (M. f. Ch. 29. 965).

dziela szkarłatne igły (20 mmm), zrosłe najczęściej w rozety z trzech. Częste są też takie rozety z liści i tabliczki różnoboczne. (Rys. 105).

Amin etylowy. Jodek potasowo-bismułowaty użyty w wielkim nadmiarze wydziela czerwone pałeczki i płytki romboidalne i sześcioboczne (do 20 mmm).



Rys. 104.

Rys. 105.

Rys. 106.

Chlorek złotawy i bromek sodowy wydziela czerwone igły i płytki romboidalne (do 70 mmm). Kąt ostry rombów 63° ; zaćmienie wzdłuż przekątnej.

Amin dwuetylowy. Chlorek złotawy i bromek sodowy wydziela długie (600 mmm), a cienkie (10—15 mmm) żółte i brązowe igły i słupki.

Amin trójetylowy. Odczynnik Essbacha wydziela żółte igły, do 100 mmm, gromadzące się w gwiazdy, a także występujące jako pasmo równoległych igieł o zaćmieniu prostym.

Normalny amin propylowy. Chlorek złotawy i bromek sodowy wydziela ceglaste i czerwono-brązowe igły, długości do 700 mmm, szerokości do 15 mmm, — i tabliczki (200 mmm). Niektóre grubsze kryształy mają refleks stalowo-szary. (Rys. 106).

Amin izobutylowy. Chlorek platynowy i jodek sodowy wydziela wybitnie fioletowe, niekiedy ciemnofioletowe kwadratowe tabliczki (50 mmm), nie polaryzujące.

Amin izoamylowy. Jodek potasowo-bismułowaty wydziela z rozcieńczonych roztworów iglaste i drzewiaste twory, rzadziej romby, o kącie ostrym 53° , barwy ceglastej do czerwono-brązowej (do 25 mmm).

Amin heksylowy. Chlorek złotawy i bromek sodowy wydziela ceglasto-czerwone kryształy, najczęściej tabliczki do 30 mmm, zrosłe w szeregi.

Aldehydy.¹⁾ Jako odczynniki mikrochemiczne dają się za-

¹⁾ Behrens: Chem. Ztg. 1902, 1125, 1152, 1903, 1105.

stosować: chlorowodan fenilhydrazyny i p-nitrofenilhydrazyny; pierwszy wymaga dodatku octanu sodowego.

Redukcyjne działanie aldehydów stwierdzić można przez ogrzanie z mieszaniną chinoliny, kwasu solnego i żelazicyanku potasowego, przyczem wydzielają się kwadraty, prostokąty i rauty żelazocyanku chinoliny (p. rys. 113).

Reakcja Fischera i Penzoldta z kwasem dwuazobenzolosulfonowym, zmierzająca do uzyskania czerwono-fioletowego zabarwienia, jest po upływie 10 do 20 minut także przy mikrochemicznym toku pracy widoczna.

Aldehyd octowy daje z chlorowodanem semikarbazydu i octanem sodowym po zagęszczeniu bezbarwne romboidy i soczewki o kącie zaćmienia 33° .

Wodnik chloralu daje z chlorowodanem fenilhydrazyny i chlorkiem sodowym produkt kondensacji, krystalizujący w bezbarwnych igłach, które po pewnym czasie barwią się na żółto lub brązowo.

Kwasy tłuszczowe. Kwas mrówkowy. Z azotanem cerowym daje kwas mrówkowy (względnie mrówczan magnezowy) przezroczyste bezbarwne kryształy mrówczanu cerowego, 50—70 mmm (Rys. 107).

Także octan ołowiowy, azotan srebrowy i rtęciawy dają z kwasem mrówkowym dobrze krystalizujące osady.



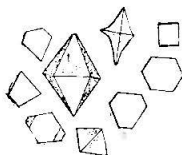
Rys. 107.

Kwas octowy. Z mieszaniną mrówczanu uranylowego i sodowego dają octany czworościany octanu sodowo-uranylowego, opisanego przy sodzie.

Azotan srebrowy wydziela z obojętnych albo słabo zakwaszonych roztworów octanów bezbarwne kryształy (do 400 mmm)

octanu srebrowego o kształcie wydłużonych sześcioboków i rautów, często zrosłych w gwiazdy. Kąt ostry rautów wynosi $73\cdot5^{\circ}$, kąt skośności zaćmienia graniasłupów wynosi 8° .

Kwas propionowy. Octan barowy wydziela bezbarwne kryształy 30—60 mmm, silnie polaryzujące (Rys. 108), o kącie ostrym 62° .



Rys. 108.

Azotan miedziowy wydziela rauty zbliżone do kwadratów (200—300 mmm), o zaćmieniu wzdłuż przekątnej, jakoteż i sześcioboki.

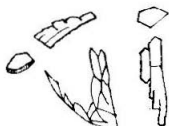
Azotan srebrowy wydziela rauty (150—200 mmm), często zrosłe, o kącie ostrym 72° , o kącie skośności zaćmienia 8° ; przez zagęszczenie rozcieńczonych roztworów powstają długie, pokręcone dendryty.



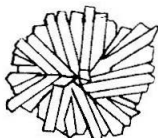
Rys. 109.

Kwas masłowy. Azotan rtęciawy wydziela pęczki cienkich igieł, 60 mmm (Rys. 109).

Kwas izowaleryanowy wydziela w obecności octanu miedziowego kuleczki, które zwolna same, a prędzej po dodaniu 10—12% alkoholu wydzielają kryształy układu jednoskośnego (do 30 mmm), a mianowicie graniastostupy, które są trzy



Rys. 110.



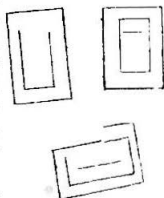
Rys. 111.

razy tak długie jak szerokie, zrosłe po 2 lub 3, tabliczki sześcioboczne i kulki (Rys. 110).

Azotan cynkowy wydziela cienkie a skośne tabliczki, zrosłe w kolczaste kule (150—200 mmm) (Rys. 111).

Azotan srebrowy wydziela rauty (70—100 mmm), azotan rtęciowy prostokąty i rauty (20—50 mmm).

Kwas kapronowy. Z obojętnych lub amoniakalnych roztworów wydzielają się pod działaniem związków cynkowych rombów blaszki (80—120 mmm), pod działaniem związków miedziowych niebiesko-zielone kuleczki, które po dodaniu alkoholu krystalizują w postaci sztabek i skośnych krzyżyków (40—60 mmm).



Rys. 112.

Kwas enantylowy. Sól cynkowa krystalizuje w prostokątnych blaszkach (200—300 mmm) o wyraźnej strukturze (Rys. 112).

Kwas kaprylowy. Sól wapniowa krystalizuje w blaszkach.

Kwas kaprynowy. Sól wapniowa krystalizuje w igłach i prostokątnych blaszkach.

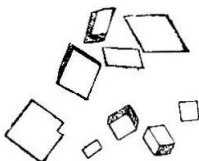
Kwas palmitowy i stearowy daje po zmydleniu iglaste kryształy mydła (p. tłuszcze).

Związki cyanowodorowe. *Kwas cyanowodorowy* p. część nieorganiczna.

Kwas żelazocyanowodorowy wykazać można przy pomocy znanej reakcyi ze związkami żelaza.

Z chinoliną i kwasem solnym daje on kryształy o wyglądzie prostokątów, kwadratów i rautów, będące żelazocyankiem chinoliny (Rys. 113).

Kwas żelazicyanowodorowy daje prócz reakcyi ze związkami żelaza, charakterystyczną reakcyę z chlorowodanem benzydyny i octanem sodowym, a mianowicie jasno-niebieskie małe rauty i gwiazdki.



Rys. 113.

2. Połączenia dwuatomowe.

Kwasy oksytłuszczowe. *Kwas glikolowy* daje z wodorotlenkiem wapniowym brązowe włoski i igły.

Z siarczanem miedziowym dają glikolany alkaliów niebieskawo zielone, krótkie, skośne pryzmaty (60—150 mmm), o kącie ostrym 73° , kierunek zaćmienia tworzy z krawędzią graniastosłupa kąt 26° .

Azotan srebrowy daje z glikolanami alkaliów skośnokątne blaszki.

Kwas mlekowy gotowany z tlenkiem cynkowym daje bezbarwne sztabki, płytki i gwiazdy.

D w u a l d e h y d y. *Glyksal* daje z fenilhydrazyną zrazu żółty, kłaczkowaty osad, który w obecności nadmiaru odczynnika przechodzi w czerwono-żółty osazon, tworzący gwiazdy i krzyże.

A l d e h y d o k w a s y. *Kwas glyksalowy* daje z octanem wapniowym w roztworze obojętnym prostokątne sztabki o zaćmieniu prostym.

Także z fenilhydrazyną otrzymuje się charakterystyczny osad.

K e t o k w a s y. *Kwas pyrogronowy* daje z fenilhydrazyną pęczki delikatnych igiełek, z których większe pozostają między skrzyżowanymi nikolami we wszystkich położeniach jasne, a mniejsze mają zaćmienie proste.

Z o-fenilodwuaminem i octanem sodowym blade-żółte pęki pręcików o skośnym zaćmieniu.

Kwasy dwukarbońowe. *Kwas szczawioowy.* Z azotanem srebrzym dają obojętne albo kwasem octowym zakwaszone roztwory kryształy szczawianu srebrzego (12—40 mmm) w postaci bezbarwnych, sześciobocznych sztabek, płytek i rautów, o kącie skośnym 58° ; zaćmienie u rautów wzdłuż przekątnej; u sztabek proste.

Z azotanem wapniowym — szczawian wapniowy (p. reakcyę wapnia).

Charakterystycznym jest też sublimat kwasu szczawioowego: rauty (60—80 mmm), o kącie ostrym 65° , — i graniastosłupy.

Kwas malonowy. Wolny kwas i jego sole alkaliczne dają z octanem ołowiowym biały osad, który przekryształizowany z gorącej wody daje cienkie graniastosłupy (do 300 mmm) i pęki igieł o prostym zaćmieniu. Z octanem miedziowym otrzymuje się malonian ołowiowo-miedziowy, w postaci blade-zielonych rautów, krzyżów i toczaków; kąt ostry rautów 85° , kierunek zaćmienia tworzy z kierunkiem dłuższej przekątnej kąt 4° .

Kwas bursztynowy wydziela z octanem ołowiowym drobno-kryształiczny osad, który po pewnym czasie przechodzi w rauty, 90—120 mmm, o kącie ostrym 70° , względnie 75° .

Z azotanem srebrzym dają bardzo rozcieńczone roztwory igły, rauty i krzyże do 150 mmm.

D w u a m i n y. *Etylenodwuamin.* Kwas winowy wydziela winian etyleno-dwuaminy. Kryształy (Rys. 114) mają do 300 mmm długości, do 100 mmm szerokości.



Rys. 114.

Kwas krzemowo-wolframowy wydziela osad silnie załamujący światło, pod mikroskopem bezbarwny, we formie płytek, tabliczek i graniasto-



Rys. 115.

słupów (Rys. 115). Kąt ostry wynosi 81° , wielkość do 50 mmm. Zaćmienie skośne; kąt skośności 55° wobec słupków, a wzdłuż przekątnej wobec tabliczek.

Pięciometylenodwuamin. Z chlorkiem złotowym tworzy kryształy o przekroju sześciobocznym i rombowym, o wygładzie po-dłużnych płaskich płyt barwy jasno-żółtej. Z chlorkiem złotowym

i jodkiem sodowym regularne sześcioboki o wielkości 25 mm, — obok tworów podłużnych.

Jodek potasowo-bismutowy daje długie (100 mm długości, a 10 mm szerokości) czerwone igły, często na krótszej krawędzi wystrzępione; produkt reakcji jest nietrwały.

Alkohol o aminy. *Cholina*. Z chlorkiem złotowym kryształki i krzyżki barwy żółtej, do 15 mm.

Z chlorkiem rtęciowym bezbarwne słupki, do 20 mm, o kącie skośności zaćmienia 39° .

Aminokwasy. *Glykokol* daje z siarczanem miedziowym i nadmiarem amoniaku, w miarę odparowywania amoniaku, długie igły i prostokątne pryzmaty (500—800 mm) zrosłe w kępy, w świetle odbitem barwy niebieskiej, w świetle przepuszczonym barwy brązowej, o prostym zaćmieniu.

Alanina daje z miedzią analogiczne połączenie jak glykokol, o postaci cienkich sztabek, gwiaździsto ułożonych.

Kwas amido-waleryanowy daje z octanem miedziowym igły, które pod mikroskopem przedstawiają się bezbarwnie; igły te są ze sobą zrosłe i mają do 20 mm.

Leucyna daje w roztworze amoniakalnym z siarczanem miedziowym, podobnie jak glykokol, osad (60—100 mm) krystalizujący w małych płytkach, sztabkach i kulkach, mający w świetle przepuszczonym barwę brązową, w świetle odbitem barwę jasno-niebieską.

Betaina daje z chlorkiem złotowym żółte, prostokątne i sześcioboczne kryształy, około 30 mm, o zaćmieniu prostym.

Z żelazocyankiem potasowym i kwasem solnym osad bezbarwny (Rys. 116).



Rys. 116.

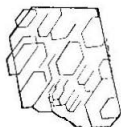
Tauryna wydziela się pod działaniem alkoholu w postaci bezbarwnych kryształów, przypominających wyglądem chloroplatynian sodowy; kąt ostry wynosi 129° , zaćmienie skośne.

Pochodne kwasu węglowego. *Kwas ksantogenowy*. Sole tego kwasu, np. sól potasowa, dają z octanem ołowiowym delikatne igły.

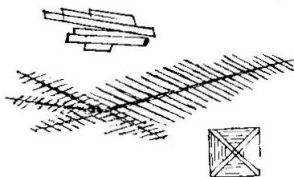
Mocznik. Kwas azotowy wydziela rauty (Rys. 117) o kącie ostrym 82° ; kąt skośności zaćmienia kryształów pryzmatycznych wynosi 40° .

Z kwasem szczawiowym otrzymuje się tabliczki, do 50 mmm, o kącie skośności zaćmienia 36° .

Tiomocznik daje z chlorkiem platynowym w roztworze kwaśnym krwiste i brązowo-czerwone siatki i sztabki, o kącie ostrym



Rys. 117.



Rys. 118.

60° , dochodzące do 2 mmm; z roztworów bardzo rozcieńczonych wydzielają się blado-żółte kwadraty i sześcioboki (Rys. 118).

Gwanidyna daje z chlorkiem złotowym długie, żółte igły, o zaćmieniu prostym.

Metylogwanidyna daje z chlorkiem złotowym żółte słupki o długości 400 mmm, a szerokości 15 mmm. Kąt skośności zaćmienia 15° .

Odczynnik Essbacha wydziela z roztworów metylogwanidyny żółto-zielone twory, do 500 mmm długości, do 40 mmm szerokości, kąt skośności zaćmienia 17° .

Kreatyna; z kwaśnych roztworów wydziela amoniak długie, jednoskośne sześcioboki.

Kreatynina daje z kwasem pikrynowym pęki igieł.

Kwas cyanurowy daje z amoniakiem i roztworem soli miedziowej osad różowy, który pod mikroskopem przedstawia się w postaci bezbarwnych igieł.

Cyanamid daje z azotanem srebrowym żółty osad, który przekształcony z gorącego amoniaku daje igły.

Kwas siarkocyjanowy. Reakcja z chlorkiem żelazowym daje się też mikrochemicznie przeprowadzić, przy użyciu małej ilości chlorku żelazowego.

3. Połączenia trójatomowe.

Alkohole. *Gliceryna* ogrzewana z kwaśnym siarczanem potasowym i asbestem daje akroleinę (p. tamże); roztwory wodne muszą być zagęszczone.

Glicerynę można też rozpoznać po przeprowadzeniu jej w nitroglicerynę. W tym celu ogrzewa się ją (względnie jej stężone roztwory wodne) z sześciokrotną objętością mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i azotowego, miesza i po kilku minutach rozcieńcza wodą, przyczem oleista nitrogliceryna wydzieli się w postaci kropli. Po przemyciu odciąga się płyn ostrożnie przy pomocy gładko zatopionej rurki włoskowatej i osusza w ciągu kilku godzin w mikropruwetce śpiczastej (Rys. 119), do której dano nieco chlorku wapniowego. Zupelnie przezroczystą kroplę nitrogliceryny zbiera się do rurki włoskowatej i przez szybkie ogrzanie sprowadza się eksplozyję.



T ł u s z c z e. Mikrochemicznie spożytkowuje się z d o l - Rys. 119.
 ność barwienia się tłuszczów przy pomocy tak zwanych barwików tłuszczowych; najlepiej nadają się do tego celu: sudan III, szkarłat R, kwas osmowy i alkanina¹⁾. Sudan barwi tłuszcze słomkowo, względnie czerwono; barwienie trwa, zwłaszcza u stałych tłuszczów, bardzo długo (do 24 godzin), i wymaga niejednokrotnie ogrzania do temperatury topliwości (kwas palmitowy i stearowy). — Szkarłat R barwi po 15 do 30 minutach na czerwono, po dodaniu kwasu siarkowego na niebiesko. — Kwas osmowy barwi wiele tłuszczów na brązowo; delikatne ogrzanie przyspiesza barwienie, woda utleniona powoduje odbarwienie. — Alkanina barwi na ciemno-czerwono. — Powyższe barwiki barwią też i inne substancje jak np. olejki eteryczne, garbniki i t. d.

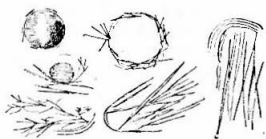
Zmydlenie przeprowadza się na szkiełku przedmiotowym przy pomocy amoniakalnego roztworu wodorotlenku potasowego²⁾. Preparat przykryty szkiełkiem przykrywkowym ochrania się woskiem przed wyparowaniem. Po kilku godzinach lub 1 dniu (nie wcześniej) ukazują się na brzegu tłuszczu iglaste kryształy mydła; między skrzyżowanymi niciami świecą one słabo, czem różnią się od kryształów związków potasowych; część tłuszczu, obwarowana kryształami mydła, niedostępna dla ługu, pozostaje niezmieniona. Także i luźne kryształy są widoczne (Rys. 120²⁾).

Niektóre tłuszcze można też rozpoznać po charakterystycznych formach „myelinowych“; formy te powstają z tłuszczów pod działaniem alkaliów i mają wygląd kul, wieńców i t. d., a należą do kategorii płynnych kryształów.

¹⁾ p. odczynniki.

²⁾ Tunmann, Pflanzenmikrochemie, 163.

Alkoholokwasy. *Kwas jabłkowy* i *jabłczany* dają z azotanem srebrnym krążki o 20—30 mmm i rozety o 40—70 mmm.



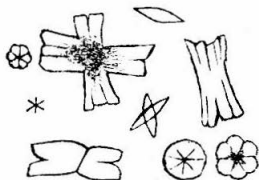
Rys. 120.

Aminokwasy. *Asparagina* wydziela krystaliczny związek miedziowy przy przeprowadzeniu reakcji w sposób podobny jak u glikokolu; związek ten wydziela się w postaci kolczastych kul, tworów soczewkowatych, krzyżów i t. d.

(Rys. 121); w świetle przepuszczonym są te kryształy bezbarwne, w świetle odbitem jasno-niebieskie.

4. Połączenia czteroatomowe.

Alkoholokwasy dwukarbonowe. *Kwas winowy*. Octan potasowy wydziela z roztworu kwasu winowego, względnie



Rys. 121.



Rys. 122.

z winianów zakwaszonych kwasem octowym, tabliczki i kwadraty, 8—12 mmm, prostokąty 20—30 mmm, symetryczne sześcioboki z dwoma kątami po 90° , trapezy i prostokąty z wcięciami, 100—200 mmm. Zaćmienie prostokątów jest proste, sześcioboków wzdłuż linii dzielącej kąt 90° na połowę (Rys. 122).

Octan wapniowy wydziela w obecności alkoholu kryształy opisane przy mikroreakcyach wapnia.

Kwas cytrynowy. Z azotanem srebrnym daje kwas cytrynowy i cytryniany osad, który po przekryształowaniu przez podgrzanie daje igły, 12—16 mmm.

Z azotanem bizmutowym, zakwaszonym drobną ilością kwasu

azotowego daje bezbarwne soczewki i krzyże, o 15—25 mm, o zaćmieniu wzdłuż przekątni.

5. Połączenia pięcio- i sześćciatomowe.

Alkoholokwasy sześćciatomowe: *Kwas cukrowy*. Z roztworów kwaśnego cukrzanu potasowego wydziela chlorek cezowy kwaśny cukrzany cezowy w postaci bezbarwnych, szklistych sześcioboków, do 400 mm (Rys. 123).



Rys. 123.

Kwas śluzowy. Z roztworów soli sodowych wydziela kwas solny, względnie azotowy dwojakie skośno-



Rys. 124.

kątne pryzmaty (20—300 mm), o kącie skośnym 75° i 50°.

Octan ołowiowy wydziela igły (25 mm), krzyże i gwiazdy (Rys. 124).

Węglowodany. Reakcje ogólne. 1. *Reakcja z fenilhydrazyną*. Modyfikacja Senfta¹⁾. Do reakcji używa się roztworu chlórowodanu fenilhydrazyny w glicerynie (1:10) i octanu sodowego w glicerynie (1:10). Mieszanina 2 kropel powyższych odczynników daje z badanym węglowodanem (Senft używał części roślinnych) odnośny osazon, który po półgodzinnym ogrzaniu na łaźni wodnej i ostudzeniu daje wielkie snopy, wiązki i gwiazdy (Rys. 125). Na zimno otrzymuje się tę reakcję również, jednak po dłuższym okresie czasu i tylko z jednosacharydami. —



Rys. 125.

W modyfikacji de Graaffa przeprowadza się tę reakcję w ten sposób, że mieszaninę 1 kropli fenilhydrazyny i 2 kropli kwasu octowego lodowego gotuje się z cukrem, poczem dodaje się kroplami wody aż do wydzielenia się osazonu.

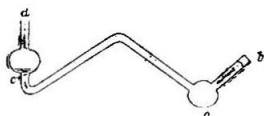
2. Reakcję Trommera przeprowadza się z roztworem Fehlinga w rurce włoskowatej, podgrzewanej na łaźni wodnej.

3. Reakcja Molischa. Cukry i inne węglowodany, jakoteż te glikozydy i ciała białkowe, w skład których wchodzi grupa węglowodanowe, albo które pod działaniem kwasu siarkowego

¹⁾ Sprawozdania z posiedzeń Akademii Umieję. we Wiedniu 1904, I. 3.

dają cukier (ewentualnie furfuroł), dają z α -naftolem charakterystyczne reakcje. W odniesieniu do substancji roślinnych przeprowadzał Molisch reakcję tę w ten sposób, że odrośną część roślinną skrapiał na szkiełku przedmiotowym jedną kroplą alkoholowego (15—20^o/o-owego) roztworu α -naftolu i 2—3 kroplami stężonego kwasu siarkowego, przyczem występuje zabarwienie fioletowe natychmiast, gdy wolny cukier jest obecny, a po pewnym czasie, gdy cukier ten powstaje drogą inwersji.

4. Reakcja przez fermentację. Reakcję tę można wykonać w przyrządzie mikrofermentacyjnym (Rys. 126). Do *a* daje



Rys. 126. Przyrząd dla mikrofermentacji.

się roztwór cukru, który nie może zawierać ponad 25^o/o cukru; w *b* zamyka się go przy pomocy wazeliny; w *c* jest woda wapienna; w *d* umieszcza się aparat z wapnem sodowanym. Po kilku godzinach stwierdzić można

fermentację po zmętnieniu wody wapiennej; można też oddestylować alkohol i przeprowadzić reakcję chloroformową. Reakcję tę wykonać też można na szkiełku przedmiotowym z wgłębieniem oszlifowanym.

5. Zachowanie polarymetryczne stwierdza się drogą mikropolarymetrii (p. tamże).

6. Pentozy i pentozany dają z floroglucyną i kwasem solnym zabarwienie wiśniowe, a przy gotowaniu z rozcieńczonym kwasem solnym furol lub metylofurol.

Reakcje szczególne. *Cukier gronowy* daje z kwasem pikrynowym i acetonem czerwone zabarwienie.

Fenilglukosazon krystalizuje w żółtych igłach, zrosłych na wzór mioteł.

α -*Mannoza* daje bezbarwny hydrazon, w postaci wiązek blaszek ¹⁾ o silnej polaryzacji.

Cukier owocowy daje z drugorzędną asymetryczną metylofenilhydrazyną krystaliczny osazon ²⁾, którego inne cukry nie dają.

Skrobia charakteryzuje się reakcją jodową.

Reakcja barwna *inuliny* z pyrogallolem (zabarwienie fioletowe)

¹⁾ E. Fischer: Berl. Ber. 23. 2118.

²⁾ V. Grafe: Sprawozdania z posiedzeń Akademii Umiej. we Wiedniu, 1905, I.

i rezorcyną¹⁾ (zabarwienie czerwone) daje się mikrochemicznie przeprowadzić; również reakcja *blonnika* z odczynnikiem Schweitzera (pęcznienie) i chlorojodkiem cynkowym¹⁾ (zabarwienie fioletowe).

II. Nienasycone połączenia alifatyczne.

Olefiny. Olefiny (jednakże i trzeciorzędne alkohole) dają z odczynnikiem Denigesa na zimno, względnie po ogrzaniu, zabarwienie jasno-żółte do czerwonego.

Aldehydy. *Akroleina* daje z wodnym roztworem *p*-nitrofenilhydrazyny, ewentualnie zakwaszonej kwasem octowym, pomarańczowe gwiazdki.

Kwasy jednokarbonowe. *Kwas olejowy* barwi się pod działaniem kwasu osmowego (1^o/_o-owego) na czarno.

III. Połączenia izocyklowe.

1. A. Jednordzeniowe połączenia aromatyczne.

Węglowodory. *Benzol* w minimalnych ilościach rozeznąć można w ten sposób, że się go nitruje²⁾, a uzyskany nitrobenzol po zapachu.

Benzol i jego homologi rozpuszczają jod, dając roztwór barwy poziomkowej.

Homologi benzolu dają się rozeznąć po pochodnych, uzyskanych przez sulfuowanie²⁾.

Chlorowcowęglowodory. *Chlorek benzowy*, $C_6H_5CCl_2$ daje z aminami aromatycznymi w obecności chlorku cynkowego barwki, przyczem reagują najłatwiej aminy trzeciorzędne, np. dwumetyloanilina, dając barwik szmaragdowy; powolej reagują aminy drugorzędne np. metyloanilina, dając barwik niebieskozielony, a najtrudniej reagują barwki pierwszorzędne, np. anilina, dając barwik fioletowy²⁾.

Nitropochodne redukują się na anilinę przy pomocy amalgamatu sodowego²⁾, cyny i kwasu solnego, chlorku cynawego i kwasu solnego, pyłu cynkowego i kwasu octowego, lub elektrolitycznie, — i identyfikuje odnośne aminopochodne.

¹⁾ p. odczynniki.

²⁾ p. ustęp: Związki mikrochemicznej syntezy organicznej.

Aninopochodne. Związki te dają z chlorkiem platynowym i jodkiem sodowym, chlorkiem złotowym i bromkiem sodowym, często z chlorkiem rtęciowym, jodkiem potasowo-bismutowym, a w niektórych wypadkach z chinonami, chloranilem, kwasem siarkowym, azotowym i szczawiowym charakterystyczne sole. — Aminy pierwszorzędne dają z dwusiarczkiem węgla olejki gorczyczne.

Anilina. Z chlorkiem platynowym i jodkiem sodowym czerwono-czarne i czarne sztaby i pręciki, często w gwiazdy ugrupowane (80—150 mmm).

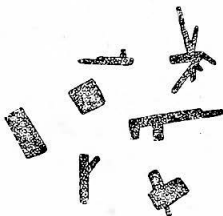
Przy bromowaniu ¹⁾ powstają igły (40—60 mmm).

Roztwór jodu w jodku potasowym i siarczan sodowy dają brązowo-czerwone romboidowe tabliczki.

Octanilid. Przy pomocy ługu można octanilid rozłożyć na anilinę i kwas octowy; anilinę można oddestylować i wykazać sposobami wyżej podanymi; kwas octowy można wypędzić przy pomocy kwasu fosforowego i oznaczyć jako sól uranowo-sodową.



Rys. 127.



Rys. 128.

Toluidyny. Z chlorkiem platynowym i jodkiem sodowym daje p-toluidyna rozety (600—1000 mmm), (Rys. 127); o-toluidyna grube prostokątne pryzmaty (100—200 mmm) (Rys. 128).

Dwufenilamin daje w roztworze stężonego kwasu siarkowego z minimalną ilością azotanów silne zabarwienie niebieskie.

Metylanilina daje z chlorkiem platynowym i jodkiem sodowym skośnokątne kratki 300—500 (Rys. 129).

Dwumetylanilina. daje z chlorkiem benzowym ¹⁾ (p. wyżej) zieleń malachitową. Z kwasem dwuazobenzosulfonowym i sodą

¹⁾ p. ustęp: Związki mikrochemicznej syntezy organicznej.

daje oranż metylowy, krystalizujący w pomarańczowych igłach (50 mmm). Z chloranilem w roztworze benzolowym barwi się dwumetylanilina na niebiesko; w miarę odparowania roztwornika wydzielają się pryzmaty o silnej dwubarwności niebiesko-szarej.

Benzylamin daje z roztworem α naftochinonu w benzolu pryzmaty, pęki igieł i toczaki, barwy czerwonej.

Hydrazyny. *Chlorowodan fenilhydrazyny* daje z furforolem i octanem sodowym bezbarwne krople, które przechodzą w nieregularne, czworoboczne blaszki i wydłużone sześcioboki (40—60 mmm).

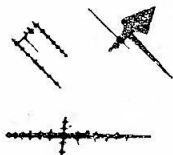
Reakcje z kwasem pyrogronowym p. tamże.

Fenole. Redukcyjne działanie fenoli stwierdza się przy pomocy mieszaniny chinoliny, rozcieńczonego kwasu solnego i żelazicyanku potasowego, przyczem wydzielają się kwadraty, prostokąty i rauty żelazocyanku chinoliny (p. kwas żelazocyjanowodorowy).

Barwne reakcje z chlorkiem żelazowym, jakoteż reakcja Liebermanna z kwasem azotawym dają się mikrochemicznie zastosować.

Kwas karbolowy. Brom daje trójbromofenol w postaci białych pałeczek (40—60 mmm) (Rys. 130).

Pyrokatechina redukuje azotan srebrowy na zimno.



Rys. 129.



Rys. 130.

Rezorcyna daje przy ogrzaniu do 200° z bezwodnikiem kwasu ftalowego w obecności chlorku cynkowego fluoresceinę.

Z benzochinonem daje chinhydron o prostokątnych tabliczkach i silnej dwubarwności (żółto-czerwonej).

Hydrochinon daje chinhydron o prostokątnych i skośnych tabliczkach o kącie ostrym 61°, o dwubarwności czerwono-brązowej do czarnej.

Pyrogallol daje z benzochinonem chinhydron w postaci małych sztabek o czarno-żółtej dwubarwności.

Floroglucyna. Reakcja barwna z drzewem sosnowym, zwilżonym kwasem solnym (zabarwienie fiołkowe występujące po delikatnym podgrzaniu po 1 minucie), i reakcje z roztworem waniliny, absolutnego alkoholu, wody i stężonego kwasu solnego ($0.005 \text{ g} : 0.5 \text{ g} : 0.5 \text{ cm}^3 : 3.0 \text{ cm}^3$) (zabarwienie jasno-czerwone, później fiołkowe) daje się mikrochemicznie przeprowadzić.

Chinony, *Parachinon* charakteryzuje się wyżej opisanymi chinhydronami.

Chloranil p. reakcję z dwumetylaniliną.

Nitrofenole *Kwas pikrynowy* daje z akrydyną małe igły.

Alkohole. *Alkohol benzyłowy* daje się utlenić przy pomocy kwasu chromowego na aldehyd i kwas benzoesowy, poczem identyfikuje się te produkty odnośnymi reakcjami.

Aldehydy. *Aldehyd benzoesowy* daje w ciepłym roztworze zawierającym 10% kwasu octowego i 2% alkoholu, z p-nitrofenilhydrazyną żółte igły 120—200 mmm, o kącie skośności 34° , (Rys. 131).

Semikarbazyd daje bezbarwne, skośnokątne pałeczki, o prostym zaćmieniu.

Ketony. *Acetofenon*. Kwas pikrynowy w stanie stałym daje krótkie pryzmaty dachówkowato zakończone, o skośnym zaćmieniu,

pod mikroskopem bezbarwne, w większych ilościach jasno-żółto-zielone.

Semikarbazyd daje igły.

Kwasy jednokarbońowe odznaczają się zdolnością sublimacji, przyczem po przekryształowaniu przez nachuchanie lub z gorącej wody, dochodzi się do kryształów bardzo charakterystycznych. Dają one też dobrze kryształizujące sole, z których sól srebrna ma najczęstsze zastosowanie; jako czynnika zobojętniającego używa się octanu sodowego.

Kwasy, które okazują także charakter zasadowy, dają charakterystyczne reakcje z chlorkiem platynowym i jodkiem sodowym.

Kwas benzoesowy. Sublimat daje pęki przedstawione na rys. 132.



Rys. 131.



Rys. 132.

Amoniakalny roztwór soli srebrowej daje z kwasem benzoowym pęki długich (800—1000 mmm), bezbarwnych włókien benzoesu srebrowego (Rys. 133).

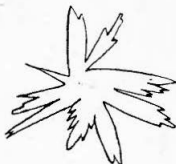
Kwas hippurowy daje z azotanem srebrowym i śladem amoniaku kryształy przedstawione na rys. 134.



Rys. 133.



Rys. 134.

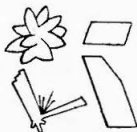


Rys. 135.

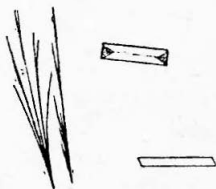
Kwas antranilowy daje z azotanem srebrowym w obecności amoniaku gwiazdziste twory przypominające astry, do 400 mmm, o prostym zaćmieniu (Rys. 135).

Sacharyna daje sublimat, składający się z gwiazd lancetowatych i równoległoboków (120—200 mmm) o kącie skośnym 70° ; kierunek zaćmienia tworzy z najdłuższą krawędzią równoległoboku kąt 15° (Rys. 136).

Fenolokwasy. *Kwas salicylowy*. Sublimat składa się z sieci prostych i krzywych igieł. Kwas solny wydziela ze stę-



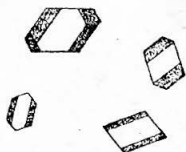
Rys. 136.



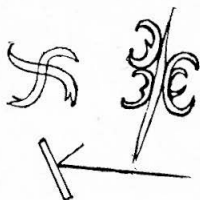
Rys. 137.

żonych roztworów igły o prostym zaćmieniu, które z wolna zamieniają się w prostokątne pryzmaty o skośnym zaćmieniu. (Rys. 137).

Kwas protokatechusowy. Kwas solny wydziela z roztworu soli sodowej kwasu protokatechusowego igły kwasu, które przechodzą w skośnokątne pryzmaty i romboidowe tabliczki (150–200 mmm), o kącie ostrym 70° , o kącie skośności zaćmienia 37° (Rys. 138.)



Rys. 138.



Rys. 139.

Kwas gallusowy wydziela się z roztworów soli alkalicznych pod działaniem kwasu octowego w postaci igieł, zrosłych w pęczki o zaćmieniu prostym.

Garbniki. Tanina. Przez dziesięciominutowe gotowanie w zamknięciu z kwasem solnym, rozcieńczonym połową objętości wody, otrzymuje się kwas gallusowy.

Kwasy dwu- i więcej karbonowe. Kwas ftalowy. Sublimat składa się z dwojakiego rodzaju kryształów: z kryształów bezwodnika kwasu ftalowego (p. tamże) i z małych graniastopłupów, prawdopodobnie kwasu ftalowego.

Z azotanem talawym i węglanem cynkowym: kryształy o-ftaleinianu cynkowo-talawego (p. cynk).

Bezwodnik kwasu ftalowego. Z rezorcyną daje fluoresceinę (p. rezorcyna).

Kwas izoftalowy. Z roztworów soli alkalicznych lub soli amonowej wydziela kwas octowy twory robaczkowate (Rys. 139), 120–200 mmm, do których dołączają się proste igły (do 400 mmm); z gorących roztworów wydzielają się skośnokątne pryzmaty, o kącie ostrym 62° , o kącie skośności zaćmienia 35° .

Kwas tereftalowy. Roztwór amoniakalny daje z azotanem talawym cienkie eliptyczne, albo półkoliste twory i zgrubiałe krzyże, wachlarze i t. p. (do 300 mmm) obok ziarn i igieł (Rys. 140).

Kwas melitowy daje wobec kwasu octowego z chlorkiem ceszowym sześcioboczne tabliczki i rauty (60–80 mmm) układu

jednoskośnego. Z siarczanem miedziowym i azotanem talawym, zwłaszcza wobec amoniaku, daje blade zielone romboidowe tabliczki (80 mmm), o kącie ostrym 68° .

Kwasy fenilotluszczowe.

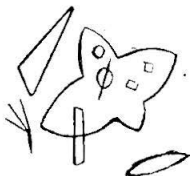
Kwas migdałowy. Gdy kwas ten rozpuści się w amoniaku, a nadmiar amoniaku odpędzi się i doda grudkę azotanu srebrowego, wówczas tworzą się lancetowate liście, które się grupują na około grudki azotanu srebrowego.

Kwasy fenilo-olefinowe.

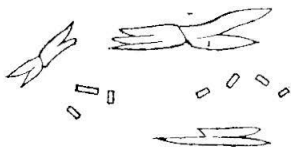
Kwas cynamonowy. Sublimat, przekryształizowany z wodą daje prostokąty i widlaste igły (150–400 mmm) (Rys. 141).

Roztwór kwasu cynamonowego w dwusiarczku węgla daje z bromem pęki romboidowych blaszek, o zaćmieniu skośnym, a kącie ostrym 27° .

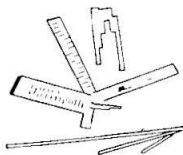
Kumaryna. Z roztworu w ługu sodowym wydziela kwas octowy dwojakie kryształy: grube pryzmaty, poprzecznie prążko-



Rys. 140.



Rys. 141.



Rys. 142.

wane, o kącie skośności zaćmienia 10° i zrosłe w gwiazdy, jakoteż długie igły (Rys. 142).

Przez ogrzanie z alkoholowym roztworem ługu sodowego otrzymuje się sól sodową kwasu kumarynowego, barwy żółtej, o fluorescencji zielonej. Czynność tę przeprowadza się w ten sposób, że się ogrzewa kroplę kumaryny z grudką wodorotlenku sodowego i kroplą alkoholu etylowego w mikroeprowetce spiżastej, zatkanej korkiem; ogrzewanie przeprowadza się na łaźni wodnej przez 1–2 minut.

I. B. Wielordzeniowe połączenia aromatyczne.

Grupa dwufenilometanu. *Benzofenon*. Dwufenilometan daje przy ogrzaniu z kwasem chromowym¹⁾ w zamkniętej kulce szklanej benzofenon. Benzofenon daje z fenilhydrazyną krople przechodzące po dłuższym okresie czasu w rauty, krzyże i twory, o kształcie litery H.

Grupa trójfenilometanu. *Trójfenilometan* przemienić można na p-rozanilinę¹⁾. Otrzymany barwik rozpuszcza się w kropli wody i barwi tym roztworem włókno jedwabne.

Grupa dwufenilu. *Dwufenil* identyfikuje się przez przeprowadzenie w benzydynie; uskutecznia się to w ten sposób, że się go nitruje przez ogrzanie z kroplą stężonego kwasu azotowego wobec kwasu siarkowego, następnie rozcieńcza się wodą, centrifuguje i przy pomocy gorącego spirytusu ekstrahuje izodwunitrodwufenil, który krystalizuje w cienkich żółtych igłach o prostym zaćmieniu; redukcję uskutecznia się przy pomocy cyny i kwasu solnego.

Benzydyna. Z gorącego chlorowodanu wydziela rozcieńczony kwas siarkowy trójkątne, trapezowe i sześcioboczne płytki (50—150 mmm) systemu rombowego o prostym zaćmieniu.

Z grudką dwuchromianu potasowego i z kwasem octowym daje roztwór benzydyny, zawierający kwas solny, chromian benzydyny (p. reakcje chromu).

Grupa naftaliny. *Naftalina* daje przy sublimacji sześcioboki i rauty (120—200 mmm.)

Naftylaminy dają z kwasem pikrynowym pęki delikatnych igieł.

Naftole dają z kwasem pikrynowym dwubarne igły.

Grupa antracenu. *Antracen* daje z kwasem chrysaminowym w roztworze nitrobenzolu długie, płaskie igły o dwubarwności zielono-żółtej.

Fenantren utlenia się przez ogrzanie na szkiełku przedmiotowym przy pomocy kwasu chromowego w roztworze kwasu siarkowego, kwasu octowego i wody (1:1:1) na fenantrenchinon, którego igielki odznaczają się dwubarwnością żółto-brązową¹⁾.

Fenantrenchinon daje z karbazolem w roztworze gorącego nitrobenzolu rauty i sześcioboki o barwie miedzianej.

¹⁾ Por. ustęp: Związki mikrochemicznej syntezy organicznej.

2. Połączenia alicyklowe.

Terpeny. Limonen. Z roztworu limonenu w 8 częściach alkoholu i eteru, oziębionego lodem, wydzielają pary bromowe pęki rombówch listków.

Borneol w roztworze ligroinowym wydziela pod działaniem bromu płaskie igły o wyraźnej dwubarwności (bezbarwne do żółtych) i prostym zaćmieniu. Z kwasem żelazicyanowodorowym¹⁾ daje roztwór borneolu w benzolu osad krystaliczny; preparat należy przykryć szkiełkiem przykrywkowym.

IV. Połączenia heterocyklowe.

1. Heterocyklowe połączenia pięciocłonowe.

Pyrrrol. Włókienko drzewa sosnowego, zwilża się na szkiełku przedmiotowym rozcieńczonym kwasem solnym, układa obok włókienka kroplę pyrrolu i przykrywa całość małą parowniczką; komórki drzewne barwią się nasamprzód na różowo, później na karminowo, wreszcie barwa blednie.

Indol daje w roztworze wodnym z kwasem azotowym czerwone igły azotynu nitrosoindolowego.

Indygo daje przy sublimacji rombówce, prostokątne tabliczki, krótkie pałeczki i kryształy o kształcie litery x.

Furfurol. Roztwór 1 części chlorowodanu fenilhydrazyny z 1½ częścią octanu sodowego i 10 częściami wody, daje z kroplą furfurolu charakterystyczne skupienia (Rys. 143).



Rys. 143.

2. Heterocyklowe połączenia sześciocłonowe.

A. Monoheterocyklowe połączenia sześciocłonowe.

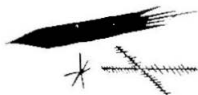
Pirydyna. Z jodkiem potasowo-bismutowym dają ciepłe, zakwaszone roztwory pirydyny pomarańczowe, sześcioboczne tabliczki (15 mm) i igły (100 mm).

Stały chlorek magnezowy wydziela z roztworów pirydyny w kwasie solnym bezbarwne igły (400—600 mm), o kącie skośnym 65°, o kącie skośności zaćmienia 10°.

¹⁾ p. odczynniki.

Chlorek platynowy wydziela żółte dzidy i graniastosłupy (300—3000 mmm), skośno ścięte, o kącie 52° , przy powolnej krystalizacji rauty i pseudopiramidy (120—150 mmm).

Chlorek platynowy z wielkim nadmiarem jodku sodowego daje twory czarne (80—500 mmm). (Rys. 144.)



Rys. 144.



Rys. 145.

Roztwór jodu w jodku potasowym wydziela ze soi prydydy krople, które zwolna przechodzą w dwubarwne igły (żółto-brązowe do ciemno-brązowych).

Chlorek złotowy i bromek sodowy daje dwubarwne graniastosłupy (jasno-żółte do czerwono-brązowych).

Parwolina. Jodek potasowo-bizmutowy daje kłaczkę i igły.

Chlorek złotowy i jodek sodowy daje brązowo-czarne romby, dzidy, igły pojedyncze i skupione w gwiazdach. (Rys. 145).

Chlorek platynowy daje słupki do 600 mmm długości, 30 mmm szerokości; kąt skośności zaćmienia 68° .

Kwas pikolinowy. Octan miedziowy lub siarczan miedziowy daje podłużne, romboidowe tabliczki (300—500 mmm), o kącie skośnym 45° , o zaćmieniu wzdłuż krótszych krawędzi tychże, o silnej dwubarwności szaro-niebieskiej.

Roztwór kwasu pikolinowego w kwasie solnym daje z chlorkiem platynowym żółte rauty o kącie ostrym 35° , romboidy o kącie ostrym 76° i jednoskośne graniastosłupy.

Kwas nikotynowy, w roztworze w kwasie solnym, daje z chlorkiem platynowym jednoskośne graniastosłupy; kąt skośności zaćmienia 36° ; produktem reakcji są też prostokątne tabliczki.

Kwas izonikotynowy daje z octanem miedziowym igły, listki i graniastosłupy; roztwór w kwasie solnym daje z chlorkiem platynowym długie igły (3—4 mm) i pryzmaty (300—400 mmm).

Piperydyna daje z chlorkiem platynowym i jodkiem sodowym

długie, czarne lub niebiesko szare włosy (500—2000 mmm) i sześcioboczne blaszki (100—150 mmm), w świetle przepuszczonym niebiesko-szare, w świetle odbitem metaliczne, brązowe.

Chinolina w gorącym roztworze zawierającym wolny kwas solny daje z żelazocyankiem potasowym krystalizację opisaną przy kwasie żelazocyanowodorowym.

Chinolina ogrzana z jodoformem na szkiełku przedmiotowym daje igły, o silnej polaryzacji, o zaćmieniu prostem.

Chinaldyna. Roztwór w kwasie solnym daje z żelazocyankiem potasowym małe rauty.

Z chlorkiem rtęciowym otrzymuje się pęki igieł.

Akrydyna daje z kwasem pikrynowym igły.

B. Polyheterocyklowe połączenia sześcioczłonowe.

Alloxan daje przy podgrzaniu z chlorowodanem o-fenilendwu-aminu i octanem sodowym żółte kuleczki (30 mmm), poczem ukazują się długie, żółte dzidy i graniastosłupy (do 2 mm).

Kwas moczowy. Z alkalicznych roztworów wydziela kwas octowy tworzy (80—300 mmm) przedstawione na rys. 146, o zaćmieniu wzdłuż krawędzi prostokątnych pryzmatów.

Teobromina. Z roztworów w rozcieńczonych kwasach wydziela octan sodowy ziarna teobrominy, 20—30 mmm, które często są po 2 lub po 3 ze sobą zrosłe.

Azotan srebrowy wydziela z roztworów azotanu teobrominy prostokątne bezbarwne sztabki i tabliczki (50—120 mmm), o kącie skośności zaćmienia 20°.

Z chlorkiem złotowym wydziela teobromina igły.

Kafeina. Z roztworów kwaśnych wydziela octan sodowy kafeinę w postaci igieł, odznaczających się zaćmieniem prostym lub skośnym; są też kryształki, które pomiędzy skrzyżowanymi nikolami wcale zaćmienia nie wykazują.



Rys. 146.

Przez sublimację otrzymuje się kryształy rombowe.

Azotan srebrowy wydziela z roztworów, zawierających nieco kwasu azotowego, bardzo cienkie igielki, skupiające się w kulkach mszystych; z roztworów silnie zakwaszonych wydzielają się sztabki (20 mmm).

Z chlorkiem złotowym wydziela kafeina dzidy.

Ksantyna. Z roztworów ksantyny w rozcieńczonym ługu sodowym wydziela węglan amonowy żółtawe kuleczki 30–80 mmm.



Rys. 147.

Azotan srebrowy wydziela z amoniakalnych roztworów ksantyny żelatynowaty osad, który rozpuszczony w gorącym, a rozcieńczonym kwasie azotowym, wydziela igły, skupiające się w sferoidach 40–60 mmm. (Rys. 147).

Hypoksantyna. Z rozcieńczonych, a gorących kwaśnych roztworów wydziela octan sodowy igły i skośnokątne pryzmaty, 20–50 mmm, zrosłe w gwiazdki i kratki.

Z roztworu w rozcieńczonym kwasie azotowym wydziela azotan srebrowy hypoksantynę w postaci skośnokątnych płytek, zrosłych w gwiazdy i snopy (50–100 mmm).

Alkaloidy roślinne.

Większość alkaloidów daje użyteczne reakcje mikrochemiczne; ogólne odczynniki dla alkaloidów dają się zastosować w analizie mikrochemicznej.

Nikotyna. Kwaśny roztwór chlorowodanu nikotyny daje z chlorkiem złotowym i bromkiem sodowym czerwono-brązowe i pomarańczowo-czerwone rauty i kwadraty (40–60 mmm), które wskutek wygięcia krawędzi mają kształt krzyża. (Rys. 148).

Koniina. Jodek potasowo-bismutowy, do którego wprowadza się krople roztworu koniiny, daje czerwone tabliczki, 10–20 mmm, o kącie ostrym 43° i $55^{\circ} 30'$, o kącie skośności zaćmienia 35° i 26° .



Rys. 148.

Chinina. Z jodem i kwasem siarkowym otrzymuje się herapatyt w sposób następujący: z mieszaniny wody, alkoholu i minimalnej ilości kwasu siarkowego tworzy się podłużną kroplę, i wprowadza do jednego końca nieco jodu, do drugiego roztwór związku chininy, poczem przykrywa się szkiełko przedmiotowe

i pozostawia przez 5 do 30 minut pod nakryciem. Wydzielony heparatyt kryształizuje w rautach, pryzmatach i formach złożonych, o bardzo wybitnej wielobarwności (bezbarwne, żółto-fioletowo-brązowe, czarne).

Cynchonina. Roztwór soli cynchoniny, ogrzany z kwaśnym węglanem sodowym, wydziela prostokątne graniastostupy (20—30 mm) i sześcioboczne tabliczki (40—50 mm).

Papaweryna. Chlorek rtęciowy wydziela z roztworów papaweryny, zawierających wolny kwas solny, osad, który po przekryształowaniu przez ogrzanie, daje kwadratowe tabliczki (60—100 mm), często ze sobą zrosłe.

Narkotyna. Z roztworu chlorowodoru, nie zawierającego wolnego kwasu solnego, wydziela węglan sodowy romboidowe tabliczki o prostym zaćmieniu.

Narceina. Z roztworów w rozcieńczonych kwasach wydziela kwaśny lub obojętny węglan sodowy igły, zrosłe w rozety i pęki (300—600 mm).

Morfina. Z roztworów kwaśnych wydziela kwaśny węglan sodowy kryształy, przedstawione na rys. 149, dochodzące do 1500 mm.

Kodeina. Kwaśny węglan sodowy wydziela z roztworów kodeiny po pewnym czasie grube pryzmaty (100—400 mm długości, 10—40 mm szerokości), bardzo licznie zrosłe ze sobą.

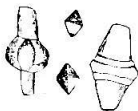
Tebaina. Kwaśny węglan sodowy wydziela tebainę z roztworów w postaci bezbarwnych, kwadratowych tabliczek, lub prostokątów (25—40 mm), o prostym zaćmieniu, które się wzajemnie pokrywają i robią wrażenie łusek.

Atropina. Kwaśny węglan sodowy wydziela z roztworów krople, które przez pocieranie drucikiem platynowym wydzielają zazwyczaj atropinę w postaci bezbarwnych igieł, od 60—700 mm, o prostym zaćmieniu; igły te są zrosłe w gwiazdy.

Kokaina. Chlorek złotowy wydziela z rozcieńczonych roztworów igły, krzyżujące się (20—50 mm); kąt skośności zaćmienia 9° .

Chlorek platynowy wydziela z rozcieńczonych roztworów chlorowodoru kokainy żółty osad o kształcie żeberkowanych blaszek i prostokątnych krzyżów (200—300 mm), o kącie skośności zaćmienia 13° .

Strychnina. Z roztworów rozcieńczonych, nie zawierających wolnego kwasu, wydziela węglan sodowy krótkie tabliczki układu



Rys. 149.

rombowego, 20—100 mm, także i graniastosłupy (60—100 mm) o kącie ostrym 55°, czasem wydłużone sześcioboki o kącie 110°.

Chlorek platynowy wydziela z obojętnego roztworu chlorowodanu, zawierającego 0.1% strychniny, jasno-żółte gwiazdy (20—60 mm) i tabliczki o kształcie kopert, o prostym zaćmieniu.



Rys. 150.

Rozcieńczony kwas siarkowy wydziela gwiazdy i igły o zaćmieniu prostym.

Brucyna. Z roztworów brucyny wydziela amoniak brucynę w postaci igiełek zrzułych w pęki (Rys. 150) o zaćmieniu prostym.

Ciała białkowate.

Cały szereg barwnych reakcji ciał białkowatych daje się tu zastosować; reakcji, zdążających do otrzymania produktów krystalicznych, mikrochemia dotąd nie posiada.

Zawiązki mikrochemicznej syntezy organicznej.

Poniższem zestawieniem objętych jest kilka przykładów mikrochemicznych czynności, opisanych w literaturze, które mogą uchodzić jako zawiązki mikrochemicznej syntetycznej pracy organicznej.

Bromowanie¹⁾.

Bromowanie fenolu w celu otrzymania trójbromofenolu przeprowadza się w następujący sposób: kroplę fenolu umieszcza się w środku szkiełka przedmiotowego, a obok niego w odległości 10 mm kroplę stężonego kwasu siarkowego, do którego dodano nieco bromku potasowego i chloranu potasowego; obie krople przykrywa się małym szkiełkiem zegarkowym i podgrzewa kroplę kwasu. Po kilku sekundach pokaże się we większej kropli osad trójbromofenolu.

Bromowanie przeprowadzić można także w zatkniętej mikroeprowetce spiczastej, (p. str. 23) albo w zatopionej rurce włoskowatej.

¹⁾ Do chlorowania używa się też przyrządu opisanego przy chlorowaniu metali rzadkich (rys. 183); do kulki *c* wprowadza się chloran potasowy, substancję chlorowaną między *a* i *b*, przez otwór *d* wprowadza się kroplę z kwasem solnym, poczem otwór *d* zatyka się korkiem.

Nitrowanie.

Nitrowanie benzolu przeprowadza się w mikropruwetce spiczastej w sposób zupełnie podobny do sposobu używanego w makrochemii. A więc traktuje się benzol równemi objętościami stężonego kwasu siarkowego i stężonego kwasu azotowego, rozcieńcza wodą, wyklóca eterem, centryfuguje; przy pomocy rurki włoskowatej przenosi się wyciąg eterowy do drugiej mikropruwetki i odparowuje na łaźni wodnej.

Redukcja nitrozwiązków.

Redukcyę nitrobenzolu na anilinę przeprowadzić można przy użyciu 0·02 mg w przeciągu 2 minut w następujący sposób: Do kropli nitrobenzolu, umieszczonej na szkiełku przedmiotowym dodaje się 10-krotną ilość potrzebnego amalgamatu sodowego tak, by nim przykryć całą kroplę próbną, ponadto kroplę alkoholu, a następnie w krótkich odstępach 2—3 kropel kwasu solnego. Gdy przelotne zabarwienie żółte zniknie, usuwa się amalgamat na bok, zmywa kroplą alkoholu i odparowuje całość do suchości.

Sulfurowanie.

Sulfurowanie odbywa się przez ogrzanie w zatopionej rurce włoskowatej, albo w kulce.

Utlanianie.

Odbywa się ono w sposób rozmaity, zależny od warunków. Tak np. utlenia się alkohole przy pomocy mieszaniny chromowej (Beckmanna) i destyluje z mikroretorty Emicha (rys. 37) przy użyciu łaźni parowej, sporządzonej z epruwetki. Utlanianie łańcucha bocznego przeprowadza się w małych kulkach o grubych ścianach, które się ogrzewa w mocnych, a próżnych epruwetkach. Tak np. można z 0·5 mg toluolu albo etylobenzolu i 25-krotnej objętości mieszaniny utleniającej przez ogrzanie do 200° w bloku glinowym Stählera otrzymać wyraźną krystalizacyę kwasu benzoowego. Utlanianie przeprowadza się często na szkiełku przedmiotowym: tak n. p. utlanianie fenantrenu na fenantrenchinon przeprowadza się przez ogrzanie fenantrenu z kwasem chromowym w roztworze kwasu siarkowego, octowego i wody (w stosunku 1:1:1).

Synteza zieleni malachitowej.

Mikrochemicznie przeprowadza się tę reakcję w sposób następujący: nieco dwumetyloaniliny umieszcza się w mikroeprewucie spiczastej, dodaje grudkę bezwodnego chlorku cynkowego, ogrzewa do 100° i dodaje chlorku benzowego; po kilku chwilach powstaje zieleń malachitowa.

Przemiana trójfenilometanu na rozanilinę.

W mikroeprewucie spiczastej rozpuszcza się trójfenilometan w dymiącym kwasie azotowym, dodaje wody dla wydzielenia nitropochodnego związku i centryfuguje; osad rozpuszcza się w gorącym, lodowatym kwasie octowym i redukuje pyłem cynkowym. Następnie rozcieńcza się, centryfuguje, zbiera przy pomocy rurki włoskowatej roztwór zawierający związki aminowe, — i dodaje amoniaku. Osad składający się przeważnie z *p*-leukaniliny centryfuguje się, rozpuszcza w stężonym kwasie solnym i odparowuje na mikroparownicze porcelanowej. Pozostałość jest czerwona; zabarwienie bardzo małych ilości stwierdzić można przez rozpuszczenie pozostałości w kropli wody, zanurzenie w tej kropli włókna jedwabiu i obserwację zabarwienia włókna pod mikroskopem.

Rozdział XII.

Ilościowa analiza nieorganiczna, wagowa.

Mikrochemiczna analiza wagowa nie jest jeszcze tak rozwinięta, by zastąpić mogła makrochemiczną analizę. Ogólnie można wprawdzie przyjąć, że przeważna ilość metod makroanalizy da się przeprowadzić mikrochemicznie, i że znane po dziś dzień środki pomocnicze analizy mikrochemicznej do tego celu wystarczą. Przyjęcie takie pozostanie jednakże ostatecznie tylko hipotezą tak długo, jak długo drogą doświadczalną nie zostanie stwierdzonem, czy i w jakim stopniu, względnie z jakimi modyfikacjami jest dostosowanie całego toku i poszczególnych szczegółów nieorganicznej makroanalizy ilościowej faktycznie możliwe dla celów mikroanalizy.

Ponizej są zestawione dotychczasowe wyniki analizy mikrochemicznej, rzeczywiście doświadczalnie przeprowadzone odnośnie do preparatów chemicznie czystych. Na nich opiera się hipoteza co do ogólnej dostosowalności metod makrochemicznych, spotykana w literaturze mikrochemicznej. W literaturze spotyka się przekonanie, że niektóre metody chemii analitycznej dadzą w mikrochemicznym dostosowaniu lepsze wyniki, aniżeli je osiągnąć można w makrochemicznym przeprowadzeniu, a mianowicie tam przedewszystkiem, gdzie reakcja idzie opornie, a da się ostatecznie przeprowadzić ilościowo w normalnym okresie czasu tylko z bardzo małymi ilościami.

Ogólne sposoby mikrochemicznego rozpuszczania, odparowywania, strącania, sączenia, suszenia, żarzenia i ważenia opisane są w części ogólnej niniejszej pracy. O ile w poniższej części szczegółowej nie jest podana użyta aparatura, należy przyjąć, że użyto aparatury Donaua, a mianowicie mikromiseczki i mikrotygielka Donaua, względnie mikrosączka Emicha.

Ugrupowanie jest przeprowadzone na podstawie Freseniusa książki: ilościowa analiza (wydanie 1910).

Metale.

Grupa I.

Potas.

Chlorek potasowy rozpuszcza się w kropli wody, słabo zakwaszonej kwasem solnym. Do przezroczystego roztworu dodaje się kilka kropel bezwodnego alkoholu i eteru, a następnie roztworu H_2PtCl_6 o stężeniu takim, jakie jest przepisane w makroanalizie. Po wydzieleniu się osadu odsącza się, przemywa płynem przepisany w makroanalizie tak długo, aż przesącz będzie bezbarwny, a po osuszeniu przy 130° waży się wydzielony K_2PtCl_6 . Odczyszczenie naczynia odbywa się w sposób podany przy sodzie. O oznaczeniu potasu z objętości osadu por. odnośny ustęp rozdziału XVII. W związkach, w których aniony przy ogrzaniu i żarzeniu ze stężonym kwasem siarkowym się ulatniają lub rozkładają, oznaczyć można potas w sposób podany przy sodzie.

Sód

oznacza się w związkach, których aniony przy ogrzaniu i żarzeniu ze stężonym kwasem siarkowym się ulatniają lub rozkładają w spo-

sób następujący: kilka miligramów substancji odważa się w mikrotygielku platynowym, zwilża ją dwiema małymi kroplami stężonego kwasu siarkowego, nakłada na tygielek odważoną uprzednio przykrywkę platynową, ustawia tygielek na płytce platynowej i ogrzewa płytkę tę przy pomocy ciemnego płomienia mikropalnika do słabego, czerwonego żaru. Po 10 do 15 minutach należy się upewnić, że cały kwas siarkowy się ulotnił, poczem ogrzewa się ostrożnie przy pomocy palnika bunsenowskiego dla usunięcia węgla. Następnie należy wrzucić do tygielka grudkę węgla amonowego i wyżarzyć ponownie. Ostygnięty (co najmniej do 150°) tygielek umieszcza się na bloczku miedzianym w eksikatorze, po kilku minutach na bloczku miedzianym we wadze, — i po upływie odpowiedniego czasu, zazwyczaj do 10 minut, wazy się.

Można też szybciej kwas siarkowy odpędzić, a mianowicie jeśli się ogrzeje od góry, sztywnym płomieniem palnika bunsenowskiego, w odstępach 3—5 sekund, przykrywkę tygielka (ustawionego na płytce) tak krótko i tak ostrożnie, by za każdym podgrzaniem usunąć minimalne ilości kwasu.

A m o n.

Oznaczenie odbywa się zupełnie analogicznie jak oznaczenie potasu. Amoniak oznacza się też miareczkowo (por. rozdział o analizie miareczkowej).

Grupa II.

B a r.

Odważony bezwodny chlorek barowy rozpuszcza się we wodzie i strąca na gorąco kilku kroplami 10-krotnie rozcieńczonego kwasu siarkowego. Osad pozostawia się (w mikromiseczkce) przez kilka godzin na łaźni wodnej, a w miejsce ubywającej wody dolewa się od czasu do czasu kroplę wrzącej wody. Przemycie odbywa się przy pomocy 10—20 kropel gorącej wody, osuszanie przez kilkaminutowe ogrzanie na blaszce platynowej przy pomocy płomienia wiecznego palnika bunsenowskiego, żarzenie przez krótkie ogrzewanie pełnym płomieniem.

Aby się upewnić, że osad jest czystym siarczanem barowym, co nie zawsze przez jedno przemycie daje się osiągnąć, ponawia się przemycie po pierwszym wyżarzeniu przy pomocy kilku kro-

pel wody i żarzy ponownie. Odczyszczenie naczynia odbywa się mechanicznie, a następnie przez ogrzanie ze stężonym kwasem siarkowym.

Bar oznaczyć można w związkach, których aniony przy ogrzaniu i żarzeniu ze stężonym kwasem siarkowym się ulatniają lub rozkładają, w sposób podany przy sodzie. Wrzucanie grudki węglanu amonowego i ponowne wyżarzenie nie jest tu potrzebne.

Stront.

Do roztworu soli strontowej we wodzie lub kwasie solnym dodaje się amoniaku i węglanu amonowego; po odstaniu się osadu stwierdza się przy pomocy kropli węglanu amonowego, czy strącenie było zupełne. Osad sączy się ostrożnie, przemywa wodą amoniakalną, suszy na blasze platynowej i żarzy słabo aż do stałej wagi. Odczyszczenie naczynia odbywa się przy pomocy rozcieńczonych kwasów.

Wapń.

Wapń strąca się z roztworów amoniakalnych przy pomocy szczawianu amonowego, a osad sączy się po 6—12 godzinach, suszy przy 100° i waży jako szczawian. Przez słabe ogrzanie do rozpoczynającego się żaru można go zamienić na węglan i ważyć jako taki. Po zastosowaniu ostrożności wskazanej przy bardzo hygroskopijnych substancjach, można osad silnie wyżarzyć na blasze platynowej aż do stałej wagi i zważyć jako tlenek.

Wapń oznaczyć można w związkach, których aniony przy ogrzaniu i żarzeniu ze stężonym kwasem siarkowym się ulatniają lub rozkładają, w sposób podany przy sodzie. Wrzucenie grudki węglanu amonowego i ponowne wyżarzenie nie jest tu potrzebne.

Odczyszczenie naczynia odbywa się przy pomocy rozcieńczonych kwasów.

Magnez.

Siarczan magnezowy rozpuszcza się w dwóch kroplach wody, zakwaszonej kwasem solnym, zawierającej nieco fenoltaleiny. Po dodaniu kilku kropel 5%owego roztworu fosforanu dwusodowego, dodaje się do ciepłego roztworu kroplami tyle amoniaku, by płyn trwale zabarwił się na czerwono, dodaje się prócz tego dwie krople amoniaku, a po półgodzinnem staniu sączy się, poczem

się żarzy. Jeśli osad po wyżarzeniu nie jest biały, to tygielek wraz z osadem poddaje się przez krótki przeciąg czasu działaniu par kwasu azotowego, żarzy ponownie i waży.

Magnez oznaczyć można w związkach, których aniony przy ogrzaniu i żarzeniu ze stężonym kwasem siarkowym się ulatniają lub rozkładają, w sposób podany przy sodzie. Wrzucenie grudki węglanu amonowego i ponowne wyżarzenie nie jest tu potrzebne.

Grupa III.

Glin.

Kryształ alunu rozpuszcza się we wodzie, dodaje kroplę miernie rozcieńczonego roztworu salmiaku i strąca glin przy pomocy potrójnie rozcieńczonego amoniaku. Przez ostrożne podgrzanie usuwa się nadmiar amoniaku, co się stwierdza w następujący sposób: mikromiseczkę przykrywa się przykrywką, na której wewnętrznej stronie przymocowano zwilżony, czerwony papierek lakmusowy; jeśli po upływie $\frac{1}{2}$ minuty papierek nie zniebieszczeje, jest to dowodem, że nadmiar amoniaku został usunięty. Po 2 godzinach sączy się, myje gorącą wodą, suszy i żarzy silnie na blaszce platynowej do stałej wagi. Jeśli glinu jest bardzo mało, można przed strąceniem dodać do roztworu nieco roztworu sublimatu, dzięki któremu łatwiej osad sączyć.

Odczyszczenie naczynia odbywa się przez stopienie z kwaśnym siarczanem potasowym i przemycie gorącą wodą.

Chrom.

a) Z roztworu wodnego dwuchromianu potasowego strąca się chrom przy pomocy octanu barowego. Po odsączeniu i przemyciu rozcieńczonym alkoholem suszy się osad, żarzy słabo na blaszce platynowej i waży jako chromian barowy.

b) Roztwór wodny dwuchromianu potasowego redukuje się przy pomocy alkoholu i kwasu solnego, albo przy pomocy kwasu siarkawego i z otrzymanej soli strąca się chrom przy pomocy siarczku amonowego, sączy i przez dłuższe żarzenie na blaszce platynowej przeprowadza na Cr_2O_3 , który się jako taki waży.

Odczyszczenie naczynia odbywa się przez stopienie z węglem sodowym i saletrą, — następnie przez przemycie gorącą wodą.

Grupa IV.

Cynk.

Cynk rozpuszcza się w kwasie siarkowym, roztwór alkalizuje się amoniakiem, zobojętnia lub zakwasza słabo przy pomocy kwasu octowego, dodaje kroplę rozcieńczonego chlorku rtęciowego (dla ułatwienia późniejszego sączenia) i strąca wodą siarkowodorową. Po odstaniu się sączy się, myje wodą siarkowodorową, następnie suszy się na blaszce platynowej, żarzy do stałej wagi i waży jako tlenek cynku. Przemianę siarczku cynku na tlenek cynku przyspieszyć można w ten sposób, że osad umieszcza się przed ogrzaniem go w atmosferze par kwasu azotowego.

Odczyszczenie naczynia odbywa się przez mycie ciepłymi, rozcieńczonymi kwasami.

Mangan.

Roztwór wodny siarczanu manganowego alkalizuje się amoniakiem, a po dodaniu kilku kropeł roztworu chlorku rtęciowego strąca się mangan siarczkiem amonowym. Osad przemywa się wodą z siarczkiem amonowym i przez żarzenie na blaszce platynowej zamienia się na Mn_2O_3 i waży się jako taki.

Odczyszczenie naczynia odbywa się przez stopienie z węglanem sodowym i saletrą.

Nikiel.

Z wodnego roztworu soli niklowej strąca się nikiel na gorąco przy pomocy nadmiaru 1%owego, alkoholowego roztworu dwumetyl-glyoximu, poczem dodaje się tyle amoniaku, by zapach jego był wyraźny. Osad myje się gorącą wodą i suszy w temperaturze między 110 a 120° do stałej wagi. Oxim niklu zawiera 20-31% niklu. Oznaczenie to wymaga większych naczyń (epruwetka Donaua).

Odczyszczenie naczyń odbywa się przy pomocy stężonego kwasu azotowego.

Kobalt.

Do wodnego roztworu siarczanu kobaltowego dodaje się kroplę rozcieńczonego kwasu solnego, ogrzewa się i strąca kroplami roztworu nitroso- β -naftolu w 50%owym kwasie octowym; osad sączy się, przemywa gorącą wodą, a na koniec kroplą roztworu kwasu szczawiowego; także i do mikromiseczki daje się nieco

kwasu szczawiowego. Po osuszeniu żarzy się osad, zrazu słabo, później silnie. Zamiana produktu żarzenia na metaliczny kobalt odbywa się przez ogrzanie w atmosferze wodoru; przeprowadza się ją przy pomocy rury z trudno topliwego szkła, do której wprowadza się naczynie z osadem na blasze platynowej lub płytce kwarcowej, by zapobiedz przylepianiu się naczynia do szkła.

W powyższy sposób można wydzielić kobalt także w obecności niklu.

Kobalt oznaczyć można w związkach, których aniony przy ogrzaniu i żarzeniu ze stężonym kwasem siarkowym się ulatniają lub rozkładają, w sposób podany przy sodzie. Wrzucenie grudki węglanu amonowego i ponowne wyżarzenie nie jest tu potrzebne.

Odczyszczenie naczyń odbywa się przy pomocy ciepłego kwasu azotowego i dłuższe ogrzewanie z ciepłą wodą.

Żelazo.

Żelazo strąca się z roztworu chlorku lub azotanu żelazowego przy pomocy nadmiaru bezwzględnie czystego amoniaku. Osad przemywa się gorącą wodą, suszy, żarzy słabo i waży jako Fe_2O_3 .

Odczyszczenie naczyń odbywa się przy pomocy miernie rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:1).

Grupa V.

Srebro.

Srebro strąca się z wodnego roztworu azotanu na ciepło przy pomocy rozcieńczonego kwasu solnego¹⁾; po odstaniu się osadu na łaźni wodnej sączy się i przemywa gorącą wodą, zakwaszoną słabo kwasem azotowym, tak długo, aż kropla przesącza przestanie dawać reakcję chlorową. Osad suszy się przy 130° aż do stałej wagi. Podczas wszystkich czynności powinien być osad chronionym przed działaniem naturalnego światła.

Odczyszczenie naczyń odbywa się przez wytrawienie stężonym kwasem azotowym, a następnie przemycie gorącą wodą i kwasem azotowym.

¹⁾ p. oznaczenie kwasu solnego.

Bardzo małe ilości srebra oznaczyć można metodą Goldschmidta ¹⁾, mierząc pod mikroskopem wymiary srebra i mnożąc przez ciężar gatunkowy.

Ołów.

Ołów strąca się z roztworu azotanów przez odparowanie po dodaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego. Po dodaniu rozcieńczonego spirytusu i odstaniu się, sączy się osad i przemywa wodą z dodatkiem spirytusu, — poczem osad się suszy przy 200° i waży jako siarczan ołowiowy.

Odczyszczenie naczyń odbywa się przy pomocy octanu amonowego.

Ołów można też oznaczyć kolorymetrycznie jako siarczek ołowiu, p. Gautier i Clausmann, ustęp o analizie wody.

Rtęć.

Z wodnego, zakwaszonego roztworu chlorku rtęciowego strąca się rtęć przy pomocy siarkowodoru. Po odstaniu się przemywa się zrazu wodą siarkowodorową, później czystą wodą i suszy przy 110—120°. Jeśli w osadzie znajduje się siarka, to usuwa się ją przed suszeniem w następujący sposób: przez przemycie osadu kroplą alkoholu usuwa się wodę, przez przemycie bezwzględnie czystym ²⁾ dwusiarczkiem węgla usuwa się siarkę, dwusiarczek węgla usuwa się alkoholem, poczem następuje suszenie.

Bardzo małe ilości rtęci można oznaczyć, mierząc pod mikroskopem średnicę jej kuleczki i mnożąc wymiary przez ciężar gatunkowy ³⁾.

Miedź.

Z wodnego roztworu azotanu miedziowego wydziela się miedź na ciepło przez wklepienie wodorotlenku potasowego. Po odstaniu sączy się, przemywa wodą, suszy na blaszce platynowej i żarzy aż do stałej wagi; następnie przemywa się raz jeszcze dla usunięcia reszty wodorotlenku potasowego, suszy i żarzy ponownie, — a następnie waży się.

¹⁾ Zeitschrift für anal. Chemie, 16. 434, 449, 17. 442.

²⁾ To jest nie dającym przy odparowaniu żadnej pozostałości.

³⁾ Raaschou, Zeitschrift für anal. Chemie, 49. 472.

Bizmut.

Do roztworu tlenku bizmutu w kwasie azotowym dodaje się amoniaku prawie do zubożenia, następnie kilka kropel salmiaku, poczem bizmut wydziela się przy pomocy wody jako tlenochlorek bizmutu. Po odstaniu się sączy się, suszy przy 100° aż do trwałej wagi i waży jako tlenochlorek.

Oznaczenie to wymaga większych naczyń (epruwetki Donaua).

Odczyszczenie naczyń odbywa się przy pomocy kwasów.

Złoto.

Bardzo małe ilości złota oznaczyć można metodą Goldschmidta¹⁾, mierząc pod mikroskopem wymiary złota i mnożąc jego objętość przez ciężar gatunkowy.

Antymon.

Z roztworu soli antymonowej strąca się antymon przy pomocy siarkowodoru; nadmiar siarkowodoru można usunąć w ten sposób, że się przykrywa mikromiseczkę lejkiem, który się opiera o pierścień gumowy, i który łączy się z pompką. Osad suszy się przy 190—200° aż do stałej wagi i waży jako Sb_2S_3 ; przez zawieszenie w atmosferze par kwasu azotowego, a następnie przez niezbyt silne żarzenie, zamienia się osad na Sb_2O_3 .

Odczyszczenie naczyń odbywa się przez mycie ługiem albo przez stopienie ze sodą.

Cyna.

Z roztworu chlorku cynowego, zakwaszonego słabo kwasem solnym, strąca się cynę przez dodanie nadmiaru azotanu amonowego i ogrzanie przez dłuższy czas; po odsączeniu przemywa się wodą, zawierającą azotan amonowy, suszy się na blaszce platynowej, żarzy i waży jako SnO_2 .

Odczyszczenie naczyń odbywa się przez kilkakrotne żarzenie z salmiakiem.

Arsen.

Roztwory związków arsenawych zakwasza się kwasem solnym i strąca arsen przez wprowadzenie siarkowodoru; nadmiar siarko-

¹⁾ Zeitschrift für anal. Chemie, 16. 434, 449, 17. 442.

wodoru usuwa się przez odssanie (jak przy antymonie). Przemyty osad suszy się przy 100° do stałej wagi i waży jako As_2S_3 . Można zważony osad wyżarzyć i As_2S_3 odpędzić, a ewentualną pozostałość odjąć od poprzednio znalezionej wagi.

Kwasy.

Kwas siarkowy.

Jon SO_4 strąca się z roztworu siarczanu amonowego po słabym zakwaszeniu i ogrzaniu przez ostrożne wkraplanie gorącego rozcieńczonego roztworu chlorku barowego; osad ogrzewa się przez 1 godzinę na łaźni wodnej, podczas której uzupełnia się ubywającą wskutek parowania wodę, przez wkraplanie gorącej wody. Po przesączeniu żarzy się dwa razy, jak przy barze opisano.

Odczyszczenie naczyń odbywa się jak przy barze.

Metodą Pregla oznacza się kwas siarkowy w ten sposób, że się go zlewa do czarki platynowej, dodaje 1 cm^3 wodnego roztworu chlorku barowego (1:10), zmieszanego z 5 kroplami rozcieńczonego kwasu solnego, przykrywa szkiełkiem i odparowuje na łaźni wodnej do objętości 3—4 cm^3 , poczem studzi się zimną wodą przez 10 do 15 minut i sączy przez odważony mikrotygiel Neubauera (p. str. 51) przy pomocy kolbki ssącej.

Przeniesienie siarczanu barowego z czarki do tygla odbywa się w sposób następujący:

Wnętrze tygla, ustawionego w przyrządzie ssącym, zwilża się kroplą wody destylowanej, — i tę wsysa się; następnie przesącza się przy użyciu piórka płyn ponad siarczanem barowym do tygielka partjami tak, by dolewać dopiero wtedy, gdy poprzednia partya przesączyla się¹⁾. Gdy cały płyn został przesączony, wlewa się do czarki 1—2 cm^3 wody, miesza osad piórkiem i sączy, poczem powtarza się przemywanie wodą, a następnie alkoholem dwukrotnie, przemywając na zakończenie zawsze wodą.

Tygielek przykryty przykrywką i zaopatrzony spodnim kapturkiem, ogrzewa się zwolna na blasze platynowej aż do słabego czerwonego żaru, studzi i umieszcza z powrotem w przyrządzie ssącym; tu przemywa się go trzykrotnie wodą, zakwaszoną kwa-

¹⁾ Dzióbek czarki należy lekko tłuszczem posmarować. Piórko nie powinno nigdy dotykać powierzchni płynu w tygielku.

sem solnym dla usunięcia chlorku barowego, — wyjmując, żarzy na blasze platynowej i waży się z dokładnością 0.005 mg po odpowiedniemu ostudzeniu, to jest po 10-minutowym kolejnym ostygnięciu na dwóch bloczkach miedzianych.

Kwas fosforowy.

Wodny roztwór fosforanu sodowego ogrzewa się z równą objętością mieszaniny 33%owego azotanu amonowego i kwasu azotowego: następnie dodaje się kroplami świeżego 10%owego roztworu molibdenianu amonowego i sączy po upływie pół godziny. Osad przemywa się 2 kroplami płynu, składającego się z 5 części azotanu amonowego, 4 części stężonego kwasu azotowego i 100 części wody, poczem rozpuszcza się go w ciepłym amoniaku. Do ewentualnie zagęszczonego roztworu dodaje się nieco azotanu amonowego i molibdenianu amonowego i kroplę 25%owego kwasu azotowego; po odstaniu się osadu sączy się go, suszy przy 160—170°, i waży. Dla obliczenia ilości P. O. mnoży się otrzymaną wagę przez 0.03753.

