

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	15
1.1. Chemia analityczna i analiza chemiczna	15
1.2. Klasyfikacja metod analizy chemicznej	16
1.3. Rys historyczny	19
 2. PODSTAWY TEORETYCZNE CHEMII ANALITYCZNEJ	 21
2.1. Kinetyka i równowaga chemiczna	21
2.1.1. Szybkość reakcji	21
2.1.2. Reakcje odwracalne	23
2.1.3. Prawo działania mas	24
2.2. Podstawowe wiadomości o roztworach wodnych	26
2.2.1. Rodzaje roztworów. Rozpuszczalność	26
2.2.2. Dysocjacja elektrolityczna	27
2.2.3. Stopień dysocjacji	31
2.2.4. Elektrolity słabe	33
2.2.5. Teoria elektrolitów mocnych i pojęcie aktywności	38
2.2.6. Dysocjacja elektrolityczna wody. Iloczyn jonowy wody	42
2.2.7. Wykładnik wodorowy (pH)	45
2.2.8. Hydroliza soli	48
2.2.8.1. Hydroliza soli mocnej zasady i słabego kwasu	48
2.2.8.2. Hydroliza soli słabej zasady i mocnego kwasu	51
2.2.8.3. Hydroliza soli słabej zasady i słabego kwasu	53
2.2.8.4. Stopień hydrolizy	55
2.2.9. Roztwory buforowe (moderatory)	56
2.2.9.1. Pojemność buforowa	59
2.2.10. Wskaźniki pH	61
2.2.10.1. Fenoloftaleina	65
2.2.10.2. Oranż metylowy (metyloranż, heliantyna)	66
2.2.10.3. Czerwień metylowa	66
2.2.10.4. Wskaźniki mieszane	66
2.2.10.5. Papierki wskaźnikowe	67
2.2.11. Współczesne poglądy na kwasy i zasady	68
2.2.12. Związki amfoteryczne	71
2.3. Osady w analizie chemicznej	72
2.3.1. Rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności	73
2.3.2. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadów	78
2.3.2.1. Wpływ wspólnego jonu	78
2.3.2.2. Wpływ soli nie posiadających z osadem wspólnego jonu, czyli tzw. efekt solny	78
2.3.2.3. Wpływ jonów wodorowych	79
2.3.2.4. Hydroliza osadu	80
2.3.2.5. Wpływ temperatury	80
2.3.3. Koloidy	81
2.3.4. Otrzymywanie czystego osadu	83
2.3.4.1. Zjawisko współwytrącania	84
2.3.4.2. Zjawisko wytrącania następczego	85

2.3.5. Postać osadu	85
2.3.5.1. Wytrącanie z roztworu homogenicznego	87
2.4. Podstawowe wiadomości o procesach redukcyjno-oksydacyjnych	88
2.4.1. Reakcje redukcji i utlenienia	88
2.4.2. Sposób pisanie reakcji redukcji i utlenienia	90
2.4.3. Potencjał redukcyjno-oksydacyjny	94
2.4.4. Gramorównoważnik substancji biorących udział w reakcjach red-oks	98
2.5. Związki kompleksowe	99
2.5.1. Typy związków kompleksowych nieorganicznych	104
2.5.2. Izo- i heteropolikwasy	106
2.5.3. Nomenklatura związków kompleksowych	106
2.5.4. Stała nietrwałości	106
2.5.5. Odczynniki organiczne w analizie związków nieorganicznych	109
2.5.5.1. Związki wewnątrzkompleksowe	110
2.5.5.2. Najczęściej stosowane odczynniki organiczne	111
3. TECHNIKA LABORATORYJNA	117
3.1. Wstępne prace laboratoryjne	117
3.1.1. Regulamin pracy w laboratorium	117
3.2. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach	119
3.3. Podstawowe czynności i sprzęt laboratoryjny	121
3.3.1. Ogrzewanie i prażenie	121
3.3.2. Sprzęt używany do ogrzewania i prażenia	121
3.3.3. Oddzielanie osadów i stosowany do tego celu sprzęt	127
3.3.3.1. Sączenie	127
3.3.3.2. Odwirowywanie	130
3.3.3.3. Przemywanie	131
3.3.4. Sprzęt do suszenia i przechowywania próbek osadów i substancji chemicznych stosowanych w analizie	131
3.4. Odczynniki chemiczne	132
3.4.1. Określanie stężeń roztworów odczynników	135
3.5. Materiały do wyrobu naczyń laboratoryjnych	137
3.5.1. Mycie naczyń laboratoryjnych	140
3.6. Ważenie na wagach technicznych	143
3.7. Obróbka szkła	144
4. ANALIZA JAKOŚCIOWA	146
4.1. Czynności laboratoryjne	146
4.2. Analiza kationów. Podział na grupy analityczne	156
4.2.1. I grupa kationów	159
4.2.1.1. Srebro, Ag	159
4.2.1.2. Rtęć, Hg	162
4.2.1.3. Ołów, Pb	164
4.2.2. II grupa kationów	168
4.2.2.1. Bar, Ba	168
4.2.2.2. Stront, Sr	171
4.2.2.3. Wapń, Ca	172
4.2.3. Amid kwasu tiooctowego jako odczynnik grupowy dla kationów grupy III i IV	176
4.2.4. Wytrącanie siarczków metali ciężkich	177
4.2.5. III grupa kationów	180
4.2.5.1. Podgrupa A	180
4.2.5.1.1. Rtęć, Hg	180

4.2.5.1.2. Bizmut, Bi	183
4.2.5.1.3. Miedź, Cu	186
4.2.5.1.4. Kadm, Cd	190
4.2.5.2. Podgrupa B	194
4.2.5.2.1. Arsen, As	194
4.2.5.2.2. Antymon Sb	199
4.2.5.2.3. Cyna, Sn	202
4.2.6. IV grupa kationów	207
4.2.6.1. Glin, Al	208
4.2.6.2. Chrom, Cr	211
4.2.6.3. Żelazo, Fe	213
4.2.6.4. Nikiel, Ni	219
4.2.6.5. Kobalt, Co	221
4.2.6.6. Mangan, Mn	224
4.2.6.7. Cynk, Zn	225
4.2.7. V grupa kationów	232
4.2.7.1. Magnez, Mg	232
4.2.7.2. Potas, K	234
4.2.7.3. Sód, Na	237
4.2.7.4. Amon, NH_4^+	238
4.2.7.5. Bieg analizy V grupy kationów	240
4.2.8. Analiza kationów w obecności jonu PO_4^{3-}	241
4.3. Analiza anionów	242
4.3.1. I grupa anionów	242
4.3.1.1. Jon chlorkowy, Cl^-	243
4.3.1.2. Jon bromkowy, Br^-	245
4.3.1.3. Jon jodkowy, I^-	246
4.3.1.4. Jon cyjankowy, CN^-	247
4.3.1.5. