

CZEŚĆ PIERWSZA.

Pobieranie próbek.

Każda analiza, która ma na celu charakterystykę jakości danego towaru i oznaczenie w nim średniej zawartości poszczególnych składników, wymaga przede wszystkim prawidłowego pobrania średniej próbki. W podręcznikach analizy technicznej są podane ogólne zasady tej czynności, poza tem są znormalizowane przepisy dla różnych materiałów. W praktyce jednak, np. w celnictwie, podobne przepisy ze względu na koszt prawidłowego pobierania próbek i stratę materiału bardzo często nie dają się zastosować w całej rozciągłości. Naogół średnia próbka będzie tem lepiej pobrana im z większej liczby wagonów, beczek, skrzyń i t. p., z różnych warstw weźmie się większą ilość materiału, a także im dokładniej ta pierwsza duża próbka będzie wymieszana, a w razie dużych kawałków lub brył będzie rozbita. Z pobranej początkowo dużej próbki należy usypać stożek, spłaszczyć go do kwadratu, podzielić przekątnemi, dwa przeciwległe trójkąty odrzucić, resztę w razie potrzeby potłuc drobniej, usypać ponownie stożek i postępować tak jak uprzednio, aż otrzyma się próbkę w ilości od 0,5 do 2 kg, którą przesyła się do laboratorium. Próbki cieczy z różnych beczek lub cystern należy zlać do jednego naczynia i po zmieszaniu odlać próbkę do analizy. Należy zwracać baczną uwagę na to, że ciecze, szczególnie w cysternach, mogą posiadać warstwy o składzie niejednorodnym, osady i warstwę wody. Prawidłowe postępowanie wymaga starannego wymieszania lub pobierania próbek z różnych warstw.

Nieco inaczej postępuje się, gdy chodzi o jakościowe zbadanie materiału niejednorodnego, wtedy również należy zorientować się co do przybliżonej zawartości poszczególnych składników, lecz materiał badany należy nieraz starannie podzielić na części różniące się wyglądem, lub na różne fazy i każdą z nich badać osobno. Niekiedy nawet z proszków należy pod lupą wyodrębniać odmienne i charakterystyczne cząstki jak kryształy, inaczej zabarwione ziarna i t. p., biorąc je np. pincetą lub drucikiem zwilżonym na końcu gliceryną. W niektórych przypadkach można stosować odmulanie, albo rozdzielanie zapomocą cieczy o dużym ciężarze właściwym, tak dobranym, aby część próbki wypłynęła, a część zatoneła.

Do wykonania analizy nigdy nie wolno zużyć całej próbki, nawet wtedy gdy rozporządza się bardzo małą ilością materiału, a to ze względu na zdarzającą się często konieczność powtórzenia analizy i sprawdzenia wyników.

Badania wstępne.

Przed przystąpieniem do badania nadesłanej próbki, lub pobierając ją, należy zebrać bardzo szczegółowo dane dotyczące zarówno jej pochodzenia jak i przeznaczenia. Znajomość zastosowania produktu pozwala nieraz znaleźć w literaturze wskazówki co do możliwego składu i dzięki temu ograniczyć analizę do stwierdzenia obecności tylko niektórych składników.

Analiza jakościowa składa się zwykle z dwóch części: wstępnego badania orjentacyjnego i szczegółowego — systematycznego.

Badania wstępne, aczkolwiek w niektórych przypadkach mogą dać wystarczającą odpowiedź, mają zwykle na celu umożliwienie przybliżonego poznania składu produktu, co pozwala wybrać prawidłowy sposób dalszego postępowania. Przedewszystkiem więc stwierdza się, czy mamy do czynienia z substancjami nieorganicznymi lub organicznymi, czy też z mieszaniną ich. Staramy się jednocześnie zorientować w ogólnym charakterze produktu np. czy to jest produkt chemiczny np. sól, produkt hutniczy, metal, barwnik, produkt pochodzenia roślinnego, zwierzęcego i t. p. Następnie dążymy do wykrycia takich składników, od których zależy, jak wspomniano, dalszy przebieg analizy, oprócz więc związków organicznych staramy się stwierdzić obecność krzemionki, fosforanów, boranów, fluorków, katjonów ciężkich metali, substancyj o własnościach silnie utleniających lub redukujących i t. p. Poza tem wstępne badanie jest bardzo ważne w razie gdy próbka zawiera substancje trudno rozpuszczalne. Winno ono wtedy dać wskazówki jakie są główne składniki, aby zastosować odpowiedni sposób przetwarzania i rozpuszczania np. zapomocą stapiania alkalicznego, kwaśnego, utleniającego i t. p. Mając na względzie powyższe zadania, a nie dążąc do wykrycia odrazu wszystkich nieorganicznych składników, można ograniczyć się do wykonania tylko opisanych niżej najważniejszych wstępnych prób, pomijając szereg innych mniej potrzebnych, przytaczanych jednak zwykle w podręcznikach.

Właściwości zewnętrzne. Dokładne zbadanie właściwości zewnętrznych bardzo często umożliwia rozpoznanie, a więc i taryfikację wielu surowców i wyrobów.

Przy badaniu produktów chemicznych i t. p. należy zwracać uwagę na następujące właściwości:

Konsystencja i wygląd. Ciała stałe bywają: krystaliczne i bezpostaciowe. Tak jedne jak i drugie mogą być twarde, kruche, porowate,

ciężkie, lekkie, jednorodne lub mieszaniny o różnym wyglądzie, substancje zmielone, ziarniste, metale i t. p. Substancje ciastowate, nawpółciekle, galaretowate, tłuste i t. p. Ciecze: gęste, ciekłe, lepkie, klarowne lub z osadem, emulsje i t. p.

Materiały sproszkowane, osady w cieczach i i. należy koniecznie zbadać w razie większych ziaren zapomocą silnej lupy (dogodna bywa stereoskopowa), lub w razie drobnosproszkowanych ziaren pod mikroskopem. Do tego celu niezbędny jest dobry mikroskop, dający wyraźny obraz w powiększeniu. Zapomocą mikroskopu można nieraz poznać obecność niewielkich postronnych domieszek, stwierdzić, że materiał jest mieszaniną, a nie substancją jednorodną, wykryć obecność ciał, posiadających charakterystyczną budowę, jak np. skrobia, drożdże, części roślin, azbest i t. p. Bywają substancje o tym samym składzie, różniące się co do pochodzenia i właściwości np. wapien, marmur, kreda i węglan wapnia strącony. Następnie można odróżnić kamienie sztucznie zmielone o ostrych brzegach cząstek od sproszkowanych naturalnych o konturach zaokrąglonych, jak np. piasek, różne ziemie. Nieraz drobne nawet zawiesiny i osady w cieczy rzucają światło na jej pochodzenie.

Rzeczą pożyteczną bywa oglądanie pod mikroskopem w świetle lampy kwarcowej; łatwo daje się zauważyć obecność substancyj fluoryzujących, przeważnie organicznych.

Barwa ułatwia rozpoznanie np. niektórych farb, rud, minerałów, soli niektórych metali, składników barwiących materiały takie jak np. szkło i i., pozwala nieraz stwierdzić zanieczyszczenia produktów np. żelazem, miedzią i t. p.

Zapach pozwala rozpoznać szereg związków, przeważnie organicznych. Wykonanie tej próby wymaga ostrożności ze względu na trujące i silnie gryzące właściwości niektórych substancyj. Zapach wielu ciał występuje wyraźniej dopiero po ogrzaniu.

Smak może okazać pewne usługi przy rozpoznawaniu niektórych produktów organicznych np. pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, albo lekarstw. Oznaczenie to wymaga jeszcze większej ostrożności niż próba na zapach i wykonywa się je tylko wtedy, gdy substancja nie zawiera mocnych kwasów lub zasad, nie wzbudza odrazy i można przypuszczać, że nie będzie zbyt silnie działać na organizm. Do próby należy brać bardzo małą ilość substancji.

Odczyn. Badając roztwory i substancje rozpuszczalne w wodzie należy oznaczyć ich odczyn. Do tego służą zwykle papierki lakmusowe. Poza tem, gdy odczyn jest wybitnie kwaśny, próbuje się papierkiem z kongo, lub z oranżem metylowym na obecność mocnych kwasów, gdy jest wyraźnie alkaliczny — papierkiem fenoloftaleinowym.

Własności magnetyczne żelaza, jego stopów i niektórych rud, a także niklu pozwalają na szybkie stwierdzenie zapomocą magnesu obecności tych metali w wyrobach.

Badania wstępne ciał stałych. Próbkę należy odpowiednio rozdrobnić w moździerzach stalowych, porcelanowych lub agatowych. Materiał moździerza winien być twardszy od próbki, aby jej nie zanieczyścić.

Ogrzewanie i prażenie próbek. Z prób wstępnych, wykonywanych przeważnie na drodze suchej, nie wszystkie mają jednakowe znaczenie praktyczne. Pierwsze i bodaj najcenniejsze wskazówki dla charakterystyki substancji daje stopniowe ogrzewanie i prażenie badanej próbki. Pozwala ono stwierdzić przede wszystkim, czy dana substancja jest organiczną lub nieorganiczną, czy pozostawia po spaleniu dużo popiołu (pochodzącego ewentualnie z mieszaniny związków organicznych i mineralnych) czy też mało — z zanieczyszczeń.

Substancje organiczne podczas ogrzewania wydzielają produkty rozkładu, posiadające często bardzo charakterystyczne zapachy, które od razu wskazują z jaką grupą ciał mamy do czynienia, względnie obecność jakich substancji jest wykluczona. Można np. łatwo rozpoznać białka i substancje zawierające azot, cukry, tłuszcze, przetwory naftowe, związki aromatyczne i cały szereg innych substancji, należy tylko zaznajomić się wpierw z temi zapachami na podstawie zbioru próbek odpowiednich materiałów. Próbe ogrzewania i prażenia można wykonać albo na blaszce platynowej, a w braku jej na pokrywce tygla platynowego i t. p., albo w wąskiej probówce, lub rurce szklanej z zatopionym końcem. Charakterystyczny zapach produktów rozkładu związków organicznych łatwiej nieraz rozpoznać, dotykając próbkę rozżarzonym drutem.

Ogrzewanie na blaszce platynowej, pokrywce tygla i t. p. Blaszkę o wymiarach około $2 \times 1,5$ cm, lub mały kawałek rozbitej porcelanowej parowniczkę i t. p. z niewielką ilością badanej substancji ogrzewa się początkowo ostrożnie (może nastąpić np. wybuch nitrozwiązków) nad małym płomykiem. Substancje organiczne ulatniają się lub ulegają rozkładowi, ciemnieją i łatwiej lub trudniej spalają się. Jednocześnie należy koniecznie zwracać uwagę na zapach. Po spaleniu ocenia się na oko zawartość popiołu, jego wygląd, następnie próbuje się jego rozpuszczalność w wodzie, odczyn roztworu, topliwość.

W razie, gdy ilość popiołu jest dość znaczna, należy otrzymać go powtórnie z większej próbki i przeanalizować.

Małe ilości popiołu (spotykane np. w produktach pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego) bada się przede wszystkim na obecność najczęściej spotykanych składników jak: węglanów, fosforanów, siarczanów, chlorków, krzemianów, Fe, Ca, Mg, Na, K.

Skład popiołu, nawet w przypadku, gdy ilości jego są bardzo nieznaczne, może nieraz świadczyć o pochodzeniu produktu; np. wykrycie po spaleniu, jako głównego składnika, tlenku żelaza lub śladów miedzi może wskazywać, że mamy do czynienia z produktem przerobionym a nie surowcem naturalnym. Obecność nieznacznych ilości siarczanu

sodowego, węglanu sodowego, siarczku sodowego może np. świadczyć nieraz o uprzednim oczyszczaniu przetworu.

Ogrzewanie w próbówce lub rurce z zatopionym końcem. Do tego celu mogą służyć małe próbówki lub rurki o średnicy około $6 \div 7$ mm, długości kilku cm, najlepiej ze szkła trudno topliwego. Probówkę należy uprzednio dobrze wysuszyć. Próbkę nasypać na dno starannie strząsając proszek ze ścianek i ogrzewać stopniowo nad małym płomykiem.

Związki organiczne topią się lub nie, destylują (ulatniają się po stopieniu i pary skraplają się w postaci cieczy), sublimują (ulatniają się bez stopienia i pary osiadają w stanie stałym, nieraz pod mikroskopem w postaci charakterystycznych kryształów), lub ulegają rozkładowi, tworząc ciekłe i smoliste naloty na ściankach próbówki. Ogrzewając bardzo ostrożnie można zauważyć skraplanie pary wodnej (wilgoci lub wody krystalizacyjnej). Podczas ogrzewania można wstawić do próbówki termometr i oznaczyć w przybliżeniu temperatury topnienia (ew. krzepnięcia) i wrzenia, oraz zauważyć, czy następuje jednocześnie rozkład.

Związki nieorganiczne mogą sublimować lub ulec znacznemu rozkładowi, wtedy odróżnienie od organicznych wymaga dalszych prób. Przeważnie jednak pozostaje nielotna substancja, topliwa lub nie topliwa, zmieniająca barwę, lub inaczej zabarwiona na gorąco niż na zimno i t. p. Podczas ogrzewania w próbówce może skraplać się na ściankach woda. Obserwuje się jej ilość i oznacza odczyn papierkiem lakmusowym i papierkiem kongo; kwasy mineralne barwią ten ostatni na niebiesko. Kwasy te powstają np. podczas prażenia kwaśnych siarczianów, soli metali ciężkich lub takich produktów, które zatrzymują nieco kwasu np. glina lub ziemia okrzemkowa aktywowane zapomocą kwasu solnego. Niektóre związki, zawierające wodę krystalizacyjną topnieją po ogrzaniu i następnie zestalają się po odpędzeniu wody.

Po usunięciu skroplonej wody zapomocą zwiniętego pasemka bibuły obserwujemy powstawanie nalołów.

Biały nalot dają:

Sole amonowe niektórych lotnych kwasów np. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i NH_4NO_3 , jednocześnie rozkładają się: węglan daje NH_3 i CO_2 , azotan — N_2O i H_2O .

Sole rtęci — np. HgCl_2 topi się i daje nalot krystaliczny, Hg_2Cl_2 — sublimuje (czernieje od pary amonjaku).

Trójtlenek arsenu daje sublimat drobnokrystaliczny.

Trójtlenek antymonu topiąc się daje żółtą ciecz i sublimuje przy silnem ogrzaniu.

Barwny nalot tworzą:

Arsen i arsenki — ciemne «zwierciadło», łatwo lotny nalot, przy spalaniu na powietrzu zapach czosnku (trujący!). Siarczki arsenu dają nalot ciemny na gorąco, żółty do czerwonego na zimno.

Siarczki antymonu trudniej lotne, dają nalot czarny na gorąco, czerwono-brunatny na zimno.

Siarka i niektóre jej związki, jak siarczki i inne, dają żółty nalot siarki i częściowo stopione krople.

Selen — nalot czarny, na górnym końcu czerwony. Zapach specyficzny «zgniętej rzodkwi».

Niektóre związki rtęci oraz amalgamaty dają szary nalot rtęci, który tworzy kropelki, przy potarciu pręcikiem. Jodek rtęciowy — nalot żółty, który przechodzi (łatwiej przy potarciu) w odmianę czerwoną. Siarczek rtęciowy — czarny nalot, przy potarciu staje się powoli czerwony.

Wywiązywanie się gazów: O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S , NO_2 , CO , SO_2 i i. ma miejsce w przypadku obecności łatwo rozkładających się związków, lub mieszanin wskutek zachodzących reakcji. Gazy powyższe rozpoznać można albo na podstawie ich zapachu, albo odpowiednich reakcji, np. gdy ogrzewa się nieco większą ilość związku, z którego wywiązuje się tlen, to można ten ostatni wykryć, wprowadzając do probówki żarzące się drewnisko; CO nie ma zapachu lecz pali się, CO_2 — daje osad węglanów gdy np. wprowadzi się na końcu pipety kroplę roztworu $Ba(OH)_2$.

Wykrywanie wody. Próba ogrzewania w rurce-proboweczce pozwala zwykle na stwierdzenie obecności w badanej próbce wody w postaci bądź wilgoci, bądź wody krystalizacyjnej, a przy mocniejszym ogrzaniu związków nieorganicznych również i wody konstytucyjnej. Woda osiada w postaci rosy lub większych kropeł na zimnych ściankach probówki. Rurkę lub probówkę do tego doświadczenia należy wprawdzie dokładnie wysuszyć nad płomieniem, przedmuchując jednocześnie przez nią strumień suchego powietrza. W razie wątpliwości, np. gdy można oczekiwać obecności lotnych związków organicznych, doświadczenie należy przeprowadzić w wąskiej rurce i sprawdzić temperaturę topnienia powstałych na ściankach kropełek po uprzednim zamrożeniu ich, lub dać nieco sproszkowanego nadmanganianu potasowego, który rozpuści się w skroplonej na ściankach wodzie i zabarwi ją (w nieobecności SO_2). Przy ogrzewaniu olejów, zawierających niewielkie ilości wody, do $150 \div 180^\circ$ powstaje emulsja na ściankach lub nieduża piana na powierzchni oleju.

Do wykrywania wody w benzynie, olejach i t. p. służą papierki, które od wody lub pary jej barwią się na żółto. Przyrządzić je można rozpuszczając 3 cz. jodku ołowianego i 1 cz. jodku potasowego w bezwodnym acetonie i nasycając tym roztworem bibułę, którą następnie suszy się nad P_2O_5 . W obecności wody wydziela się żółty PbJ_2 .

Zmiana barwy. Niektóre związki na gorąco są inaczej zabarwione niż na zimno np. biały ZnO — staje się na gorąco żółty, żółty PbO — brunatnoczerwony, biały Bi_2O_3 — brunatnoczerwony, po ostygnięciu żółtawy, ceglastoczerwony Fe_2O_3 — prawie czarny, biały SnO_2 — żółto-brunatny, po ostygnięciu żółtawy.

Traktowanie rozcieńczonym kwasem siarkowym. Niewielką ilość badanej próbki zadawać kroplami rozcieńczonego kwasu siarkowego; przytęm zaobserwować można:

a) wywiązywanie gazów bezbarwnych:

CO_2 z węglanów.

SO_2 — o charakterystycznym zapachu z siarczynów. W razie małych zawartości tych soli, lub też, gdy działamy większą ilością zimnego kwasu, można nie zauważyć wydzielania się gazów, pozostają one w roztworze, należy wtedy mieszaninę ogrzać. Z substancji porowatych wydzielają się zwykle pęcherzyki powietrza. Sprawdzanie tożsamości wyrugowanego gazu w przypadkach wątpliwych jest niezbędne (por. Charakterystyczne reakcje anjonów).

$\text{SO}_2 + \text{S}$ wydzielają się z tiosiarczanów i podsiarczynów.

H_2S — z siarczków, nieraz tylko po ogrzaniu i to nie ze wszystkich.

HOCl (+ Cl_2) o charakterystycznym zapachu — z podchlorynów, odbarwia wilgotny papier lakmusowy.

HCN — z cyjanków, po ogrzaniu również z cyjanków zespolonych.

H_2 — pod wpływem działania kwasu na niektóre metale.

PH_3 , AsH_3 i węglowodory — ze stopów zawierających P, As i C.

b) Wywiązywanie gazów zabarwionych: NO_2 — z azotynów, oraz z azotanów w obecności substancji redukujących np. Fe^{2+} .

Cl_2 , Br_2 , I_2 — z chlorków, bromków i jodków w obecności substancji utleniających, z soli kwasów tlenowych chlorowców, lub też w obecności związków redukujących.

c) Strącanie osadów z cieczy alkalicznych, jak np. SiO_3^{2-} , WO_4^{2-} , siarczków As, Sb i Sn z siarkosoli, S (+ H_2S) z wielosiarczków, wodorotlenków metali rozpuszczonych w nadmiarze ługu (rozpuszczalnych w nadmiarze kwasu), szeregu kwasów organicznych oraz trudno rozpuszczalnych siarczanów z roztworów odpowiednich soli, jak Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} i i.

Traktowanie stężonym kwasem siarkowym. Próby te należy wykonywać ostrożnie z małą ilością substancji, ogrzewając pod koniec. Oprócz reakcji, które zachodzą również i z rozcieńczonym kwasem, można zauważyć:

a) Wydzielanie gazów bezbarwnych: HCl — z chlorków, zmętnienie kropli roztworu AgNO_3 na przeciku szklanym, dym po zbliżeniu kropli amonjaku.

HF — z fluorków, nie reaguje z AgNO_3 , «tłuste» krople cieczy nie zwilżające ścianek probówki, dym z amonjakiem.

SiF_4 — z fluorokrzemianów i fluorków w obecności krzemianów (np. szkła probówki), dym i zmętnienie od SiO_2 kropli wody zbliżonej do powierzchni cieczy na przeciku.

BF_3 — w obecności boranów i fluorków.

CO — ze szczawianów, cyjanków, cyjanków zespolonych i i.

SO_2 — o ile nie rugował go rozcieńczony kwas, wskazuje na obecność substancyj redukujących.

$\text{SO}_2 + \text{S}$ — z rodanków.

O_2 — z nadtlenków.

b) Zabarwione gazy powstają: Tlenki azotu — z azotanów i azotynów.

ClO_2 — z chloranów.

Cl_2 — z chlorków w obecności substancyj utleniających i z kwasów zawierających chlor i tlen.

Br_2 , J_2 (oraz HBr i HJ) — z połączeń bromu i jodu (nawet w nieobecności środków utleniających).

CrO_2Cl_2 — w obecności chromianów i chlorków.

c) Roztwór ogrzany barwi się na brunatnoczarno w obecności związków organicznych.

d) Strącają się osady — jak i z rozcieńczonym kwasem; z roztworów stężonych mogą strącić się sole, rozpuszczające się po rozcieńczeniu wodą.

e) Pozostają nierozpuszczone: krzemiany, tlenki cyny i antymonu, wyprażone tlenki żelaza, chromu, glinu, bezwodne sole np. FeSO_4 i i.

Stężony kwas siarkowy rozpuszcza selen i tellur, w obecności pierwszego barwi się na zielono, po rozcieńczeniu strąca się czerwony proszek, natomiast tellur — barwi na czerwono, po rozcieńczeniu — czarny osad.

Wstępne próby rozpuszczania. Doświadczenie to należy wykonywać z małą ilością próbki. Po dodaniu wody można nieraz zaobserwować mniej lub bardziej energiczną reakcję i wzrost temperatury. Bywa to wtedy, gdy substancja reaguje z wodą, lub też, gdy zawiera składniki, które były zmieszane w stanie suchym i nie reagowały ze sobą, a po przejściu do roztworu reagują.

Fosforki, azotki i węgliki ziem alkalicznych reagując z wodą dają PH_3 , NH_3 i C_2H_2 . Nadtlenki mogą wydzielać tlen. Chlorki, azotany i i. sole katjonów o słabo zasadowych własnościach, np. SbCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ulegają hydrolizie, tworząc nierozpuszczalne sole. PCl_5 przechodzi w H_3PO_4 . Mocno alkaliczne roztwory bardzo słabych kwasów nierozpuszczalnych w wodzie wydzielają te kwasy np. cyniany.

Gdy próbka nie rozpuszcza się łatwo w jakimkolwiek rozpuszczalniku, należy ją zawsze bardzo drobno sproszkować i to tem drobniej im trudniej się rozpuszcza, następnie dodać pewien nadmiar wody i ogrzewać skłócając, lub mieszając pręcikiem, poczem po odstaniu zlać ciecz z nad nierozpuszczonej części osadu i zadać ponownie wodą (lub innym rozpuszczalnikiem). Po gotowaniu należy ocenić na oko, czy dużo pozostało części nierozpuszczalnych. W razie, gdyby zachodziło podejrzenie, że substancja zupełnie nie rozpuszcza się w wo-

dzie (lub innym rozpuszczalniku), należy kroplę cieczy z nad osadu przenieść na szkiełko zegarkowe i odparować ją. Po zlaniu roztworu wodnego pozostałość traktuje się rozcieńczonym kwasem solnym, przytem należy zaobserwować ew. wywiązywanie się CO_2 , H_2S , SO_2 , HCN , strącanie AgCl , PbCl_2 , wydzielanie się SiO_2 , WO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 (o ile uprzednio nie wylugowano ich wodą). Gdyby nie nastąpiło całkowite rozpuszczenie, wtedy zadać próbkę stężonym kwasem solnym o c. wł. 1,19, jeżeli i on nie rozpuści, to użyć kwasu azotowego o c. wł. 1,4.

O ile i te próby zawiodą, to do rozpuszczania bierze się kwas silnie utleniający, np. mieszaninę stężonego kwasu solnego i bromu, lub mieszaninę 3 cz. kwasu solnego i 1 cz. kwasu azotowego. Obecność w roztworze tej ostatniej mieszaniny (wody królewskiej) powoduje pewne trudności w dalszej analizie, należy więc stosować ją tylko w razie konieczności, pamiętając o tem, że nieliczne tylko substancje, nierozpuszczalne w stężonych kwasach solnym lub azotowym, rozpuszczają się w ich mieszaninie (szlachetne metale, HgS , AuCl , PtCl_2 , Sb_2O_4).

Niektóre substancje rozpuszczają się na gorąco w stężonym kwasie siarkowym.

Rzadziej stosuje się rozpuszczalnik alkaliczny, jak stężony roztwór ługu.

Wynik tej ważnej próby daje wskazówkę, jak należy postępować w dalszym ciągu analizy z próbką, badając, w razie potrzeby, osobno część rozpuszczalną w wodzie lub w kwasach oraz część nierozpuszczalną w nich. Należy jednak zawsze pamiętać, że szereg substancji rozpuszczalnych w kwasach, nie rozpuszcza się w nich całkowicie nawet po długim ogrzewaniu o ile nie są bardzo drobno sproszkowane. Duży nadmiar kwasu jest zupełnie zbyteczny, a nawet dla dalszej pracy szkodliwy, długie ogrzewanie niezawsze skutkuje, gdyż stężenie dymiącego kwasu, odgrywające w niektórych przypadkach rolę decydującą dla szybkości rozpuszczania, zmniejsza się podczas gotowania. Również i przy stapianiu próbek, które opisane jest niżej, subtelne sproszkowanie jest rzeczą konieczną do całkowitego rozpuszczenia próbki.