Dla oznaczenia fosforanów metodą Lieba¹⁾ nadają się roztwory fosforanów (około 2—5 mg) w kwasie azotowym, zawierającym kwas siarkowy²⁾; roztwór ten dopełnia się do 15 cm³ w epruwetce o średnicy 25 mm, starannie odczyszczonej kwasem siarkowym i chromowym, i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej, miesza i wlewa do tego płynu 15 cm³ odczynnika molibdenowego; teraz odstawia się naczynie na trzy minuty, miesza przez 1/2 minuty, pozostawia celem odstania się osadu na 1 godzinę i przystępuje do odsączenia przy użyciu rurki sączącej i lewarka Pregla (p. str. 51).

Rurkę sącząca starannie przemytą wodą, alkoholem i eterem (względnie acetonem) wstawia się po otarciu wilgotną flanelą i suchą irchą na 1/2 godziny do eksikatora, nie posiadającego środków suszących, z którego wypompowano powietrze do tego stopnia, by stan barometryczny wynosił w każdym razie mniej, jak 150 mm.

Po wyjęciu z eksikatora można rurkę sącząca po 30 minutach zważyć, jak zwyczajnie, albo też jeśli zależy na pośpiechu można ważyć odrazu, w którym to jednak wypadku należy

¹⁾ Pregl: Mikroanalise 133.

²⁾ p. odczynniki.

ustalić czas od wyjęcia rurki z eksikatora do odczytania ciężaru jej, by po takim samym upływie czasu odczytać wagę rurki sączącej wraz z osadem. Zazwyczaj przeznaczają się na ten cel czasokres 5 minut.

Po zważeniu rurki sączącej przystępuje się nasamprzód do odssania płynu ponad osadem przy pomocy lewarka; następnie przemywa się osad w epruwetce 2% owym roztworem azotanu amonowego, poczem przenosi się go do rurki sączącej, przemywa się ściany epruwetki 95% owym alkoholem i azotanem amonowym, następnie alkoholem i dwa razy eterem (względnie acetonem). Obtartą (flanelą i irchą) rurkę wkłada się na $\frac{1}{2}$ godziny do eksikatora wyżej opisanego i waży (po 30, względnie 5 minutach) na zwykłej wadze analitycznej o czułości 0.1 mg. (Ponieważ osad molibdenianu jest 68 razy cięższy od fosforu, przeto jest dokładność zwyczajnej wagi analitycznej przy tem odważeniu wystarczająca). Ciężar osuszonego molibdenianu, pomnożony przez doświadczalnie ustalony czynnik 0.03326 podaje ilość P_2O_5 w badanej substancji, a pomnożony przez 0.014524 podaje ilość fosforu w teje.

Kwas krzemowy.

Kwas krzemowy stapia się w małym tygielku ze sodą, stop rozpuszcza się w kwasie solnym, odparowuje w tygielku do suchości, zwilża stężonym kwasem solnym, a po dziesięciu minutach dodaje nieco wody i sączy; osad wyżarza się silnie na platynowej blaszce, a tymczasem odparowuje się przesącz jeszcze raz, zwilża kwasem solnym, dodaje wody i sączy.

Dla stwierdzenia, czy SiO_2 jest czysty, odparowuje się go z kwasem fluorowodorowym aż do stałej wagi. W podobny sposób czyści się też naczynie.

Kwas solny.

Roztwór soli kuchennej zakwasza się słabo kwasem azotowym, dodaje azotanu srebrowego i ogrzewa przez krótki czas na łaźni wodnej; po przesączeniu przemywa się kilku kroplami wody, zawierającej kwas azotowy, — i suszy przy 130° do stałej wagi.

Metoda Pregla: do roztworu chlorku alkalicznego, znajdującego się w epruwetce starannie oczyszczonej kwasem siarkowym i chromowym dodaje się mieszaninę 1 cm^3 stężonego kwasu azotowego i 2 cm^3 roztworu azotanu srebrowego i ogrzewa przez

10—15 minut na wrzącej łaźni wodnej, — poczem zupełnie ostudzoną zawartość epruwetki przesącza się na odważoną uprzednio rurkę sączącą. (Rys. 33). Sączenie odbywa się przy pomocy przyrządu sączącego Pregla (Rys. 34), przyczem chyżość sączenia ma wynosić 2 krople w 1 sekundzie. Przemycie epruwetki odbywa się dwukrotnie przy pomocy wody, zakwaszonej kwasem azotowym (1:100) i raz przy pomocy alkoholu; czynność przemycania wodą zakwaszoną i alkoholem powtarza się dwukrotnie, — a osad, ewentualnie przyczepiony do epruwetki, usuwa się przy pomocy piórka.

Lewarek odłącza się od przyrządu, splukuje alkoholem część tkwiącą w rurce do sączenia, wypełnia rurkę do sączenia alkoholem, a po przesączeniu wyciera się zewnątrz, umieszcza w bloku regeneracyjnym Pregla (str. 28) w temperaturze 120—125° w powolnym strumieniu powietrza w ciągu 5 minut, studzi i waży.

Kwas azotowy.

Wrzący, rozcieńczony roztwór kwasu azotowego, do którego dodaje się nieco kwasu siarkowego, strąca się przy pomocy octanu nitronu¹⁾, jako azotan nitronu, oziębia się lodem przez 1 godzinę, sączy i przemycza 5—10 kroplami wody lodowatej. Osad suszy się przy 11C°. Azotan nitronu zawiera 16·53% NO₂. Odczyszczenie naczyń odbywa się przez zarzenie.

Kwas fluorowodorowy.

p. badanie wody metodą Gautiera i Clausmanna²⁾.

Rozdział XIII.

Ilościowa analiza organiczna.

1. Oznaczanie pierwiastków w związkach organicznych.

Twórcą mikrochemicznej, organicznej analizy ilościowej jest Pregl.

Poniżej podane są na pierwszym miejscu wyniki jego prac, na drugim miejscu modyfikacja Dubskeyego.

¹⁾ p. odczynniki.

²⁾ p. rozdział o mikroanalizie technicznej.

A. Oznaczenie węgla i wodoru.

Metoda Pregla.

Węgiel i wodór oznacza się analogicznie do metod makrochemicznych w jednej czynności przez spalanie substancji organicznej w obecności tlenku miedziowego i chromianu ołowiowego, jako czynnika utleniającego, chromianu ołowiowego, jako czynnika absorbującego siarkę, srebra, jako czynnika absorbującego chlorowce, a dwutlenku ołowiowego jako czynnika absorbującego wyższe tlenki azotu, przyczem otacza się dwutlenek ołowiu łaźnią cymolową o stałej temperaturze; dwutlenek ołowiu zatrzymuje bowiem w rozmaitych temperaturach rozmaite, jakkolwiek minimalne ilości wody, które przy mikrochemicznym spalaniu powodują wielkie różnice; przez użycie kąpeli cymolowej ujednostajnia się ową zdolność absorbcyi wody.

Podstawowym warunkiem powodzenia jest odpowiednia jednorodność i powolność spalania; osiągnąć ją można wtedy, jeśli do rury do spalań wchodzi przy danem ciśnieniu 3—4 cm³ gazu w jednej minucie. Uregulowanie i stwierdzenie wymaganej chyżości osiąga się przy pomocy trzech przyrządów, a mianowicie: regulatora ciśnienia, przyrządu do rachowania banieczek gazu i flaszki Mariottea.

Powietrze używane do spalania nie powinno zawierać gazów laboratoryjnych, a więc najlepiej je póbierać z atmosfery pozalaboratoryjnej.

Tlen do spalania używany powinien pochodzić ze skropłego powietrza.

Pokój przeznaczony dla spalań powinien być oddzielnym od reszty laboratorium, a jedynie w pobliżu pokoju, w którym znajduje się waga; różnica temperatury między pokojami powinna być mała. Spalenie może się też odbyć w pokoju, w którym jest waga, lecz w takiej odległości by ciepło pieca nie oddziało ujemnie na wagę.

a) Przyrządy ¹⁾, odczynniki, środki pomocnicze.

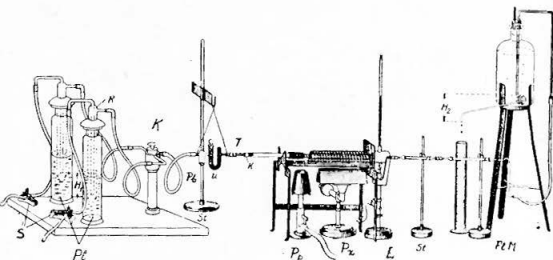
Wszystkie przyrządy powinny w interesie ścisłości analizy być tak urządzone, by średnice zewnętrzne części łączących

¹⁾ Dostarcza F. X. Eigner, mechanik uniwersytetu w Insbrucku i firma Wagner i Munz w Monachium, Karlstrasse 42.

dwa przyrządy szklane nie różniły się między sobą więcej, jak o 0.5 mm.

Uregulowanie ciśnienia tlenu, względnie powietrza, potrzebnego do spalania, a dopływającego z gazometru załatwia:

1) precyzyjny ściskacz (*s*), (Rys 151);



Rys. 151. Spalanie na węgiel i wodór metodą Pregla.

2) płuczki (*Pł*), wypełnione do połowy bardzo rozcieńczonym ługiem sodowym, posiadające przesuwalny pionowo system rurowy (*R*), dzięki któremu daje się dobrze uskutecznić regulacja ciśnienia;

3) kurek trzywylotowy (*K*), łączący się przy pomocy węża kauczukowego o długości 250 mm z przyrządem do liczenia banieczek.

Liczydło banieczek powietrza. (Rys 152) Przyrząd ten składa się z płuczki *Pb*, wypełnionej równo po ujście wewnętrz-



Rys. 152. Liczydło banieczek powietrza.

nej części, którą gaz wpływa, 50%-owym ługiem potasowym; ujście to nie może mieć średnicy większej, jak 1 mm. Z płuczką złączona jest sztywnie rura szklana *U*, o zewnętrznej średnicy

10 mm, mająca oczyścić gazy; jest ona z jednej strony zasklepią, z drugiej zamykalna zatyczką szklaną doszlifowaną, a dającą się po wypełnieniu przyrządu uszczelnić kitem Kröniga. — Napełnienie rury *U* obejmuje: w nasadzie m_1 zwitek waty, we właściwej rurze ziarnisty chlorek wapniowy ¹⁾ dla $\frac{2}{3}$ rury, warstwę waty, wapno sodowane aż po m_2 i zwitek waty. Jeśli przyrządu nie używano przez kilka tygodni, należy zawartość rury *U* wymienić.

Do połączenia tego przyrządu z kauczukową zatyczką (*K*) rury do spalań służy włoskowata, zwężająca się rurka termometrowa (*T*), o długości 40—50 mm, a zewnętrznej średnicy 4 mm. Połączenie rurki (*T*) z nasadą m_1 uskutecznia się przy pomocy węża kauczukowego.

Zatyczka *K* jest zwilżona minimalną ilością gliceryny, której nadmiar musi być usunięty przez starcie.

Wycechowanie przyrządu do rachowania banieczek gazu, a więc oznaczenie, ile banieczek, przepuszczanych przez dany przyrząd, równa się pewnej objętości gazu, odbywa się przy pomocy flaszki Mariottea (rys. 151, *FLM*), mającej przy mikrochemicznym spalaniu specjalną rolę. Jest to flaszka o pojemności $\frac{1}{2}$ —1 litra; w dolnej części jest otwór, zatkany zwyczajnym korkiem, w którego wierceniu obraca się rura o średnicy 4 mm, służąca do wypuszczania wody z flaszki; wodę tę zbiera się w kalibrowanym cylindrze. W szyji flaszki tkwi zatyczka kauczukowa, przez którą przechodzi rurka włoskowata o średnicy najmniej 2 mm, sięgająca aż prawie do dna flaszki; na zewnątrz flaszki jest rurka ta tak zgięta, że łatwo ją połączyć z rurą do spalań. Przez drugi otwór tej zatyczki przechodzi pałeczka szklana.

Cechowanie danego liczydła odbywa się w sposób następujący: przyrząd ten łączy się z rurą do spalań, a dzióbek rury z flaszką Mariottea; obracalną rurę flaszki Mariottea skręca się (o różnicę poziomą H_2) tak, by woda zaczęła z niej wyciekać do cylindra. Teraz stwierdza się, ile cm^3 wody wypływa w jednostce czasu przez przyrząd do liczenia banieczek. Jeśli np. w 1 minucie wyciekły 4 cm^3 wody, a więc jeśli w 1 minucie

¹⁾ Chlorek wapniowy użyty dla tego przyrządu powinien być brany z tej samej flaszki, z której się pobiera chlorek wapniowy dla przyrządów absorbcyjnych; flaszka ta powinna być szczelnie zamknięta doszlifowaną i nawazelinowaną zatyczką.

przepłynęły 4 cm³ gazu przez przyrząd, a w tejże minucie w danym liczydło przeszło 72 banieczek, znaczy to, że na 1 cm³ gazu idzie w danych warunkach 18 banieczek. Stwierdziwszy ten stan rzeczy wycechowaliśmy przyrząd i, jeśliby nam zależało na tem, by przez przyrząd przepuszczać w 1 minucie inną ilość gazu, — mamy pracę ułatwioną, gdyż do mierzenia chyżości przepływania gazu nie potrzebujemy więcej flaszki Mariottea, lecz wystarczy nam rachowanie ilości banieczek. Tak np. by przepuścić 3 cm³ gazu, będziemy regulowali dopływ gazu tak, by w 1 minucie przepuścić 54 banieczek (a więc w 10 sekundach 9 banieczek); a o ileby zależało na przepuszczeniu 5 cm³ gazu, postaramy się o regulację przepuszczającą 90 banieczek w 1 minucie (a więc w 10 sekundach — 15 banieczek).

Rura do spalań jest z twardego szkła jenajskiego, o długości 420 mm, o średnicy zewnętrznej około 10 mm; z jednej strony jest ona ucięta prostopadle do osi rury, a ostre krawędzie przecięcia są zaokrąglone przez ogrzanie; z drugiej strony jest ona wyciągnięta w dzióbek, o długości 20 mm, o zewnętrznej średnicy 3—3.5 mm, a jak największej średnicy wewnętrznej; koniec dzióbka jest również prostopadle ucięty i przez ogrzanie zaokrąglony.

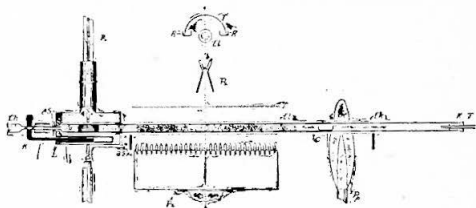
Do napełniania rury używa się:

- 1) *wetny srebrnej*, którą przed użyciem należy wyzarzyć w strumieniu wodoru, a później w strumieniu tlenu;
- 2) *asbestu* takiego, jakiego używa się do wyścielania tygli Goocha; asbest ten musi być przed użyciem dokładnie wyzarzony;
- 3) *dwutlenku ołowiu*, ziarnistego (o średnicy około 2 mm);
- 4) mieszaniny 1 części *tlenu miedziowego* w postaci drutu i 2 części *chromianu ołowiu* o kształcie ziarn (o średnicy 2—3 mm).

Rurę przemywa się kilkakrotnie mieszaniną kwasu chromowego i siarkowego, następnie wodą zwyczajną, destylowaną i alkoholem, wreszcie osusza się rurę.

Napełnienie rury odbywa się w sposób widoczny z rys. 153. Jest ono uniwersalne, a mianowicie nadaje się dla spaleń ciał organicznych, zawierających prócz węgla i wodoru także azot, chlorowce i siarkę. Przy dzióbku układa się warstwę 10 mm wetny srebrnej, następnie warstwę 2 mm asbestu, 20—25 mm dwutlenku ołowiu; sproszkowany dwutlenek ołowiu, który osiadł na wewnętrznej ścianie rury, usuwa się przy pomocy zwitka waty. Następnie wprowadza się w 3 partyach, które się ugniata pręcikiem

szklanym, tyle asbestu, by otrzymać zatyczkę o długości 7 mm, która ma hamować przepływ gazu w rurze; stwierdzenie, czy zatyczka spełnia swoje zadanie, odbywa się przez przyłączenie przyrządów regulujących do rury; wymaganem jest, by przy ciśnieniu 50—70 mm w płuczce, należącej do regulatora ciśnienia,



Rys. 153. Napełnienie rury do spalań (metoda Pregla).

przepływało w 1 minucie 3—5 cm³ gazu. Na zatyczkę asbestową przychodzi 30-milimetrowa warstwa wełny srebrnej, na nią 1/3 centymetrowa, dość luźna, warstwa asbestu, dalej 130-milimetrowa warstwa mieszaniny tlenku miedzi i chromianu ołowiowego, zatyczka 1 mm asbestu i 25—30-milimetrowa warstwa srebra.

Wypełnienie rury starczyć może, — o ile nie było nadmiernie żarzone, — na 200—300 spalań. O ile spalane substancje zawierają chlorowce lub siarkę, to należy warstwę srebra, przytykającą do czółenka, po 10—20 analizach zmienić lub zregenerować. O ile ma być spalana serya substancji bezazotowych, można dwutlenek ołowiu pominąć.

Łażnia cymolowa (Ł na rys. 153) ma długości 65 mm, zewnętrzną średnicę 30 mm i jest wypełniona technicznym cymolem, który podgrzewany przy pomocy mikropalnika pozwala na stałe utrzymanie temperatury przy 176°; rurka szklana R służy jako chłodnica.

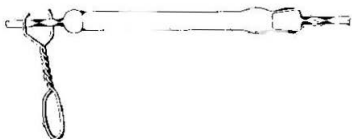
Z łożnią tą złączone i współcześnie ogrzewane jest kolanko miedziane K, które ogrzewa początek przyrządu absorbcyjnego z chlorkiem wapniowym.

Łażnia daje się nasadzić na rurę do spalań i winna być zaopatrzona od strony dzióbka kilkoma krążkami asbestu AS, a z przeciwnej strony uszczelniona przy pomocy papieru asbestowego as.

Otoczenie rury. Statyw pojedynczy z blachy żelaznej

o długości 250 mm dźwiga w odległości 210 mm od podstawy ¹⁾ szynę żelazną, wyścieloną papierem asbestowym; ogrzewanie rury odbywa się przy pomocy dwóch palników: pojedynczego ruchomego *Pp* i zbiorowego *Pz* dla ogrzania wypełnionej części rury; rura jest osłonięta w miejscach, w których odbywa się ogrzewanie palnikami, siatkami żelaznymi, o 150 i 40 mm długości, — zastępującymi kafle pieca do spalań.

Przyrządy absorbcyjne.²⁾ (Rys. 154). Główną część ich stanowi walec szklany, o zewnętrznej średnicy 8—10 mm,



Rys. 154. Przyrząd absorbcyjny i szczypeczki glinowe.

a o długości 80 mm (dla absorbcji wody), względnie o długości 120 mm (dla absorbcji dwutlenku węgłowego). Z jednej strony jest walec ten odgraniczony ścianką, posiadającą otwór o średnicy 0·2—0·3 mm; do ścianki przytyka część kulista, o długości 10—12 mm, z nasadką o zewnętrznej średnicy 3—3·5 mm, a o dwóch zwężeniach włoskowatych (0·2 mm). Ta nasadka służy do złączenia przyrządu z rurą do spalań. Z drugiej strony daje się walec ten zamknąć doszlifowanym, wewnątrz pustym korkiem szklanym, którego dno ma również otwór 0·2—0·3 mm, a nasadka również dwa 0·2-milimetrowe zwężenia; średnica zewnętrzna nasadki wynosi również 3—3·5 mm.

Napełnianie przyrządu *absorbującego wodę* odbywa się w sposób następujący; na ściankę graniczną układa się 5-milimetrową warstwę waty, na nią na przestrzeni 10—15 mm mieszaninę drobno-ziarnistego (około 2-milimetrowego, chlorku wapniowego³⁾ i waty, — resztę rury wypełnia się drobno-ziarnistym chlorkiem wapniowym, przykrywa watą i uszczelnia przestrzeń między rurą

¹⁾ Najlepiej użyć jako takiej płytki asbestowo-cementowej.

²⁾ Dostarcza P. Haack Wiedeń, Garellgasse 1.

³⁾ Z tego samego słoja, z którego wzięto chlorek wapniowy dla rury *L* przy liczydłach.

a korkiem, — ogrzawszy nieco przyrząd — przy pomocy kitu Kröniga ¹⁾. Nadmiar kitu usuwa się po ostygnięciu mechanicznie i przy użyciu szmatki zwilżonej benzolem.

Jednorazowe napełnienie przyrządu daje się użyć do 50 spalań. Zamyka się go zatyczkami kauczukowymi i zawiesza stałe na odpowiednim statywie tak, by tylko w dwóch punktach stykały się ze statywem.

Przyrząd absorbujący *dwutlenek węglowy* wypełnia się w sposób następujący: na 5-milimetrową warstwę waty przychodzi 30-milimetrowa warstwa chlorku wapniowego, a na nią płatek waty; resztę rury wypełniają drobno-ziarniste (2-milimetrowe) grudki wapna sodowanego, przykryte warstwą zwilżonej waty szklanej. Jeśli przyrządy były przez kilka tygodni nie używane, należy ich zawartość wymienić.

Fiaszka Mariotte'a opisana przy przyrządzie do liczenia baniek, służy też do zmniejszenia ciśnienia w przyrządach absorbcyjnych, dzięki czemu usuwa się ujemny wpływ ewentualnych nieszczelności, powstałych w połączeniach kauczukowych. Między nasadką drugiego przyrządu absorbcyjnego, a rurą ssącą fiaszki Mariotte'a wstawia się rurkę absorbcyjną wypełnioną chlorkiem wapniowym. (Rys. 155).

Węże kauczukowe. Nowe węże kauczukowe, używane między gazometrami, a rurą spalenia, oddają gazom w pierwszej fazie używania pewne węglowodory; do użytku nadają się tedy tu tylko takie węże, które przeszły sztuczny proces „starzenia się“, polegający na tem, że się je układa na godzinę w osuszarce, ogrzanej do 100—110°, — i ssie przez nie przy pomocy pompki powietrze.

Węże używane do łączenia rury do spalań z rurką, absorbującą wodę, a następnie do łączenia tejże rurki z rurką absorbującą *dwutlenek węglowy*, muszą być w następujący sposób sporządzone, by nie oddawały, ani nie pochłaniały wilgoci i by nie przepuszczały *dwutlenku węglowego*:

Ściana węża musi mieć 8 mm, średnica wewnętrznego otworu najmniej 2 mm; wewnętrzna ścianka musi być zupełnie gładka i bez szwu. Dla połączenia rury do spalań z rurką absorbcyjną



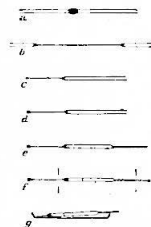
Rys. 155. Rurka absorbcyjna.

¹⁾ p. odczynniki.

ucina się 15-milimetrowe kawałki, dla połączenia rurek absorbcyjnych między sobą 20-milimetrowe kawałki. Kawałki te wrzuca się do kolbki ze stopioną wazeliną, i ogrzewając na łaźni wodnej wypompowuje się z niej powietrze. Gdy pienienie się ustaje, wpuszcza się do kolbki powietrze, i powtarza tę procedurę tak długo, aż wszystkie pory węża wysycą się wazeliną, co rozeznaczyć można po tem, że podczas pompowania powietrze z węża nie wydostaje się. Następnie obciera się węże na zewnątrz i od środka i otacza, dla ochrony przed zgięciem, sztywną warstwą papieru; warstwę tę sporządza się z papieru pisarskiego w ten sposób, że się wycina z arkusza pasek nieco szerszy od odnośnego kawałka węża, powleka pasek ten gumą i owija nim 10-krotnie kauczuk tak starannie, by nie powstały fałdy, ani szczeliny. Po 24 godzinach odcina się starannie wystające kawałki opatrunku papierowego; przed użyciem przeczyszcza się je wewnątrz zwitkiem waty, zwilżonej minimalną ilością gliceryny, — a nadmiar gliceryny usuwa się zwitkiem suchej waty. Użyta do tego celu wata nie może pozostawić włókien wełnianych wewnątrz kauczuku.

Przybory do odważania substancyi.

Dla odważania ciał stałych, niehygroskopijnych służy czółenko platynowe (por. rys. 10), które w przepisanej wielkości dostarcza Heraeus w Hanau n. M. Dla oszczędności pracy przy odważaniu czółenka służy tara, w postaci drutu glinowego. Dla odważania ciał stałych hygroskopijnych służy słoik, przedstawiony na rys. 7. Dla odważania ciał płynnych służą rurki włoskowate, otrzymane przez wyciągnięcie, przy użyciu prawie świecącego palnika bunsenowskiego, jak to rys. 156, od *a* do *d* przedstawia. Na dnio rurki *d* umieszcza się kryształek chloranu potasowego, który przyczepia się do rurki przez oględne ogrzewanie; następnie wyciąga się rurkę w sposób przedstawiony na rys. 156 *e*, w której to postaci jest rurka przygotowana do przyjęcia substancji (p. u-stęp następny).



Rys. 156. Sporządzanie i napełnianie rurki włoskowatej dla spalania ciał płynnych.

Jeśli ciało ma być osuszone we wyższej temperaturze, a przy zwyczajnem ciśnieniu, używa się osuszarki, przedstawionej na

rys. 11. Jeśli osuszenie ma się odbyć w wyższej temperaturze i w próżni używa się mikroeksikatora (rys. 10), który ogrzewa się do żądanej temperatury w bloku regeneracyjnym (rys. 13).

Do czyszczenia przyrządów absorbcyjnych służy szmatka flanelowa i 2 kawałki irchy. Aby ircha nie była zbyt suchą, przechowuje się ją w puszcze szklanej, do której się wkłada od czasu do czasu na 1 godzinę szmatkę flanelową. Do przenoszenia oczyszczonych przyrządów służą szczytce glinowe.

Przyrządy absorbcyjne składa się na statyw, przypominający sprzączkę biurowy, używany dla odkładania rączek i ołówków na biurkach, — a pozwalający na oparcie się przyrządów w dwóch punktach.

Osuszarki, bloczki miedziane, mikroeksikator opisane są w rozdziale II.

b) Przygotowanie i przeprowadzenie analizy.

Złączenie przyrządów odbywa się w sposób przedstawiony na rys. 151; wszystkie nasadki winny się stykać ze sobą bezpośrednio.

Przed włączeniem przyrządów absorbcyjnych wyżarza się rurę, przepuszczając przez nią powolny strumień powietrza. Świeżo wypełnione rury wyżarza się conajmniej przez 1 dzień w atmosferze tlenu i powietrza. Wyżarzanie rozpoczyna się przy pomocy słabo rozkręconego palnika zbiorowego i palnika ustawionego pod łaźnią cymolową. Następnie zwiększa się płomień palnika zbiorowego tak, by rura rozżarzyła się słabo, a próżną część rury ogrzewa się ruchomym palnikiem, począwszy od punktu odległego o 70 mm od zatyczki kauczukowej, — poczem włącza się strumień tlenu.

Połączenie łaźni cymolowej z rurą odbywa się w ten sposób, że rurę owija się w miejscu, w którym znajduje się druga warstwa srebra, papierem asbestowym, który usztywnia połączenie.

Odległość łaźni cymolowej od ściany statywu winna wynosić 1 cm; druga warstwa srebra winna przypaść ponad ścianą statywu.

Kolanko miedziane *K* ma być tak ustawione, by ogrzewało nasadkę przyrządu z chlorkiem wapniowym.

Przyrządy absorbcyjne przygotowuje się do analizy w sposób następujący:

Przyrząd z chlorkiem wapniowym łączy się z nasadką, należącą do korka, z flaszka Mariottea, a nasadką przeciwną z przyrządem, dostarczającym dwutlenek węgłowy, — i przepuszcza się 100 cm³ dwutlenku węgłowego, poczem przepędza się strumień

powietrza, a następnie zamyka się zatyczkami. Przez przyrząd z wapnem sodowanym przepuszcza się w podobny sposób 100 cm^3 powietrza i wpuszcza do nasadki, przynależnej do korka szklanego, małą kropelkę wody, którą przez delikatne ogrzanie wpędza się do wnętrza korka; następnie zamyka się obie nasadki zatyczkami.

Przed każdym ważeniem czyści się przyrządy przy pomocy wilgotnej flaneli i dwóch kawałków irchy, ująwszy nimi przyrządy w połowie ich długości i obracając je wśród niezbyt energicznego tarcia tak długo, aż wrażenie zupełnej ślizkości da się odczuć.

Odczyszczone przyrządy absorbcyjne składa się przy pomocy szczypców glinowych (rys. 154) na statyw, ustawiony przy wadze na arkuszu tektury (nie na płycie marmurowej) i po 15 minutach waży się je; ostatnie 2 minuty winny przyrządy te wisieć w zamkniętym pudle wagi.

Oba przyrządy łączy się przy wadze kauczukiem i nasadza na przyrząd z chlorkiem wapniowym kauczuk dla złączenia go z dzióbkiem rury.

W międzyczasie łączy się dzióbek rury do spalań z flaską Mariottea, upuszcza z niej wodę do cylindra i stwierdza przy jej pomocy, ile banieczek przejść musi przez liczydło w 1 minucie, by objętość tych banieczek wyniosła $3-4 \text{ cm}^3$. Obliczywszy, ile banieczek przejść powinno w 1 minucie, przelicza się, ile banieczek przejść powinno w 10 sekundach, i do tej ilości czasu ogranicza się dalsze stwierdzenie częstotliwości banieczek.

Następnie odłącza się flaskę Mariottea i dostosowuje przyrząd regulujący ciśnienie tak, by przez liczydło przeszła taka sama ilość banieczek, jak poprzednio. Tak ustalony stan przyrządu pozostaje trwale podczas całego spalania.

O ile rura do spalań została świeżo wypełniona, albo zbyt długo już służy, należy się upewnić o należytem funkcjonowaniu aparatu przez próbne spalanie, (to jest bez wypełnienia czótenka substancją organiczną), po którym waga aparatów absorbcyjnych nie powinna uleść zmianie.

Upewniwszy się o należytem funkcjonowaniu rury do spalań, przystępuje się do odważenia substancji.

Czólenko platynowe gotuje się w rozcieńczonym kwasie azotowym, wyżarza, układa na bloczku miedzianym w eksikatorze, bloczek wraz z czólenkiem ustawia się obok lewej szalki wagi, i przenosi przy pomocy pincety o platynowych końcach na szalkę,

odstawiając równocześnie bloczek. Do spalenia przeznaczają się 3—5 mg substancji. Ważenie odbywa się ze ściśłością 0.001 mg. Odważone czółenko wraz z substancją przenosi się na bloczek miedziany, który zbliża się obecnie do wagi, — i wraz z nim wkłada się do eksikatora.

Przy ciałach stałych hygroskopijnych wykonuje się oba ważenia w słoiku do ważenia (p. rozdział II).

Ciała, które mają być w próżni ponad kwasem siarkowym osuszone, suszy się w odważonym uprzednio czółenku platynowym, a czółenko to wsuwa się szybko do słoika i waży ponownie.

Osuszanie ciał w osuszarce i w mikroeksikatorze dla zmniejszonego ciśnienia odbywa się w sposób, opisany w rozdziale II.

Płynne substancje wprowadza się do ściśle odważonej rurki włoskowej (str. 196) w sposób następujący: rurkę ogrzewa się dla wypędzenia powietrza, jednak tak oględnie, by chloran potasowy nie stopił się, i zanurza jej koniec w badanym płynie, który w miarę ostygnięcia rurki do niej wchodzi. Trzymając rurkę pionowo i wstrząsając nią pionowo, doprowadza się płyn po największej części na dno rurki; płyn pozostały w zwężeniu usuwa się przez szybkie przeciąganie rurki przez płomień, poczem rurkę zatapia się (Rys. 156 e) i po ostudzeniu waży. Różnica obu ważen podaje ciężar płynu. Rurkę tę łamie się tuż przed spalaniem i wsuwa do rury do spalań na świeżo wyżarzonej blaszce platynowej (Rys. 156 f).

Sole alkaliów i ziem alkalicznych spala się z dodatkiem trzykrotnie przekryształizowanego pyrochromianu potasowego¹⁾.

Przyrządy absorbcyjne łączy się z dzióbkiem rury do spalań i z rurą absorbcyjną flaszki Mariottea. Usunąwszy zatyczkę kauczukową usuwa się substancję do spalania przeznaczoną przy pomocy pincety do rury i ustawia ją w odległości 10—15 mm. od wełny srebrnej.

Przez zamknięcie przy pomocy kurka trzywylotowego i małe skrócenie ku dołowi dźwigni flaszki Mariottea należy się upewnić o szczelności całego aparatu. Gdy szczelność została stwierdzona, przywraca się przed włączeniem aparatów absorbcyjnych ustaloną na str. 198, ustęp 6, pozycję kurka trzywylotowego; a ponieważ wskutek włączenia tychże aparatów i zwiększonego oporu częstotliwość przepływania banieczek się zmniejszyła, przeto dopro-

¹⁾ p. odczynniki.

wadza się przez skrócenie dźwigni flaszki Mariottea do pożądanej częstotliwości (to jest do częstotliwości, odpowiadającej 3—4 cm³ na 1 minutę).

Właściwe spalanie rozpoczyna się przy pomocy gorącego płomienia ruchomego palnika, który ogrzewa krótszą ruchomą siatkę drucianą tak ułożoną, by jej koniec przypadł ponad początkiem czótenka. Gdy pierwszy okres spalania minie, a częstotliwość przepływu banieczek wróci do dawnej normy, przesuwa się zwolna i stopniowo siatkę ponad czótenko; przesuwanie to winno odbywać się bardzo ostrożnie, tak, by zmieniona po każdym przesunięciu częstotliwość przepływu banieczek uregulowała się według dawnej normy, zanim dalsze przesunięcie zostanie uskutecznione.

Trudno spalające się azotowe związki organiczne dają się przy mikrochemicznej analizie łatwo spalić w ten sposób, że się po dłuższym żarzeniu pozwala czótenku ostygnąć, a następnie rozżarza się je na nowo ze skutkiem dodatnim.

Po ukończonem spalaniu, gdy ruchomy palnik dojdzie do zbiorowego, przepuszcza się przez rurę powietrze z gazometru, a uskutecznia się to przez odpowiedni skręt kurka trzywylotowego i odpowiednie naregulowanie odnośnej płuczki, a mianowicie przez obniżenie jej rury wewnętrznej o 10—20 mm. Podczas przepuszczania powietrza należy ruchomym palnikiem raz jeszcze szybko podgrzać próżną część rury, zaczynając znowu od punktu oddalonego o 70 mm od zatyczki kauczukowej. Od chwili rozpoczęcia przepuszczania powietrza mierzy się ilość wody, wypływającą z flaszki Mariottea, — a gdy wypłynie 100 cm³ wody przyjąć można, że przyrząd został dostatecznie przepłukany powietrzem. U ciał posiadających ponad 10% wodoru, winno przepuszczanie powietrza trwać jeszcze 5 minut.

Po ukończonem spalaniu podnosi się ramię flaszki Mariottea, usuwa kolanko miedziane, grzejące rurkę z chlorkiem wapniowym i flanelę, chłodzącą rurkę z wapnem sodowanym, — i umywszy ręce zdejmuje przyrządy absorbcyjne, obciera się je szybko i dokładnie, bez wielkiego nacisku, — i daje im możliwość zrównoważenia swej temperatury w sposób poprzednio podany. Po 15 minutach można je zważyć i użyć do ponownego spalania.

Właściwe spalanie trwa 20—25 minut; spalanie, łącznie z ważeniami, gdy wszystko inne jest przygotowane, trwa niespełna godzinę.

Modyfikacja Dubskyego.

Modyfikacją metody Pregla jest metoda Dubskyego¹⁾. Substancje zawierające azot, spalane tą metodą, nie dają pewnych wyników.

Napełnienie rury obejmuje (począwszy od dzióbka): 4''-centymetrową warstwę pokrajanego drutu srebrnego i 15''-centyme-



157. Rura do spalań (metoda Dubskyego).

trową warstwę grubego drutu z tlenku miedziowego, przytrzymawaną dwiema zatyczkami z asbestu platynizowanego (Rys. 157).

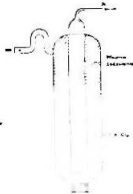
Przy spalaniu substancji, zawierających chlorowce lub siarkę, zastępuje się tlenek miedzi chromianem ołowiowym ziarnistym, o średnicy około 2 mm²⁾.

W bocznej ścianie statywu robi się otwór, przez który przeciąga się gruby drut, okalający dzióbek rury i nasadkę rury z chlorkiem wapniowym; drut ten uniemożliwia kondensację wody, gdyż ogrzewa odnośne miejsca.

Ułożenie rury w statywie jest takie, by połowa warstwy srebra była wystawiona na bezpośrednie działanie płomienia.

Połączenie rury z przyrządem do suszenia powietrza odbywa się przy pomocy doszlifowanej części *D* (rys. 157), której zwężenie styka się bezpośrednio ze zwężeniem przyrządu, służącego do odczyszczania tlenu, względnie powietrza. (Rys. 158).

Przyrządy absorbcyjne mają kształt wydłużony i są rozbiieralne (Rys. 159). W odnośnym miejscu są obie części doskonale doszlifowane tak, że po natłuszczeniu są zupełnie szczelne. Nasadki tkwią w rurkach, cały przyrząd w dwóch epruwetkach,



Rys. 158. Przyrząd do osuszania powietrza (tlenu).

1) Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen 1917.

2) Pregl uznaje tego rodzaju napełnienie rury jako dobre pod założeniem, że chylność przepływu banieczek gazowych będzie hamowaną, co przedewszystkiem, zdaniem jego, uzyskać można przy pomocy asbestowej zatyczki hamującej (por. wypełnianie rury metodą Pregla).

szczelnie zamykających się przy pomocy szlif. Dubsky używa jeszcze trzeciego przyrządu absorbcyjnego, wypełnionego wapnem sodowanym; przyrząd ten służy dla kontroli, czy wszystko zostało



Rys. 159. Przyrząd absorbcyjny Dubskiego.

zabsorbowane przez poprzednie przyrządy. — Za tym przyrządem wstawia liczydło.

Dla odcyszczania przyrządów używa gazy.

Dubsky opisał też zastosowanie pieca elektrycznego dla mikroanalizy organicznej¹⁾.

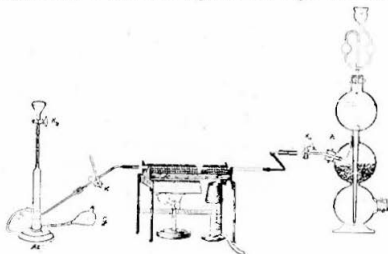
B. Oznaczenie azotu.

Mikro-Dumas.

Metoda Pregla.

a) Przyrządy, odczynniki, środki pomocnicze.

Przyrząd Kippa. Przy tem mikrooznaczeniu zależy przede wszystkim na tem, by usunąć powietrze z całego przyrządu jak najdokładniej, a możliwie szybko. Do tego celu służy:



Rys. 160. Przyrząd dla Mikro-Dumasa (metoda Pregla).

przy rurce odprowadzającej dwutlenek węgłowy, odgałęzienie ku górze (rys. 160), dzięki któremu zaczyna uchodzić powietrze nasamprzód z górnej części kuli;

¹⁾ Chemiker Zeitung 1917. 701.

wrzucenie przez kulę górną kilku kawałków marmuru; wskutek tego wydzielający się dwutlenek węglowy wypiera powietrze z kwasu; 2—3-dniowe pozostawienie świeżo napełnionego przyrządu w spokoju;

odnawianie kwasu w ten sposób, że z dolnej części upuszcza się połowę zużytego kwasu, a górą wlewa się stężony kwas.

