

Klasyczna analiza jakościowa. 2. Analiza kropłowa

Istota analizy kropłowej polega na tym, że do wykonania próby jakościowej wystarczy kilka kropeł badanego roztworu i roztworu odczynnika. Szczególne znaczenie ma tzw. „analiza plam”, gdy reakcje kropłowe są wykonywane na bibule do sączenia i przebiegowi ich towarzyszy powstanie jaskrawo zabarwionych plam. Podczas wykonywania kropłowych reakcji na bibule zachodzi wzbogacenie środka plamy produktami reakcji wskutek lokalnej adsorpcji tworzących się barwnych związków, a także wskutek automatycznego odsączenia powstałych osadów. Dlatego nawet minimalne ilości otrzymanych produktów reakcji mogą być łatwo wykryte gołym okiem, podczas gdy w probówkach takie ilości są zwykle trudne do zauważenia.

Reakcje kropłowe najkorzystniej jest wykonywać na bibule filtracyjnej. Wynika to stąd, że bibuła filtracyjna o budowie włóknistej, posiada dużą liczbę mikroskopijnych kapilar, stąd bardzo rozwiniętą powierzchnię. Na powierzchni bibuły adsorbują się silnie substancja rozpuszczona, a rozpuszczalnik rozprzestrzenia się koncentrycznie dzięki kapilarnym włóknom. W wyniku adsorpcji na włóknach bibuły wzrasta stężenie substancji reagujących, wzrasta szybkość i czułość reakcji. Wykonywanie reakcji na bibule posiada jeszcze inne zalety. Dzięki kapilarnym siłom w bibule i selektywnej adsorpcji można na niej przeprowadzać reakcje rozdzielania jonów, a więc wobec jonów przeszkadzających lub maskujących daną reakcję. Selektywna adsorpcja wiąże się z szybkością dyfuzji poprzez kapilary włókien, która jest różna dla różnych jonów. W kropli roztworu na bibule następuje przemieszczenie i rozdzielanie jonów na współśrodkowych obszarach, gdzie można je zidentyfikować charakterystycznymi reakcjami.

Technika wykonywania reakcji kropłowych na bibule jest następująca:

1. W kapilarnej rurce powinno znajdować się tyle roztworu, aby kropla nie zwiślała z jej końca (kapilarę zanurza się do badanego roztworu na głębokość 1–2 mm i pozwala się podnieść cieczy w kapilarze do poziomu, do którego roztwór samorzutnie się podniesie).
2. Kropla roztworu nie powinna na bibułę spadać. Plama powinna powstać dopiero po dotknięciu końcem kapilary powierzchni bibuły na skutek swobodnego wyciekania roztworu.
3. Powierzchnia plam nie powinna być zbyt duża. W przypadku zbyt dużych rozmiarów pierwotnych plam bibuła przestaje wchłaniać ciecz, która ścieka w bok nie przereagowawszy z roztworem; prowadzi to do zbyt dużego zużycia odczynników, a reakcja traci swoją wyrazistość. Końcowa wielkość plamy jest zależna od wielkości plamy pierwotnej. Aby otrzymać plamę niezbyt dużą, należy uważać, żeby kapilara nie stykała się zbyt długo z powierzchnią bibuły; po otrzymaniu plamy o średnicy około 2–3 mm należy kapilarę szybko odjąć od bibuły.
4. Należy dążyć do tego, żeby pierwsza plama była w miarę możliwości okrągła; wówczas następnie dodawany odczynnik będzie równomiernie pokrywał plamę i otrzymany wynik będzie bardziej wyraźny. Podczas dodawania odczynników należy ustawić kapilarę w środku już utworzonej plamy, przytrzymując bibułę wskazującym palcem u dołu, w pobliżu plamy. Bibułę naciska się kapilarą bardzo lekko dopóki odczynnik zwilży plamę (całą), po czym odejmuje się kapilarę od bibuły.
5. Podczas zetknięcia się z wilgotną plamą, utworzoną przez badany roztwór, kapilara zawierająca odczynnik unosi część roztworu. Przez zanurzenie kapilary z powrotem do odczynnika, odczynnik stopniowo zanieczyszcza się i staje się niezdatny do użytku. W celu uniknięcia zanieczyszczenia kapilary należy postępować w następujący sposób. Po przytknięciu kapilary do wilgotnej plamy i odjęciu kapilary naciska się z kolei ostrożnie jej końcem na czysty kawałek bibuły; wypływająca z kapilary kropelka roztworu przemywa zakończenie kapilary, po czym oczyszczoną w ten sposób kapilarę można już zanurzyć w odczynniku.

Strącanie, sączenie i przemywanie osadów na bibule do sączenia

Jeśli w roztworze znajduje się tylko jeden kation, szereg odczynników może z nim dawać wyraźnie zabarwione plamy na bibule. Natomiast w obecności innych kationów czułość wykrywania poszukiwanego kationu znacznie się zmniejsza, a nawet niekiedy wykrycie jego staje się zupełnie niemożliwe. Dzieje się tak z różnych powodów:

1. Obecne w roztworze kationy dają ze stosowanym do reakcji odczynnikiem barwne plamy o zabarwieniu identycznym z poszukiwanym kationem. Tak więc na przykład jon Pb^{2+} z Na_2S daje na bibule czarną plamę PbS . Jony Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} i inne tworzą z Na_2S także czarne plamy odpowiednich siarczków. Oczywiście w tych warunkach nie można wykryć jonu Pb^{2+} w postaci PbS .