W razie gdy mamy do czynienia z substancją organiczną, szczególnie mieszaniną różnych ciał organicznych, lub tych ostatnich z ciałami nieorganicznymi, zachodzi zwykle konieczność stopniowego rozpuszczania danej substancji w różnych rozpuszczalnikach organicznych, np. kolejno w eterze naftowym, etylowym, chloroformie, benzenie, alkoholu, zakwaszonym eterze, wodzie, kwasach i innych.

Przy próbach tych najbardziej wskazane jest odwirowywanie nierozpuszczonej części od roztworu, który daje się wówczas łatwo zlać z nad osadu; traktowanie rozpuszczalnikami można powtarzać do całkowitego wylugowania i wymycia nierozpuszczalnej pozostałości.

Dalsze próby, mające na celu badanie części

w kwasach zapomocą stapiania z odpowiednimi odczynnikami, są przytoczone niżej.

Barwienie płomienia. Oczyścić drucik platynowy przez pogrążanie go do stężonego kwasu solnego i następne mocne wyprażanie do czasu aż przestanie zabarwiać płomień palnika. Następnie dotknąć końcem drucika do badanej substancji suchej, lub zwilżonej kroplą czystego kwasu solnego i wprowadzić drucik do dolnej części płomienia palnika; występują wówczas zabarwienia: jaskrawoczerwone, powodowane przez Sr i Li, żółtoczerwone — Ca, żółte — Na, zielone — Cu, B, Ba, Tl, jasnoniebieskie — Pb, Sn, Sb, As, P, fioletowe — K. Zabarwienie płomienia jest mało charakterystyczne, gdy próbka zawiera mieszaninę tych substancyj.

Zwykle obecne są ślady sodu, które przeszkadzają tej próbie. Celem wykrycia w obecności sodu zabarwienia, jakie daje potas, należy obserwować płomień przez pryzmat napełniony roztworem indygo (por. potas).

Próba redukcji na pręciku sodowowęglowym. Próba ta polega na redukowaniu badanej substancji na metal w płomieniu w obecności węgla i sody.

Zwinąć spiralnie w rurkę pasemko bibuły szerokości paru cm i długości $7 \div 10$ cm, tak, aby otrzymać dostatecznie twardy pręcik. Koniec jego pogrążyć do nasyczonego na gorąco roztworu sody, następnie wysuszyć i wyprażyć w płomieniu. Po odparowaniu wody bibuła zwęgli się, soda stopi i utworzy warstewkę ochronną, niedopuszczającą do łatwego spalania. W ten sposób otrzymać można pręcik zakończony węglem dość mocno zcementowanym sodą.

Trochę sproszkowanej substancji badanej miesza się na dłoni z kroplą roztopionego w płomieniu dużego kryształu sody krystalicznej (kryształy te topią się w niskiej temperaturze). Nieco tej mieszaniny bierze się na koniec pręcika, zwilżonego roztopioną krystaliczną sodą i praży w redukującym płomieniu tak długo, aż masa będzie topić się spokojnie. Tworzą się kulki ciężkich metali, które można zauważyć (przez lupę) na pręciku. Po odłamaniu stopionego końca rozgnieść go w moździerzku agatowym, dodając nieco wody.

Następnie można odmulić zawieszinę węgla, metal pozostanie na dnie.

Zredukowane żelazo, nikiel i kobalt najłatwiej zebrać namagnesowaniem, czystym ostrzem scyzoryka. Osad ten zetrzeć kawałkiem ilościowego sączka i rozpuścić na bibule, dodając rurką włoskową po jednej kropli kwasu solnego i azotowego. Ostrożne ogrzanie ułatwia rozpuszczenie metalu. Bibulę z pozostałą kroplą rozdzielić na trzy części, w których można wykryć: żelazo zapomocą reakcji z żelazocyjankiem potasowym lub rodankiem, kobalt — z rodankiem i acetonem, nikiel — z roztworem dwumetylogliksymu po zubożeniu amonjakiem.

Rozgniecione kulki metali w postaci białych, lub żółtych albo miedzianych blaszek po odmuleniu rozpuszcza się na szkiełku zegarkowym w kropli kwasu azotowego. Srebro, ołów, miedź i bizmut rozpuszczają

się łatwo, cyna i antymon dają odpowiednie tlenki (cyna rozpuszcza się w kropli stężonego kwasu solnego). Złoto i platyna rozpuszczają się w mieszaninie kwasu solnego i azotowego. Po rozpuszczeniu powyższych metali można je utożsamić zapomocą kroplowych reakcyj, przytoczonych niżej.

Próba na obecność siarki i fosforu w/g Hempla. Na małym kawałeczku czystej bibuły (sączka ilościowego, gatunek «przemyty kwasami») zmieszać odrobinę (kilka mg) badanej substancji z taką samą mniej więcej ilością sproszkowanego magnezu. Bibułę, pokrytą warstewką tej mieszaniny, zwinąć w rurkę, obwinać cienkim drucikiem żelaznym i zapalić. O ile nie wzięto nadmiaru magnezu, to spalanie zachodzi spokojnie.

Produkt reakcji, polegającej na redukcji związków tlenowych siarki i fosforu, zsypać do probówki i zadać niewielką ilością rozcieńczonego kwasu solnego. Wywiązujący się siarkowodór można wykryć zapomocą papierka nasyczonego octanem ołowiatym. Fosforowodór wywołuje się po zadaniu pozostałości wodą, rozpoznać go można po zapachu czosnku i czernieniu papierka zwilżonego azotanem srebrowym.

Do wstępnych badań substancji nieorganicznych należy jeszcze szereg prób, jak np. badanie pereł boraksowych lub fosforowych, badanie zapomocą dmuchawki i i. Próby te, aczkolwiek ułatwiają wykonanie analizy jakościowej, jednak nie o tyle, aby każdorazowo należało je wykonywać.

Wstępne badania cieczy. Przytoczone uprzednio próby tyczyły się głównie substancji stałych; gdy mamy do czynienia z cieczą należy wykonać następujące wstępne badania: oznaczanie właściwości zewnętrznych, wyglądu, konsystencji, barwy, zapachu (ostrożnie), w wyjątkowych przypadkach (bardzo ostrożnie!) smaku i i. W razie gdy ciecz zawiera osad, należy zbadać go pod mikroskopem.

Następnie przeprowadzić trzeba próby na rozpuszczanie w różnych rozpuszczalnikach. Wodne roztwory i niektóre organiczne związki mieszają się z wodą we wszelkich stosunkach. Duża jednak ilość związków organicznych nie rozpuszcza się w wodzie; wtedy próbuje się rozpuszczać w spirytusie, eterze, benzenie i i. Podczas rozpuszczania (bardzo małej próbki!) mogą zajść reakcje lub rozkład substancji; mieszanina ogrzewa się wówczas, wytworzone produkty reakcji np. kwasy można wykryć w roztworze.