Do wytwarzania dwutlenku węglowego służy marmur, nagryziony kwasem solnym i przemyty wodą, — i dymiący kwas solny, zmieszany z wodą w stosunku 1 : 1. Kulę środkową przyrządu odgranicza od kuli dolnej warstwa szklana (pałeczki, odłamki szkła).

Rura do spalań jest taka sama, jak do spalań na węgiel i wodór. Zamiast kafli używa się dwóch siatek drucianych, o 150 i 40 mm długości i 2 palników (zbiorowego i ruchomego). Napełnia się ją począwszy od dzióbka 130-milimetrową warstwą tlenku miedziowego we formie drutu („druciatego“), zaopatrzony tę warstwę z obu stron zatyczkami asbestowymi. Nad warstwą układa się 40-milimetrową siatkę drucianą w ten sposób, by część leżąca w środkowej partyi rury była przykryta, przepuszcza przez rurę strumień wodoru, odczyszczonego w kwaśnym roztworze nadmanganianu, i w ten sposób odtlenia się tlenek miedzi na przestrzeni 40 mm. Po ostygnięciu wyżarza się rurę raz jeden w strumieniu dwutlenku węglowego i zatkawszy rurę od strony azotometru pozostawia przez czas nieużywania pod działaniem ciśnienia dwutlenku węglowego z przyrządu Kippa; dzięki temu może starczyć zredukowana warstwa na kilkaset analiz.

Na tę warstwę przychodzi wypełnienie zmieniające się przy każdym spalaniu, a mianowicie: 100-milimetrowa warstwa druciatego tlenku miedziowego, 5-milimetrowa warstwa sproszkowanego tlenku miedziowego, a następnie mieszanina 2—4 mg substancji¹⁾ ze sproszkowanym tlenkiem miedziowym, mieszaninę tę wysypuje się z poniżej opisanego „skłócaćdelka“ do rury przy pomocy lejka, „przepłukuje“ się dwukrotnie sproszkowanym tlenkiem miedziowym w takiej ilości, by razem warstwa sproszkowanego tlenku miedziowego wynosiła 40 mm; na nią przychodzi 50-milimetrowa warstwa druciatego tlenku miedziowego.

Przy analizie substancji trudno spalnych dodaje się do niej w skłócaćdelku nieco chloranu potasowego.

¹⁾ Dobre wyniki otrzymywano nawet przy użyciu 0,8 mg.

Mikro-azotometr¹⁾ (Az na rys. 160) posiada jako istotną część składową rurkę o długości 16—18 cm, a o objętości 1·2—1·5 cm³, skalibrowaną na setne cm³, na której można przy pomocy lupy odczytać (ocenić) tysięczne cm³. Punkt zerowy podziałki leży przy kurku K_3 . Kurek K_2 służy dla regulacji. Przemycie odbywa się przy pomocy kwasu siarkowego i chromowego. Rłęci nalewa się po p , ługu nalewa się tyle, by $\frac{1}{3}$ gruszki była nim wypełniona. Kurek K_3 wazelinuje się bardzo delikatnie.

Drobne przybory. Do przechowywania i odważania substancji używa Pregl słoika szklanego z zatyczką szklaną, zaopatrzonego trzymadłem z drutu glinowego (rys. 5). Podczas ważenia ustawia się słoik na ławeczce z drutu glinowego (Rys. 6).

Odsypywanie substancji do „skłócadełka”, w którym miesza się ją z tlenkiem miedziowym, odbywa się przez ostrożne potrząsanie nachylonego słoika, owiniętego gazą.

„Skłócadełko” jest to epruwetka o długości 70 mm, o średnicy 10 mm, zatkana zupełnie gładką, szczelną zatyczką. W niem przysypuje się substancję 10-milimetrową warstwą sproszkowanego tlenku miedziowego i skłóca silnie po zatknięciu korkiem.

Dla spalania substancji płynnych odważa się substancję w rurce, opisanej przy spalaniu na węgiel i wodór; otacza się ją — zamiast sproszkowanym tlenkiem miedziowym — zwojem świeżo utlenionej siatki miedzianej o długości 40 mm, a o średnicy 5 mm, i ustawia w niej rurkę włoskową, zwróconą łożącym końcem ku przodowi.

b) Przygotowanie i przeprowadzenie analizy.

Złączenie przyrządów odbywa się w sposób przedstawiony na rys. 160. Ułożenie rury w statywie powinno być tego rodzaju, by część rury (od strony dzióbka), wypełniona tlenkiem miedziowym nie była bezpośrednio ogrzana palnikami; w ten sposób można uzyskać ten spadek temperatury, który jest korzystny dla ewentualnego utleniania tlenku węgla na dwutlenek węgla.

Czynności rozpoczyna się od tego, że się wyjmuje kurek K_3 , przepuszcza strumień dwutlenku węglowego i ogrzewa rurę palnikiem zbiorowym, nasamprzód słabo, później do wyraźnego czerwonego żaru. Po kilku minutach wsadza się kurek K_2 z powrotem, i ustawia go tak, by co sekundę wpływała do azotometru

¹⁾ Dostarczają Wagner i Munz w Monachium, Karlstr. 42.

1—2 banieczek. Przez podniesienie gruszki ponad poziom otwartego kurka K_3 napelnia się azotometr, poczem zamyka się kurek K_3 . Po znizeniu gruszki powinny wpływać banieczki o objętości 0.002 cm^3 (mikrobanieczki).

Upewniwszy się o tem, że w przyrządzie niema składników powietrza, zamyka się kurek K_1 i otwiera w zupełności kurek K_2 . Krótszą siatkę drucianą ustawia się nad tą częścią niewypełnionej rury, która przytyka do pierwszej warstwy druciastego tlenku miedzi, — i ogrzewa ruchomym palnikiem. Gdy wywołane przez tę czynność szybsze wywiązywanie gazów minie, podnosi się gruszkę G , otwiera kurek K_3 i wypuszcza ewentualne zanieczyszczenia z azotometru. Po zamknięciu kurka i odłożeniu gruszki posuwa się bardzo wolno palnik ruchomy w kierunku substancji, posuwając go za każdym razem tylko o kilka milimetrów; dbać należy zawsze o to, by w 1 sekundzie nie więcej jak 1—2 banieczek przepływało, co się daje osiągnąć z łatwością wtedy, jeśli się skutecznie posunięcie palnika po zupełnem uspokojeniu się wywiązywania gazów. Gdy warstwa ze substancją zostanie w ten sposób spalona, można posuwanie się przyspieszyć, — i dojść szybciej do palnika zbiorowego.

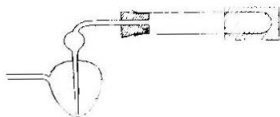
Teraz zamyka się kurek K_2 , otwiera kurek K_1 , a następnie otwiera ponownie kurek K_2 tak, by w 2 sekundach przepłynęła 1 banieczka. W międzyczasie ogrzewa się ruchomym palnikiem raz jeszcze całą rurę. Po kilku minutach jest rura przepłukana dwutlenkiem węglowym, co się objawia w ten sposób, że do azotometru zaczynają wpływać znowu mikrobanieczki. Doświadczenie można w tym stanie uważać za skończone. Trwa ono (od rozpoczęcia spalania) 20—25 minut.

Teraz zamyka się kurek K_2 , odłącza azotometr od rury, a po 15 minutach, ustaliwszy temperaturę ze ścisłością 0.5° , podnosi się gruszkę do poziomu ługu w azotometrze i odczytuje się objętość gazu ze ścisłością 0.001 cm^3 . Od odczytanej objętości odejmuje się doświadczalnie ustaloną nadwyżkę 2% , którą powoduje przychepność ługu, — i tak wyrachowana objętość gazu podaje faktycznie znaną objętość azotu.

Modyfikacja Dubsyego.

Dwutlenek węgla otrzymuje Dubsy z rurki, wypełnionej kwaśnym węglanem sodowym (Rys. 161 przedstawia przyrząd w $\frac{1}{3}$ naturalnej wielkości), połączonej z płuczką, zawierającą kilka kropeł

wody, a otoczoną na końcu siatką drucianą, wyścieloną papierem asbestowym. Rurkę nachyla się dla ułatwienia spadku wody. Do ogrzania używa się słabo świecącego płomienia o wysokości 1½ cm.



Rys. 161. Rurka z kwaśnym węglanem sodowym dla Mikro-Dumasa (modyfikacja Dubskiego).

Wypełnienie rury widoczne jest z rys. 162.

A jest to zwój zredukowanej miedzi, o długości 6 cm;

B jest to warstwa 15 cm druciastego lub gruboziarnistego tlenku miedziowego, ograniczona dwoma zwojkami z tlenku miedziowego;

C jest to czółenko;

D jest to zwój utlenionej miedzi o długości 6 cm.

Zamiast kafli używa się półokrągłych plecionek drucianych, jednej o 16 cm, dwóch o 6 cm długości.

Zamiast kafli używa się półokrągłych plecionek drucianych, jednej o 16 cm, dwóch o 6 cm długości.



Rys. 162. Rura dla Mikro-Dumasa (modyfikacja Dubskiego).

Do czółenka porcelanowego odważa się 2—10 mg substancji. Przestrzeń około *C* wypełnia się przed i po wprowadzeniu czółenka drobno sproszkowanym tlenkiem miedziowym. Substancje trudno spalne lub eksplodujące przysypuje się w czółenku bezpośrednio sproszkowanym tlenkiem miedziowym.

Połączenie rury z płuczką i azotometrem uskutecznia się przy pomocy zwilżonego, szczelnego, grubego węża kauczukowego.

Połączywszy przyrządy z wyłączeniem azotometru, rozpoczyna się ogrzewanie rurki z kwaśnym węglanem sodowym; po 6—8 minutach można rurę połączyć z otwartym azotometrem, zniżywszy gruszkę azotometru; po 3 dalszych minutach jest powietrze zupełnie usunięte z przyrządu, gruszkę podnosi się, kurek azotometru zamyka się, palnik zbiorowy zapala się, plecionkę drucianą układa się tak, by przykryła warstwę *A* i 2/3 *B*, a palnik pod rurką z kwaśnym węglanem sodowym przesuwa się o 1½ cm na

prawo; równocześnie podgrzewa się przy *E* małym płomykiem z palnika bunsenowskiego. Po 5 minutach rozgrzał palnik zbiorowy rurę do czerwonego żaru, a w azotometrze nie powinna się zebrać ani piana, ani banieczka gazu, gdyż tylko taki stan rzeczy jest dowodem, że z przyrządu wypędzono uprzednio powietrze.

W ciągu dalszych 5 minut należy z wolna spalić całą substancję, ogrzewając palnikiem jedynie przy *E*; o ile substancja jest trudniej spalna, należy płomień pod *E* zwiększyć. Po ukończonym spalaniu ogrzewa się silnym płomieniem palnika bunsenowskiego pod *D*, w kilka sekund później pod *C*, wreszcie pod tą częścią warstwy *B*, która nie była osłonięta plecionką. Gdy cała rura jest rozgrzana, przesuwają się siatkę miedzianą i palnik pod rurkę z kwaśnym węglanem sodowym o 1½ cm na lewo, by zwiększyć strumień dwutlenku węgłowego, dzięki czemu po 3—5 minutach wypędza się cały azot z rury.

Trzymając gruszkę wysoko, rozłącza się azotometr od rury, a utworzoną ewentualnie podczas spalania pianę usuwa się przez kilkakrotne podnoszenie i zniżanie gruszki.

Całe spalanie trwa 25—30 minut, właściwe spalanie 10—15 minut.

Zwój zredukowanej miedzi ostyga w rurze w strumieniu dwutlenku węgłowego, poczem przenosi się go do eksikatora z kwasem siarkowym; zwój ten może być w tym stanie użyty do nowej analizy. Zredukowaną część tlenku miedziowego należy wymienić.

Mikro-Kjeldahl.

Modyfikacja Pregla.

a) Przyrządy, odczynniki, środki pomocnicze.

Kolbka *K* (Rys. 163), w której dokonywa się rozkład substancji organicznej, połączona jest ze zbiornikiem dla destylacji wody *D*, z nasadką i z chłodnicą (kwarcową, ewentualnie z twardego szkła jenajskiego), prowadzącą do odbieralnika *E*¹⁾.

Do miareczkowania²⁾ służy ⁿ/₇₀ ług sodowy i ⁿ/₇₀ kwas solny, a jako wskaźnik czerwień metylowa; biurety używane przy tem oznaczeniu mają 10 cm³ pojemności, są podzielone na ¹/₂₀ cm³, a podziałka umożliwia przy użyciu łupy odczytanie 0.01 cm³;

¹⁾ Przyrząd sporządza P. Haack w Wiedniu IX Garelligasse 1.

²⁾ Por. rozdział o mikroanalizie miareczkowej.

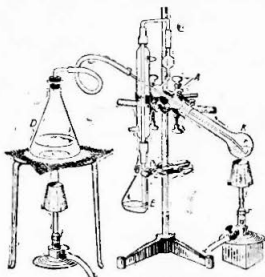
0.01 cm³ zubożonego ⁿ/₇₀ kwasu solnego odpowiada 0.002 mg azotu.

Dla ujednostajnienia wrzenia dodaje się do zbiornika *D* kilka łyżeczek pyłu cynkowego.

b) Przygotowanie i przeprowadzenie analizy.

Złączenie przyrządów odbywa się w sposób przedstawiony na rys. 163.

Przed analizą należy przyrząd wraz z odbieralnikiem wyparzyć przy pomocy zbiornika *D*. Do odbieralnika daje się 3—6 cm³ ⁿ/₇₀ kwasu solnego i zanurza się w nim jaknajpłycej koniec chłodnicy.



Rys. 163. Przyrząd dla Mikro-Kjeldahla (modyfikacja Pregla).

Odważanie substancji stałych odbywa się przy pomocy słoika do ważenia (jak przy Mikro-Dumasie); substancje płynne odmierzają się przy pomocy mikropipety, przepłukanej kilku kroplami wody, przez którą przepuszczono też potrzebny do analizy kwas siarkowy.

Rozkład substancji odbywa się w kolbce *K* przez ostrożne podgrzanie 3—5 mg substancji z 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego i drobną ilością siarczanu potasowego i miedziowego.

Gdy zawartość kolbki stanie się przezroczystą, dodaje się do niej 2—3 krople alkoholu i ogrzewa przez 5 do 10 minut, a mianowicie aż płyn stanie się ponownie przezroczystym. Natenczas wlewa się przy pomocy lejka i węża *w* do kolbki *K* tyle 33%owego ługu sodowego, by wodorotlenek miedziowy się wydzielił i łączy z ogrzanym zbiornikiem *D*; zawartość kolbki *K* utrzymuje się we wrzeniu przez bezpośrednie podgrzewanie małym płomieniem palnika bunsenowskiego. Po 10—15 minutach obniża się odbieralnik *E* tak, by powierzchnia płynu w nim zawarta była oddalona o 1 cm od ujścia chłodnicy, wskutek czego jest ujście chłodnicy destylatem wewnątrznie przemyte już po 5 minutach; zewnątrznie przemywa się je wodą, dodaje na włosku szklanym nieco nierozcieńczonego wskaźnika i zagotowuje dla usunięcia

dwutlenku węgłowego z powietrza; wreszcie miareczkuje się $\frac{1}{70}$ (zabarwionym na kanarkowo) ługiem sodowym tak długo, aż płyn miareczkowany uzyska takie samo zabarwienie, jakie posiada mianowany ług w biurecie; identyczność zabarwienia ustala się po upływie 1 minuty.

Modyfikacja Pilcha ¹⁾.

Mikrokjeldahl w modyfikacji Pilcha przeprowadza się w sposób następujący:

Odwazoną substancję umieszcza się w epruwetce, dodaje 1 cm³ kwasu siarkowego, ziarenko siarczanu potasowego, kroplę rtęci, poczem ustawia się epruwetkę w położeniu nachylnem, zamyka ją luźno przy pomocy kulki szklanej, zaopatrzonej trzymadłem, i ogrzewa tak długo, aż płyn stanie się bezbarwnym, co zazwyczaj trwa godzinę. Produkt reakcji przelewa się po ostygnięciu epruwetki do kolbki erlenmeyerowskiej, dodaje ostrożnie 10 cm³ ługu sodowego (1:6), ziarenko cynku, kroplę roztworu siarczku sodowego i destyluje w sposób opisany w rozdziale o analizie miareczkowej, w ustępie o amoniaku. Ponieważ odczynniki zawierają zazwyczaj azot, należy przez kontrolne doświadczenie stwierdzić jego ilość, i ilość tę odjąć od znalezionej; ilość ta wynosi przeciętnie 0.015 mg azotu.

Dla oznaczenia azotu i mocznika we krwi opracował Bang metody specjalne, opisane w jego książce p. t. *Methoden zur Mikrobestimmungen einiger Blutbestandteile* — Wiesbaden 1917.

C. Oznaczenie chlorowców.

Metoda Pregla.

Pregl opracował metodę mikrochemicznego oznaczania chlorowców w związkach organicznych na tej zasadzie, że substancje te spala się w strumieniu tlenu, a przeprowadziwszy produkty spalania ponad rozżarzoną platyną, absorbuje się chlorowce w roztworze sody, z którego wydziela się je w postaci związków srebrnych. Do roztworu sody dodaje się kwaśnego siarczynu sodowego, którego zadaniem jest zamiana chloranów i podchlorynów (względnie analogicznych związków bromowych lub jodowych) na chlorki (względnie bromki lub jodki). Wydzielanie odnośnych związków srebrnych odbywa się po dodaniu wody utlenionej, którą utlenia siarczyn na siarczan.

a) Przyrządy, odczynniki, środki pomocnicze.

Rura z twardego szkła jenajskiego ma 500 mm długości, z jednej strony wyciągnięta jest w dzióbek o średnicy $\frac{1}{2}$ mm,

¹⁾ Wiener Monatshefte für Chemie 1911. 32.

a w odległości 200 mm od niego jest ponownie zwężona. Dzióbek utrudnia podczas przepłukiwania wodzie przejście i zmusza ją do dłuższego stykania się z zawartością tej części rury.

Perły porcelanowe. Powyższa 200-milimetrowa część rury jest wypełniona porcelanowcami, pełnemi, nieporowatemi per-



Rys. 164. Rura dla oznaczania siarki i chlorowców.

łami (*P* na rys. 164), o średnicy 3,5 mm, przepłukanemi wodą destylowaną.

Platyna; do tej analizy potrzebne są dwie 4- lub 6-promieniste „gwiazdy” platynowe (*Pt* na rys. 164), o długości 50 mm; zamiast gwiazd kształtuje Pregl figury o kształcie litery *Z* z blaszek platynowych, o grubości 0,05 mm, o długości 50 mm, a szerokości 15—18 mm; figury te dają się wsuwać do powyższej rury. Jeśli platyna ta straci własności katalityczne, co się czasem zdarza, to nagryza się ją przy pomocy wody królewskiej.

Rurka sącząca. Dla odsączenia, osuszenia i zważenia osadu srebrowego związku chlorowców służy rurka sącząca (p. str. 52). Używać jej można tu bez przerwy tak długo, jak długo przyrost wagi nie przekroczy 60 mg, poczem należy osad rozpuścić przy pomocy ogrzanego, stężonego roztworu cyanku potasowego. Po usunięciu cyanku potasowego przez przepłukanie wodą, przemywa się rurkę dwukrotnie ciepłą mieszaniną kwasu siarkowego i chromowego, wodą i alkoholem.

Epruwetka. Do mieszania, odlania i zebrania płynu absorbcyjnego, a następnie do wykonania reakcji z wodą utlenioną, kwasem azotowym i azotanem srebrowym, służy epruwetka, o średnicy 25 mm, starannie odczyszczona mieszaniną kwasu siarkowego i chromowego, — i wodą.

Przeprowadzenie osadu przy pomocy lewarku do rurki sączącej opisane jest na str. 53.

Siatki druciane. Rurę otacza się — jak to z rys. 164 wynika — dwiema siatkami drucianymi; siatka *Sd* ma 150 mm długości i powinna być umieszczona w odległości 50 mm od zwężenia; siatka *Sk* ma 35 mm długości i jest oddalona od czółenka o 5—10 mm (zależnie od substancji).

Palniki. Pod siatkę *Sd* przychodzi palnik zbiorowy staty; prócz niego funkcjonuje palnik pojedynczy, jako ruchomy.

Wąż kauczukowy, odprowadzający tlen, jest z materiału zwyczajnego i jest zaopatrzony ściskaczem, regulującym dopływ tlenu.

Odczynniki są zestawione w rozdziale o odczynnikach. Tlen pochodzi ze zwykłego gazometru; przechodzi on przez płuczkę z kwaśnym węglanem sodowym.

*b) Przygotowanie i przeprowadzenie analizy
(odnośnie do chloru i bromu).*

Zestawienie przyrządu uzmysławia rys. 164 (w 6-krotnem zmniejszeniu).

Rurę czyści się przed każdym oznaczeniem przy pomocy mieszaniny kwasu siarkowego i chromowego, które wprowadza się do niej przez ssanie przy dzióbku. Wpływ czyszczących kwasów odbywa się zupełnie powoli od strony dzióbka, dzięki czemu są one długo w zetknięciu z rurą. Następnie płucze się rurę wodą zwyczajną, destylowaną i alkoholem, i osusza wśród ostrożnego ogrzewania przy pomocy pompki, łącząc z nią dzióbek rury, a zatkawszy wylot rury odtłuszczoną watą.

W epruwetce *E* miesza się 2 cm³ stężonego, wolnego od chlorowców roztworu sody i 3 krople zupełnie czystego kwaśnego siarczynu sodowego, mieszaninę tę wsysa się do rury tak, by zwilżyć nią wszystkie perły, a nadmiar jej wydmuchuje się. Epruwetkę *E* wdziewa się zaś na lewą część rury.

Siatki druciane wkłada się na rurę w odpowiednie położenie. Podczas nakładania ich musi być otwór rury zatkany zatyczką z waty.

Rurę wstawia się do statywu tak, by oprócz części wypełnionej perlami wystawało od strony lewej 5 mm ze statywu; od strony prawej sięga statyw po prawą stronę siatki *Sd*. Część wystającą opiera się na statywach widelkowatych, by zapobiedz zgięciu się rury podczas ogrzewania.

Gwiazdy platynowe wygotowuje się tuż przed użyciem w rozcieńczonym kwasie azotowym, wyżarza i, usunąwszy zatyczkę z waty, wsuwa natychmiast do rury.

Do rury wsuwa się obecnie odważoną (3—5 mg) w czółenku (*C* na rys. 164) platynowem substancją (por. spalanie na węgiel i wodór). Substancje płynne wprowadza się na blaszeczki platyno-

wej (por. spalanie na węgiel i wodór) w rurce włoskowatej, w której zamiast chloranu potasowego jest azotan amonowy.

Rurę zatyka się zatyczką kauczukową, przez którą przechodzi włoskowata rurka szklana, doprowadzająca tlen. Przy pomocy ścisłacza reguluje się chyżość baniecetek na 2 w 1 sekundzie.

Ogrzewanie rozpoczyna się od gwiazd platynowych, które doprowadza się do czerwonego żaru. Gdy to zostało osiągnięte, ogrzewa się siatkę *Sk* i posuwa się z palnikiem ruchomym ku palnikowi zbiorowemu tak powoli i ostrożnie, by spalić całą substancję, poczem rura ostyga w strumieniu tlenu. Następnie wyjmuje się z rury czólenko i gwiazdy, ochrania otwór rury zatyczką z waty, usuwa siatki druciane, obciera rurę szmatką, usuwa zatyczkę z waty i wlewa do rury 2—3 kropel siarczynu, poczem wlewa się do rury tyle wody z tryskawki, by perły nią pokryć i zbiera się zawartość rury w epruwetce *E*.

Czynność tę wykonywa się 3 razy, przyczem całkowita ilość płynu nie przekracza 30 cm³. Po wyjęciu rury z epruwetki *E*, spłukuje się ją wodą.

Zawartość epruwetki ogrzewa się z 2—3 kroplami perhydrołu przez 3—5 minut na wrzącej łaźni wodnej. Po zupełnem ostygnięciu strąca się chlor przy pomocy azotanu srebrowego w sposób opisany przy ilościowem oznaczeniu kwasu solnego (p. str. 187).

Odnosnie do jodu.

Do oznaczenia jodu używa się 5—10 mg substancji.

Przy oznaczeniach jodu ulega powyższa metoda pewnej modyfikacji, a mianowicie zdarza się, że jod przesublimuje w tę część rury, która występuje ze statywu, należy go przeto stamtąd przepędzić przez ostrożne podgrzanie do rury z perlami. Następnie należy pierwszą wodę, przepłukującą rurę raz jeszcze wciągnąć dla rozpuszczenia jodu. Należy też w tym samym celu przed właniem drugiej partii przepłukującej, dać do rury 2 kropel siarczynu.

Dla utlenienia siarczynu dodaje się 4—5 kropel perhydrołu i pozostawia się przez 10 minut w zwyczajnej temperaturze.

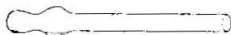
Metoda Pregla ma nad innymi metodami tę wyższość, że wymaga mniej czasu, że da się zastosować do ciał, które rozkładają się w zetknięciu z zimnym kwasem azotowym, lub jego parami i, że ułatwia oznaczenie metali w pozostałości.

Mikro-Carius (w odniesieniu do chlorowców).

Metoda Donaua.

Rozkład substancji odbywa się w myśl opracowania Donaua ¹⁾ w rurze z trudno topliwego szkła, o grubości 1 mm, o średnicy zewnętrznej — 8 mm, o długości — 90 mm, wydętej kulisto w sposób uwidoczniiony na rys. 165.

Substancję (1—3 mg) odważa się w mikrotygielku platynowym Donaua i wsuwa się go do poziomo ułożonej rury na sam jej



Rys. 165. Rura dla Mikro-Cariusu (metoda Donaua).

koniec przy pomocy pincety wsuwalnej, poczem wysypuje się przez obrót pincetą zawartość tygielka i waży go po wyjęciu. Następnie wprowadza się w podobny sposób bryłkę azotanu srebrowego o średnicy 2 mm. Do kulistego wydęcia wprowadza się przy pomocy haczykowanej pipety 2 krople stężonego kwasu azotowego tak ostrożnie, by nie dotknąć ścian rury i zatapia rurkę w odległości 7 cm od dna przy pomocy dmuchawy gwiazdzistej, albo przy pomocy dwóch odpowiednio skierowanych palników dmuchawkowych. Tak wypełnioną „mikrobombę” wstawia się do przyrządu ogrzewającego.



Rys. 166. Piec dla „mikrobomb” Cariusu-Donaua.

Przyrząd ten jest sporządzony z miedzianego bloku rys. 166, ma 100 mm wysokości, 30—40 cm² w przekroju, otwory na rurki mają średnicy 16 mm, głębokości 80—90 mm, są symetrycznie wywiercone i pozwalają na równoczesne wykonanie kilku oznaczeń. W jednym otworze umieszcza się termometr; na dno wierceń kładzie się nieco wełny asbestowej, jako przykrywy używa się płytki asbestowej; dla ochrony przed ewentualną eksplozją używa się grubej tafli szklanej.

Podgrzewanie odbywa się zwolna tak, by w 3 kwadransach dojść do 300°; w temperaturze 300—320° ogrzewa się rurki 2—3 godziny. Po ostygnięciu wyjmuje się rurę przy pomocy pincety

¹⁾ Ueber die Best. des Schwefels und der Halogene in kleinen Mengen organischer Substanzen. Wien, Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie d. Wiss. Jänner 1912.

wsuwalnej, której końce zaopatrzono cienkim węzłem, i ustawia się pionowo w statywie, osłoniętym taflą szklaną. Górną część ogrzewa się ostrożnie, aby kwas azotowy spędził do dolnych partyi rurki, następnie ogrzewa się część tę silniej, przyczem się ona otwiera pod działaniem ciśnienia gazów wewnątrz zawartych; rozдутą część rurki zatapia się nieco, by zapobiedz ułamaniu się bardzo cienkich ścianek przy otworze.

Następnie przecina się odczyszczoną starannie rurę w połowie kulistego wyęcia; w części dolnej rury sporządza się przy pomocy piczastego płomienia i przy użyciu grubego drutu platynowego — mały dzióbek (rys. 167), a część górną spłukuje się kilku kroplami



Rys. 167.
„Mikrobomba”
po otworzeniu.

gorącej wody do części dolnej. Zawartość tej mikroczarki z dzióbkiem odparowuje się na łaźni wodnej do objętości 1—2 kropli, rozcieńcza się kilku kroplami wody destylowanej i spłukuje do mikromiseczki sączącej Donaua, posiadającej jako warstwę sączącą gąbkę platynową. Przeprowadzenie osadu z czarki z dzióbkiem do miseczki sączącej odbywa się przy użyciu tryskawki z podgiętą rurką włosko-

watą i pręcika szklanego. Osad przemywa się najpierw gorącą wodą z dodatkiem kropli kwasu azotowego, następnie 1—2 kroplami czystej wody i suszy przy 130^o, a po ostygnięciu waży się.

Mikro-Carius (w odniesieniu do chlorowców).

Modyfikacja Pregla.

Pregl wykonywa to oznaczenie z następującymi zmianami: rura przez niego używana ma 10 mm zewnętrznej średnicy, a 200 mm długości; w niej umieszcza się azotan srebrowy, substancję odważa się w rurce włoskowatej z obu stron otwartej o średnicy 1—1,5 mm, o długości 30 mm i wrzuca się wraz z nią do rury. Kwas azotowy (0,5—1 cm³) wkrapla się wzdłuż ścian rury, poczem zatapia się ją. Ogrzewanie przeprowadza się w przyrządzie dostosowanym rozmiarami do rury. Przecięcie rury skutecznia się na wysokości $\frac{2}{3}$ rury. Zawartość rury i płyny spłukujące zbiera się w czarce o pojemności 70 cm³; z niej wydobywa się rurkę włoskowatą i przepłukuje ją dokładnie przy pomocy wody (ewentualnie piórka). Odsączenie osadu i dalsze jego traktowanie odbywa się przy pomocy lewarku i rurki sączącej w sposób opisany przy ilościowym oznaczaniu kwasu solnego. (Str. 187).

Dla oznaczenia chlorków we krwi opracował Bang metodę, opisaną w jego wyżej przytoczonej książce.

D. Oznaczenie siarki.

Metoda Pregla.

Wykonanie tego oznaczenia przeprowadza się w sposób podobny do oznaczenia chlorowców, przyczem używa się aparatury tamże opisaney. Zasada metody polega na tem, że substancję spala się w strumieniu tlenu, a przeprowadziwszy produkty spalania ponad rozżarzoną platyną, absorbuje się i utlenia dwutlenek siarki w roztworze wody utlenionej, którym zwilża się perły porcelanowe. Uzyskany w ten sposób kwas siarkowy, względnie kwas Cara oznacza się wagowo jako siarczan barowy, względnie miareczkowo, w razie nieobecności chlorowców.

a) Przyrządy, odczynniki i środki pomocnicze.

Podstawowym przyrządem jest rura taka sama, jak dla oznaczenia chlorowców, której perły są zwilżone perhydrolem, rozcieńczonym pięciokrotnie wodą.

Perhydrol, który zabsorbował kwasy siarki, zbiera się w czarce platynowej, o pojemności 50—60 cm³, doskonale opolerowanej.

Jako odczynnika używa się zupełnie przezroczystej mieszaniny 1 cm³ wodnego roztworu chlorku barowego (1:10) i 5—10 kropeł rozc. kwasu solnego.

Wydzielony osad odsąca się przy pomocy piórka na mikrotyglu Neubauera przy pomocy przyrządu ssącego (p. str. 51).

b) Przygotowanie i przeprowadzenie analizy.

Przygotowanie analizy jest takie samo, jak opisano przy chlorowcach.

Przeprowadzenie spalania odbywa się również tak samo, chyżość banieczek tlenu jest jednakże mniejsza i wynosi 2—3 banieczek w 2 sekundach; w konsekwencji tego jest posuwanie się ruchomego palnika powolniejsze.

Po spaleniu zlewa się perhydrol do czarki platynowej i spłukuje rurę, jakoteż epruwetkę 2 razy wodą i oznacza kwas siarkowy ilościowo, jak to podano przy kwasie siarkowym.

W razie nieobecności chlorowców i azotu używa się do absorbcyi perhydrolu w ten sposób dokładnie zobojętnionego rozcieńczonym ługiem w obecności kropli czerwieni metylowej, by plyn był zabarwiony na kanarkowo. Po spaleniu splukuje się płyny do kolbki erlenmeyerowskiej ze szkła jenajskiego i miarczkuje $\frac{n}{70}$ ługiem sodowym, aż do uzyskania zabarwienia kanarkowego trwałego, to jest nie nikaącego po 2 minutach.

Mikro-Carius w odniesieniu do siarki.

Oznaczenie to przeprowadza Donau w taki sam sposób, jak oznaczenie chlorowców, jednakże z natury rzeczy zamiast azotanu srebrowego używa chlorku barowego. Ogrzewanie trwa 1—3 godzin, ewentualnie mniej. Produkt reakcyi odparowuje się kilkakrotnie do suchości z dodatkiem kwasu solnego; pozostałość rozpuszcza się w 3—4 kroplach wody, zakwaszonej kwasem solnym i sączy przez odważoną mikromiseczkę, której warstwę sączącą stanowi gąbka platynowa; po przemyciu 10—20 kroplami gorącej wody suszy się, żarzy słabo na blasze platynowej, — i po ostygnięciu w eksikatorze waży się.

Do odsączenia i odważenia siarczanu barowego można użyć mikrotygla Neubauera i przyrządu ssącego. (Str. 51).

E. Oznaczenie fosforu.

Metoda Lieba¹⁾ opiera się na następującej zasadzie: substancję organiczną miesza się w czółenku platynowym z sodą i saletrą, ogrzewa w strumieniu tlenu, uzyskany fosforan rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym, a z przesączonego roztworu wydziela się P_2O_5 w postaci $(NH_4)_3PO_4 \cdot 14MoO_3$; osad ten osuszony przy pomocy alkoholu i eteru waży się; ciężar jego pomnożony przez doświadczalnie ustalony czynnik 0.03326 podaje ilość P_2O_5 w badanej substancyi, a pomnożony przez 0.014524 podaje ilość fosforu w tejże.

Odczynniki potrzebne do tego oznaczenia podane są w rozdziale o odczynnikach.

Ogrzewanie substancyi odbywa się w rurze 15-centymetrowej ze szkła jenajskiego, wyciągniętej z jednej strony w rurkę włoskową i podgiętej prostokątnie ku górze. Dla przeprowadzenia oznaczenia odważa się 2—5 mg substancyi w czółenku platyno-

¹⁾ Pregl: Die quantitative Mikroanalyse str. 133.

wem (takim, jakiego używa się do spalania na węgiel i wodór), miesza z dokładnie sproszkowaną sodą i saletrą przy pomocy drucika platynowego, który pozostawia się w czółenku i przysypuje tą mieszaniną. Następnie włącza się strumień tlenu i ogrzewa ostrożnie rurę, posuwając się naprzód w kierunku przeciwnym do kierunku strumienia tlenu, a doszedłszy do czółenka ogrzewa się przez kilka minut pełnym płomieniem palnika bunsenowskiego, — poczem ostudza się rurę w strumieniu tlenu. Czółenko wygotowuje się w małej epruwetce w rozcieńczonym kwasie azotowym, a roztwór przesącza się do epruwetki, starannie odczyszczonej mieszaniną kwasu siarkowego i chromowego, — takiej samej, jakiej używa się przy oznaczaniu chlorowców metodą Pregla. Jeśli podczas ogrzewania w czółenku zawartość jego częściowo wyprysła, przemywa się rurę również gorącym, rozcieńczonym kwasem azotowym, co dzięki jej włoskowatemu zakończeniu dobrze wykonać można. Do zupełnie przeźroczystego przesącza dodaje się 2 cm³ kwasu azotowego (zawierającego kwas siarkowy), dopełnia objętość płynu do 15 cm³ i postępuje tak, jak to podano przy ilościowym oznaczeniu P₂O₅.

Czas trwania całego oznaczenia wynosi 45 minut.

F. Oznaczenie metali.

W solach organicznych, zawierających złoto, srebro, platynę, miedź, żelazo oznacza się metale zazwyczaj łącznie z oznaczeniem węgla i wodoru, przez odważenie wyżarzonej pozostałości w czółenku. W razie równoczesnej obecności chlorowców są wyniki za niskie z powodu lotności odnośnych związków.

W solach, zawierających potas, sód, magnez, wapń, bar, kobalt oznacza się metale w sposób, opisany przy ilościowym oznaczeniu sodu.

W solach, zawierających ołów, oznacza się ołów w ten sposób, że obok kwasu siarkowego używa się kropli stężonego kwasu azotowego, który zapobiega redukcji; kwas azotowy dodaje się kroplami tak długo, jak długo zawartość tygla barwi się ciemno. Ostatecznie odpędza się kwas siarkowy i wyżarza ostrożnie.

W solach, zawierających chrom, oznacza się chrom przez wyżarzenie substancji organicznej w bardzo małych tygielkach

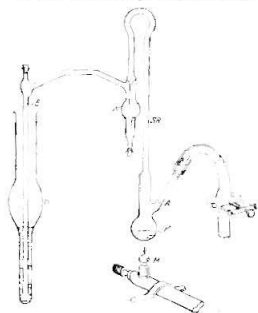
porcelanowych, które jednak do ostygnięcia wymagają 30 minut czasu.

O ile ilości substancji, będące do dyspozycji są tak małe, że przeprowadzenie analizy przy pomocy wagi Kuhlmana nie jest możliwe, można przeprowadzić analizę odnośnie do niektórych metali, (złota, platyny, chromu) z dobrym skutkiem przy użyciu zmodyfikowanej, a bardzo czulej wagi Nernsta (p. rozdział o mikrowagach).

2. Oznaczanie grup organicznych.

Oznaczenie grupy karboksylowej.

Oznaczenie to odbywa się drogą miareczkową, przy użyciu 4—8 mg substancji organicznej; substancję odważa się w słoiku



Rys. 168. Przyrząd dla oznaczania grupy metoksyłowej.

szklanym z przykrywką szklaną, zaopatrzonym trzymadłem (rys. 5), wrzuca do małej kolbki Erlenmeyerowskiej i oblewa 1 cm³ wody lub alkoholu. Miareczkowanie odbywa się przy pomocy ⁿ/₄₅ ługu potasowego lub sodowego, którego 1 cm³ odpowiada 1 mg karboksylu; sposób wykonania opisany jest w rozdziale o analizie miareczkowej.

Ścisłość wyników nie jest mniejsza, aniżeli ścisłość wyników dotychczasowych gazowo-wolumetrycznych metod oznaczania grupy karboksylowej.

Oznaczenie grupy metoksyłowej i etoksyłowej.

Przyrząd ¹⁾ przedstawiony jest na rys. 168.

Kolbka *Sk* o pojemności 3—4 cm³ zaopatrzona jest nasadką *A*, która służy do wprowadzania kwasu jodowodorowego i substancji, jakoteż do wprowadzania dwutlenku węglowego; aby zapobiedz uchodzeniu gazów przez nią, zmniejsza się jej przekrój:

¹⁾ Dostarcza P. Haack, Wiedeń IX., Garelligasse 1.

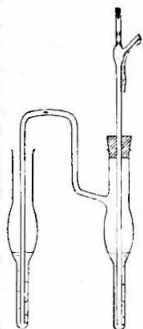
w ten sposób, że się ją ukośnie ścina i luźnie zatyka pałeczką szklaną, której zgrubienie w górnej części chroni ją przed wpanięciem do kolbki; nasadkę łączy się przy pomocy węża kauczukowego z przyrządem Kippa, dostarczającym dwutlenku węglowego; do węża tego wsuwa się przy drugim końcu kawałek waty, a nad nim umieszcza się ściskacz, przy pomocy którego można uregulować dopływ gazu tak, by przez płyn absorbcyjny (roztwór srebra) nigdy nie przechodziło na raz więcej, jak dwie banieczki gazu.

