

А. С. КОЗЛОВ

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АММИАКАТА ФЕРРОЦИАНИДА НИКЕЛЯ В КАЧЕСТВЕННОМ МИКРОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 10 XII 1953)

В 1850 г. Рейнозо (1) обнаружил, что при растворении свежесажде-ного осадка ферроцианида никеля в крепком аммиаке из раствора вы-деляются фиолетовые кристаллы состава $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 5NH_3 \cdot 4H_2O$. В 1868 г. Гинтль (2) более подробно исследовал эту реакцию, описал свойства полученных фиолетовых кристаллов и установил, что состав кристаллов выражается формулой $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 6NH_3 \cdot 9H_2O$. Эта интерес-ная реакция долгое время не находила себе применения в аналитической химии. Только в 1952 г. Н. И. Блок (3) упоминает об этой реакции и приводит формулу осадка $[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$. К сожалению, автор не цитирует использованную им литературу.

Не задаваясь целью проверить состав кристаллов аммиаката ферроциа-нида никеля, что было бы естественным при наличии противоречивых ли-тературных данных, и оставляя на время этот вопрос в стороне, мы сде-лали попытку применить реакцию образования аммиаката ферроцианида никеля для качественного микрохимического открытия никеля.

На рис. 1 приводится микрофотография кристаллов аммиаката ферро-цианида никеля, полученных при следующих условиях. К 1 мл 0,01 М рас-твора $Ni(NO_3)_2$ прибавлено 0,5 мл 0,01 М раствора $K_4Fe(CN)_6$ и получен-ный зеленоватый осадок ферроцианида никеля растворен в 5 мл кон-центрированного аммиака. Через 1—2 мин. в растворе появились отдель-ные кристаллики в виде блестящих точек, заметные лишь благодаря отра-жению от них света*. Кристаллы быстро укрупнились и через 5 мин. осе-ли на дно пробирки в виде плотной массы бледнофиолетового цвета. После 30-минутного пребывания кристаллов в маточном растворе мы поместили их на предметное стекло и сфотографировали под микроскопом (см. рис. 1).

Кристаллы представляют собой длинные, хорошо образованные игло-чки (призмы), косо срезанные по концам. В проходящем свете (под микроскопом) они кажутся бесцветными. В компактной массе в отражен-ном свете кристаллы окрашены в красивый светлофиолетовый цвет. По внешнему виду кристаллы могут быть отнесены к моноклинной сингонии, но следует заметить, что при рассмотрении их в поляризационном микро-скопе при скрещенных николях двупреломления не наблюдается, что дает известное основание отнести кристаллы к правильной системе.

Размеры кристаллов, находящихся продолжительное время в маточ-ном растворе, достигают 100 μ . При реакции с более концентрированными растворами исходных компонентов (0,1 М растворы $Ni(NO_3)_2$ и $K_4Fe(CN)_6$) выделяющиеся кристаллы имеют неправильную форму, сра-стаются попарно в виде вытянутой буквы X (см. рис. 2). Часто образу-ются также друзы из сросшихся посередине кристаллов.

* Если потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки, в которой происходит реакция, то кристаллизация наступает очень быстро, но кристаллы получаются мелкими и заметно не увеличиваются в размерах при продолжительном стоянии в маточном растворе.

Характерным свойством кристаллов аммиака ферроцианида никеля является их неустойчивость, связанная с потерей аммиака. Если оставить каплю с кристаллами на предметном стекле, то кристаллы разрушаются с образованием вновь светлозеленого осадка ферроцианида никеля. Это разложение легко заметно невооруженным глазом по потускнению сначала краев капли, а затем и всей капли. Под микроскопом видно, как от крупных кристаллов распространяется во все стороны поток чрезвычайно мелких частичек ферроцианида никеля.

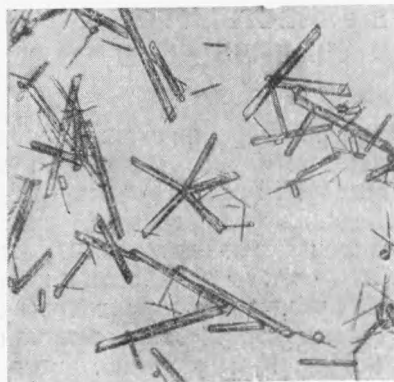


Рис. 1. Микрофотография кристаллов аммиаката ферроцианида никеля; $\times 100$

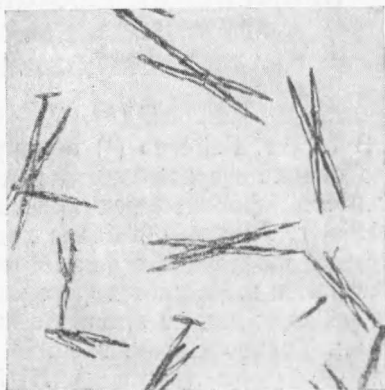


Рис. 2. Кристаллы аммиаката ферроцианида никеля неправильной формы; $\times 100$

При проведении предлагаемой микрохимической реакции на никель необходимо обеспечить концентрацию аммиака в испытуемой пробе около 20%. Поэтому каплю исследуемого на никель раствора следует нанести на предметное стекло, выпарить почти досуха и к остатку прибавить реактив, представляющий собой насыщенный раствор ферроцианида калия в концентрированном аммиаке.

Можно также выполнить реакцию, растворяя сухой остаток в капле концентрированного аммиака и затем внося в раствор сухой кристаллик $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Реакция удастся и в том случае, если к исследуемой капле прибавить каплю 5% раствора ферроцианида калия, смесь выпарить почти досуха и охлажденный сухой остаток растворить в концентрированном аммиаке. При этом в месте производимой реакции желательно потереть стеклянной палочкой о предметное стекло. Предел реакции 0,1 γ никеля. Образующиеся кристаллы следует рассматривать в микроскопе при увеличении в 100—150 раз.

Предварительные опыты показывают, что проведению реакции не мешают щелочные, щелочноземельные металлы и медь. Элементы, осаждаемые аммиаком, должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора. Реакции мешают ионы кадмия, серебра, цинка, марганца. Кобальт образует с ферроцианидом калия в концентрированном аммиаке желто-коричневый осадок аммиаката ферроцианида кобальта, но кристаллы получаются чрезвычайно мелкими и не мешают открытию никеля, если количество кобальта не превышает двухкратного количества никеля; в противном случае кобальт маскирует описанную реакцию на никель.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
2 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Reynoso, C. R., **30**, 409 (1850). ² W. F. Gintl, Ber. Wien. Akad., **57**, Abt. II, 384 (1868); Gmelin—Kraut, Handb. d. anorg. Chem., **5**, 1/1, 187 (1909).
³ Н. И. Блок, Качественный химический анализ, 1952, стр. 302.