Odczyn roztworu oznacza się papierkami lakmusowymi i i.

Trochę cieczy alkalicznej lub obojętnej zakwasza się kwasem azotowym, aby stwierdzić, czy powstaje wskutek tego osad. Z cieczy alkalicznych mogą w niektórych przypadkach strącać się osady po zakwaszeniu jakimkolwiek kwasem. Osady te mogą zawierać krzemionkę, kwas borowy, kwas wolframowy, zespolony cyjanek, rzadziej wodorotlenki metali takich, jak Sb, Zn, Al, Pb i i., które jednak po dodaniu większej ilości kwasu rozpuszczają się w nim. Następnie może strącić

się jod lub siarka z wielosiarczków, tiosiarczanów i i. Z roztworów siarkosoli mogą wytrącić się siarczki As, Sb, Sn, W i V. Osady te należy odsączyć i badać osobno.

Następnie należy oznaczyć w przybliżeniu w probówce temperaturę wrzenia cieczy i spróbować zapalić pary wrzącej cieczy u wylotu probówki. W powyższy sposób zwykle udaje się stwierdzić czy rozpuszczalnikiem jest substancja organiczna czy woda. W razie wątpliwości należy wykonać destylację frakcjonowaną. Substancje organiczne bada się w/g wskazówek, przytoczonych w drugiej części podręcznika.

Obserwuje się jakie zmiany, oprócz wytrącania osadów, zachodzą po zakwaszeniu kwasem siarkowym, np. wywiązywanie się CO_2 , H_2S , HCN , SO_2 i i.

Poza tem należy wykonać próbę na barwienie płomienia.

Parę kropel cieczy odparowuje się na pokrywce tygielka lub na szkiełku zegarkowym; można to wykonać ostrożnie nad małym płomyczkiem palnika. Pozostałość świadczy, że badana próbka jest roztworem substancji trudnolotnych lub nielotnych (stałych lub ciekłych). Ogrzewa się ją mocniej i praży, jak zwykle, przy próbach wstępnych substancji stałych.

O ile badana substancja zawiera związki organiczne bądź w rozpuszczalniku, bądź w pozostałości stałej, to należy ją albo oddestylować, albo usunąć zapomocą ługowania rozpuszczalnikami organicznymi jak eter, benzen i i., mając na uwadze, że niektóre związki nieorganiczne rozpuszczają się również w tych rozpuszczalnikach. Albo też należy zniszczyć substancje organiczne, jak to podano niżej.

Następnie należy stwierdzić, czy roztwór zawiera substancje redukujące lub utleniające (por. niżej).

Poza tem, jak zwykle, przed przystąpieniem do badania na katjony należy w części próbki wykryć obecność ich zapomocą grupowych odczynników: wody siarkowodorowej, której dodaje się do wystąpienia zapachu cieczy, siarczku amonowego, węglanu amonowego i fosforanu sodowoamonowego (naturalnie po odsączeniu osadu, jaki powstał od uprzedniego odczynnika).

Odczynniki. Odczynniki, stosowane w analizie jakościowej, reagują albo z pewną grupą ciał albo tylko z jednym katjonem lub anjonem. Większość odczynników reaguje co najmniej z dwoma, trzema lub więcej pokrewnymi pierwiastkami i tylko w odpowiednio dobranych warunkach reakcji można je stosować do wykrycia poszczególnych jednostek. Do utożsamiania najodpowiedniejsze są odczynniki, które reagują tylko z jedną substancją, są dostatecznie czule i dają zupełnie pewne wyniki, t. j. gdy wyniki reakcji nie zależą zbyt od warunków, w których ona przebiega, np. stężenia kwasu, zawartości postronnych soli, stężenia i ilości odczynnika, temperatury, czasu działania i i.

Pierwszym warunkiem prawidłowych wyników analizy jest czy-

stość odczynników; bywają one albo niedostatecznie oczyszczone, albo zanieczyszczone w pracowni, np. naskutek zamiany korków od flaszek lub zabrudzenia ich, nalewania zawartości z flaszek bezpośrednio do parującej cieczy, np. kwasu do amonjakalnego roztworu i t. p. Roztwory przechowywane w szklanych naczyniach zanieczyszczone są składnikami szkła, odczynniki nietrwałe, szczególnie bardzo rozcieńczone, ulegają rozkładowi, np. utlenianiu i innym zmianom, dlatego nieraz lepiej przechowywać stałe odczynniki, rozpuszczając je każdorazowo przed użyciem. Stosując bardzo czułe reakcje, np. niektóre kropłowe, spotykamy nieraz w najczystszych odczynnikach «do analiz» zanieczyszczenia, które uniemożliwiają stosowanie tych odczynników.

W analizie jakościowej dogodnie jest używać odczynniki o pewnem określonym stężeniu, podobnie jak i w analizie ilościowej. Zwykle stosuje się odczynniki o stężeniu t. zw. dwunormalnem, lub gdy chodzi o bardziej rozcieńczone 0,1n- i i.

Normalnym roztworem nazywamy roztwór, zawierający w litrze jeden gramorównoważnik danego związku, odmierzona objętość takiego odczynnika, np. 2n- kwasu reaguje z taką samą objętością 2n- ługu. Ciężarem równoważnikowym kwasu będzie ta ilość jego gramów, która zawiera 1,0078 g czynnego wodoru, ciężarem równoważnikowym zasady lub soli będzie ta ilość substancji, która zawiera równoważną 1,0078 g wodoru ilość innego reagującego jonu, a więc np. 17,0078 g OH i t. p. Np. ciężarem równoważnikowym będzie: jeden mol HCl (36,4648 g), NaOH (40,0046 g), NaCl, KNO₃, pół mola: H₂SO₄ (49,0378 g), Na₂CO₃, Ca(OH)₂, K₂Cr₂O₇ stosowanego do reakcyj strącania, $\frac{1}{5}$ mola KMnO₄, lub $\frac{1}{6}$ mola K₂Cr₂O₇ przy reakcjach utleniania w kwaśnym roztworze i t. d.

Podczas wykrywania bardzo małych ilości substancyj reakcje występują niedostatecznie wyraźnie i wpływ zanieczyszczeń odczynników jest bardziej szkodliwy; należy wykonać t. zw. ślepą próbę z odczynnikami bez badanej substancji, zasada ta obowiązuje bezwzględnie przy wykrywaniu śladów arsenu, żelaza, sodu i i. w razie stosowania bardzo czułych odczynników i naczyń ulegających nagryzaniu. Poza tem należy bezwzględnie nauczyć się wykonywać daną reakcję, biorąc odpowiednie (małe) ilości tej substancji, którą mamy wykrywać i w razie potrzeby dodając takie związki, które są obecne w roztworze. W niektórych przypadkach można do niewielkiej części badanej cieczy dodać ślady poszukiwanej substancji i zobaczyć czy reakcja zachodzi, gdyż skład badanej cieczy może uniemożliwić przebieg reakcji, np. gdy nie usunięto całkowicie odczynników utleniających, niedostatecznie zobojętniono i t. p.