Z kolbki *Sk* prowadzi rura *SR* do płuczki, którą się wypełnia przed każdym oznaczeniem zawiesiną czerwonego fosforu we wodzie. O ile zaś substancja zawiera siarkę, to używa się zamiast powyższej zawiesiny, zawiesinę czerwonego fosforu w 5⁰/₀-owym roztworze siarczanu kadmowego.

Z płuczki *W* prowadzi sklepiona rura, nadająca się najlepiej do ujęcia całego przyrządu, do rury *E*; rura *E* jest u samej góry zgrubiona; w zgrubienie to składa się kroplę wody, która chroni zatyczkę kauczukową od bezpośredniej styczności z parami jodku metylu. Ilość substancji, która jest potrzebna do tego oznaczenia, wynosi 3—5 mg. Odważa się ją w naparstku staniolowym o wadze nieprzekraczającej 20 mg, i wrzuca się wraz z naparstkiem do kolbki. Naparstek taki sporządza się z ośmiobocznego kawałka staniolu, którego boki mają 8 mm długości, a który przy pomocy obtopionej pałeczki szklanej o średnicy 5 mm daje się ukształtować w naparstek. Przy pomocy eksikatora i bloczka miedzianego uzyskuje się ścisłą wagę tego przyrządu tak przed, jak i po napełnieniu.

Jako odbieralnik służy baniasto wydęta epruwetka *B*, do której przyłączyć można drugą, taką samą epruwetkę (rys. 169), co się stosuje, gdy się przeprowadza absorbcyę podług Kirpala i Bühna¹⁾.

Przed każdym oznaczaniem myje się przyrząd wodą destylowaną, a kolbkę osusza się przez ogrzanie



Rys. 169. Odbieralnik dla przyrządu, służącego do oznaczenia grupy metoksylowej.

¹⁾ Berl. Ber 47. 1084.

w strumieniu powietrza; epruwetkę *B* wypełnia się mieszaniną kwasu siarkowego i chromowego, wstawia do niego rurę *E*, a po kilku minutach spłukuje się obie części (rurę *E* także i wewnątrz) wodą destylowaną i alkoholem.

Płuczkę *W* wypełnia się do $\frac{1}{4}$ wysokości, zawiesiną kilku ziarenek fosforu we wodzie, trzymając przyrząd w położeniu prawie poziomem; następnie wprowadza się w zgrubienie rury *E* przy pomocy pałeczki szklanej kroplę wody i zamyka ją zatyczką kauczukową. Epruwetkę *B* wypełnia się przy metodzie Pregla alkoholowym roztworem azotanu srebrowego do wysokości oznaczonej na rysunku. Rurę *E* zanurza się rozmyślnie prawie aż do samego dna epruwetki *B*, by banieczki gazu rozplaszczyc i absorbcyę ułatwić.

Jeśli absorbcya ma się odbyć według metody Kirpala i Bühna, wypełnia się obie epruwetki pirydyną.

Kolbkę napełnia się teraz 1.5 cm³ czystego kwasu jodowodorowego¹⁾, dodaje albo dwie krople bezwodnika kwasu octowego, albo kilka kryształów fenolu, albo czasem jedno i drugie²⁾, następnie odważoną substancję i łączy z przyrządem Kippa, podgrzewa aż do wrzenia, nieświecącym płomieniem mikropalnika tak ustawionego, by płomień był o 15 mm oddalony od dna kolbki. Po 3 minutach rozpoczyna się wydzielanie osadu w odbieralniku, po 20 minutach można uważać doświadczenie za skończone. Natenczas usuwa się palnik, podnosi przyrząd tak wysoko, by dolna część rury *E* zawisała w baniastej części odbieralnika *B*, ponad płynem absorbcyjnym, otwiera górną zatyczkę rury *E* i opłukuje ją na zewnątrz i wewnątrz wodą, względnie na przemian alkoholem i wodą, usuwając w razie konieczności ostatnie resztki nie dające się spłukać, przy pomocy piórka. Jeśli absorbcyę przeprowadzono przy pomocy azotanu srebrowego, dodaje się do odbieralnika *B* 5 kropeł stężonego, absolutnie czystego kwasu azotowego, ustawia odbieralnik na łaźni wodnej i trzyma na niej tak długo, aż płyn rozpocznie wrzeć, a po 1 do 2 minutach studzi się go pod wodą, odsącza i waży wydzielony osad jodku srebrowego, w sposób podany przy oznaczaniu chlorku srebrowego (p. oznaczenie ilościowe kwasu solnego). — Jeśli zaś absorbcyę przeprowadzono przy pomocy pirydyny, zlewa się za-

¹⁾ p. odczynniki.

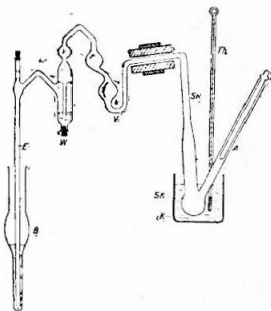
²⁾ p. Welshut, Monatshefte für Chemie 33. 1165. 34. 1549.

wartość epruwetek do parowniczkii szklanej, sputkuje się ilościowo alkoholem, odparowuje do suchości na łaźni wodnej, rozpuszcza we wodzie i miareczkuje przy pomocy $n/100$ azotanu srebowego, przy użyciu chromianu potasowego jako wskaźnika (p. rozdział o miareczkowej analizie).

Odczynniki używane dla tego oznaczenia zestawione są w rozdziale o odczynnikach.

Oznaczenie grup metylowych związanych z azotem.

Przyrząd Pregla¹⁾ przedstawiony jest na rys. 170. *K* jest to garnuszek miedziany o średnicy 50 mm, i wysokości 50 mm, wypełniony surową wazeliną, której temperaturę mierzy się przy pomocy termometru *T*. *A* jest nasadką dla wprowadzenia substancji i kwasu jodowodorowego o długości 140 mm. *SK* jest to kolbka szklana o średnicy 20 mm, rura *SR* ma długość 150—160 mm, a zewnętrzną średnicę 6—7 mm. *Z* z materiału korkowego umożliwia ujęcie aparatu, *V* jest zbiornikiem dla przedystylowanego kwasu jodowodorowego, połączonym z rurą *SR* za pomocą rurki pionowej o długości 60 mm. *W* jest płuczką z zawiesziną fosforu we wodzie;



Rys. 170. Przyrząd dla oznaczenia grup metylowych, związanych z azotem.

rurę *E* i odbieralnik *B* odczyszcza się w sposób podany w ustępie o oznaczeniu grup metoksyłowych. W górnej części rury *E* uклада się kroplę wody, do odbieralnika *B* daje się alkoholowy roztwór azotanu srebowego lub pirydynę i łączy się cały aparat od strony nasadki *A* przy pomocy węża kauczukowego z przyrządem Kippa, dostarczającym dwutlenku węgłowego — i podgrzewa się.

Jeśli ilość ciepła będzie tak ograniczoną, by jedynie wystarczała do osiągnięcia temperatury wrzenia kwasu jodowodorowego, to oznaczy się w ten sposób jedynie grupę metoksyłową. Po 20

¹⁾ Dostarcza P. Haack, Wiedeń IX. Garelligasse 1.

minutach przerywa się doświadczenie i traktuje odrębnie płyn zawarty w odbieralniku *B* (z uwzględnieniem rury *E*) w sposób opisany w poprzednim ustępie. Następnie napelnia się ponownie odbieralnik *B* i ogrzewa zawartość kolbki *SK* do temperatury wyższej, łączącej między 220—300°, przyczem w okresie 1-godzinnym, ewentualnie nieco dłuższym nastąpi odszczepienie grup metylowych związanych z azotem. Przerwanie doświadczenia przeprowadza się w ten sposób, że się gąsi palnik, ostudza kąpiel wazelinową do 150° i wśród ciągłego przepuszczania dwutlenku węglowego zniża się odbieralnik i sflujuje do niego zawartość rury *E*. Destylacja musi być jednakże powtórzona. W tym celu nasadza się na nasadkę *A* rurkę kauczukową i wciąga do kolbki *SK* kwas jodowodorowy ze zbiornika *V* poczem podgrzewa się kolbkę na nowo. Wyjątkowo bywa potrzebna trzecia destylacja, a mianowicie rozkład można uznać za zakończony dopiero wtedy, gdy przy końcowej destylacji ilość wydzielonego produktu rozkładu wynosi mniej niż 0.5%¹⁾. Przeróbka zawartości w odbieralniku *B* odbywa się w taki sam sposób, jak przy oznaczeniu grupy metoksylowej.

Rozdział XIV.

Mikroanaliza miareczkowa.

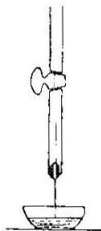
Przyrządy.

Pipety. Dla celów mikroanalizy miareczkowej używa się następujących pipet:

1. Pipeta zwyczajna, której 1 cm³ podzielony jest na setne cm³¹⁾.

2. Mikropipetka (p. str. 24) przedstawiona na rys. 171; rurki tej mikropipetki posiadają wewnętrzną średnicę, wynoszącą setne części milimetra. Pipetkę tę wypełnia się przez ssanie za pośrednictwem szerszej rury szklanej, w której jest umieszczona i waży jej zawartość przy pomocy wagi Kuhlmana.

3. Mikropipetka precyzyjna Pregla



Rys. 171.
Mikropipetka.

¹⁾ Sporządzana przez R. Götze'go w Lipsku.

(Rys. 172) mieści w części dolnej, od wypływu do marki, 0.15 cm^3 płynu. Objętość tę należy odnośnie do każdej pipetki sprawdzić przez wyważenie rtęcią. Dla spłukania płynu, który został na wewnętrznych ścianach, należy od góry przepuścić kilka kropel odpowiedniego płynu (wody).



Rys. 172.
Mikro-
pipetka
precy-
zyjna.

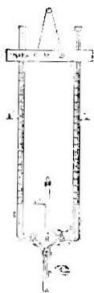
Biurety. 1. Do wielu celów wystarczają biurety zwyczajne o pojemności 10 cm^3 , z podziałką na 0.05 cm^3 , zaopatrzone ściskaczami; wypływ odbywa się przez bardzo wąską rurkę szklaną o długości 5–8 cm, a o zewnętrznej średnicy 1 mm, przez którą wskutek znacznego tarcia płynu wypłynąć może nawet przy otwartym ściskaczu na raz tylko jedna kropla; dzięki temu można z biuret takich wypuszczać 0.01 cm^3 płynu i stwierdzić ubytek tej ilości przy pomocy lupy.

2. Clementi¹⁾ używa biuret o pojemności 1 cm^3 , podzielonych na $\frac{1}{20} \text{ cm}^3$.

3. Dutoit²⁾ używa biuret, przy których 1 cm^3 podzielony jest na setne; ponieważ jednakże wysokość słupa płynu o pojemności 1 cm^3 wynosi 20 cm, przeto można przy tych biuretach oceniać objętości wynoszące $\frac{1}{1000} \text{ cm}^3$.

4. Ebler³⁾ używa biuret kalibrowanych na $\frac{1}{100} \text{ cm}^3$.

Kolbki. Do miareczkowania nadają się dla wielu celów małe kolbki, ze szkła zwyczajnego, wyparzonego w strumieniu pary wodnej, — albo kolbki ze szkła jenajskiego. Dla wielu celów nadaje się też *Przyrząd Pilcha*⁴⁾ (rys. 173). R stanowi kulkę o pojemności 20 cm^3 ; w niej odbywa się właściwe miareczkowanie; a i b są to biurety, o wewnętrznej średnicy 0.35 cm , o długości 40 cm, o pojemności 3 cm^3 , z podziałką na 0.01 cm^3 , pozwalającą przy użyciu lupy na ocenianie różnic stanu płynu, wynoszących 0.001 – 0.002 cm^3 . Napelnianie biuret przeprowadza się przy pomocy pipetek włoskowatych. Odczytywanie stanu następuje po



Rys. 173.
Przyrząd
Pilcha.

¹⁾ Chem. Centr. 1916 I, 1267 (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 24. II. 51).

²⁾ Journ. de chimie physique VIII. 23.

³⁾ Berl. Ber. 43. 2615.

⁴⁾ Monatshefte f. Ch. 1911. 21.

ustaleniu się menisku. Biurety te są zamknięte kurkami szklanymi, nieco nawazelinowanymi, a umieszczonymi bardzo blisko kulki R ; przez bardzo ostrożne otwarcie ich można upuścić z biurety ilość płynu, wynoszącą 0.002 cm^3 .

Rura c służy do wprowadzania substancji, którą się odważa na mikrowadze, rura d służy do opróżnienia kulki. — Cały przyrząd przymocowany jest do listwy drewnianej i zawieszony na statywie tak, że wstrząsanie płynem jest ułatwione.

Czyszczenie przyrządu odbywa się przy pomocy wody z mydłem, albo przy pomocy kwasu chromowego i siarkowego, albo stężonego kwasu octowego.

Alkalimetrya i acydymetrya.

Do miareczkowania służą roztwory kwasów i ługów od dziesięcio- do setnonormalnych. Jeśli przyrządy są ze szkła odporne na działanie płynów, to można użyć jako wskaźnika czerwieni metylowej lub lakmusu; usunięcie dwutlenku węglowego z płynu przeprowadza się przez zagotowanie jego przy pomocy zwoju platynowego, ogrzanego prądem zmiennym. Dla przyrządów ze szkła zwyczajnego i dla oszczędzenia konieczności wygotowania dwutlenku węglowego, używa się jako wskaźnika roztworu jodeozonego¹⁾; do każdego miareczkowania używa się 2 cm^3 powyższego roztworu, które muszą być ciągle skłócane z płynem miareczkowanym. Zmiana płynu z różowego na bezbarwny daje się uzyskać po dodaniu $0.001 - 0.002 \text{ cm}^3$ ługu; z reguły kończy się miareczkowanie ługiem i odejmuje zazwyczaj od zużytej ilości ługu 0.002 cm^3 , jako zużyte dla zmiany barwy samego wskaźnika.

Pregl miareczkował²⁾ rozcieńczony ($n/70$) kwas solny, względnie siarkowy przy pomocy rozcieńczonego $n/70$ ługu, używając jako wskaźnika roztworu czerwieni metylowej rozpuszczonej w niedostatecznej ilości $n/10$ ługu sodowego. Sporządzenie $n/70$ roztworów odbywa się w ten sposób, że się wpuszcza 28.6 cm^3 $n/10$ płynu z biurety do kolbki, cechowanej na 200 cm^3 , dodaje 1—2 kropel wskaźnika i dopełnia do marki;

¹⁾ p. odczynnik.

²⁾ przy Mikro-Kjeldalu w modyfikacji Pregla i przy ilościowym oznaczaniu siarki w substancjach organicznych nie zawierających ani azotu, ani chlorowców.

ług sporządzony w ten sposób ma barwę kanarkową, kwas różową. Miareczkowanie kończy się z reguły ługiem, w chwili uzyskania takiego zabarwienia kanarkowego płynu, którego odcień po upływie dwóch minut jest identyczny z odcieniem ługu w biurecie.

Kwasy organiczne miareczkuje się przy pomocy $\frac{1}{40}$ ługu potasowego lub sodowego, którego 1 cm³ odpowiada 1 mg karboksylu. Do tego ługu dodaje się tyle roztworu fenoltaleiny, by roztwór był ciemno czerwony. Substancją organiczną (4—8 mg) oblewa się 1 cm³ wody lub alkoholu w małej kolbce erlenmeyerowskiej i miareczkuje szybko, bez przerw, dzięki czemu można przy nadmiarze 0.01 cm³ ługu otrzymać wyraźne zabarwienie różowe, utrzymujące się przez kilka sekund — a znika-jące później wskutek absorpcji dwutlenku węglowego.

Miano ługu stwierdza się przy pomocy kilku miligramów kwasu bursztynowego, kilkakrotnie przekrystalizowanego. Woda użyta przy całej czynności miareczkowania musi być starannie wygotowana i ostudzona.

R. Clementi¹⁾ miareczkuje z bardzo dobrym wynikiem $\frac{1}{1000}$ roztwory kwasów aminowych i polipeptydów w wodzie, nie zawierającej dwutlenku węglowego, przy pomocy $\frac{1}{50}$ ługu sodowego. Na każdych 10—20 cm³ kwasów aminowych dodaje 1 cm³ mieszaniny formolowej Schiffa Sørensen'a. Do oznaczenia wystarcza 1 mg kwasu aminowego.

Oznaczenie amoniaku w solach odbywa się przez wydzielenie drogą destylacji przy użyciu przyrządu opisanego pod 4) w ustępie o destylacji; przyrząd ten łączy się z przyrządem Pilcha w ten sposób, że rurę pionową zanurza się w mianowanym kwasie, a po ukończonej destylacji wyjmuje się go i splukuje zewnątrz. Sól amonową, np. salmiak rozpuszcza się w 15 cm³ wody, dodaje kilka centymetrów sześciennych ługu sodowego (1:6), ziarnko cynku, a po oddestylowaniu 10 cm³ płynu przystępuje się do miareczkowania niez użytęego w odbieralniku kwasu.

W taki sam sposób oznacza się też amoniak otrzymany w epruwetce metodą Mikro-Kjeldahla w modyfikacji Donaua (por. rozdział o ilościowej analizie organicznej).

Folin i Farmer²⁾ oznaczają amoniak kolorymetrycznie;

¹⁾ Chem. Centr. 1916, I. 1267 (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 24. II. 51).

²⁾ Chem. Centr. 1912. II. 1760 (Journ. of Biol. Chem 11. 493).

a mianowicie przedestylowując amoniak po dodaniu ługu sodowego do odbieralnika, w którym się znajdują 2 cm³ ⁿ/₁₀ kwasu solnego rozcieńczonego 60 cm³ wody, i miareczkują przy użyciu odczynnika Nesslera, używając dla porównania roztworu 0·001 g azotu w postaci siarczanu amonowego.

Jodometria.

Do miareczkowania służy ⁿ/₁₀₀ roztwór jodu; jako wskaźnika używa się rozpuszczalnej skrobi. Jeśli do miareczkowania używa się przyrządu Pilcha, musi być tłuszc, użyty do uszczelnienia kurków, wytrawiony roztworem jodu o takiej samej koncentracji, jak koncentracja roztworu używanego do miareczkowania. Zmiana zabarwienia ukazuje się przy zachowaniu wszelkich ostrożności, wskazanych dla tego miareczkowania, przy nadmiarze 0·002 cm³ roztworu jodu.

Przy miareczkowaniu kwasu arsenawego rozpuszcza się go w kilku kropkach ługu, zobojętnia kwasem solnym i dodaje kilka cm³ 5%-owego roztworu kwaśnego węglanu sodowego, przesyconego dwutlenkiem węglowym, poczem się miareczkuje. Zużycie jodu przez odczynniki, wynoszące kilka tysięcznych cm³ — stwierdza się w osobnem doświadczeniu, — i ilość tę odejmuje się od ilości zużytej przy miareczkowaniu właściwem.

Ilościowe oznaczanie kwasów aminowych i ich pochodnych w bardzo silnem rozcieńczeniu (0·005%-owem), jakoteż ilościowe oznaczenie polipeptydów drogą jodometryczną przeprowadzili Kober i Sugiura¹⁾.

Miareczkowanie oparte na strącaniu osadów.

Oznaczenie chloru metodą Vollharda. Chlorek sodowy rozpuszcza się w kulce aparatu Pilcha w małej ilości wody, dodaje nadmiaru ⁿ/₁₀₀ azotanu srebrowego, następnie kilka kropel roztworu ałunu żelazowo-amonowego, zakwaszonego kwasem azotowym, poczem miareczkuje się ⁿ/₁₀₀ rodankiem amonowym.

W podobny sposób można też oznaczyć chlorowce w substancjach organicznych, po zniszczeniu substancji organicznej i związaniu chlorowców z alkaliami.

¹⁾ Chem. Ztg. Reperł 1914. 306 (Journ. Amer. Chem. Soc. 1913 t. 35 1546),

Miareczkowanie Ba (N₃)₂. Ebler¹⁾ miareczkował Ba (N₃)₂ przy pomocy $\frac{1}{100}$ roztworu azotanu srebrowego.

Miareczkowanie jodku metylopirydyniowego²⁾.

Jodek metylopirydyniowy daje się ilościowo miareczkować przy pomocy $\frac{1}{100}$ azotanu srebrowego w obecności chromianu potasowego jako wskaźnika (p. oznaczenie grupy metoksyłowej i etoksyłowej), pod warunkiem, że niema obok niego ani pirydyny, ani jej soli.

Miareczkowanie przeprowadza się w szklanej parownicze o płaskim dnie; wskaźnika (chromianu potasowego) dodaje się jak najmniej, najlepiej przy pomocy bardzo wąskiej rurki włoskowatej; miareczkuje się przy pomocy $\frac{1}{100}$ roztworu azotanu srebrowego aż do wystąpienia pierwszych śladów słabo brązowego zabarwienia, dostrzegalnego w świetle słonecznym, trudno dostrzegalnego w świetle sztucznym.

Miareczkowe oznaczenie mydeł, względnie tłuszczów.

Ivar Bang³⁾ opracował metodę oznaczania tłuszczu (we krwi), która prawdopodobnie dałaby się obszerniej zastosować. Zasada metody jest wzorowana na metodzie oznaczania twardości wody przy pomocy roztworu mydła, a mianowicie jest jej odwróceniem: dodaje się do 1—2 cm³ mianowanego roztworu chlorku wapniowego, zawierającego sól kuchenną i kroplę $\frac{1}{10}$ ługu sodowego, — tyle roztworu mydła, by uzyskać po skłóceniu pianę, nie niksającą po 5 minutach, i z ilości zużytego roztworu wnosi się o ilości mydła (wzgl. tłuszczu). Miano chlorku wapniowego stwierdza się doświadczalnie, a mianowicie używa się takiego roztworu chlorku wapniowego, którego 2 cm³ odpowiadają 2,00 cm³ świeżego $\frac{1}{1000}$ roztworu oleinianu sodowego. Dla ilości 0.4—1.0 mg tłuszczu były rezultaty zadawalające.

Dla tłuszczów daje się metoda ta również zastosować; należy do nich dodać tyle absolutnego alkoholu, by masa miała 2—3 cm³ objętości; następnie dodaje się 2 krople $\frac{1}{10}$ ługu sodowego, odparowuje na łaźni wodnej do 0.1 cm³ i dodaje 2.4 cm³ wody,

1) Berl. Ber. 43 2615.

2) Mające zastosowanie przy oznaczaniu grupy metoksyłowej.

3) Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile, Wiesbaden 1916.

poczem miareczkuje się 1 cm³ chlorku wapniowego. Metoda wymaga licznych środków ostrożności, które autor podaje w oryginale.

Mikronalizę miareczkową próbowano przeprowadzić jeszcze w następujących kierunkach:

Holmgren¹⁾ chciał oprzeć mikroanalizę miareczkową kwasów na tej własności, że krople o rozmaitej koncentracji rozmaicie się rozprzestrzeniają na bibule. Metoda ta nie jest ścisłą²⁾.

Miareczkowanie przy użyciu elektrometru jako wskaźnika również nie daje się ściśle przeprowadzić³⁾.

Rozdział XV.

Mikroanaliza gazów.

Metoda Krogha.

Dla absorbcyi gazów służy mikrobiureta gazowa Krogha⁴⁾, przedstawiona na rys. 174⁵⁾. Rurka włoskowata ma 1/4 mm średnicy, zaopatrzona podziałką milimetrową, której 20 kreseczek odpowiada objętości 1 cm³. Rurka ta jest u góry i dołu rozszerzona; rozszerzenie górne jest zamykalne przy pomocy korka, przez dolne rozszerzenie wprowadza się gaz i płyny absorbcyjne. Przy pomocy rury bocznej i umieszczonego w niej urządzenia śrubowego i pewnej ilości rtęci, przylegającej do tej śruby, przeprowadza się przesunięcia w przyrządzie. Rurka włoskowata jest otoczona płaszczem, w którym znajduje się woda; przyrząd jest obracalny, co umożliwi wyrównanie różnic temperatury wewnątrz płaszcza.

Przyrząd zestawia się w sposób następujący: po natłuszczeniu śruby zatyka się palcem dolne rozszerzenie, wlewa do górnego rozszerzenia rtęci i pompuje ją przy pomocy śruby do rurki bocznej.

¹⁾ Ztsch. f. Chem. u. Ind. der Kolloide

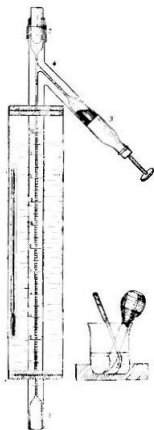
²⁾ H. Schmid: Chem. Centr. 1913. II. 1332.

³⁾ Dutoit: Journal de chim. phys. 9. 578.

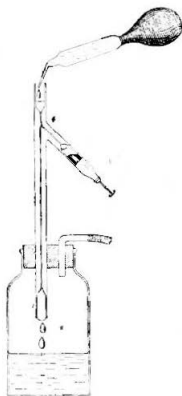
⁴⁾ Abderhaldens Handbuch der bioch. Arbeitsmethoden, VIII — 495 (Skand. Arch. für Physiologie, 20. 179 (1908).

⁵⁾ Sporządza: F. C. Jakob-Hauserplads, Kopenhaga.

Warunkiem powodzenia jest bezwzględna czystość przyrządu. Czyszczenie przyrządu przedstawia rys. 175; rurkę włoskową przemywa się, — po usunięciu korka u górnego rozszerzenia —,



Rys. 174. Mikrobiureta gazowa Kroglia.



Rys. 175. Czyszczenie mikrobiurety.

kwasem siarkowym i chromowym, dbając o to, by umieścić banieczkę powietrza nad rtęcią w rurze ze śrubą tak, by zapobiedz zetknięciu się kwasu z rtęcią. Po odczyszczeniu napelnia się przyrząd destylowaną wodą i zatyka rozszerzenie górne.

Do absorbcyi dwutlenku węgłowego służy roztwór 10⁰/₀-owego ługu sodowego lub potasowego; dla absorbcyi tlenu służy roztwór 100 gramów wodorotlenku potasowego¹⁾ w 60 cm³ wody, nasycony kwasem pyrogallusowym; kwasu tego daje się około 1 g na 10 cm³ roztworu.

Wykonanie absorbcyi odbywa się w sposób następujący:

Do przyrządu wciąga się banieczkę gazu, wypełniającą około 4 cm długości rurki włoskowej, miesza się wodę w chłodnicy

¹⁾ nie odczyszczony alkoholem.

dla ujednostajnienia temperatury, odczytuje temperaturę ze ściślnością 0.1° , ustawia dolną część banieczki przy punkcie zerowym i odczytuje górną granicę banieczki przy pomocy lupy, jakoteż temperaturę. Następnie przesuwają się banieczkę ku górze, obracają przyrząd o 135° (Rys. 176) tak, że dolna część przyrządu przy-



Rys. 176.



Rys. 177.

mie położenie przedstawione na rysunku, poczem usuwa się przy pomocy pipetki płyn, zawarty w dolnym rozszerzeniu, zostawiając go w miarę możliwości jak najmniej, — i wprowadza do przyrządu ług potasowy, poczem ustawia się przyrząd w położeniu, przedstawionem na rys. 177. Przesunąwszy w tem położeniu banieczkę kilkakrotnie tam i z powrotem, wciąga się ją po upływie $\frac{1}{2}$ minuty do kalibrowanej części rurki i przemywa ług wodą, ustawia przyrząd dla ujednostajnienia temperatury przez chwilę w położenie przedstawione na rys. 176, następnie przywraca do pierwotnego położenia (Rys. 174), ustawia banieczkę przy 0 i odczytuje jej długość, jakoteż temperaturę pomiaru.

W zupełnie taki sam sposób przeprowadza się absorbcję tlenu. Poprawkę z powodu różnic temperatury uwzględnia się w ten sposób, że na każde 0.2° zmiany w temperaturze przypada 0.1% w objętości.

Przy przeprowadzeniu doświadczenia zwrócić należy uwagę na następujące szczegóły:

- a) oba meniski banieczki muszą mieć kształt normalny;
- b) oba meniski banieczki muszą się poddawać pod najdrobniejszym przesunięciem śruby;
- c) w tej części rury włoskowatej, która jest zajęta przez banieczkę, nie może się znajdować ani ślad płynu;
- d) płyn ponad banieczką się znajdujący nie może się zetknąć

z płynem absorbcyjnym w dolnym rozszerzeniu; dlatego nie wolno przesunąć banieczki niżej, aniżeli to w rys. 177 naznaczono.

Przy analizie są używane dwojakiemu rodzaju pipetki (Rys. 174).

Wyniki uzyskane powyższą metodą mają błędy, wynoszące co najmniej 0.2% .

Pomiar małych banieczek gazu odbyć się może w inny jeszcze sposób, a mianowicie mierzy się banieczkę przed i po absorbcji przez projekcję jej na ekran, na którym są narysowane koła koncentryczne o znanej średnicy. W ten sposób można wyznaczyć średnicę tego obrazu ze ścisłością 0.1 mm, jakkolwiek sama banieczka ma średnicę 0.1 — 0.5 mm. Powiększenie użyte jest 66 — 200 -krotne, błąd przy analizach powietrza wynosi 1 — 2% .

Metoda Guye-Germann¹⁾. Przy pomocy specjalnego przyrządu, przez autorów skonstruowanego, można przeprowadzić analizę mieszaniny gazowej (np. powietrza) używając do tego celu objętość 1 — 1.5 cm³ gazu, mierzonego w temperaturze 0° i przy ciśnieniu 1 atmosfery. Zasadą metody jest to, że analizę przeprowadza się przy stałej objętości we wolumetrze o pojemności 25 — 50 cm³, rozpoczynając pracę przy ciśnieniu 7 — 8 mm rtęci.

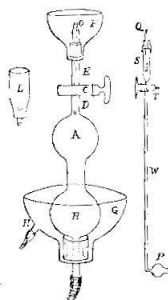
Metoda Brodiego i Cullisa²⁾. Metoda ma zastosowanie do oznaczania bardzo małych ilości tlenu i dwutlenku węgłowego, rozpuszczonych w roztworach soli, a zasada jej jest następująca: 10 cm³ płynu daje się wraz z rozcieńczonym kwasem siarkowym do przyrządu, który można wyewakuować; płyn zagotowuje się kilkakrotnie, a gazy wypędza się do rurki włoskowatej kalibrowanej. Po uwzględnieniu odpowiednich poprawek absorbuje się dwutlenek węgłowy przy pomocy ługu potasowego, a tlen przy pomocy pyrogallolu i ługu potasowego.

Przyrząd składa się z kuli o pojemności 100 cm³, wypełnionej rtęcią, która za pośrednictwem węża, mającego $1/2$ metra długości, jest połączona z przyrządem na rys. 178 przedstawionym. Tenże składa się z dwóch kulek szklanych (*A* i *B*), połączonych z rurką włoskowatą *DE*, zamykalną kurkiem *C*. Zbiornik *G* wypełnia się wodą o dowolnej temperaturze, zbiornik *F* rtęcią.

¹⁾ Chem. Centr. 1914, II. 1179 (C. r. de l'Acad. de sc. 159).

²⁾ Abderhaldens Handbuch der bioch. Arbeitsmethoden, III. 659 (Journ. of Physiol., tom 36, str. 405).

Badanie wydzielonych gazów przeprowadza się w rurce włoskowatej, o długości 40 cm, a o średnicy 2 mm, która jest na



Rys. 178. Przyrząd Brodiego i Cullisa.

jednym końcu zgięta pod kątem prostym i odpowiednio rozszerzona (*P*), na drugim końcu znajduje się kurek, z którego prowadzi szersza rurka *S*, zaopatrzona kawałkiem węża kauczukowego i pręta szklanego *Q*, działającego jak tłok pompy ssącej. Część *P* ustawia się ponad otworem *O*.

Kule *AB* wypełnia się rtęcią, następnie przy pomocy lejka *L* wlewa się 2%owy kwas siarkowy, poczem przez obniżenie poziomu rtęci wprowadza się kwas siarkowy do tych kul, zamyka kurek *C*, obniża kulę (100 centymetrową) i wprowadza do *G* wrzącą wodę; przez powtórzenie tej operacji można z kwasu siarkowego gazy usunąć i wydostać je z przyrządu przez otwarcie kurka *C* drogą na *O*.

Badany roztwór soli wprowadza się za pomocą pipety przez *O* do przyrządu, ogrzewa przy pomocy łaźni *G*, a wytworzony gaz przeprowadza się do części *P*, a stąd przez ruch pręcika *Q* do kalibrowanej rurki włoskowatej *W*, gdzie się gaz ten mierzy, — przed i po absorbcyi z ługiem potasowym i pyrogallolem.

Na tem miejscu zasługują na wzmiankę prace w kierunku oznaczenia objętości szczelin, zawartych w galaretowatej odmianie kwasu krzemowego¹⁾. Przeprowadza się je w ten sposób, że się je wypełnia przez przepojenie benzolem, chloroformem lub innymi płynami, nie dającymi połączeń z kwasem krzemowym, — i oblicza z przyrostu wagi objętość tych szczelin.

Czynności odnoszące się do pomiaru objętości azotu, wydzielonego przy spalaniu organicznem, opisane są w rozdziale XIII.

¹⁾ Bachmann, Zeitschrift für anorg. Chemie, 1912. 202.

Rozdział XVI.

Mikroelektroliza.

Mikroelektrolizą zajmowali się pierwsi Brill i Evans¹⁾ i zastosowali ją do oznaczenia ciężaru równoważnikowego miedzi i srebra. Poddawali oni elektrolizie roztwory odnośnych soli metalicznych z zawartością odpowiadającą $1/2$ — $1/3$ mg metalu; do ważenia używali zmodyfikowanej wagi Nernsta i otrzymywali rezultaty, różniące się o 0.15% od teoretycznych.

Heinze²⁾ przeprowadził ilościową mikroelektrolizę metali ciężkich i ich rozdział przy użyciu ruchomej katody, przyczem używa Köhlerowskiego statywu dla pospiesznej elektrolizy. Metale wydzielają się na druciku platynowym lub złotym, o średnicy 0.075 do 0.1 mm, uprzednio zważonym na wadze Nernsta, a owiniętym na statywie szklanym. Anoda jest sporządzona z materiału szklanego, owiniętego drutem.

Riesenfeld i Möller³⁾ opracowali metodę mikroelektroanalizy oznaczania miedzi, srebra i rtęci; metoda ta dozwala na oznaczenie 5 mg metali w litrze roztworu, ze ścisłością $1/2\%$. Dalej idąca ścisłość nie daje się uzyskać, gdyż nie można było otrzymać elektrod o stałej wadze, wskutek rozmaitego naładowania się gazami. Wszystkie inne źródła błędów autorzy usunęli.

Potrzebne dla elektrolizy kwasy odczyszczają się przez destylację, albowiem kwasy handlowe zawierają takie ilości zanieczyszczeń metalicznych, że otrzymanie ścisłych wyników uniemożliwiają. Podobnie musi być użyta woda specjalnie starannie destylowana.

Substancję, odważoną na wadze Kuhlmann, rozpuszczano w 1 litrze i z roztworu tego pobierano 10 cm³; roztwór ten był tak słaby, że nie dawał reakcji jakościowych.

Mikroelektroliza musi się odbyć wśród ciągłego mieszania; jako mieszadło służy anoda, zaopatrzona w tym celu 4 szklanymi śmigami.

Po przeprowadzeniu elektrolizy musi się elektrolit zastąpić

¹⁾ Chem. Centr. 1908. II. 1760 (Proc. Chem. Soc.) 24. 185.

²⁾ Zeitschrift für angew. Chemie, 1914. str. 237.

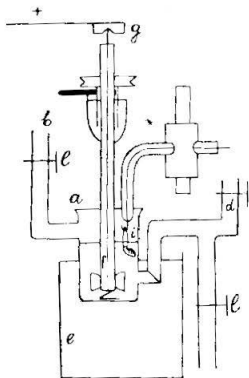
³⁾ Zeitschrift für Elektrochemie, 1915. 131. 137.

wodą, a później dopiero można go wyjąć; wyjmowanie elektrody z elektrolitu powoduje bardzo wielkie błędy.

Na elektrody nadaje się tylko drut platynowy o średnicy 0,02 mm.

Nowe elektrody należy na samprzód używać przy elektro-
lizie destylowanego kwasu tak długo, aż uzyskają stałą wagę.
Używane elektrody, to jest takie, na których metal się wydzielił,

przyspasa się do następnej elektro-
lizy przez rozpuszczenie
w stężonym kwasie azotowym.
Po przemyciu sflukuje się alko-
holem i suszy w osuszarce przy
90°, albo w próżni w tempera-
turze pokojowej, co szczególnie
nadaje się w odniesieniu do me-
tali łatwo utleniających się. Elek-
trodę z rtęcią najlepiej osuszyć
w zwyczajnym eksikatorze, w któ-
rym znajduje się miseczka z rtęcią.
Przyrząd przedstawiony jest
na rys. 179. Zlewka *a* ma 40 cm³
pojemności; dla dopływu elektro-
litu służy rurka *b*, dla odpływu
rurka *c*; obie są zaopatrzone ku-
rkami *l*. Aby w rurce prawej nie
gromadził się płyn, wtlacza się
przez *d* powoli powietrze z ga-
zometru. Zbiornik na wodę do
sflukania musi być tak wielki,



Rys. 179. Przyrząd do mikroelektrolizy
Riesenfelda i Möllera.

by natężenie prądu po przemyciu zeszło poniżej 1% normalnego; do tego celu potrzeba około 1/2 litra. Zlewka *a* umieszczona jest we większym naczyniu *e*, służącym jako kąpiel. Doprowadzenie prądu przeprowadza się przez *g* do anody *f*; katoda *i* umieszczona odpowiednio przy pomocy pręta szklanego, została sporządzona przez nawinięcie powyższego druta na pręcie szklanym i ostrożne zdjęcie go stamtąd.

Analiza jest zupełna wtedy, gdy trwa odpowiednio długo.

Ważenie elektrod przeprowadzali na mikrowadze własnej konstrukcyi¹⁾. Poniżej kilka przykładów:

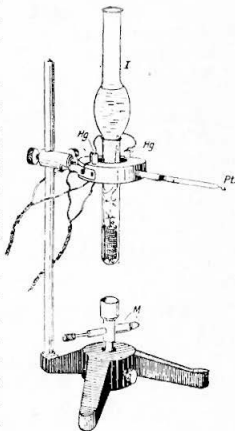
¹⁾ por. rozdział o mikrowagach.

Metel	Elektrolit dodatkowy	Temperatura	Napięcie	Natężenie	Minimalny czas trwania
1. Cu	10 cm ³ 2n HNO ₃	90°	2 V.	10 Milli-Amp.	2 godziny
2. Ag	2 „ 2n $\left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 \\ \text{i 1 cm}^3 \\ \text{alkoholu} \end{array} \right.$	50—60°	1.35 V.	4 „ „	6 godzin
3. Hg	2 „ 2 HNO ₃	0°	3 V.	10 „ „	6 „

Pregl i Poda opracowali mikroelektrolizę miedzi z konserw jarzynowych; sama elektroliza, mogąca niewątpliwie dać się obszernie zastosować, jest opisana w tym rozdziale; analiza konserw jarzynowych opisana jest w rozdziale XIX.