2. Obecne w roztworze kationy tworzą ze stosowanym odczynnikiem płamy o innym zabarwieniu. Wskutek tego barwa płamy, powstająca pod działaniem odczynnika na poszukiwany jon, ulega zmianie.
3. Obecne w roztworze kationy wprowadzając nie tworzą ze stosowanym odczynnikiem zabarwionych płam, lecz będąc same zabarwione mogą w znacznym stopniu (w zależności od stężenia) przeszkadzać w wykrywaniu poszukiwanego jonu. Jeżeli stosuje się odczynnik w środowisku alkalicznym, może nastąpić takie nagromadzenie się zabarwionych wodorotlenków, że wykrycie poszukiwanego jonu staje się zupełnie niemożliwe.

We wszystkich wymienionych przypadkach jest rzeczą celową wytrącenie na bibule poszukiwanego jonu odpowiednim odczynnikiem i odmycie od osadu pozostałych jonów. Poszukiwany kation skoncentrowany na stosunkowo małej powierzchni bibuły tworzy z odpowiednim odczynnikiem charakterystyczne zabarwienie. Jako przykład rozpatrzmy wykrywanie jonu Pb^{2+} w postaci PbS w obecności innych kationów.

Wykonanie ćwiczenia

Wykrywanie jonu Pb^{2+} . Na bibułę do sączenia przenosi się kroplę rozcieńczonego $2n H_2SO_4$ i czeka, aż bibuła wchłonie roztwór. W środek powstałej wilgotnej płamy nanosi się kroplę badanego roztworu, a na to jeszcze kroplę roztworu H_2SO_4 . W rezultacie na bibule osadza się $PbSO_4$, a inne kationy przeszkadzające w wykryciu Pb^{2+} „przesączają się” do otaczającej osad warstwy bibuły. Aby ostatecznie odmyć przeszkadzające kationy od osadu $PbSO_4$, dotyka się kilkakrotnie osadu końcem kapilary zawierającej roztwór H_2SO_4 . Kwas siarkowy dodaje się tak długo, aż średnica wilgotnej płamy zwiększy się dwukrotnie. Następnie nadmiar H_2SO_4 z osadu odmywa się wodą.

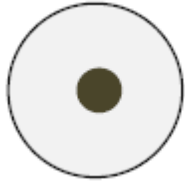

Technika przemywania osadu przedstawia się następująco. Do kapilary nabiera się tyle wody, by sama nie spływała z jej końca. Następnie dotyka się końcem kapilary środka płamy z osadem i ostrożnie naciska na bibułę, przy czym woda wolno wycieka z kapilary i przemywa równomiernie cały osad, przesuując się z odmytymi domieszkami w kierunku peryferii płamy. Podczas tej czynności powierzchnia wilgotnej płamy powiększa się. W wąskiej strefie, bezpośrednio otaczającej osad, powinna znajdować się tylko woda. Następnie po zwilżeniu całej wilgotnej płamy roztworem Na_2S , można zaobserwować następujący obraz: w środku – czarna plama (PbS); czarna plama otoczona mniej lub bardziej szeroką strefą bezbarwną jest otoczona z kolei czarnym lub brunatnym pierścieniem, zawierającym siarczki pozostałych kationów. Występowanie bezbarwnej strefy jest dowodem prawidłowego wykonania przemywania; brak tej strefy i bezpośrednie otoczenie środkowej płamy peryferyjnym, brązowym pierścieniem poddawałoby w wątpliwość całkowite odmycie innych kationów od osadu oraz podważałoby pewność, że czarna plama w środku pochodzi od PbS , a nie od siarczków innych metali.

Aby przekonać się o prawidłowości wykonywanych czynności, nie ma potrzeby zwilżania całej wilgotnej płamy roztworem Na_2S , lecz wystarczy przeciągnąć kapilarą zawierającą ten roztwór przez środek płamy. Powstaną wówczas trzy ciemne płamy: dwie skrajne leżą w peryferyjnym pierścieniu, a trzecia – środkowa zawiera PbS . Oczywiście w razie nieobecności jonu Pb^{2+} nie powstanie centralna czarna plama; bezbarwny środek wilgotnej płamy będzie otoczony brązowym lub czarnym pierścieniem siarczków innych kationów. W mieszaninie z innymi jonami schemat wykrywania Pb^{2+} można przedstawić następująco (b.r.=badany roztwór): $H_2SO_4 + b.r. + H_2SO_4 + H_2O + Na_2S$.

Jest rzeczą konieczną nabranie wprawy w otrzymywaniu prawidłowych wyników, chociażby na przykładzie strącania, sączenia i przemywania $PbSO_4$ na bibule i działania nań roztworem Na_2S . W tym celu wskazane jest przygotowanie trzech badanych roztworów (b.r.) o następujących składach: 1. Pb^{2+} , 2. Co^{2+} , 3. $Pb^{2+}+Co^{2+}$.

Przy wykrywaniu kationu Pb^{2+} należy wykonać reakcje według instrukcji wykrywania tego jonu stosując za badane roztwory podane wyżej zestawienia. Należy wykonać 3 płamy.

Wykrywanie jonu Pb^{2+} w obecności jonu Co^{2+} ; $K_{SO}(PbSO_4)=2 \cdot 10^{-8} > 1 \cdot 10^{-29} = K_{SO}(PbS)$:

Reakcje	Schemat plam
<p>1) Tylko Pb:</p> $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow \text{ biały}$ $\text{PbSO}_4 \downarrow + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$ <p>czarny osad w środku plamy</p>	
<p>2) Brak Pb, są inne jony, np. Co:</p> $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CoS} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$ <p>czarny osad na brzegach plamy</p>	
<p>3) Pb plus inne jony, np. Co:</p> $\text{Pb}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow + \text{Co}^{2+}$ $\text{PbSO}_4 \downarrow + \text{Co}^{2+} + 2\text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow + \text{CoS} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$ <p>czarny osad w środku i na brzegach plamy</p>	