Ogólne uwagi o czynnościach analitycznych.

Jednem z głównych zadań analizy jakościowej, szczególnie gdy, jak to zwykle bywa, chodzi o przybliżone określenie na oko zawar-

tości poszczególnych składników, jest wyodrębnienie ich z mieszaniny. Jednocześnie ułatwia to utożsamianie ich, aczkolwiek nowe metody kroplowe i mikrochemiczne dążą do szybkiego wykrywania składników bez ich wyodrębniania.

Klasyczny, systematyczny przebieg analizy jakościowej na katjony wymaga oddzielania nie tylko strąconych zapomocą HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ grup ich, lecz i poszczególnych katjonów. Niezbędne są przytem takie czynności jak strącanie osadów, sączenie, przemywanie, rozpuszczanie, które zabierają bardzo dużo czasu. Im większa jest ilość osadu, im więcej cieczy trzeba odparować, ew. odsączyć, tem dłużej trwa analiza. Dlatego w analizie dążono do opracowania takich metod postępowania i tak czułych reakcyj, które umożliwiłyby badanie jak najmniejszych ilości substancji. Sposoby kroplowe odpowiadają powyższemu warunkom, lecz ujemną ich stroną jest trudność zorientowania się w ilościowym składzie próbki.

O ile nie chodzi o wykrycie znikomych śladów i bardzo małych domieszek, to należy brać do analizy jak najmniej substancji, nie więcej niż 0,1 g.

Po wykonaniu wstępnych prób, dobraniu rozpuszczalnika i w razie potrzeby subtelnem sproszkowaniu, rozpuszcza się próbkę w dostatecznej ilości rozpuszczalnika. Przy rozpuszczaniu główne znaczenie posiada: stężenie kwasu lub zasady i temperatura, dokładne sproszkowanie i mieszanie przyspieszają rozpuszczanie.

Do wykonania reakcyj należy brać zwykle tylko niezbędną ilość odczynnika, zbyteczny nadmiar jest zawsze szkodliwy, jedynie w niektórych przypadkach, wymienionych w przepisach, bywa potrzebny duży nadmiar. Odczynnik dodaje się kroplami, aż do chwili, gdy przestanie strącać osad (ew. rozpuszczać go), gdyby to było trudne do zauważenia, można zapomocą mikrosączka (por. niżej) odsączyć kroplę cieczy i stwierdzić w niej obecność nadmiaru odczynnika (jest to zwykle pewniejsze niż próba odczynnikami na strącany jon).

Odpowiednio do małej ilości próbki należy dobierać wymiary naczyń, wystarczają większe i zwykle próbówki, malutkie (o pojemności do 50 cm^3) zleweczki (dogodne są zwężone u góry), kolbki i parowniczkki.

Osady przeznaczone do sączenia należy strącać na gorąco, lepiej jednak nie gotując cieczy. Ogrzewanie w ciągu pewnego czasu powoduje również powstawanie większych kryształów lub kłaczków. Do sączenia, szczególnie większych ilości cieczy, lepiej przystąpić po opadnięciu osadu. Osady krystaliczne tworzą nieraz przesycone roztwory, pocieranie precikiem ścianek naczyń przyspiesza wtedy strącanie.

Osady oddziela się od bardzo dużych ilości cieczy zapomocą dekantacji i sączenia, od mniejszych najlepiej odwirować, małe ilości można też odsączyć zapomocą mikrosączka.

Bardzo małe ilości osadu, potrzebnego do dalszych badań, z naj-

mniejszemi stratami można wyodrębnić zapomocą wirówki. Gdy mamy cieczy więcej niż wynosi pojemność probówki wirówkowej, można zlać klarowną ciecz po odwirowaniu osadu i dodać nową porcję. Ciecz łatwo zlać lub zebrać pipetką, nie poruszając osadu. Osad można przemyć po całkowitem zlanii cieczy, należy go tylko zmieszać pręcikiem z nieznaczną ilością wody i odwirować.

W braku wirówki odsącza się osady przez mały gładki sączek, którego wielkość wybiera się odpowiednio do ilości osadu, a nie cieczy. Stosowanie zbyt dużego sączka powoduje duże straty osadu, całkowite zaś napełnienie sączka osadem utrudnia dobre przemycie i zbiera więcej czasu na sączenie. Sączek winien być równo obcięty, po włożeniu nieco mniejszy od lejka, do którego winien szczelnie przylegać. Sączki fałdowane można stosować tylko wtedy, gdy do badania potrzebna jest ciecz a nie osad, gdyż ten ostatni trudno przemyć na fałdowanym sączku. W analizie jakościowej rzadko zachodzi potrzeba tak starannego przemywania osadu, jak w oznaczeniach ilościowych. Pierwszy przesącz, otrzymany podczas przemywania osadu, przyłącza się do głównego przesączu. Następnie osad przemywa się jeszcze parę razy w zależności od potrzeby usunięcia zawartych w nim domieszek i te dalsze przesącze zwykle można odrzucić. Przemywać należy, o ile właściwości osadu pozwalają, wodą gorącą, najlepiej przed chwilą zagotowaną w probówce. Wodą wypełnia się sączek całkowicie, dolewając ją po zupełnem spłynięciu cieczy z sączka, z wyjątkiem przemywania siarczków strąconych siarczkiem amonowym, które przeważnie łatwo utleniają się na powietrzu. Do przemywania stosuje się zasadę, że lepiej przemyć więcej razy małymi porcjami, niż mniej — większemi. Ze względu na rozpuszczalność osadów i stratę czasu, należy przemywać osad możliwie małą ilością wody.

Osadu z sączka nie zbiera się szpadelkiem, gdyż przy racjonalnem wykonaniu analizy osady bywają tak małe, że podobne postępowanie powoduje duże straty. Sączek, z którego ciecz spłynęła całkowicie, ew. zlekka wyciśnięty na bibule, można przyłożyć do parowniczkii tak, aby osad przykleił się do jej powierzchni, po odjęciu sączka przeważna część osadu pozostanie w parowniczkce. Gdyby jeszcze sporo zostało na sączku, to należy położyć go na szkiełku zegarkowem osadem do góry i zmyć pozostały osad do parowniczkii silnym, lecz cienkim strumieniem wody. Gdyby przypadkowo użyto do tego za dużo wody, nadmiar jej odparować należy na łaźni.