Do elektrolizy użyli oni roztworu, uzyskanego przez przeróbkę konserw jarzynowych (p. tamże), który wprowadzają do epruwetki o długości 105 mm, a zewnętrznej średnicy 16 mm, umieszczonej w statywie uwidocznionym na rys. 180¹⁾. Epruwetkę tę przemywa się przed użyciem mieszaniną kwasu chromowego i siarkowego, — a następnie wodą; wysokość warstwy elektrolitu nie powinna przenosić 40 mm. Przy pomocy mikropalnika *M* podgrzewa się płyn. Jako katody używają siatki platynowej o średnicy 10 mm, o wysokości 30 mm, przytworzonej do grubego drutu platynowego o długości 130 mm; siatka jest zaopatrzona 6 kuleczkami ze szkła odpornego na chemiczne działanie elektrolitu, by podczas wyjmowania nie dotknęła się epruwetki. Przemywa się ją stężonym kwasem azotowym, wodą, alkoholem i eterem, ogrzewa trzymając wysoko ponad palnikiem bunsenowskim, studzi na haczyku platynowym *Pt* (Rys. 180) i waży.

Anodę stanowi drut platynowy o wysokości 130 mm, zaopatrzony dwiema szklanymi nasadkami o kształcie litery Y, które utrzymują drut w odpowiednim położeniu. Końce obu elektrod



Rys. 180. Przyrząd do mikroelektrolizy Pregla i Pody.

¹⁾ Dostarcza F. X. Eigner, mechanik uniwersytetu w Innsbrucku.

zanurza się w zbiornikach z rtęcią, skąd do nich doprowadzonym zostaje prąd. Dla zapobieżenia stratom, powstałym przez wypryskiwanie, wprowadza się do epruwetki chłodnicę, sporządzoną przez odpowiednie wydręcie epruwetki; chłodnica ta jest na zewnątrz starannie odczyszczoną przy pomocy kwasu chromowego i siarkowego, a wewnątrz jest chłodzona przez zimną wodę; jej dzióbek powinien dotykać się ścian epruwetki.

Jako źródła prądu najlepiej jest użyć dwóch akkumulatorów; w obieg prądu wprowadza się opornicę, woltometr i przełącznik. Napięcie prądu reguluje się przy pomocy opornicy podczas całej elektrolizy na 2 wolty. Po 10—20 minutach jest wydzielanie miedzi ukończone. Nic przerywając prądu studzi się elektrolit przez zanurzenie epruwetki w zlewce z zimną wodą, ewentualnie ponawia się tę operację, i po zupełnem ostudzeniu wyjmuje się szybko anodę i katodę, poczem zanurza się katodę w destylowanej wodzie, alkoholu i eterze, suszy wysoko ponad płomieniem bunsenowskim, studzi na haczyku *Pt* i waży.

Wyniki oznaczenia są ściśle w granicach 0.005 mg.

Rozdział XVII.

Inne metody mikroanalizy ilościowej.

I. Pomiaru przy pomocy mikroskopu.

Liczenie.

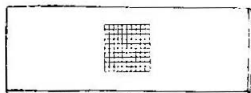
Dla stwierdzenia ilości ciał stałych, zawieszonych w płynach, a także dla stwierdzenia ilości rozmaitych składników w mieszaninach, przeprowadza się niejednokrotnie czynność liczenia przy pomocy mikroskopu.

Dla liczenia tego nadają się dobrze stoliki przesuwalne, o ile idzie o stwierdzenie ilości w całym preparacie. Jeśli zależy na stwierdzeniu ilości na pewnej jednostce objętości, to używa się do tego celu specjalnych szkiełek przedmiotowych lub przykrywkowych. Szkiełka przykrywkowe są zazwyczaj w całości podzielone na 100 małych kwadracików. Jeśli szkiełka przedmiotowe mają być zaopatrzone podziałką, to przeznaczają się na nią część środkową szkiełka, (zazwyczaj kwadrat o boku 15 mm) i dzieli na 100 części. (Rys. 181). Badanie odbyć się musi tak ostrożnie, by

kropła oglądana pod mikroskopem nie występowała poza granice podziałości.

Liczenie przeprowadzić można także przez użycie mikrometrów siatkowych, to jest płytek szklanych, na których przestrzeń 5 mm^2 jest podzielona na 100 kwadracików; mikrometry te nakłada się na blendy okularów.

Przeliczanie odbywa się też przy pomocy komórek do mikroskopowego przeliczania; są to przedmiotowe szkiełka, posiatkowane w sposób wyżej opisany,



Rys. 181. Szkiełko przedmiotowe z podziałością.

z ramką szklaną o wysokości 0,25 cm, którą się nakleja tak, by ograniczała siatkę; przy badaniu można użyć tylko tyle płynu, by nim komórka nie była w całości wypełniona. Przy stosowaniu komórek do przeliczania można używać powiększeń nie większych, jak 290-krotne; przy stosowaniu mikrometrów siatkowych można stosować większe powiększenia.

Mierzenie.

Raaschou¹⁾ wydziela z roztworów soli rtęciowych (p. rtęć) rtęć przy pomocy siarkowodoru; do roztworu soli rtęciowej dodaje nieco roztworu związków miedziowych, a po rozłożeniu osadu siarczków oddestylowuje rtęć, skupia się ją w jedną kuleczkę, którą się mierzy, a z objętości przelicza wagę (p. rozdział o ilościowym oznaczeniu rtęci).

Podobnie oznacza Goldschmidt²⁾ srebro i złoto (p. rozdział o ilościowym oznaczaniu srebra i złota).

2. Oznaczanie ilości z objętości osadu.

Na tej zasadzie opracował Hamburger ilościowe oznaczenie potasu³⁾ w postaci azotynu potasowo-sodowo-kobaltowego.

Oznaczenie wymaga następującego postępowania:

Odczynnik kobaltowy musi być użyty nie tylko w dostatecznej ilości, lecz także w odpowiednim stężeniu. W całej ilości płynu powinno być 3,5% soli kobaltowej. Jako odczynnika używa autor mieszaniny z 6 objętości roztworu A i 10 objętości roz-

¹⁾ Zeitschrift. für anal. Chemie 49. 172.

²⁾ Zeitschrift für anal. Chemie 16 434, 449, 17. 442.

³⁾ Bicch. Z. 71, 416, 74, 414.

tworu B¹⁾); mieszaninę tę zostawia się przed użyciem na 5 godzin w spokoju, aż cały gaz się ulotni; poczem dodaje się 1.5 cm³ tego odczynnika do 5 cm³ roztworu soli potasowej o temperaturze pokojowej. Stosunki te mają znaczenie tylko dla ilości potasu wynoszących więcej niż 0.02 g potasu. Mieszanie odczynnika i roztworu musi być łagodne. Całość musi być utrzymana przez 16 godzin w temperaturze 37°, z początku wśród łagodnego mieszania. Następnie chłodzi się do temperatury pokojowej i centrifuguje w rurkach lejkowatych, kalibrowanych²⁾. Część kalibrowana ma 0.04 cm³, jest podzielona na 100 części³⁾, każda działka odpowiada 0.07405 mg potasu. Związki sodowe, wapniowe, magnezowe, jakoteż siarczany nie oddziałują ujemnie, kwas fosforowy musi być uprzednio usunięty przy pomocy mieszaniny magnezowej.

Kalibrowana rurka precyzyjna Strzyżowskiego (p. str. 43 o centrifugowaniu) daje się użyć do podobnych oznaczeń ilościowych.

3. Mikropolarymetria.

Mikropolarymetrię bardzo małych ilości płynów przeprowadza się przy pomocy polaristrobometru Wilda i odpowiednio przygotowanych rurek włoskowatych z czarnego szkła. Rurki te przychodzą w dwóch długościach, a mianowicie 5 i 10 cm. Z reguły używa się rurek krótszych, gdyż łatwiej je napełniać i wystarcza dla nich jako źródło światła zwyczajne światło sodowe. Jeśli jednak płyn słabo skręca, używa się rurki dłuższej (10 centymetrowej), a jako źródła światła 6-amperowej lampy łukowej, której światło przepuszczono przez czerwone szkło.

Wewnętrzna średnica rurek wynosi 0.4—0.5 mm.

Rurki te ochrania się rurami szerszemi, które przy pomocy dwóch kawałków kauczuku ustalają położenie rurki wewnętrznej (p. rys. 94). Wymiary rury zewnętrznej powinny być takie, by odpowiadały wymiarom rury polaryzacyjnej przyrządu.

Napełnianie rurek odbywa się w sposób opisany w ustępie o mikrospektroskopii. O ileby do rurki weszła banieczka powie-

¹⁾ p. odczynniki.

²⁾ Dostarcza J. J. Boom w Utrechcie.

³⁾ Te wymiary są powodem, że metoda ta została tu podana, a to przede wszystkim ze względu na prawdopodobieństwo zastosowania jej dla innych, bardziej czułych reakcji.

trza, usuwa się ją przy pomocy bardzo cienkiego drucika platynowego.

Ścisłość wyników tej metody jest bardzo wielka, jakkolwiek operuje się ilościami 0·02—0·05 cm³ płynu.

Jeśli płynu jest do dyspozycji więcej, np. 0·1—0·2 cm³, zastosować można urządzenie E. Fischera¹⁾, umożliwiające użycie polaryzatora półcieniowego Lippicha. Rurki polaryzacyjne, stosowane do tego celu, mają albo 5, albo 10 cm długości; pojemność pierwszych wynosi 0·1, pojemność drugich 0·2 cm³; średnica wewnętrzna ich wynosi 1·5 mm, dzięki czemu umożliwiają one po pewnym czasie odstanie się płynów mętnych, nie dających się sączyć. Rurki te są otoczone oprawą ebonitową, która nie dopuszcza światła z boku. Jako źródła światła używa Fischer lampki Nernsta, której światło rozszczepione zostało przy pomocy graniastosłupa, a część żółta wprowadzona do przyrządu. Ważenia wykonane być muszą ze ścisłością 0·05 mg, błędy nie przekraczają 0·02^o. — Do oznaczenia ciężaru gatunkowego używa Fischer pyknometru opisanego na str. 72. Pyknometr taki ma tak grube ścianki, że pojemność jego wynosi 0·01 cm³. Przeprowadzenie płynu z rurki do pyknometru odbywa się przy pomocy włoskowatej rurki tak cienkiej, że sięga aż do dna pyknometr.

Dla mikro- (i makro-)polarymetrii przy użyciu białego światła służy też aparat mikropolaryzacyjny Neuberga²⁾.

4. Mikrokalorymetria.

Mikrokalorymetr Kőrösiego³⁾. Mikrokalorymetr ten umożliwia oznaczenie bardzo małych ilości ciepła. Kőrösy używają go skutecznie jedynie przy pomiarach ciepła, produkowanego przez bakterie; przyjmując jednakże można, że także dla celów czysto chemicznych i pokrewnych zasada i przyrząd dadzą się zastosować.

Mikrokalorymetr Kőrösiego opiera się na ciepłe parowania eteru. Na kalorymetrze odczytuje się wprost ilość wytworzonych kalorii, a nie szybkość wytwarzania się ciepła; ilość eteru przedestylowanego, odpowiadającego tej samej ilości wytworzonych kalorii, jest prawie niezależna od szybkości wydzielania się ciepła. Przyrząd pozwala na pracę przy rozmaitych temperaturach, zmieniających się bardzo mało podczas doświadczenia.

¹⁾ Berl. Ber. 44, 129.

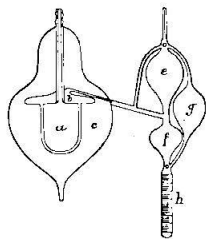
²⁾ Bloch. Ztsch. tom 67 str. 102.

³⁾ Zts. f. physiol. Chemie tom 86, str. 383.

Źródło ciepła umieszcza się w naczyniu o podwójnych ścianach; naczynie to otacza się warstwą izolującą ciepło, i umieszcza w łaźni wodnej o stałej temperaturze. Naczynie o ścianach podwójnych jest połączone z kalibrowaną rurą szklaną, która bez izolacji jest zanurzona we wodzie łaźni wodnej. Po ewakuacji otacza się źródło ciepła eterem, a skoro rozpoczyna się produkcja ciepła, zaczyna się destylacja eteru do rury kalibrowanej, w której się skrapla. Ciepło utajone tego eteru zostaje oddane wodzie w łaźni wodnej, a ponieważ ilość tej wody jest bardzo znaczna, przeto wpływ tego ciepła jest bardzo mały.

Ciepłu 1000 kaloryi odpowiada około 16 cm³ eteru; ponieważ objętość 1/10 cm³ eteru daje się odczytać, przeto umożliwia ten mikrokalorymetr pomiar takich ilości ciepła, które w ciągu 1 godziny wynoszą 6 kaloryi.

Poniżej przedstawiony jest schematyczny przekrój tej modyfikacji kalorymetru, która okazała się najlepszą (Rys. 182).



Rys. 182. Mikrokalorymetr Körösyego.

Obie ściany gruszki *c* są posrebrzane; kule *e*, *f*, *g* są z bardzo cienkiego szkła; w przyrządzie są 3 kulki *g*, z których po jednej wyobrazić sobie należy przed i za płaszczyzną rysunku. Doświadczenia przeprowadzał Körösy w łaźni wodnej o podwójnych ścianach, przy stałej temperaturze 35°, której wahania w okresie 2—10 godzin wynosiły mniej, niż 0·001°. Pojemność całej łaźni wodnej (termostatu) wynosi 850 litrów, pojemność wewnętrznej łaźni wodnej 350 litrów. Przestrzeń między obiema ścianami łaźni wodnej była również wypeł-

niona wodą. Masa wodna była w całym kalorymetrze bardzo intensywnie mieszana.

Kalibrowanie przyrządu odbywa się po wypełnieniu przestrzeni *a* 96% -owym alkoholem przy pomocy prądu elektrycznego.

5. Mikrosacharymetria.

G. Iterson i H. J. Lutsenburg Maas¹⁾ skonstruowali mikrosacha-

¹⁾ Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, przedrukowana przez Proceedings of the Meeting of Saturday June 26, 1915. Vol. XVIII.

rymetr, przy pomocy którego można ilościowo oznaczać drogą fermentacji ilości cukru od 0·1—3·5 mg, w stężeniach, leżących ponad 0·4%; najodpowiedniejszą koncentracją jest stężenie 3^o-owe.

6. Nefelometrya.

Nefelometrya polega na oznaczaniu siły odbicia się światła, które odbija się od suspenzyi, zawieszonych w płynie, tem silniej, im więcej jest tychże suspenzyi w danym płynie. W równych warunkach jest siła ta rzeczywiście funkcją ilości suspenzyi. Nefelometrya nadaje się przede wszystkim do ilościowego oznaczania bezbarwnych, koloidalnych zawiesin i do oznaczania minimalnych ilości (śladów) jakichkolwiek ciał, które nie dają reakcyi barwnych i nie dają się sączyć.

Richards i Wells¹⁾ opisali *nefelometr*, umożliwiający oznaczenie suspenzyi 1—2 mg w litrze. Dla porównania służą unormowane ilości światła, przepuszczane przez płyty szklane, których powierzchnie stały się odpowiednio szorstkimi wskutek działania szmirglu²⁾. Na siłę opalescencyi wpływa rodzaj płynu, w którym suspenzya jest zawieszona, ilość nadmiaru odczynnika, wywołującego suspenzyę, jakoteż towarzyszące elektrolity.

Ulepszony nefelometr, pozwalający na operacye z bardzo małemi ilościami sporządził Kober³⁾. Oznaczał on przy jego pomocy tę ilość rozpuszczonej substancyi (pożywki), która przez fermenty nie została zużyta i w ten sposób badał zmiany *aktywności fermentów*. Tą drogą otrzymywał on ilościowe wyniki przy wydzielaniu edestyny, w roztworze 0·0005—0·005^o/_o-owym przy pomocy 12^o/_o-owego roztworu soli kuchennej. Stwierdził on, że 0·01^o/_o-owy roztwór *kazeiny* w ługu sodowym daje się nefelometrycznie oznaczyć przy pomocy kwasu sulfosalicylowego, jeśli oznaczenie wykona się w ciągu 20 minut po wytworzeniu zawiesiny. Oznaczenie protein w mleku przeprowadza on drogą nefelometryczną w ciągu 20—30 minut⁴⁾. *Kwas nukleinowy*, zawarty w drożdżach, oznaczył on tą drogą przy pomocy

¹⁾ Chem. Centr. 1904 I. 1104; Amer. Chem. J. 31.235 i Chem. Centr. 1905. II. 1486, Amer. Chem. Soc. 27.484.

²⁾ Chem. Centr. 1906 1083; Amer. Chem. J. 35. 99.

³⁾ Journ. of Ind. and Eugin. Chem. J. 843, Chem. Centr. 1915. II. 1262; Chem. Centr. 1913. I. 1285 i Journ. of Biol. Chem. 13. 485.

⁴⁾ Chem. Centr. 1913. II. 1897. Chem. News 108.1769.

0·2⁰/₁₀-owego roztworu białka z jaja kurzego; w ten sposób daje się oznaczyć 1 część tego kwasu w 1,000.000 części wody ¹⁾.

Dienert²⁾ opisał nefelometr, dający się skonstruować przy pomocy kolorymetru Duboscq'a i lampy projekcyjnej; przy jego pomocy można oznaczyć nefelometrycznie mniej, niż 1 mg kwasu siarkowego w 1 litrze wody i 0·05 mg zawiesiny w 100 ccm wody.

Zsigmondy i Hayer³⁾ oznaczali nefelometrycznie jon 'Cl'; oznaczali oni w destylacie jon ten w ten sposób, że dodawali ściśle oznaczonego nadmiaru azotanu srebrowego i porównywali siłę zmętnienia otrzymanego tą drogą, ze siłą zmętnienia 0·01, 0·02, 0·03 cm³ n/100 roztworu chlorku potasowego we wodzie, do której dodano 2 krople stężonego kwasu siarkowego. Nefelometrycznie dają się w ten sposób wykazać różnice odpowiadające ¹/₁₀₀ ccm n/100 roztworu chlorku potasowego.

Rozdział XVIII.

Mikroanaliza i badania chemiczno-techniczne.

Mikrochemiczne badanie metall i stopów.

Badanie mikrochemiczne oddaje cenne usługi odnośnie do powyższych produktów przedewszystkiem wtedy, jeśli przychodzi do badania w postaci proszków, wiórów i t. p.

Żelazo i jego stopy.

Krzem wykazuje się w następujący sposób: roztwór w kwasie azotowym ogrzewa się w łyżce platynowej z kwasem siarkowym prawie do suchości, poczem dodaje się fluorku amonowego i kroplę wody, — i oznacza w sposób podany na str. 139.

Fosfor oznacza się przez słabe ogrzewanie kwaśnego roztworu z molibdenianem amonowym.

Siarkę oznacza się przez dwukrotne odparowanie z kwasem azotowym, poczem dodaje się kroplę wody i octanu wapniowego, osusza, ogrzewa do tego stopnia, by azotan żelaza zamienił się na tlenek i wyługowuje przy pomocy gorącej wody; roztwór

¹⁾ Chem. Centr. 1914. II. 409; Journ. Am. Chem. Soc. 36.1304.

²⁾ C. r. de l'Acad. de sc. 158.1117; Chem. Centr. 1914. I. 2082.

³⁾ Ztsch. f. anorg. Ch. 68. 169; Chem. Centr. 1910. II. 1522.

odprowadza się do drugiego kąta szkiełka przedmiotowego i odparowuje, celem stwierdzenia, czy siarczan wapniowy się wydzieli.

Chrom. Metal utlenia się w miarę możliwości przy pomocy kwasu azotowego, suszy, stapia na druciku platynowym z małą ilością saletry i sody, stop wytrawia się wodą, zagęszcza, zakwasza kwasem octowym i bada przy pomocy azotanu srebrowego.

Wolfram. Przez stopienie z dwutlenkiem sodowym, rozpuszczenie w kwasie azotowym i podgrzanie z kroplą amoniaku i małą grudką fosforanu dwusodowego wydziela się wolfram w postaci wolframianu amonowo-fosforowego. Po dwukrotnem przemyciu kroplą wody dodaje się ługu potasowego, a w kilka sekund później azotanu talawego, — przyczem wydziela się wolframian talawy. W powyższy sposób wykazać można $1/2\%$ wolframu.

Glin. Większe ilości glinu (od 3% w zwyż) można wykazać w następujący sposób: stop rozpuszcza się w dymiącym kwasie solnym, odparowuje z kroplą kwasu siarkowego i przytyka do pozostałości kroplę stężonego chlorku cezowego, przyczem wydzielają się obok sześciobocznych żółtych tabliczek o składzie Cs_2FeCl_6 , bezbarwne ośmiościany ałunu cezowego.

Dla ilości mniejszych (do 0.5% glinu) postępuje się w następujący sposób: roztwór w kwasie solnym odparowuje się z małą ilością kwasu siarkowego i siarczanu potasowego, przemyla alkoholem, zwilża przez nachuchanie, osusza, ponawia przemycie alkoholem; przez tę czynność usuwa się nadmiar chlorku żelaza, a więc poprawia stosunek ilości glinu do żelaza. Pozostałość rozpusza się w bardzo małej ilości wody, dodaje nieco kwasu siarkowego i bada przy pomocy chlorku cezowego.

Nikiel. Roztwór w kwasie azotowym odparowuje się do suchości, pozostałość rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie octowym, — i przez dodatek octanu sodowego, azotynu potasowego i octanu ołowiowego uzyskuje potrójny azotyn.

Miedź oznacza się jako azotyn potrójny, po przygotowaniu substancji w sposób podany przy niklu.

Miedź. .

Siarke i fosfor oznacza się w sposób podany przy żelazie.

Ołów. Roztwór w kwasie azotowym odparowuje się i rozpuszcza w rozc. kwasie octowym, dodaje octanu sodowego i nadmiaru azotynu potasowego, i w ten sposób uzyskuje się, w razie obecności ołowiu azotyn potrójny.

Bronzy.

Cyna. Stwierdzenie cyny odbywa się w sposób następujący: bronz gotuje się z nadmiarem kwasu azotowego, wydzielony dwutlenek cynowy przemywa się, rozpuszcza w gorącym kwasie solnym i wydziela cynę przy pomocy chlorku rubidowego.

Fosfor w bronzie fosforowym przechodzi podczas gotowania z kwasem azotowym w fosforan cynowy; przez gotowanie z węglanem sodowym przechodzi on w roztwór, w którym można wykazać fosfor przy pomocy chlorku amonowego i octanu magnezowego, a cynę przy pomocy chlorku rubidowego.

Ołów wykazuje się jak w miedzi.

Glin daje się wykazać w bronzach glinowych bez użycia specjalnych metod.

Krzem oznacza się w bronzach krzemowych jako fluorokrzemian sodowy w roztworze, otrzymanym przez rozpuszczenie w kwasie azotowym. Kryształy te należy wobec znaczniejszej ilości cyny zidentyfikować jako takie; przeprowadza się to w ten sposób, że się je osusza przy pomocy skrawka bibuły i przeprowadza w kropli wody z octanem barowym we fluorokrzemian barowy.

Mangan oznacza się w bronzie manganowym w ten sposób, że bronz gotuje się z kwasem azotowym, przyczem wydziela się dwutlenek cynowy, a z części płynnej wydziela się mangan jako MnO_2 przez gotowanie z kwasem azotowym i chlorkiem potasowym.

Cynk wydziela się ze stopów z miedzią przez sublimację metodą, podaną przy mosiądzu.

Mosiądz.

Cynk stwierdza się przez silne podgrzanie w trudno topliwiej rurce włoskowatej, przyczem cynk się ulatnia i daje sublimat, składający się przeważnie z tlenku cynkowego. Rozpuszcza się go w rozcieńczonym kwasie azotowym i bada przy pomocy żelazicyanku potasowego.

Cynk.

Oznaczenie cynku w stopach odbyć się może w wypadkach, w których droga sublimacji (p. mosiądz) nie daje dobrych wyników, w następujący sposób: metalc rozpuszcza się w kwasie azotowym i zamienia przez ogrzanie w tlenki. Po dodaniu wo-

dotlenku sodowego i zaschnięciu, wyciąga się związki cynkowe przy pomocy wody, i wydziela cynk przy pomocy węglanu amonowego, jako węglan sodowo-cynkowy.

Cyna.

Ołów, Miedź. Domieszki tych metali stwierdza się przez rozpuszczenie metali w kwasie azotowym, odparowanie nadmiaru kwasu i reakcyje w dwóch oddzielnych kroplach w kierunku uzyskania azotynów potrójnych.

Metale stereotypowe.

Badanie przeprowadza się w sposób następujący:

Metal rozpuszcza się w kwasie azotowym, roztwór odparowuje się do suchości;

1) pozostałość wytrawia się kroplą ciepłej wody; w roztwór przechodzi ołów, kadm i ślad bizmutu; ołów wykazać można przy pomocy jodku potasowego, następnie odparowuje się z kwasem siarkowym i przy pomocy szczawianu potasowego wydziela się kadm jako szczawian;

2) pozostałość po 1) wytrawia się kwasem azotowym; w roztworze wykazać można bizmut jako szczawian lub siarczan;

3) pozostałość po 2) wytrawia się przy pomocy kwasu solnego i bada przy pomocy chlorku rubidowego na cynę.

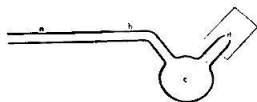
Stopy złota.

W stopach złota, których ilość złota nie przekracza 30⁰/₁₀₀, można wykazać *srebro*, względnie *miedź* przez działanie kwasem azotowym, który metale te rozpuści. Stopy bogatsze w złoto należy stopić z ołowiem, by umożliwić kwasowi azotowemu rozpuszczenie, poczem wydziela się ołów jako azotan, względnie jako siarczan, a pozostały roztwór bada się na miedź i srebro, jak niżej.

Stopy platyny

bada się na *ołów* i *srebro* zwykłymi reakcyami mikrochemicznymi, po rozpuszczeniu we wodzie królewskiej i wydzieleniu platyny przy pomocy salmiaku. Stopy zawierające znaczniejsze ilości platyny, a nie rozpuszczające się we wodzie królewskiej, stapia się z ołowiem lub kadmem, by otrzymać aliaz o zawartości platyny

mniejszej, niż 50^o/₁₀, rozpuszcza tenże we wodzie królewskiej i bada jak wyżej. Stopy *platyny*, *irydu*, *palladu* i *rodu* przeprowadza się w roztwór albo przy pomocy wody królewskiej, albo przez chlorowanie metodą Wöhlera. Dla przeprowadzenia metody Wöhlera



Rys. 183. Przyrząd do chlorowania.

używa się przyrządu do chlorowania, przedstawionego w naturalnej wielkości na rys. 183. Do kulki tego przyrządu wysypuje się 0.05—0.2 g chloranu potasowego; w rurkę poziomą, między *a* i *b* wprowadza się mieszaninę sproszkowanego stopu z począzowaną ilością wyżarzanej soli kuchennej, — i ogrzewa tę część rury aż zacznie się żarzyć. Przez otwór *d* wprowadza się przy pomocy małej pipetki kroplę stężonego kwasu solnego i zatyka otwór ten korkiem. Następnie podgrzewa się tak długo, aż zawartość rurki przyjmie barwę czerwono-brązową, co ma miejsce po 2 do 5 minutach. Gdy zielonawe zabarwienie między *b* i *c* zblednie, należy dodać kroplę kwasu solnego. Obecność osmu zdradza się zapachem i czerwonym sublimatem kwasu osmowego przy *a*. Wreszcie ucina się rurkę przy *b* a jej zawartość splukuje się przy pomocy kilku kropel wody do małego tygielka porcelanowego. Gdy zapach kwasu osmowego daje się silnie odczuć, ogrzewa się zawartość w małej retorcie z kwasem azotowym i zbiera destylat w ługu potasowym. Jeśli pozostaje znaczna część substancji nierozpuszczalnej, to suszy się ją, miesza z solą kuchenną i chloruje ponownie.

Roztwór powyższych platynowców odparowuje się i rozpuszcza we wodzie, jeśli pierwotne metale rozpuszczone były we wodzie królewskiej, — a wytrawia się mieszaniną równych objętości wody i alkoholu, jeśli pierwotne metale były chlorowane metodą Wöhlera. Z roztworu odpędza się ewentualnie alkohol przez powolne podgrzanie. Platynę i iryd wydziela się przy nadmiarze salmiaku. Po odparowaniu przemywa się mieszaniną choro-platynianu i chloroirydanu mieszaniną równych objętości wody i alkoholu.

Płyn pozostały z przemycia zagęszcza się po dodaniu kropli wody królewskiej aż do poczynającej krystalizacji, wysyca amoniakiem i podgrzewa słabo. Jeśli pallad i rod są we większej ilości w roztworze, to wydziela się fiołkowe sztabki i rauty (10—30 mm) związku obu metali. O ile krystalizacja taka nie

nastąpi, dodaje się kroplę kwasu solnego, podgrzewa słabo i pozostawia w zwyczajnej temperaturze dla krystalizacji. Nasamprzód krystalizują wielkie brązowe wiązanki i krzyże (150—300 mm) chlorku palladowo-amonowego (p. rys. 76), potem wydzielają się różowe rauty i prostokąty (15—60 mm) chlorku rodowo-amonowego (p. rys. 77).

Mikrochemiczne stwierdzanie metali szlachetnych w rudach.

(Metoda Kleya).

Przy pomocy poniższej metody da się wykazać już przy użyciu 1 g rudy *platyna*, jeśli jej ilość wynosi co najmniej 3 g w 1000 klg rudy, — i *złoto*, jeśli jego ilość wynosi 30 g w 1000 klg rudy.

Metoda uwzględnia też obecność srebra.

Jako przykład podana jest poniżej analiza piasku, zawierającego domieszki metali szlachetnych.

1—2 g dobrze sproszkowanego materiału ogrzewa się w tygielku porcelanowym ze stęż. kwasem azotowym, podnosząc temperaturę do rozpoczynającego się żaru. Pozostałość ogrzewa się starannie z podwójną objętością boraksu i 0.2 g ołowiu na węglu w płomieniu dmuchawki, obracając stopioną masę kilkakrotnie tak, by cały metal się stopił. Po ostygnięciu usuwa się przy pomocy młotka żużel, ogrzewa ziarno metaliczne na kawałku kredy, aż zmaleje do $\frac{1}{4}$ objętości, odczyszczając od kredy i gleyty, rozplaszczając w moździerzu i zadając kwasem azotowym.

Roztwór odparowuje się z kwasem siarkowym i wyciąga z pozostałości gorącą wodą siarczan srebrowy, który identyfikuje się przy pomocy dwuchromianu potasowego, względnie przy pomocy amoniaku i salmiaku.

Pozostałość wykazuje przy znacznie większych ilościach złota już przy 80-krotnym powiększeniu prostokątne dendryty metalicznego złota. Celem stwierdzenia platyny i mniejszych ilości złota, rozpuszcza się tę pozostałość w kropli wody królewskiej, odparowuje ostrożnie, dodaje kroplę wody i grudkę chlorku rubidowego. Jeśli w roztworze jest nadmiar złota, to wydzielają się nasamprzód jednoskośne żółte graniastosłupy o składzie $RbAuCl_4$, a następnie brązowo-żółte ośmiościany Rb_2PtCl_6 . Jeśli ilość platyny jest znacznie większa, ukazują się te ośmiościany odrazu. W razie potrzeby czulszej reakcji bada się na złoto przy pomocy azotanu talawego albo przy pomocy jodku sodowego i chlorku cezowego.

Zróżniczkowanie rubinów naturalnych i syntetycznych.

Michel¹⁾ wykazuje różnice między syntetycznym a naturalnym rubinem. Rubin syntetyczny wykazuje naokoło pierwotnej kropli uwarstwienie delikatne, inne, aniżeli u naturalnego rubinu, widoczne czasem już w świetle przepuszczonym, czasem widoczne dopiero po włożeniu do płynu silnie załamującego światło (np. jednobromnaftaliny) przy odpowiedniej obserwacji. Syntetyczne rubiny zawierają banieczki gazów, których nie zawierają naturalne. Od oszlifowanych ścian rubinów syntetycznych idą bardzo często delikatne rysy i pęknięcia. U syntetycznych rubinów idą bardzo często osi optyczne skośnie do powierzchni oszlifowanych, u naturalnych prostopadle, wskutek czego wykazują syntetyczne rubiny z reguły dwubarwność. Syntetyczne rubiny nie posiadają nigdy żadnych delikatnych wrostków, które w naturalnych powodują ich jedwabisty połysk.

Mikroanaliza szkieł i szkliv.²⁾

Badanie wstępne szkła odbyć się może przy pomocy oznaczenia współczynnika załamania światła: szkło optyczne „crown” ma współczynnik załamania światła 1·51, zwyczajne szkło tafłowe 1·55, szkło flaszkowe — 1·60, szkło optyczne „flint” — 1·62; u szkieł ołowiowych dochodzi współczynnik załamania światła do 1·74, u szkieł ołowiowych, zawierających tal, leży on powyżej 1·74.

Szybką skróconą mikrochemiczną metodę analizy szkła podali Mylius i Groschuff³⁾; metoda ta umożliwia otrzymanie wyników w 1 godzinie, a zużywa do całej analizy zaledwie kilka miligramów szkła. Przeprowadza się ją w sposób następujący:

1. Szorstką partycję szkła zwilża się kroplą eterowego roztworu jodeozyny i zmywa kroplą eteru. Szkło *kwarcowe* zostaje bezbarwne, szkło *zasadowe* staje się czerwone.

2. Kropla 10⁰/₀-owego kwasu fluorowodorowego zmętnia natychmiast szkła, zawierające wiele tlenków metali ciężkich i ziem alkalicznych.

3. Produkt reakcji (pod 2) bada się w płomieniu bunsenowskim na *bar*, *sód*, *potas*.

1) Zentralblatt f. M. u. Geol. 1914. 135.

2) p. Hemmes, Mikrochemische Glasanalyse 1897.

3) Deutsche Mechan. Zeitung 1910. 41; Chem. Centr. 1911. 1. 1157.

4. Produkt reakcyi (pod 2) bada się siarkowodorem na *otów* i *antymon*.

5. Szkło zwilża się ponownie kwasem fluorowodorowym (jak pod 2), pozostawia pod jego działaniem przez 5 minut, spłukuje przy pomocy 3 ccm wody do tygla platynowego, miesza z 0·1 g kwaśnego węglanu sodowego, gotuje przez 2 minuty aż do zupełnego wydzielenia się osadu (przesącz nie może dawać z błękitem metylenowym osadu); następnie dekantuje się, myje się trzy razy 3—5 ccm wody, dodaje 10 kropeł rozc. kwasu solnego, odparowuje do suchości przy 100°, wytrawia trzema ccm wody z dodatkiem 2 kropeł rozc. kwasu solnego i strąca *otów* i *antymon* przy pomocy siarkowodoru. Z przesączu strąca się *bar* na gorąco kroplą rozc. kwasu siarkowego.

6. Do przesączu, pozostałego po strąceniu opisanem pod 5), dodaje się 1 kroplę roztworu żelazocyanku potasowego; osad biały dowodzi obecności cynku; w obecności *żelaza* jest on niebieskawy.

7. W przesączu, pozostałym po strąceniu pod 6) opisanem, strąca się po zagotowaniu *glin* przy pomocy 3 kropeł amoniaku.

8. W przesączu, pozostałym po strąceniu pod 7) opisanem, strąca się po miernem ogrzaniu *wapiń* przy pomocy 1 kropli kwasu szczawiowego.

9. W przesączu, pozostałym po strąceniu pod 8) opisanem, strąca się *magnez* przy pomocy 2 kropeł fosforanu dwusodowego.

Szkła i szkliva niebarwione

badać też można w następujący sposób:

Po rozdrobnieniu i roztarciu z wodą pozwala się proszkowi szklanemu odstać się, poczem odpipetowuje się wyciąg wodny, a osuszony proszek w ilości około 0·2 g umieszcza się w łyżeczce platynowej.

Wyciąg wodny zakwasza się kwasem octowym i bada w jednej części na *potas* przy pomocy chlorku platynowego, — w drugiej przy pomocy jodku potasowego na *otów* i *tal*; jeśli reakcyja na potas wypadła silnie, wydziela się z drugiej części potas jako kwaśny winian, a w odciągniętym roztworze poszukuje się *sodu*.

Proszek szklany wylugowany wodą daje się do łyżeczki platynowej, nalewa dymiącego kwasu solnego, ogrzewa na łaźni wodnej przez $\frac{1}{2}$ godziny, odparowuje do suchości, ogrzewa z wodą zakwaszoną kroplą kwasu solnego, jednakże nie do wrzenia, przy-

czem dostateczna część proszku przejdzie w przezroczysty roztwór, który poddaje się badaniu.

Ołów wykazać można w tym roztworze w następujący sposób: jedną kroplę jego zagęszcza się na szkiełku przedmiotowym, przy czem w razie obecności ołowiu otrzymać można kryształy chlorku ołowiowego; o obecności ołowiu upewnić się można w innej kropli przy pomocy jodku sodowego.

Wapń i *bar* wydziela się z roztworu w kwasie solnym przy pomocy siarczanu sodowego; w przesączu bada się na *cynk* przy pomocy żelazocyanku potasowego, na *glin* przy pomocy cezu, na *magnez* przy pomocy fosforanu dwusodowego.

Resztę roztworu w kwasie solnym przeznacza się na badanie w kierunku boru i fosforu; na *kwas borowy* bada się przy pomocy kurkumy, na *kwas fosforowy* i fosforany przy pomocy kwasu azotowego i molibdenianu amonowego.

Celem badania na *fluor* stapia się szkło z podwójną objętością sody i roztwór tego stopu bada się w kierunku fluoru.

Szklą i szkliwa barwione.

W kierunku składników, oznaczanych w szklach bezbarwnych, bada się w ten sam sposób, jaki podano odnośnie do szkieł i szkliw bezbarwnych.

W kierunku innych składników przeprowadza się badanie przez stopienie proszku szklanego, nierozpuszczonego w kwasie solnym (po $\frac{1}{2}$ -godzinnem ogrzewaniu, jak u szkieł niebarwionych) z podwójną objętością sody; stop rozpuszcza się w rozc. kwasie solnym, odparowuje, suchą masę zwilża się stężonym kwasem solnym i wyciąga przez słabe podgrzanie z wodą. Po odpędzeniu nadmiaru kwasu solnego dodaje się nadmiaru amoniaku i siarczku amonowego. Z roztworu wydziela się *antymon* i *cynę* przy pomocy kwasu octowego, siarczki te rozpuszcza się we wodzie królewskiej, i wykazuje oba te metale przy pomocy chlorku cezuowego. Osad siarczków traktuje się rozc. kwasem solnym, przyczem przechodzi w roztwór *glin*, *chrom*, *uran*, *żelazo*, *mangan* i *cynk*, które się stwierdza zwykłym tokiem analizy mikrochemicznej. Podobnie stwierdza się ewentualną obecność *ołowiu*, *kobaltu*, *niklu* *miedzi* i *bismutu* w pozostałości, nierozpuszczalnej w kwasie solnym, — którą roztwarza się przez ogrzanie z kwasem azotowym.

Metale szlachetne stwierdza się przez stopienie równych ilości proszku szklanego, sody i boraksu, — z metalicznym ołowiem, — w sposób podany w ustępie o stwierdzaniu metali szlachetnych.

Oznaczenie ołowiu w szklivię garnków.

Mikrochemicznie dają się oznaczyć bardzo małe ilości (0·01, 0·02, 0·04 i 0·08 mg ołowiu w litrze) w ekstrakcie, uzyskanym przez działanie kwasu octowego, przy pomocy reakcji z octanem miedziowym, azotynem potasowym i chlorkiem cezowym. Reakcja ta jest czulsza, niż reakcja z kwasem siarkowym. Przeprowadza się ją w ten sposób, że się sporządza podstawowy roztwór ołowiowy, który daje typową reakcję z chlorkiem cezowym, — a następnie rozcieńcza się badany roztwór ołowiowy, aż do otrzymania takiej samej reakcji. Jeśli w badanym roztworze jest także miedź, bizmut i antymon, to należy do podstawowego roztworu dodać odpowiednich ilości tychże metali.