Stosowanie rozrzedzenia do sączenia osadów, szczególnie niezbyt obfitych, bywa zbyt częste, a często nawet niewskazane. O ile właściwości osadu pozwalają lepiej stosować bibułę szybkosączącą, poza tem należy dbać o to, aby po szczelnem włożeniu sączka do lejka i nalaniu do niego wody napełniła ona całkowicie rurkę lejka i pozostała tam

po spłynięciu wody z sączka. W razie zachowania tej ostrożności dogodniejsze będą lejki z długą rurką.

Bardzo przyspiesza się sączenie w specjalnych lejkach do szybkiego sączenia firmy Schott; warto je stosować jedynie wtedy, gdy osad jest odpowiednio duży.

Małych ilości osadów, szczególnie rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach, można nie oddzielać od sączka, lecz na nim rozpuszczać. Aby jednak nie użyć do tej czynności zbyt dużych ilości kwasu, można pierwszy przesącz zebrać do próbówki, ew. ogrzać go w niej i zlać ponownie na osad. Nowy przesącz zebrać do drugiej próbówki i powtarzać tę czynność do całkowitego rozpuszczenia osadu. Można również na koniec lejka założyć krótką rurkę gumową, zamkniętą ściskaczem i otworzyć ten ostatni, gdy osad rozpuści się całkowicie. Celem przyspieszenia rozpuszczania można ostrożnie zmieszać przecikiem osad z kwasem.

Często się zdarza, że, rozpuszczając osady w kwasach, daje się zupełnie niepotrzebnie duży nadmiar rozpuszczalnika. Zobojętnianie tego nadmiaru bywa w wielu przypadkach niewskazane, należy go więc wtedy usunąć zapomocą odparowania cieczy. Kwasy rozcieńczone podczas parowania stają się początkowo tylko bardziej stężone i dopiero taki stężony kwas ulatnia się podczas parowania, z tego więc względu niedostateczne odparowanie cieczy nie usuwa wcale nadmiaru kwasu.

Stężyć roztwory można albo w parowniczkach na łaźni wodnej (kwas siarkowy — na powietrznej, zrobionej np. z siatki azbestowej i położonym na niej trójkątem), albo w zlewkach pogrążonych do łaźni wodnej, aby ciecz nie skraplała się na ściankach. Małe ilości cieczy można odparować również z próbówki, w tym celu próbówkę ogrzewa się płomieniem w pobliżu poziomu cieczy i bez przerwy mocno skłóca. Gotowanie na ogniu cieczy, zawierającej osad, jest niebezpieczne i powoduje zwykle znaczne straty, szczególnie gdy pozostaje mało cieczy.

Rozpuszczanie osadów i substancji badanej w stężonych kwasach, jak zresztą i wszelkie prace z siarkowodorem, bromem, cyjanem, odparowywanie kwasów i t. p. należy wykonywać bezwzględnie pod ciągłym.

Do zobojętniania kwasów lub zasad należy początkowo użyć stężony odczynnik, a pod koniec dodawać bardzo ostrożnie rozcieńczonego, zakwaszając odpowiednim rozcieńczonym kwasem w razie nadmiernego zalkalizowania lub odwrotnie. Zobojętnia się zwykle wobec papierka lakmusowego. Gdy chodzi tylko o usunięcie mocnego kwasu, to można stosować papierek z oranżem metylowym, a ługu — z fenoloftaleiną.

Co się tyczy materiałów naczyń, to najdogodniejsze obecnie jest szkło odporne na zmiany temperatur, takie jak Pyrex. Naczynia z takiego rodzaju szkła są znacznie grubsze od innych gatunków, są mocniejsze i pozwalają na ogrzewanie gołym ogniem bez siatek. Jednak,

gdy chodzi o wykrywanie bardzo małych ilości alkaliów i krzemionki bardziej wskazane jest użycie szkła jenajskiego lub porcelany, a szczególnie platyny; zwykle gatunki szkła ulegają nagryzającemu działaniu wody i alkalicznych cieczy. Platynowe naczynia są stosowane głównie do pracy z fluorowodorem i do stapiania krzemianów. Należy unikać stapiania w naczyniach platynowych substancyj o składzie nieznanym choćby w przybliżeniu, a to ze względu na możliwość zniszczenia platyny. Szkodliwie działają na naczynia platynowe środki silnie utleniające jak woda królewska, chlor, brom i i., stapianie z Na_2O_2 , NaOH , oraz stapianie w obecności związków ciężkich metali, które mogą ulec redukcji, jak: Sb, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag i i., a także As, S, P, Si. Naczynia platynowe winny być oczyszczone po użyciu, np. zapomocą stapiania z sodą lub kwaśnym siarczanem potasowym, a następnie odpolerowane morskim piaskiem.

W tyglach porcelanowych stapiać można wtedy, gdy chodzi o wykrycie ciężkich metali, baru i innych substancyj, nie wchodzących w skład porcelany.

Na dokładne mycie naczyń należy zwracać baczną uwagę; w niektórych przypadkach, szczególnie gdy miało się do czynienia z substancją trującą, lub silnie reagującą z wodą, lepiej to czynić samemu; łatwiej przemywać je zaraz po użyciu, wiedząc bowiem czym zanieczyściło się naczynie, można dobrać odpowiedni rozpuszczalnik.

Metody analizy kroplowej.

Wykonanie analizy sposobem kroplowym zajmuje daleko mniej czasu niż drogą systematycznej analizy, wymaga znacznie tańszych naczyń i mniejszej ich ilości, oraz wielokrotnie mniej zużywa odczynników.

W celu wykonania reakcji miesza się po kropli badanej cieczy z odczynnikiem albo na płytce porcelanowej z wgłębieniami (podobnej jak do rozrabiania farb akwarelowych), albo na pokrywie od tygla, szkiełku zegarkowem i t. p., albo też reakcje wykonywa się na odpowiednio dobranej bibule. W tym ostatnim przypadku odgrywają rolę włoskowatość, dyfuzja, adsorbcja substancyj na powierzchni włókien i związane z tem zwiększenie stężenia w poszczególnych miejscach, np. często na zewnętrznej granicy kropli. Wskutek selekcyjności adsorbcyjnej papieru różne związki, obecne w rozcieńczonym roztworze próbki, różnie rozchodzą się po bibule i otrzymuje się czasami w plamce pierścienie o różnym składzie, co pozwala na jednoczesne wykrycie zapomocą jednego odczynnika paru składników.

Wykonywanie reakcyj kroplowych wymaga niewielkiej ilości naczyń. Do nabierania cieczy potrzebne są małe pipetki albo pręciki szklane. Zapomocą pręcików o średnicy 3 mm można pobierać krople o objętości około $0,05 \text{ cm}^3$, pręciki o zwężonym końcu służą do pobie-

Analiza jakościowa.



nr 70