Mikrochemiczna analiza wody.

Wstępną analizę wody, obejmującą badanie w kierunku potasu, sody, wapnia magnezu, żelaza, ołowiu, chlorków, fosforanów, siarczanów, węglanów, kwasu azotowego i amoniaku przeprowadzić można drogą mikrochemiczną przy użyciu 40 ccm w przeciągu 2 godzin. W tym celu odparowuje się wodę w trzech partyach; a mianowicie odparowuje się:

w party 1) 20 ccm wody do objętości 1 ccm;

w party 2) 10 ccm wody z 2 kroplami kwasu azotowego do objętości 1 ccm;

w party 3) 10 ccm wody z 2 kroplami ługu potasowego do objętości 1 ccm.

Z tymi stężonymi roztworami postępuje się w sposób następujący:

Odnośnie do 1. Kroplę stężonego roztworu zakwasza się na szkiełku przedmiotowym kroplą kwasu azotowego i zagęszcza, przyczem wydziela się *siarczan wapniowy*.

W tej samej kropli stwierdzić można przy pomocy azotanu talawego obecność *chlorków*.

Wielką kroplę odparowuje się z kroplą octanu wapniowego na szkiełku przedmiotowym; pozostałość oblewa się ciepłym roztworem żelatyny, pozostawia na kwadrans w chłodnym miejscu,

a po zestaleniu się żelatyny zwilża się ją kroplą kwasu solnego, przyczem staną się widoczne banieczki dwutlenku węgłowego, jeśli we wodzie były *węglany*.

Wielką kroplę odparowuje się z kwasem solnym, pozostałość ogrzewa się aż do zbrunatnienia substancji organicznych, wytrawia rozcieńczonym kwasem octowym, wyciąg odciąga się, zagęszcza i bada przy pomocy chlorku platynowego na *potas*, a następnie przy pomocy fosforanu dwusodowego i amoniaku na *magnez*.

Inną wielką kroplę, otrzymaną tak samo, jak poprzednią, bada się przy pomocy octanu uranylowego na *sód*.

Odnośnie do 2. Wielką kroplę zagęszcza się i po dodaniu grudki molibdenianu amonowego i kropli stężonego kwasu azotowego ogrzewa się słabo, przyczem wydzielone okrągłe ziarna są dowodem obecności *kwasu fosforowego*.

Inną kroplę bada się przy pomocy żelazocyanku potasowego na *żelazo*.

Kilka kropel, do których dodano nadmiaru ługu sodowego, otacza się pierścieniem szklanym, przykrywa szkiełkiem przedmiotowym, na którego dolnej części zawiesza się kroplę kwasu solnego, — i podgrzewa słabo. Po ostygnięciu bada się destylat przy pomocy chlorku platynowego na *amoniak*.

Odnośnie do 3. Trzy krople zagęszcza się na tem samym miejscu na szkiełku przedmiotowym; do reszty płynu dodaje się nieco jodku potasowego i skrobii; następnie zadaje się całość kwasem siarkowym, przez dotknięcie drutem platynowym zanurzonym w kwasie siarkowym. Zabarwienie skrobii dowodzi obecności *kwasu azotowego*.

To co pozostaje nieużytem ze wszystkich trzech partyi odparowuje się w szalce; ewentualnie wydzielający się osad siarczanu ołowiu rozpuszcza się przy pomocy rozcieńczonego kwasu octowego i octanu amonowego; następnie zagęszcza się na szkiełku przedmiotowym, dodaje nieco octanu miedziowego, stężonego azotynu potasowego i grudkę azotanu talawego. Małe kostki (3 mmm) barwy pomarańczowej do czarno-brązowej dowodzą obecności *ołowiu*.

Stwierdzanie śladów wody.

Małe ilości wody, najmniej jednakże 0.5 mg stwierdza się w rurce wyciągniętej przedstawionej na rys. 184. Badane ciało

wprowadza się na skrawku platyny do miejsca *b*, ssie przy *e*, ogrzewa do 110°, ucina przy *d* i zatapia koło *a*. Następnie ujmuje się rurkę przy *c* przy pomocy pincety i ogrzewa przy *a*; część płynna zbierze się przy *c* lub w rurce włoskowatej, dzięki czemu daje się stwierdzić, i ewentualnie nadaje się do dalszego badania.



Rys. 184. Rurka dla oznaczania śladów wody.

Jeśli w część zwężoną rury wprowadzi się na druciku platynowym pyłek barwika smołowcowego, rozpuszczalnego we wodzie (np. błękitu metylowego lub zieleni malachitowej) albo pyłek nadmanganianu potasowego, to obecność jeszcze mniejszych ilości wody objawi się jako barwny roztwór tych substancji. Tą metodą stwierdzić można 0·03 mg wody.

Minimalne ślady wody dają się stwierdzić metodą Biltza¹⁾ na tej zasadzie, że biały jodek potasowo-ołowiowy w zetknięciu z wodą rozkłada się na jodek potasowy i jodek ołowiowy, przy czym rozkład ten zaznacza się wystąpieniem żółtej barwy, pochodzącej od jodku ołowiowego.

Ilościowo oznacza się małe ilości wody przy pomocy bloku regeneracyjnego Pregla (str. 28), a jeśli woda musi być usunięta przez żarzenie, wykonywa się je w mikrotygielku platynowym.

Badania cementów.

Keisermann²⁾ zajmował się hydratacją i konstytucją cementu portlandzkiego, prowadząc swe badania przez skrapianie barwikami. Jako odczynnika na tlenek glinowy używał błękitu patentowego, na tlenek wapniowy — alkoholowego roztworu antrapurpuryny, na wolny bezpostaciowy dwutlenek krzemowy — obojętnego błękitu metylenowego, na krzemionkę związaną w cementach — roztworu błękitu metylenowego w kwasie octowym. Tą metodą skrapiania barwikami zbadał autor produkt hydratacji szeregu stopów o znanym składzie (cementy, gliniany, krzemiany, chromiany i żelaziany wapniowe). Tą drogą stwierdził, co następuje:

¹⁾ Berl. Ber. 40. 2182.

²⁾ Kolloidchemische Beihefte I. 423 (Chem. Centr. 1910. II. 1338).

Masa gel cementu jest wodnym jednokrzemianem wapniowym. Delikatne igły są także wodnym jednokrzemianem wapniowym.

Wielkie sześcioboczne kryształy są wodorotlenkiem wapniowym. Małe sześcioboczne płytki są wodnym glinianem trójwapniowym. Stopy chromianu wapniowego o wzorze $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ i żelaziany wapniowe nie hydratyzują; stopy chromianu wapniowego o wzorze $\text{CaO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ i $\text{CaO} \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ ukazują przy hydratacji zielone, sześcioboczne płytki.

Badanie klinkierów wykazało, że klinkier jest konglomeratem $4[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Wolny tlenek wapniowy nie stanowi istotnego składnika cementu. Ukazujące się przy hydratacji kryształy wodorotlenku wapniowego pochodzą z rozkładu krzemianu dwuwapniowego. Hydratacja krzemianu dwuwapniowego jest powodem wiązania cementu i rozpoczyna twardnienie. Glinian trójwapniowy jest dla obu tych czynności bez istotnego znaczenia. Podobnie wiążą cementy żelazne, jakkolwiek żelazo nie bierze udziału w przyjęciu wody. Przez obecność glinianu trójwapniowego obniża się punkt topliwości cementu, uniemożliwia rozkład stygującego stopu i zmniejsza czas hydratacji.

Bossio¹⁾ badał działanie kropli wody przy przystępie powietrza na jeden gatunek cementu portlandzkiego.

Jänecke²⁾ stwierdził drogą studyów termicznych i mikroskopowych, że klinkier cementowy jest jednolitem połączeniem, topiącym się przy 1382° o wzorze $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Passow³⁾ zajął się zastosowaniem mikroskopii dla oceny wartości hydraulicznej żużlu z pieca wysokiego dla fabrykacji cementu i dochodzi do wyniku, że na gatunek cementu wpływa we wysokim stopniu fakt, czy żużel jest szlisty, czy odszklwiony. Przy użyciu żużlu szklistego był cement 7 razy wytrzymalszy od cementu, otrzymywanego przy pomocy żużlu odszklwionego, o składzie chemicznym zbliżonym do poprzedniego. Stwierdzenie stopnia szklistości daje się stwierdzić i śledzić drogą mikroskopowej obserwacji, a przez odpowiednie traktowanie, a przede wszystkim oziębianie stopionej masy żużlu daje się uzyskać taki właśnie produkt, jaki do fabrykacji cementu żużlowego najlepiej się nadaje.

1) Centralblatt f. Chemie u. Analyse d. hydr. Zemente I. (1910) 125 (Chem. Centr. 1911. I. 1385).

2) Chem. Ztg. 1911. 1289.

3) Stahl und Eisen 30. 989.

Badanie gipsów.

Gino Gallo¹⁾ badał gips mikroskopowo. Tak np. przykrył czysty półhydrat szkiełkiem przykrywkowym, zaopatrzonym kroplą wody; natychmiast przechodzą kryształy $\frac{1}{2}$ -hydratu w roztwór, z którego wydzielają się odrazu kryształy dwuhydratu; ilość ich rośnie bardzo szybko, pod mikroskopem widać bardzo wiele spilśnionych kryształów, z których wiele przyjmuje kształt kryształów bliźniaczych. To wszystko rozgrywa się w 15 minutach.

W podobny sposób zbadał on zachowanie się zwyczajnego gipsu i anhidrytu i tłómaczy na tej podstawie zjawiska wiązania gipsu.

R. Grengg²⁾ podał metodę rozeznawania odmian gipsu palonego, polegającą na tem, że ogrzewa nieco proszku na szkiełku przedmiotowym w oleju paralinowym. Jeśli podczas tego gips oddaje wodę i powstaje rozpuszczalny anhidryt, odznaczający się mglistymi konturami, — to badany gips jest *sztukatorskim*. Proszek *przepalonego* gipsu ma strukturę gipsu sztukatorskiego, nie oddaje jednak przy ogrzaniu wody i nie okazuje tych zjawisk optycznych, które są związane z tworzeniem się rozpuszczalnego anhidrytu. Gips wypalony aż do spieczenia, t. zw. gips *murarski*, zmieszany z wodą, reaguje zasadowo i wykazuje ziarna załamujące światło podwójnie i słabo pojedynczo, — a nie wykazuje form gipsu sztukatorskiego.

Cavazzi³⁾ badał krzepnienie gipsu i współdział w tem krzepieniu żelatynowatej odmiany siarczanu wapniowego.

Stwierdzenie nadchloranu w saetrze chilijskiej.

Bardzo małe ilości nadchloranu oznacza się w następujący sposób: saetrę ekstrahuje się przy pomocy spirytusu, roztwór odparowuje się i bada przy pomocy reakcyi z chlorkiem rubidowym, podanej przy kwasie nadchlorowym; jeśli nadchloranu jest bardzo mało, to przekryształizowuje się pozostałość z wody, ewentualnie kilkakrotnie, usuwa kryształy i bada ług pokryształiczny, odparowany do suchości.

¹⁾ Studya nad gipsem z technicznego punktu widzenia (Laboratoryum chemii stosowanej dla materiałów konstrukcyjnych szkoły inżynierskiej w Rzymie), Gazz. chim. Ital. 44. 5. 497. Chem. Centr. 1914. II. 1075).

²⁾ Zeitschrift anorg. Chemie, tom 90, str. 327 (C. 1915. I. 521).

³⁾ Zeitschrift chem. Ind. Koll. 1913, 196.

Stwierdzenie śladów fluoru.

Gautier i Clausmann¹⁾ oznaczają ślady fluoru (¹/_{1,000.000} mg) w wodzie, rudach, tkankach i t. p. przez strącanie go przy pomocy soli barowej w słabo alkalicznym roztworze, w obecności jakiegoś siarczanu. Po oddzieleniu i przemyciu, działa się na osad ten kwasem siarkowym w tyglu złotym i zbiera pary fluoru w ługu potasowym, umieszczonym w tymże tyglu. Z roztworu wydziela się fluor przy pomocy soli ołowiowej jako PbF₂, który rozpuszcza się w roztworze chloranu potasowego i traktuje siarkowodorem. Siarczek ołowiu oznacza się kolorymetrycznie i z tego oblicza się ilość fluoru.

Zróżniczkowanie pochodzenia siarczanu barowego²⁾.

Dla celów malarskich jest ważnem tak pod względem technicznym, jak i handlowym, czy siarczan barowy jest szpatem ciężkim, czy też strąconym siarczanem barowym, albowiem pierwszy kryje gorzej, aniżeli drugi. Analiza chemiczna nie daje odpowiedzi na to pytanie. Przy badaniu mikroskopem przedstawia się pierwszy w postaci wielkich kryształów, drugi jest bezpostaciowy albo skrytokrystaliczny. Oba gatunki różnią się też współczynnikami załamania światła.

Badanie farb.

Stwierdzenie ilości zanieczyszczeń *farb mineralnych*, jakoteż wielu towarów otrzymanych przez mielenie, szlamowanie i strącanie, przeprowadził Kühn³⁾ drogą liczenia, przy pomocy komórki Zeiss-Thoma, używanej dla liczenia ciałek krwi. — Hedvall⁴⁾ badał drogą liczenia mikroskopowego *zielen Rinnansa* (to jest wyżarzony stop węglanu kobaltowego i tlenku cynkowego) i stwierdził, że produkt ten jest stałym, jednolitym roztworem obu tych składników. Tenże badał *czerwień kobaltowo-magnezową* (wyżarzony stop tlenku kobaltowego i magnezowego) i stwierdził analogiczną drogą (drogą makrochemiczną nie było to możliwem), że produkt ten jest w interwale między 38·25—78·80% tlenku kobaltowego stałym roztworem obu składników.

¹⁾ Chem. Centr. 1913, 1090.

²⁾ Eibner: Chem. Centr. 1913. I. 462.

³⁾ Zeitschrift für angew. Chemie, 28. 126.

⁴⁾ Chem. Centr. 1913. II. 1274; 1914. I. 1635 i 1878.

a nie połączeniem ich. Stwierdzenie obecności *auripigmentu* i jego ilości w szelaku odbywa się metodą Schwarza¹⁾ w następujący sposób: szelak oblewa się alkoholem metylowym, centrifuguje, płyn przejrzysty odlewa się, pozostałość miesza się ponownie z alkoholem metylowym i centrifuguje ponownie, a po odlaniu płynu bada się osad przy użyciu powiększenia 450—600-krotnego; auripigment rozeznaje się łatwo po formie krystalicznej i barwie. Przez zliczenie kryształów daje się w przybliżeniu oznaczyć ilość jego.

Badanie mieszanin barwików.

Bardzo drobne ilości mieszanych barwików rozdziela Frenkel²⁾ w sposób następujący: 5 cm² bibuły do sączenia przysypuje się bardzo małą ilością barwika i skrapia, — trzymając bibułę poziomo — małą kroplą wody destylowanej, a obok tego kroplą alkoholu. Kropla ta wywołuje na papierze regularne plamy, a na nich można rozeznąć rozmaite składniki barwika; zwłaszcza na odwrotnej stronie wystąpią one wyraźnie, podczas gdy na powierzchni bibuły pozostaną ziarenka nierozpuszczone.

Stwierdzenie jednolitości nitrowania włókien.

Celem stwierdzenia jednolitości nitrowania włókien badał Ambronn³⁾ czystą bawełnę, bawełnę kollodynowaną i strzelniczą przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego i stwierdził, że między ilością azotu a własnościami optycznymi włókien nitrocellulozy jest związek taki, który przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego pozwala stwierdzić, czy materiał jest jednolicie, czy też niejednolicie znitryfikowany.

Oznaczanie garbników.

Ilościowe oznaczanie małych ilości garbników było przeprowadzane w sokach roślinnych rozmaitemi metodami (p. Abderhalden: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, tom VIII, str. 259). Ponieważ niektóre z tych metod dałyby się niewątpliwie zastosować do celów mikroanalizy technicznej, przeto jest poniżej zasada tychże podana.

¹⁾ Chem. Zeitung 1912. 922.

²⁾ Ann. Chim. analys. appl., tom 18, str. 58 (Chem. Centr. 1913. I. 1235).

³⁾ Kolloid. Zeitschrift 13. 200.

Metoda Jeana¹⁾ w modyfikacji Büttnera²⁾ polega na mikroskopowym porównaniu barw, jakie dają roztwory związków żelaza (w rozcieńczeniach 1:500, 1:1000, 1:1500, 1:2000) z roztworami płynów badanych i płynów o znanej zawartości taniny.

Metoda Nierensteina i C. W. Spiersa polega na bezpośrednim miareczkowaniu soku roślinnego przy pomocy nadmanganianu i miareczkowania tego soku po usunięciu garbnika przy pomocy beztluszczowej kazeiny; różnica podaje absolutną ilość garbnika.

Badanie kauczuku.

Loewen³⁾ badał działanie i zachowanie się siarki w kauczuku przy użyciu temperatury wulkanizacji przez okres dochodzący do 3 kwadransy i na podstawie tegoż badania tłumaczy proces wulkanizacji w następujący sposób: siarka topi się nasamprzód, później rozpuszcza się w kauczuku, a z biegiem czasu łączy się z nim chemicznie.

Identyfikowanie krystalicznych preparatów handlowych.

Identyfikowanie krystalicznych preparatów handlowych zostało przeprowadzone przez oznaczenie współczynnika załamania światła (p. str. 82). Poniżej zestawione są wyniki odnośnych badań⁴⁾ podług rosnących współczynników załamania światła.

W zestawieniu poniższem odnosi się pierwsza liczba do współczynnika w kierunku pionowym krawędzi graniastosłupa; spada on z tym kierunkiem drgania światła spolaryzowanego, który odpowiada krótszej przekątnej nikola polaryzującego. W ten sposób podaje porządek obu liczb znak optyczny. W wypadkach, w których krawędź graniastosłupa nie jest wyraźna, umieszczono pytajnik (?).

Przy współczynnikach załamania światła opuszczono wszędzie jedynekę, stojącą we wszystkich współczynnikach na miejscu jednostek. Dwie kreski równoległe (||) oznaczają zaćmienie proste. Linia skośna (/) oznacza, że zaćmienie jest skośne, a liczba podana po owej linii skośnej podaje kąt skośności zaćmienia.

¹⁾ Arch. d. Pharm. I. 214, str. 992 (1885).

²⁾ Ueber Gerbsäurereaction in der lebenden Pflanzenzelle; Diss. Erlangen, 1890.

³⁾ Gummi-Zeitung, 18, 83.

⁴⁾ Bolland, Sprawozdania z posiedzeń Wied. Akad. Um. z 10/III. 1910.

Gwiazdka (*) oznacza, że współczynnik załamania światła jest wyższy, aniżeli liczba, przy której gwiazdka jest umieszczona; oznaczenie tego rodzaju zostało zastosowane w tych wypadkach, w których nie można było stwierdzić faktycznego współczynnika załamania światła.

Na tem miejscu wyrażam przekonanie, że stwierdzenie współczynnika załamania światła wszystkich krystalicznych preparatów laboratoryjnych i zestawienie tabelaryczne tychże w sposób niżej podany, dałoby chemikom możliwość pewnego a szybkiego zidentyfikowania ciał krystalicznych. Albowiem to mikrooptyczne badanie daje od 1 do 5 sprawdzianów dla każdego indywiduum chemicznego i zasługuje w skutek tego na powszechne stosowanie w znacznie większej mierze, aniżeli oznaczanie punktu topliwości.

39, 53, 59¹⁾ Dwuwęglan sodowy

39, 59 / 24⁰⁾ Azotan sodowy¹⁾

40, 50 Octan litowy

42, 44 ? Cyanek rtęciowo-potasowy

42, 44 Węglan sodowy

42, 44 Siarczan propylowo-potasowy

42, 45 Siarczan magnezowy

42, 46 ? Kwas borowy

42, 47 Salicylan teobrominy

43 Alun sodowy²⁾

43, 46, 47 ? Kwaśny siarczan sodowy

43, 47 ? Kwaśny boran sodowy

43, 49 Azotan miedziowy

43, 55 Kwas parabanowy

43, 55, 58 Szczawian metylowy

43, 95¹⁾ Dwunitrotoluol

44 Alun potasowy²⁾

44, 42 Siarczan metylowo-sodowy

44, 45 ? Fosforan sodowy²⁾

45, 545 Chlorowodan arekoliny

46, 48¹⁾ Aldehydo-amoniak

46, 48 Siarczan glinowy

46, 56 Kwaśny jablczan amonowy

46, 485 / 33⁰⁾ Walerynian sodowy

46, 50 ? Kamforan sodowy

46, 54, 55¹⁾ Kwaśny szczawian potasowy

46, 95* Kwas sorbinowy

465, 455, 50 Kwaśny siarczan potasowy

47, 43 Siarczan berylowy¹⁾

47, 46 Arsenian sodowy

47, 46 Arsenian sodowo-amonowy

47, 46 Arsenin sodowy

47, 46, 50 Mleczan magnezowy

47, 48 Wodorotlenek barowy²⁾

47, 54¹⁾ Chloran potasowy

47, 68 | Azotan pirydyny

475, 46¹⁾ Fosforan glicerynowo-sodowy

475, 67 Winian wazycyny

48, 43 Octan wapniowy

48, 43 Octan miedziowo-wapniowy

1) Podług Grotha 58, 34.

2) Podług Grotha 44.

3) Podług Grotha 456.

4) Podług Landolta oba 45.

1) Podług Grotha i Landolta 47, 44.

2) Podług Grotha równosiowy.

- 48, 465 || Siarczan cynkowy¹⁾
 48, 485 ? Siarczan etylowo-cynkowy
 48, 52, 53 | Siarczan magnezowy
 48, 57 || Dwuwęglan potasowy
 48, 575 || Kwas anyżowy

485, 49 ? Siarczan sodowo-magnezowy

- 49 Chlorek rubidowy
 49, 40 || Bursztynian sodowy
 49, 48 || Siarczan litowy
 49, 495 | Fluorek uranowo-amonowy
 49, 50 || Winian sodowy
 49, 50 ? Siarczan metylowo-barowy
 49, 50 || Mleczan żelazowy
 49, 53, 58 Kwas winowy²⁾
 49, 69 || Kwas gallusowy
 49, 715 || Kozyna
 495, 515 || Walerynian cynkowy

- 50 Chlorek potasowy
 50, 48 || Mleczan fosforowo-wapniowy
 50, 49 || Siarczan etylowo-barowy
 50, 49 || Mleczan cynkowy
 50, 505 || Kwaśny siarczan czosowy
 50, 52, 545 Chlorek strontowy³⁾
 50, 555 ? Azotan uranowy
 50, 59 || Siarczan berberyny
 50, 95 || Chlorowodan berberyny

505, 645 | Tleno-cyanek rtęciowy

- 51, 47 || Fosforan dwupotasowy
 51, 50, 52 | Kwas cytrynowy
 51, 52 | Boran pilokarpiny
 51, 52 || Karpaína
 51, 54 || Kwas arachinowy⁴⁾
 51, 55, 605 / 23⁰ Szczawian żelazowo-potasowy
 51, 56 / 29⁰ Kwas szczawiowy
 51, 66 || Kwas opianowy

1) Podług Grotha 46, 48.

2) Podług Grotha 49, 54, 61.

3) Podług Grotha, 48, 53.

4) Oznaczenie nie daje się ściśle przeprowadzić.

- 52 Chloran sodowy
 52, 39 | Azotan kobaltowy⁴⁾
 52, 515 | Siarczyn sodowy
 52, 53 Sabadyna
 52, 53, 55 Kwas szczawiowo-molibdenowy
 52, 54 ? Tymol
 52, 54 ? Cyklamin
 52, 56 Winian kokainy
 52, 57 || Arsenin amonowy
 52, 59 37⁰ Bursztynian amonowy
 52, 95* || Kurkumina

- 53, 50 || Winian koniiny
 53, 515 || Walerynian atropiny
 53, 52 | Siarczan rubidowy¹⁾
 53, 54 | Kwaśny winian sodowy
 53, 55, 58 ? Azotan żelazowy
 53, 56 ? Salicylan akonityny
 53, 625 / 41⁰ Bromek metylowo-atropinowy
 53, 64 ? Szczawian uranowy
 53, 69 23⁰ Mekonian narceiny

- 535, 52 || Winian potasowy
 535, 52 || Siarczan sparteiny
 535, 54 | Azotan rubidowy²⁾
 555, 63 | Chlorowodan hydrohydrastyniny

- 54 Chlorek sodowy
 54 Fosforan magnezowo-glicerynowy
 54 Siarczan sabadyny
 54, 47 || Mrówczan litowy
 54, 51 Sorbit
 54, 52 || Fosforan amonowy
 54, 53 Siarczan miedziowy
 54, 53 ? Kwas sabacynowy
 54, 53 | Siarczan miedziowy
 54, 53 ? Kwas sabacynowy
 54, 53, 52 | Siarczan manganowy
 54, 535 Bromek sodowy
 54, 54 | Fosforan wapniowy
 54, 545 Adonit
 54, 55 ? Kwas cholalowy

1) Podług Grotha oba 51.

2) Podług Grotha 51, 52.

- 54, 55 ? Maltoza
 54, 55 || Siarczan akonityny
 54, 56 ? Chlorowodan sabadyny
 54, 57 ? Siarczyn sodowy
 54, 58, 59 Fenacetyna
 54, 61 ? Azotan akonityny
 54, 62 „ Sukcynimid
 54, 63 ? Salicylan hyoscyaminy
 54, 64 || Winian morfiny
 54, 64 ? Chlorowodan gwanidyny
 54, 69 ? Termodyna
 54, 95* Kwas pikraminowy
- 545, 49** Winian sodowy
 545, 51 | Dwujabliczan sodowy
 545, 525 | Siarczan amonowy¹⁾
 545, 535 Melampirył
 545, 54 Azotan glinowy
 545, 55 || Octan miedziowy
 545, 56 Arabinoza
 545, 56 / 29^o Azotan sabadyny
 545, 59 Chlorowodan morfiny
 545, 61 / 21^o Cyanek platynowo-sodowy
 545, 62 Siarczan kodeiny
 545, 62 Winian pirydyny
 545, 64 Siarczan morfiny
 545, 64 Siarczan narceiny
 545, 67 „ Kwebrachina
- 55** Bromek rubidowy
 55, 51 Walerynian pilokarpiny
 55, 53 Sabadynina
 55, 54 Konhidryna
 55, 54 Chloran uretanu
 55, 54 | Mrówczan miedziowy
 55, 545 / 20^o Siarczan pseudopelleteryny
 55, 55 Pseudokonhidryna
 55, 555 „ Mannit
 55, 56 ? Chlorowodan fizostygminy
 55, 56 Kwas chinowy
 55, 56 ? Lewuloza
 55, 56, 69 ? Chlorek potasowo-złoty
 55, 56, 67 ? Octan barowy
- 55, 57 | Siarczan hyoscyaminy
 55, 59 ? Winian amonowy
 55, 61 | Neurodyna
 55, 615 | Siarczan pilokarpiny
 55, 62 | Chlorowodan kodeiny
 55, 65 || Bromowodan kodeiny
 55, 71 / 82^o Siarczan aniliny
 55, 75 / 28^o Kwas salicyłowy
 55, około 95 | Cyanek magnezowo-platynowy
- 555, 60 ? Siarczan atropiny
 555, 64 | Azotan cynchoniny
 555, 95* || Hydrochinon chinoliny
- 56** Bromek potasowy
 56 Siarczan cezowy
 56, 51 | Kwas jabłkowy
 56, 54 ? Chlorek cynawy²⁾
 56, 55 | Tlenochlorek cyrkonu
 56, 55 | Azotan cezowy
 56, 55 | Wolframian sodowy
 56, 55, 52 | Arsenin potasowy
 56, 565 / 34^o Selenian miedziowy
 56, 57 Daturyna
 56, 57, 60 / 12^o Chlorowodan aniliny
 56, 57, 95* Kwas pikrynowy²⁾
 56, 575 ? Chlorowodan sparteiny
 56, 605 | Podsiarczyn wapniowy
 55, 615 ? Koncyna
 56, 62 || Salicylan atropiny
 56, 62 Homatropina
 56, 66 | Salicylan fizostygminy
 56, 69 | β-naftol
 56, 71, 95* ? Cyanek rubidowo-platynowy
 56, 95* ? Kwas kumarynowy
- 565, 545** | Siarczan daturyny
 565, 555 || Chlorowodan glykosaminu
 565, 66 | Chlorowodan kafeiny
- 57** Azotan barowy
 57, 55, 59 | Chlorowodan narceiny
 57, 555 | Duboizyna

¹⁾ Podług Grothia 56, 52.

²⁾ Oznaczenie nie daje się ściśle przeprowadzić.

57, 56 | Elateryna
 57, 56 || Winian nikotyny
 57, 565 | Chlorowodan emetyny
 57, 575 | Żelazocyjanek potasowy
 57, 59 ? Azotan atropiny
 57, 59, 62 ? Kwassyna
 57, 595 ? Chlorowodan sabadyniny
 57, 61 | Chlorek platynowo-potasowy
 57, 62 | Bromowodan arekoliny
 57, 63 Bromowodan morfiny
 57, 95* / 41^o Chlorowodan dwuamido-
 fenolu

575, 56, 555 Kwaśny siarczan sa-
 badyniny

575, 59, 605 Siarczan meskaliny
 575, 61 ? Chlorowodan hyoscyaminy

58, 49 Kwas pyrowinowy
 58, 52 | Kwaśny winian rubidowy
 58, 54 || Kwaśny winian litowy
 58, 54 || Kwaśny winian hydrastyny
 58, 55 || Arbutyna
 58, 56 | Żelazicyjanek potasowy
 58, 56 Winian cynchonidyny
 58, 56 | Chlorowodan akonityny
 58, 575 | Bromek strontowy
 58, 59 Ergotynina ¹⁾
 58, 65 | Chlorowodan apotropiny
 58, 66 ? p-Amidofenol
 58, 73 Apioł ¹⁾
 58, 74 ? Nerollina

59, 555 | Telurian potasowy
 59, 605 ? Siarczan żelazawo-amonowy
 59, 62 | Winian tebainy

595, 61 ? Siarczan kofeiny

60, 55 || Azotan pilokarpiny
 60, 555 || Arsenian atropiny
 60, 555 | Fosforan akonityny
 60, 57 | Siarczan homotropiny
 60, 60 Kwaśny siarczan amonowy ¹⁾
 60, 61 | Chlorowodan homotropiny
 60, 61 ? Bromowodan homotropiny

60, 61, 64 Bromowodan hyoscyny
 60, 615 | Chlorowodan anhaloniny
 60, 625 | Węglan uranowo-amonowy
 60, 65 Cyjanek rtęciowy
 60, 67 Kwas hippurowy
 60, 75 ? Karbazol

605, 40 | Azotan gwanidyny ¹⁾
 605, 505 ? Kwas tartronowy
 605, 55 | Azotan pilokarpidyny
 605, 555 Bromowodan hyoscyny
 605, 575 Nitroprussydek sodowy
 605, 60 Arsenin akonityny
 605, 645, 75 ? Rodanek potasowy
 605, 66 | Dwufenilamin

61 Chlorowodan cefeliny
 61, 485 Mocznik
 61, 585 || Chlorek niklowy
 61, 535 Chlorowodan pilokarpiny
 61, 54 | Salicylan pilokarpiny
 61, 55, 545 Bromowodan pilokarpiny
 61, 56 | Nitroprussydek potasowy
 61, 56 || Chlorowodan hyoscyny
 61, 57, 56 || Chlorek manganowy
 61, 58 ? Chlorowodan atropiny
 61, 58 Wodnik chloralu
 61, 60 | Szczawian żelazowy
 61, 60 || Azotan cyrkonowy
 61, 615 ? Jodowodan hyoscyaminy
 61, 62 ? Cyjanek strontowo platynowy
 61, 61 Kwas karbolowy
 61, 655, 69 || Rodanek amonowy

615 Sulfofenol chininy
 615, 57 || Artemizyna
 615, 645 || Bromowodan homotropiny
 615, 67 ? Okrysparteina
 619, 95* ? Cyanuryan platynowo-
 sodowo-potasowy

62, 49, 43 || Kwas bursztynowy
 62, 56 | Chlorowodan pseudopelle-
 teryny
 62, 60 || Bromowodan atropiny

¹⁾ Oznaczenie nie daje się ściśle przeprowadzić.

²⁾ Oznaczenie nie daje się ściśle przeprowadzić

62, 60 || Rezorcyna
 62, 61 | Kwas santoninowy
 62, 615 | Cyanek platynowo-potasowy
 62, 625 ? Węglan gwanidyny
 62, 63 || Chlorowodan dwufenilaminu
 62, 645 ? Winian antymonu
 62, 645 || Salicylan kodeiny
 62, 645 || Kwas benzoesowy
 62, 67 | Azotan strychniny
 62, 95* || Kumidyna
 62, 95, 95* ? Cyanuryan litowo-potasowo-platynowy

625, 57, 56 | Salicylan homatropiny
 625, 75 | Balbokapnina

63, 41 || Kwas jednochlorooctowy
 63, 53, 51 Antifebryna
 63, 545 | Octan uranowy
 63, 555 | Siarczan apotropiny
 63, 55, 535 || Bromowodan pilokarpiny
 63, 57 | Siarczan oksyakantyny
 63, 58 | Chloran barowy¹⁾
 63, 61 | Bromowodan hyoscyaminy
 63, 62, 645 | Chlorowodan gelzeminy
 63, 625 | Cyanek potasowo-srebrowy
 63, 625 | Rodanek gwanidyny
 63, 63 Cyanan żelazowo-barowy
 63, 65 || Fosforan kodeiny
 63, 65 Kolchicyna²⁾
 63, 74, 95 | Chlorek rtęciowy
 63, 95 | Cyanek wapniowo-platynowy

635, 545 Salicylan nikotyny

64, 625 | Bromowodan fizostygminy
 64, 65 / 45³⁾ Chlorek manganowo-cezowy
 64, 69 | Kwas embelikowy

645 Chlorek cezowy³⁾

65 Jodek rubidu⁴⁾

65, 54 || Chlorek bizmutowy
 65, 615 | Ditalna
 65, 66 ? Kwaśny siarczan cynowy
 65, 66, 68 ? Cyanek cerowo-platynowy
 65, 675 | Bromowodan gelzeminy
 655, 60 || Chloro-bromowodan cynchoniny
 655, 615, 605 || Siarczan dwuplatosaminowy

66, 60 | Jodek aniliny
 66, 63 Chlorek barowy¹⁾
 66, 67 ? Bromowodan anagiryntyny
 66, 67 ? Pellotyina
 66, 69 Wodnik bromalu
 66, 69 || Jodek strychniny
 66, 95* | Cyanek ytrowo-platynowy
 66, 95*, 95* || Jodek etylenu

665, 39 | Kwas mekonowy
 665, 64 | Jodowodan sparteiny

67 Jodek potasowy
 67, 61 | Winian chininy
 67, 63 | Bursztynian chininy
 67, 64 | Chlorek platynowo-potasowy²⁾

68, 32 | Chlorowodan bulbokapniny
 68, 57 Metyl-pentachloro-cykloheksantrion
 68, 675 | Mleczan ołowiowy

69, 40 || Salicylan sodowy
 69, 62 || Oksyakantyna
 69, 64 | Hermatoksylina
 69, 65, 60 | Chlorowodan cytyzyny
 69, 66 || Chlorek miedziowy
 69, 66 | Chlorowodan apomorfiny
 69, 71 Oksyhydrastynina³⁾

70, 43 | Kwas cyanurowy

1) Podług Grotha 64, 56.
 2) Oznaczenie nie daje się ściśle przeprowadzić.
 3) Podług Grotha 64, 65.
 4) Podług Grotha 62, 65.

1) Podług Grotha 63, 65, 66.
 2) Podług Grotha równoosłowy.
 3) Nie daje się ściśle oznaczyć.

- 70, 55 || Bromowodan kafeiny
 70, 95* || Dwuchromian rubidowy
- 705, 62 || Salicylan chininy
- 71, 69 Bromek cezowy
 71, 72 || Chromian rubidowy
- 72, 49 || Kwas pyrogallusowy
 72, 545 || Chlorowodan amidofenolu
 72, 59 || Salicylan amonowy
 72, 69 || Salicylan strychniny
 72, 74 || Chromian potasowy
- 73, 64 Cytyzyna
 73, 75 ? Azotan srebrowy
- 74, 95*, 95* 42⁰ Parawolframian potasowy
- 75, 545 || Chlorek sodowo-złotowy
 75, 72 || Bromek barowy
 75, 72 || Chlorowodan teobrominy
 75, 95 || Azotyni ołowowy (zasadowy)
 75, 95 ? Jodek arsenowy
 75, 95 || Krzem
 75, 95* ? Jodek fenolu
 75, 95* 44⁰ Nitroso- β -naftol
 75, 95, 95* || Dwuchromian potasowy¹⁾
 75, 95* ? Jodoform

1) Podług Grotha 72, 73, 82.

- 75, 75* Chlorek złotowy¹⁾
- 92, 72, 69 || Azotan rtęciawy
- 95, 67 || Cyanek barowo-platynowy
- 95¹⁾ Azotan ołowowy
 95* Bromek potasowo-platynowy²⁾
 95* Chlorek amonowo-platynowy²⁾
 95* Jodek cezowy³⁾
 95* Jodek potasowo-platynowy
 95*, 54 Kwas fosforawy
 95*, 59 || Cyanek litowo-platynowy
 95*, 665 || m-Fenilendwuamin
 95*, 68 || Chryzoidyna
 95*, 95²⁾ Chlorek antymonowo-cezowy
 95*, 95* ? Chromian amonowy
 95*, 95* || Cyanek ołowowo-platynowy
 95*, 95²⁾ Dwuchromian cezowy
 95*, 95* Kwas fosforowo-wolframowy
 95¹⁾, 95²⁾ Kwas jodowy
 95*, 95* Kwas styracynowy
 95*, 95* Mrówczan ołowowy
 95*, 95* Rodanek potasowo-platynowy
 95¹⁾, 95 ? Siarczan srebrowy.

1) Ze wskaźnikiem o współczynniku załamania światła 1.95 daje połączenia.

2) Nie daje się ściśle oznaczyć.

3) Podług Grota 78.

Rozdział XIX.

Mikroanaliza środków spożywczych.

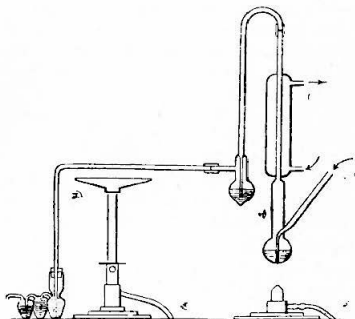
Mikroanaliza wina.

Ripper i Wohack¹⁾ opracowują mikrochemiczną analizę wina. Na razie zostało opublikowane mikrochemiczne oznaczenie

¹⁾ Zeitschrift f. d. landwirtschaftlichen Versuchswesen in Oesterreich, 1916, str. 372.

gliceryny. Podstawą jego jest metoda Klemenca, odnosząca się do oznaczenia grupy metoksylovej, a polegająca na rozszczepieniu jodków alkylów na jod i produkty spalania alkylów. Rozszczepienie uskutecznia się przez przeprowadzenie jodków alkylów zmieszanych z powietrzem ponad rozżarzonej asbestem platynizowanym. Wydzielony jod zbiera się w roztworze jodku potasowego i oznacza się miareczkowo.

Przyrząd używany do tego celu przedstawia rys. 185 w sześciokrotnym pomniejszeniu.



Rys. 185. Przyrząd Rippera i Wohacka.

Przeprowadzenie jest następujące: 20 cm³ wina odparowuje się do połowy objętości i z niej odpipetowuje się 0·5 cm³, którego wagę stwierdza się przez zupełnie ściśle odważenie; do wina dodaje się nieco octanu barowego i taniny²⁾ i 1·5 cm³ kwasu jodowodorowego o c. g. 1·96, o którego czystości upewniono się przez próbne doświadczenie. Do kolbki tej prowadzi boczna, zwężająca się rurka, którą wprowadza się strumień powietrza, odczyszczony przez płuczkę z ługiem potasowym.

Z kolbką złączona jest ściśle — tak, że szkło do szkła przytyka — za pomocą grubego węża kauczukowego płuczką z za-

²⁾ Zeisel i Fanto: Zeitschrift für anal. Chemie, 1903, str. 548, używają na 100 cm³ wina 10 cm³ 10^{0/0}owego octanu barowego i taką ilość taniny, jaką nabrać można na koniec noża.

wiesiną z czerwonym fosforem; zawieszina ta wystarcza dla kilku oznaczeń. Z płuczką złączona jest rura kwarcowa o średnicy 0·6 mm, wypełniona kwarcem lub asbestem platynizowanym, którą przed rozpoczęciem właściwego doświadczenia ogrzewa się do żaru; można też użyć rury szklanej, którą należy ochronić przed działaniem ognia przy pomocy papieru asbestowego i siatki drucianej; z rurą kwarcową jest połączony przyrząd absorbcyjny, wypełniony wodą.

Po rozżarzeniu rury kwarcowej, złączeniu całego przyrządu i wprowadzeniu strumienia powietrza, rozpoczyna się podgrzewanie przy pomocy mikropalnika aż do zawrzenia. W 10 do 15 minutach po rozpoczęciu pierwszego wydzielania się jodu jest cały jod przepędzony, co rozeznac można po zniknięciu fiołkowych par jodowych. Wówczas gasi się płomień, studzi wśród ciągłego przepuszczania powietrza, rozbiera przyrząd, rozpuszcza przez wessanie roztworu jodku potasowego jod pozostały w rurze kwarcowej, przemywa wodą, dodaje kilka kropeł 4% -owego roztworu jodanu potasowego celem zamiany ewentualnie wytworzonego jodowodoru na jod, i miareczkuje n_{100} podsiarczynem sodowym przy użyciu skrobii jako wskaźnika.

Błąd doświadczalny tego oznaczenia nie przekracza $+0·15\%$.

Całkowite oznaczenie wymaga $1\frac{1}{2}$ godziny czasu. Koszta oznaczenia wynoszą przy cenie 65 K za 1 kg kwasu jodowodorowego — 20 halerzy.

Badanie herbaty.

Kley¹⁾ opracował metodę, przy pomocy której można — używszy $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ liścia herbaty — wykazać, czy herbata jest ekstrahowana. Liść herbaty proszkuje się i miesza z równą ilością tlenku wapniowego i nieco wody, suszy całą masę przy 100°, wprowadza całość do rurki sączącej, zaopatrzonej zatyczką asbestową, dodaje 2—3 kropeł 70% -owego alkoholu, odsąca i pozwala przesączowi odparować. Pozostałość przenosi się na małą płytkę z miki, otacza pierścieniem asbestowym o wysokości $\frac{1}{2}$ mm, a o średnicy 1 cm i przykrywa całość szkiełkiem przykrywkowym. Jeśli się płytkę z miki ogrzeje przez 1—2 sekund nad małym płomykiem gazowym, to sublimuje — jeśli herbata była nieekstrahowana — kafeina na szkiełko przykrywkowe.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays Bas 20. 344, Chem. Centr. 1901. II. 1275.

Sublimat przedstawia się pod mikroskopem jako bezpostaciowe centrum, do którego przytykają długie igły. Jeśli ich niema, to wystarczy nachuchanie, by je wywołać. Bezpostaciowe centrum składa się z bezwodnej kafeiny, którą można przeprowadzić w odmianę krystaliczną, zawierającą jedną drobinę wody krystalizacyjnej; przeprowadzenie to uskutecznia się przez nachuchanie i zarysowanie drutem platynowym, którym poprzednio zmiażdżono kryształ kafeiny. Kafeina zawierająca wodę krystalizacyjną ma między skrzyżowanymi nikołami kąt zaćmienia 31° , kafeina bezwodna ma zaćmienie proste.

Badanie sztucznego zabarwienia kawy.

Lagerheim ¹⁾ stwierdza sztuczne zabarwienie kawy w następujący sposób: wkłada on ziarna kawy do stężonego (syrupowatego) roztworu bezbarwnego celulozoidu w acetonie i pozwala zaschnąć. Zaszła masa zabiera barwki i może być poddana na szkiełku przedmiotowym dalszemu badaniu mikrochemicznemu.

Oznaczanie miedzi w konserwach jarzynowych.

Mikroelektrolityczne oznaczanie miedzi w konserwach jarzynowych przeprowadzają Pregl i Poda w sposób następujący:

Zawartość puszki, w razie potrzeby dokładnie przetartą, zważoną ze ścisłością 0.1 g, zadaje się 10 procentami (wagowo) kwasu azotowego o gęstości 1.4 i wśród mieszania ogrzewa się przez 1—2 godzin, aż do uzyskania jednolitej papki, — poczem waży się ponownie. Z masy tej odlewa się 20—25 g do epruwetki, wydętej na dole w kulę o średnicy 30—40 mm, waży ze ścisłością 0.01 g, nasadza kolbkę Kjeldahla, przewraca, a gdy cała zawartość epruwetki znajdzie się w kolbce, wyjmuje się ją i waży ze ścisłością 0.01 g.

W kolbce ogrzewa się substancję nad wolnym ogniem, przeprowadzając równocześnie przez nią strumień powietrza przy pomocy rurki szklanej; gdy odparowana do suchości masa ostygnie, dodaje się 2—3 cm³ stężonego kwasu azotowego, ogrzewa do suchości, a po ostygnięciu dodaje się 5—7 cm³ kwasu siarkowego stężonego, — i gotuje; następnie dodaje się kroplami

¹⁾ Fargardt Kaffe och dess undersökning; Svensk. Farm. Tidskrift 1905 Nr. 12.

2—5 cm³ stężonego kwasu azotowego, a gdy się płyn odbarwi, odparowuje się do suchości.

Pozostałość oblewa się 2 cm³ wody, gotuje krótki czas nad wolnym ogniem, przelewa do epruwetki przyrządu dla mikroelektrolizy, przemywa 3-krotnie 1—2 cm³ gorącej wody i poddaje elektrolizie w sposób podany na str. 235.

Wydzielona miedź jest zanieczyszczona żelazem, cynkiem i krzemionką. Aby miedź odczyścić, wprowadza się odważoną katodę do epruwetki przyrządu dla mikroelektrolizy, do której nalano 5 cm³ wody i kroplę kwasu siarkowego, — i przez przemianę kierunku prądu rozpuszcza się to, co na niej się wydzielilo; przez ponowną elektrolizę wydziela się już czysta miedź.

Wyniki oznaczenia są ściśle w granicach ± 0.01 mg.

Badanie olei i tłuszczów ¹⁾.

Mikrochemiczne zmydlenie ²⁾.

Stwierdzenie olei jest możliwe drogą zmydlenia ich ługiem potasowo-amoniowym i przez obserwację wydzielonych kryształów mydła przy użyciu światła zwyczajnego i spolaryzowanego.

Ług do tego celu używany sporządza się w sposób następujący:

Zupełnie nasycony ług potasowy miesza się z równą objętością amoniaku i otrzymuje ług, który znaczyć będziemy $\frac{1}{1}$.

Ług $\frac{1}{1}$ rozcieńczony równą objętością wody znaczyć będziemy $\frac{1}{2}$.

Ług $\frac{1}{1}$ rozcieńczony podwójną objętością wody znaczyć będziemy $\frac{1}{3}$.

Ług $\frac{1}{1}$ rozcieńczony potrójną objętością wody, znaczyć będziemy $\frac{1}{4}$.

Kroplę ługu o wszystkich powyższych koncentracjach miesza się kolejno z kropelkami oleju, przyczem do nabierania oleju używa się igły, poczem obserwuje się w świetle zwyczajnem i spolaryzowanem produkt reakcyi, natychmiast i w pewnych odstępach czasu, najdłużej po trzech dniach (p. tab. str. 269).

Formy, jakie są przy tych reakcyach widoczne, są następujące:

1) *sferyty*; bywają kuliste skupienia, składające się prawie

¹⁾ O barwieniu tłuszczów p. str. 157.

²⁾ Hartwich i Uhlmann: Archiv der Pharmacie 1903, str. 111.

Mikrochemiczne zmydlanie (p. str. 268).

	Ług	po 1 godzinie	po 4 1/2 godzinach	po 22 godzinach	po 3 dobach
Oliwa	1 1	sferyty	sferyty i igły	igły i sferyty a	pozostają nowe sferyty
	1 2	brak reakcyi	sferyty i igły a i b	"	"
	1 3	"	"	"	"
	1 4	"	"	"	"
Olej migdałowy	1 1	jak u oliwy	jak u oliwy	igły i sferyty a i b	jak u oliwy
	1 2	"	małe sferyty	"	"
	1 3	"	"	"	"
	1 4	"	"	"	"
Olej z pestek brzoskwinowych	1 1	jak u oliwy	sferyty a i b i igły	igły b i sferyty a	bez zmiany
	1 2	"	a i b	"	"
	1 3	"	sferyty a i b	"	"
	1 4	"	"	"	"
Olej arachisowy	1 1	nie badane	krótkie igły	krótkie igły	nie badane
	1 2	—	igły c	igły c i sferyty	—
	1 3	—	"	" a i b	—
	1 4	—	"	"	—
Olej lniany	1 1	małe sferyty	małe igły i sferyty	sferyty	igły b
	1 2	"	sferyty	"	—
	1 3	"	"	"	—
	1 4	"	"	"	—
Olej mąkowy	1 1	—	igły d	igły b i d	—
	1 2	—	"	igły a, b, d, sferyty	—
	1 3	—	"	sferyty	—
	1 4	—	"	"	—
Olej rącznikowy	1 1—1 4	bardzo małe igły, a wyjątkowo sferyty			
Kwas palmiowy, stearowy, laury- nowy		krótkie igły			
Kwas arachisowy		krótkie a grubce igły i płyty			
Kwas olejowy		krótkie igły i sferyty			

w całości z wielkiej ilości igieł (sferyty *a*), podobnie wyglądają też krople, które tylko na obwodzie są igielkami najeżone (sferyty *b*); czasem jest płynne jądro kropli otoczone kilkoma warstwami takich igieł (sferyty *c*);

2) *igły*: igły bywają o rozmaitej długości i grubości, najczęstsze są cienkie, a długie igły (igły *a*), jakoteż proste lub nieco wygięte (igły *b*); czasem są te wygięcia bardzo silne (igły *c*).

Igły cienkie, a długie nie rozjaśniają się między skrzyżowanymi nikolami, igły krótkie, a grube (igły *d*) są w tych samych warunkach jasne.

Rozeznanie tłuszczów roślinnych od zwierzęcych.

Rozeznanie tłuszczów roślinnych od zwierzęcych odbyć się może na tej zasadzie, że tłuszcze roślinne zawierają fytosterynę, której tłuszcze zwierzęce z wyjątkiem masła nie posiadają. Część niezmydlalna tłuszczu, wyekstrahowana eterem i przekrystalizowana, daje twory kryształiczne. Kryształy fytosteryny mają zaćmienie proste, kryształy cholesteroliny — zaćmienie wzdłuż przekątnej.

Stwierdzenie siarczanu magnezowego w szafranie.

Badanie to, mające dla handlu szafranem bardzo wielkie znaczenie, przeprowadza Nestler w sposób następujący¹⁾: kawałek znamienia zwilża się kroplą wodnika chloralu (5:2) na szkiełku przedmiotowym, rozgniatą się i obserwuje pod mikroskopem. W obecności siarczanu magnezowego tworzą się natychmiast delikatne igły i pryzmaty, które po 1—2 minutach pokrywają całe znamię. Dla wykazania, że to jest siarczan magnezowy miesza się kilka znamion: z wodą, sączy, zagęszcza przesącz w zwyczajnej temperaturze i splukuje kryształy absolutnym alkoholem. Następnie dodaje się 0.1%owego roztworu soli fosforowej, poddaje działaniu par amoniaku i stwierdza magnez mikrochemicznie. Kwas siarkowy stwierdza się przy pomocy chlorku wapniowego.

Stwierdzenie wyłoczyn z oliwek w proszku pieprzowym.

Stwierdzenie wyłoczyn z oliwek (nawet w ilości poniżej 5%) w pieprzu przeprowadza Garola i Brain²⁾ w ten sposób, że

¹⁾ N. Chem. Zeitung Repert. 1915. 150.

²⁾ Ann. d. falsificat. 1911. IV. 467.

zwilża proszek 1% -owym roztworem chlorowodanu p-fenylendwuaninu i po 15 minutach bada w mikroskopie polaryzacyjnym między skrzyżowanymi nikolami. Wyłoczyny zdradzały się wyraźnym zabarwieniem żółto-czerwonym.

Drobniejsze oznaczenia.

Oznaczenie bardzo małych ilości sporyszu w mące dają się stwierdzić przy pomocy mikroskopu fluorescencyjnego na tej podstawie, że mąka fluoryzuje ciemno-fioletowo, a sporysz żółtawo-biało.

Oznaczenie ciężaru gatunkowego minimalnych ilości mleka przeprowadza Kreidl i Lenk¹⁾ metodą zawieszenia kropli mleka w mieszaninie benzolu i chloroformu, wzgl. czterochlorku węgla lub bromoformu.

I. Kocks²⁾ stwierdził, że drogą barwienia i badania mikroskopowego można w marmoladzie rozróżnić pochodzenie owoców.

II. Freund³⁾ zajmował się nasieniem kakaowem.

F. F. Bruijning⁴⁾ podaje rozwój mikroskopowego badania pasz, ze szczególnem uwzględnieniem mąki lnianej.

A. Meyer⁵⁾ zajmuje się ściśsem, ilościowem oznaczaniem zanieczyszczonych w towarach drogowych.

Rozdział XX.

O zastosowaniu mikrochemicznych metod badania w analizie sądowej.

Analiza chemiczno-sądowa korzysta z mikrochemicznych metod badania — poza wypadkami specjalnymi, wymagającymi indywidualnego traktowania — w następujących dwóch typowych, powtarzających się często przypadkach:

a) przy poszukiwaniu trucizn, plam krwi itp.

b) przy badaniu zepsutych środków spożywczych.

Przy poszukiwaniu trucizn, plam itp. oddają dobre usługi reakcje opisane w systematyce metali, kwasów, alkaloidów itd. niniejszej książki; poza niemi bywają stosowane reakcje tak znane i oddawna stosowane (reakcja Mitscherlicha na fosfor, Marsha na

¹⁾ Bloch, Ztsch. 1911, 35. 166; Repert. Chem. Ztg. 1911. 578.

²⁾ B. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 221.

³⁾ Pharm. Zentralhalle 56. 83. Chem. Centr. 1915. I. 960.

⁴⁾ Pharm. Weekblad 52. 273, — Chem. Centr. 1915. I. 1087.

⁵⁾ Arch. d. Pharm. 1908, — Chem. Centr. 1908. II. 1625.

arsen, Teichmanna na hematynę itd.), że opis ich na tem miejscu jest zbędny.

W psujących się, względnie zepsutych środkach spożywczych, a mianowicie między produktami rozkładu mięsa, ryb, sera, drożdży, żelatyny, jadalnych muszel, mąki, chleba, kukurudzy i tranu znalaziono następujące indywidua chemiczne: z *aminów*: amin metylowy, dwumetylowy, trójmetylowy, etylowy, dwuetylowy, trójetylowy, propylowy, butylowy, amyłowy, heksylowy i neuryna; z *dwuaminów*: dwuamin etylenowy i pięciometylenowy; z *hydraminów*: cholina i betaina; z *guanidyn*: metylogwanidyna; z *kwasów amidowych*: kwas amidowaleryanowy; z *pochodnych ptrydyny*: parwolina.

Stwierdzenie obecności tych indywiduów przeprowadzić można przy pomocy reakcyi mikrochemicznych, podanych częściowo w rozdziale o mikrochemicznych reakcyach związków organicznych¹⁾.

Rozdział XXI.

O sporządzaniu preparatów trwałych.

Preparaty kryształów, które zamierza się przechować, należy oddzielić od otaczającego je płynu, przemyć, osuszyć i ewentualnie odczyścić. Zależnie od natury preparatu odbyć to się może w rozmaity sposób. Dla usunięcia płynu służy bibuła (utwardzona) lub karton; dla przemycia służy woda, woda z odnośnym odczynnikiem, alkohol itd.; osuszanie odbywa się przez ustawienie preparatu w miejscu ciepłym, w którym ochrania się go przed pyłem; a o ile przy obserwacyi lupą lub mikroskopem (najlepiej binokularnym) dostrzeżono zanieczyszczenia, — usuwa się je przy pomocy igieł.

Preparaty, które należy utrwalić na krótki okres czasu, zamyka się po odssaniu płynu przy pomocy wazeliny. Do uszczelnienia nadaje się też bardzo dobrze terpentyna wenecka, którą przez 3-dniowe ogrzanie na łaźni piaskowej zagęszczono do tego stopnia, że po dotknięciu palcem śladów nie pozostawia. Przy pomocy rozgrzanego drutu, którego koniec ukształtowano i osadzono

¹⁾ Dalsze szczegóły p. Bolland: Studya mikrochemiczne część I. Chemik Polski 1909 i Sprawozdanie z pos. Akad. Umiejętności we Wiedniu 9. VII. 1908.

w trzymadełku drewnianem, przenosi się kolejno tyle z tego balsamu, ile potrzeba dla szczelnego zamknięcia preparatu. Uszczelnić można także w ten sposób, że na szkiełko przykrywkowe nakłada się kroplę balsamu kanadyjskiego (współczynnik załamania światła 1·54) albo lakieru damarowego (współczynnik załamania światła 1·50) albo metastyrolu (współczynnik załamania światła 1·58) albo balsamu tolu (współczynnik załamania światła 1·64). Uszczelnić wreszcie można w ten sposób, że się preparat przykrywa małym szkiełkiem przykrywkowem, a na nie rzuca się wielkie szkiełko przykrywkowe z kroplą balsamu uszczelniającego.

Preparaty, które mają być przechowywane przez dłuższy okres czasu, uszczelnia się przy pomocy pierścieni papierowych, o średnicy zewnętrznej nieco mniejszej niż odnośne okrągłe szkiełko przykrywkowe, — a o wewnętrznej średnicy od szkiełka przykrywkowego mniejszej o 2—3 mm, zwilża we wodzie, wyprasowuje i smaruje odpowiednim klejem, którego nadmiar wyciska się przez prasowanie między dwoma szkiełkami podstawowemi.

Preparaty, które mają być trwale uszczelnione przy pomocy balsamu, zwilża się po osuszeniu kroplą benzolu lub chloroformu, dodaje kroplę balsamu i w miarę możności pozostawia przez kilka godzin w temperaturze 70—80°, poczem przykrywa się je szkiełkiem przykrywkowem, zaopatrzonem kroplą balsamu.

Ostateczne uszczelnienie, względnie zamknięcie uskutecznia się przez polakierowanie obwodu szkiełka przykrywkowego lakierem asfaltowym.

Rozdział XXII.

O odczynnikach.

Odczynniki używane przy czynnościach mikrochemicznych muszą się odznaczać jak najdalej sięgającą czystością, gdyż zanieczyszczenia spowodować mogą bardzo wielkie błędy we wynikach, względnie wywołać reakcje złudne lub je utrudnić.

Odczynniki przechowuje się zazwyczaj w małych flaszeczkach szklanych z doszlifowaną zatyczką szklaną, — dla kwasu fluorowodorowego służy flaszeczka ebonitowa. W laboratorium mikrochemicznem Politechniki w Delft używana jest szkatułka, o długości 15 cm, o szerokości 9·7 cm, o wysokości 8·5 cm,

a mieszcząca w sobie prawie wszystko, co jest niezbędne dla jakościowej analizy nieorganicznej; zawiera ona 60 flaszeczek o wysokości 50 mm, a średnicy 9 mm, w których się znajdują najważniejsze odczynniki. Na zatyczkach jest umieszczona liczba, której odpowiada taka sama liczba w spisie odczynników, umieszczonym na wewnętrznej stronie szkatułki. W dolnej części szkatułki jest szufladka, w której znajduje pomieszczenie kilka pręcików szklanych, blaszka, łyżka, igły, druty platynowe, mikrotygielki, pinceta, łopatka niklowa itp. drobne przybory. Zależnie od potrzeby i przewidywanego zakresu pracy można sobie sporządzić szkatułki większe lub mniejsze, tak, że w pudełku o pojemności 1 dcm³ można pomieścić małe laboratorium analityczne dla celów jakościowych.

Pozatem mogą być odczynniki przechowywane w zbiornikach o dowolnym kształcie; tak np. używa się chętnie dla płynnych odczynników flaszeczek, których zatyczki są połączone z pręcikiem szklanym, zwężającym się ku dołowi, — względnie flaszeczek, przez których zatyczki przechodzą mikropipetki.

Ponieważ wiele odczynników oddziałują na szkło, przeto w tych wypadkach pożądane są flaszki z kwarcu, względnie materiału, na który odczynniki nie oddziałują. Tak np. poleca Lenz¹⁾ dla amoniaku, kwasu siarkowego, azotowego, solnego, octowego i chlorku platynowego flaszki ze szkła kwarcowego, na wpół przezroczystego, o kształcie kolbek Erlenmeyerowskich z doszlifowanymi korkami i czapkami szklanymi, które by chroniły otwór przed kurzem; flaszki te radzi umyć w dymiącym kwasie solnym, by resztki materiału szlifierskiego usunąć, poczem przemyć najczystsą wodą i osuszyć przez przepuszczenie powietrza przy 300—400° C. Dla wody pragnąłby on nawet flaszki srebrnej, wewnątrz pozłacanej, z korkiem srebrnym.

Flaszki z odczynnikami dla prac mikrochemicznych powinny być otwarte tylko podczas nabierania odczynnika i w miarę potrzeby ochronione przed działaniem światła. O ile się wykonywa większą ilość oznaczeń, to należy większą ilość odczynnika przynieść na szkiełko zegarkowe i z tego zapasu czerpać.

Nabieranie odczynników stałych odbywa się przy pomocy igły platynowej; nabieranie odczynników płynnych ze zwykłych flaszeczek odbywa się przy pomocy pałeczek szklanych lub mikropipetek, rurek włoskowatych itd.

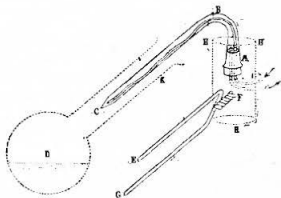
¹⁾ Zeitschrift für anal. Chemie 1912, 90.

Odczynniki stałe powinny być dobrze sproszkowane i przesiane. Odczynniki płynne miewają rozmaite koncentracje, — regułą jest jednakże, by odczynnik nie był tak stężony, by bezwzględnie wywoływał reakcję.

Woda destylowana używana zwyczajnie w laboratoriach wystarcza z reguły także dla prac mikrochemicznych; dla kontroli należy kroplę jej odparować na szkiełku przedmiotowym i zbadać pozostałość po odparowaniu.

Jeśli zależy na specjalnej czystości i pewności, to można wodę (i wszystkie łatwiej lotne odczynniki) przedestylować tuż przed ich użyciem. Ponieważ do czynności mikrochemicznych potrzebna jest bardzo niewielka ilość substancji, przeto nie wymaga takie doraźne destylowanie większych ofiar czasu i pracy. Lenz destyluje wodę i lotne odczynniki z 1½ litrowej kolbki ze szkła jenajskiego, z dodatkiem 10 g kwaśnego siarczanu potasowego i 1 g nadmanganianu potasowego, i używa chłodnicy i odbieralnika z kwarcu. Emich załatwia tę destylację w ten sposób, że wprowadza w parę odczynnika rurkę z przezroczystego szkła kwarcowego o średnicy 5 mm a o długości 12 cm, — i chłodzi ją przez przepuszczenie

przez jej wnętrze strumienia zimnej wody, wskutek czego skropi się w kilku chwilach na jej ścianach ta ilość odczynnika, która jest zazwyczaj do celów mikrochemicznych wystarczająca. Dla takiej doraźnej mikrodestylacji skonstruował on też przyrząd¹⁾, przedstawiony na rys. 186. Rurka kwarcowa ABC jest zatkana korkiem,



Rys. 186. Przyrząd dla doraźnej destylacji lotnych odczynników.

przez który przechodzą dwie rurki szklane; z jedną złączony jest wąż kauczukowy dla dopływu wody chłodzącej; druga służy dla odpływu wody. W kolbie D ogrzewa się wodę, względnie lotny odczynnik przy użyciu łaźni wodnej, korek H i urządzenie EFG służą dla ostrożnego wsuwania i wysuwania rurki kwarcowej, przy C zagęszcza się destylat.

¹⁾ Zeitschrift für anal. Ch. 44. 491.

Destylację taką można też przeprowadzić przy pomocy epruwetki przedstawionej na rys. 36.

Poniżej zestawione są ważniejsze uwagi, dotyczące się odczynników (i preparatów), stosowanych przy czynnościach mikrochemicznych, omówionych w niniejszej książce.

Odnośnie do jakościowej analizy nieorganicznej.

Alkohol odczyściwia się przez pozostawienie go z azotanem srebrnym i ługiem potasowym, i przez destylację.

Amoniak. Używa się płynu o c. g. 0·91—0·93.

Azotyn miedziowo-olowiowy. 20 g azotynu sodowego, 9·1 g octanu miedziowego, 16·2 g octanu ołowiowego, 2 cm³ kwasu octowego rozpuszcza się w 150 cm³ wody.

Azotyn potasowy, rodanek amonowy, chlorek cynawy i chloroplatynian potasowy bywają używane w roztworach nasyconych.

Azotyn sodowo-kobaltowy. Roztwór azotanu kobaltowego i przekrystalizowanego azotynu sodowego oblewa się nadmiarem rozcieńczonego kwasu octowego, pozostawia przez kilka godzin, przyczem ślady potasu się wydzielają; przesącz może być użyty jako odczynnik.

Chlorek platynowy w roztworze słabo zakwaszonym kwasem solnym, w stężeniu 1:10.

Chlorek złotowy w stężeniu 1:50.

Cynfolię dla wydzielenia antymonu otrzymuje się przez wywalcowanie najczystszej cyny (zupełnie rozpuszczalnej w gorącym kwasie solnym) w cienkie blaszki, pokrajanie ich w małe kawałki i odtluszczenie przy pomocy eteru naftowego.

Cynk. Używa się czystego cynku, wywalcowanego w ciekłą blachę.

Dwusiarczek węgla dla ekstrakcji siarki nie powinien po odparowaniu pozostawiać osadu.

Fluorek amonowy nie może zawierać fluorku krzemowego, co się stwierdza przy pomocy chlorku sodowego; odczyściwia się go przez ogrzanie z małą ilością amoniaku i przez sublimację suchej pozostałości z tygielka platynowego.

Fluorokrzemian amonowy otrzymuje się przez nasycenie kwasu fluorokrzemowego węglanem amonowym.

Kwas azotowy używany bywa o c. g. 1·4; kwas nie zawierający chloru, sporządza się przez przedestylowanie ponad azotanem srebrnym w atmosferze dwutlenku węglowego.

Kwas fluorowodorowy nie powinien pozostawiać pozostałości po odparowaniu na platynie.

Kwas krzemowy. Używa się kwasu wydzielonego przez wytrącenie.

Kwas octowy. Używany bywa 10⁰/₀-owy kwas.

Kwas siarkowy używany bywa stężony, 65⁰/₀-owy i 50⁰/₀-owy.

Kwas solny. Używany bywa kwas o c. g. 1·12.

Kwas winowy, nie zawierający sodu, otrzymuje się przez ekstrakcję eterem stężonego, wodnego roztworu kwasu winowego.

Kwaśny siarczan cezowy sporządza się w następujący sposób: 3 g siarczanu cezowego oblewa się 1 g stężonego kwasu siarkowego i rozcieńcza wodą tak, by objętość wynosiła 1¹/₂—1²/₃-krotność pierwotnej objętości.

Magnez. Używa się proszku handlowego.

Molibdenian amonowy: 1 g molibdenianu amonowego rozpuszcza się w 12 cm³ kwasu azotowego o c. g. 1·18.

Molibdenian krzemowo-amonowy. Roztwór molibdenianu amonowego w rozcieńczonym kwasie azotowym (= taki, jakiego używa się jako odczynnika na kwas fosforowy) miesza się z roztworem szkła wodnego w rozcieńczonym kwasie azotowym. Po ogrzaniu do wrzenia wydziela się żółty, krystaliczny osad molibdenianu krzemowo-amonowego, który przemywa się szybko przez dękanację i przekryształizowuje z gorącej wody.

Nadchloran sodowy. Sporządza się ze świeżo przedestylowanego kwasu nadchlorowego, który się zobojętnia amoniakiem; roztwór nadchloranu amonowego doprowadza się przez wolne parowanie do suchości.

Odczynnik Ilosvaya na kwas azotawy. 0·02 g naftyłaminu zagotowuje się z 2 cm³ wody. Przezroczysty roztwór odlewa się i rozpuszcza w 15 cm³ rozcieńczonego kwasu octowego. Do tego dodaje się roztwór 50 mg kwasu sulfanilowego w 15 cm³ rozcieńczonego kwasu octowego.

Octan uranylowy (jako odczynnik na sód). 4 g octanu uranylowego i 4 krople kwasu octowego lodowego rozpuszcza się w 100 cm³ wody, ogrzewa płyn aż do zupełnego nasycenia roztworu, studzi i po oddzieleniu części stałych używa roztworu, jako odczynnika.

Rodanek amonowo-rtęciowy sporządza się przez rozpuszczenie 30 g chlorku rtęciowego i 33 g rodanku amonowego w 50 cm³ wody o temperaturze pokojowej.

Włókno lniane przepojone kurkumą sporządza się w następujący sposób: 5 g sproszkowanego korzenia kurkumy gotuje się z 10 g spirytusu, sączy a przesącz odparowuje; pozostałość rozpuszcza się z dodatkiem nieco sody w kilku cm^3 50%owego spirytusu, zagotowuje i zanurza w tym roztworze niebieloną przędzę lnianą. Po wyjęciu wyprasowuje się przy użyciu papieru, zanurza w bardzo rozcieńczonym kwasie siarkowym i przemywa wodą.

Żelazo. Używa się cienkiej blaszki żelaznej, odczyszczonej szmirgłem.

Odnosnie do reakcyi mikrochemicznych związków organicznych.

Barwiki na tłuszcze Sudan III sporządza się z 0.1 g barwika, 10 g alkoholu i 10 g gliceryny. Szkarłat R używany bywa w 70%owym roztworze alkoholowym, alkanina używana bywa w stężonym roztworze w absolutnym alkoholu, kwas osmowy w 1%owym roztworze.

Amoniakalny roztwór ługu potasowego dla zmydlenia tłuszczów. Ług potasowy spłukuje się destylowaną wodą dla usunięcia sody, poczem sporządza się stężony roztwór, w którym nieco wodorotlenku potasowego pozostało nierozpuszczonego. Roztwór ten miesza się z 20%owym amoniakiem.

Roztwór pyrogallolu dla inuliny sporządza się z 0.1 g pyrogallolu, 5 g alkoholu i 5 g stężonego kwasu siarkowego.

Roztwór chlorojodku cynkowego na błonnik składa się z roztworu 25 g chlorku cynkowego i 8 g jodku potasowego w 8.5 g wody; roztwór ten wysyca się jodem.

Kwas żelazicyanowodorowy jako odczynnik na borneol¹⁾ sporządza się przez rozpuszczenie 2 części żelazocyanku potasowego, 5 części wody i 6 części stężonego kwasu solnego i pozostawienie tej mieszaniny tak długo w spokoju, aż kryształki przestaną się wydzielać.

Odnosnie do oznaczania grupy metoksyłowej.

Fosfor czerwony, handlowy gotuje się na łaźni wodnej przez pół godziny z wodą amoniakalną, odsąca i przemywa dokładnie wodą a wreszcie alkoholem, i przechowuje pod wodą we fiolkach szklanych o szerokich szyjkach. Przed każdym oznaczeniem należy zmienić wodę, pod którą się fosfor przechowuje.

¹⁾ Baeyer: Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2687.

Kwas jodowodorowy przez Kahlbauma lub Mercka dla tego celu sporządzany o c. g. 1·7 wystarcza w zupełności dla powyższego oznaczenia.

Alkoholowy roztwór srebra. 20 g azotanu srebrowego rozpuszcza się w 500 g 95^o/₁₀₀-owego alkoholu i gotuje przez 3—4 godziny na łaźni wodnej, przyczem wydziela się nieco srebra wskutek redukcji. Po 1—2 dniach można odlać przezroczysty roztwór do flaszki z ciemnego szkła.

Odnośnie do oznaczania pierwiastków w związkach organicznych.

Pyrochromian potasowy powinien być 3 razy przekrystalizowany i przez szybkie ostudzenie, względnie zmielenie, przemieniony na delikatną mączkę krystaliczną. Przechowuje się go w eksikatorze ponad kwasem siarkowym.

Wazelina powinna być nierafinowana.

Ług potasowy 50^o/₁₀₀-owy dla Mikro-Dumasa w modyfikacji Pregla, nie pieniący się, sporządza się w następujący sposób: 200 g wodorotlenku potasowego (Mercka) w laskach rozpuszcza się w 200 cm³ wody i dodaje, 5 g dokładnie sproszkowanego wodorotlenku barowego. Po zmieszaniu pozostawia się przez kwadrans w spokoju i przesącza przez lejek, w którego szyjce ułożono nieco wełny szklanej i asbestu (takiego, jakiego używa się do tygla Goocha); pierwsze partye przesącza przesącza się tak długo, aż staną się zupełnie przezroczyste. Według doświadczeń Dubskyego wystarcza do tego celu zwyczajny chemiczny czysty wodorotlenek Mercka, którego można używać tak długo, jak długo nie zacznie się tworzyć piana.

Kwas azotowy dla oznaczania chlorowców nie powinien zawierać tychże (p. str. 276).

Roztwór sody dla oznaczania chlorowców nie powinien zawierać tychże; sporządza się go przez trójkrotne przekrystalizowanie, aż się dojdzie do preparatu takiego, którego stężony roztwór (5 cm³), zakwaszony bezchlorowym kwasem azotowym nie daje z roztworem azotanu srebrowego żadnego zmętnienia mimo 10-minutowego ogrzewania na łaźni wodnej.

Kwaśny siarczyn sodowy dla oznaczania chlorowców sporządza się przez bardzo powolne wprowadzanie dwutlenku siarki do chłodzonego, bezchlorowego roztworu sody. Dwutlenek siarki sporządza się z kupnego kwaśnego siarczynu przez wkraplanie stężonego kwasu siarkowego; zanim go się wprowadza do sody,

przeprowadza się go przez płuczkę, w której znajduje się wata szklana, skropiona stężonym, bezchlorowym roztworem sody.

Tak otrzymany kwaśny siarczyn bada się na jego zastosowalność przy oznaczaniu chlorowców w następujący sposób: 20—40 kropeł alkalizuje się bezchlorowym roztworem sody, dodaje 3—5 kropeł perhydrolu, ogrzewa przez 5 minut na łaźni wodnej, studzi i zadaje mieszaniną 1—2 cm³ bezchlorowego kwasu azotowego i 1/2 cm³ roztworu azotanu srebrowego; jeśli po 10-minutowym ogrzewaniu nie wystąpi żaden ślad zmętnienia, odczynnik jest odpowiedni.

Przechowywać można tak sporządzony odczynnik w epruwetkach szklanych, wypełnionych nim do połowy i zatopionych.

Azotan srebrowy bywa używany w 5% owym roztworze.

Dla oznaczania fosforu używa się następujących odczynników:

Odczynnik molibdenowy. 50 g siarczanu amonowego rozpuszcza się w kolbie litrowej w 500 cm³ kwasu azotowego o c. g. 1·36. 150 g rozdrobnionego molibdenianu amonowego rozpuszcza się w czarce porcelanowej w 400 cm³ wrzącej wody, spłukuje do kolbki, ostudza i wlewa — wśród ciągłego mieszania — cienkim strumieniem do roztworu siarczanu amonowego w kwasie azotowym; po dopełnieniu do litra, odstawia się odczynnik na dwa dni, sączy i przelewa do brązowej flaszki.

Kwas azotowy, zawierający kwas siarkawy. 30 cm³ kwasu siarkowego o c. g. 1·84 wlewa się do litra kwasu azotowego o c. g. 1·19—1·21.

Dwuprocentowy wodny roztwór azotanu amonowego powinien zawsze reagować słabo kwasno; reakcję tę uzyskuje się przez dodatek kilku kropeł kwasu azotowego do 1 litra roztworu azotanu.

Alkohol o 90—95 objętościowych procentach alkoholu etylowego nie powinien reagować alkalicznie i nie powinien po odparowaniu pozostawiać żadnej pozostałości.

Eter nie powinien reagować alkalicznie, nie powinien zawierać ani alkoholu ani wody; 150 cm³ takiego eteru powinno rozpuścić w zwyczajnej temperaturze 1 cm³ wody; nie powinien po odparowaniu pozostawiać żadnej pozostałości.

Aceton najczystszy handlowy musi reagować obojętnie, nie może zawierać składników wrzących powyżej 60° i nie może zawierać aldehydu; przechowuje się go w brązowych fiaskach.

Sodę bezwodną, najczystsza, sproszkowaną i najczystsza sproszkowaną *saletrę potasową* miesza się dla oznaczeń fosforu w stosunku 1:1.

Oдноśnie do innych celów.

Jodeozyna dla alkalimetrii i acydymetrii podług Mylius'a i Förstera¹⁾. Preparat handlowy rozpuszcza się w eterze, zawierającym wodę, sączy i wyciąga barwik przez skłócenie z rozcieńczonym ługiem sodowym. Następnie dodaje się stężonego ługu sodowego, wskutek czego wytrąca się ceglasta sól sodową barwika. Po odsączeniu i przemyciu spirytusem przekształtuje się z gorącego alkoholu. Kryształy te rozpuszcza się we wodzie, wytrąca kwasem solnym, przemyciwa dokładnie wodą. 2 mg barwika rozpuszcza się w 1 litrze bezwodnego, obojętnego eteru.

Odczynnik Hamburgera dla oznaczenia potasu:

Roztwór A: 50 g azotanu kobaltowego, 100 g wody, 25 g kwasu octowego lodowego.

Roztwór B: 50 g azotynu sodowego w 100 cm³ wody.

Octan nitronu dla ilościowego oznaczenia kwasu azotowego: 10 g nitronu w 100 cm³ 5⁰/₀-owego kwasu octowego.

Kit Kröniga sporządza się przez stopienie 1 części białego wosku z 4 częściami kalafonii.

Asbest odpowiedni dla mikrotygielka Donaua sporządza się w następujący sposób: delikatny, najczystszy asbest rozciera się z małą ilością wody na gąstwą i wlewa ją do wąskiego a wysokiego cylindra, dolewa do pełna wody i skłóca. Wszystko to, co w przeciągu pół godziny nie osiedzie na dnie, odlewa się; pozostałość skłóca się z nową partią wody i powtarza tę procedurę tak długo, aż płyn, znajdujący się ponad asbestem, przestanie być mętnym.

Balsam kanadyjski, używany dla ochrony szkiełek przedmiotowych przed działaniem fluoru, sporządza się w sposób następujący: zwyczajny balsam kanadyjski ogrzewa się w parownicze tak długo, aż po ostygnięciu daje się sproszkować; proszek ten rozpuszcza się w benzolu na oleisty pokost, którym powleka się słabo ogrzane szkiełko. Gdy nadmiar pokostu ścieknie, suszy się szkiełko przez 4 godziny w temperaturze 50^o.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24. 1482.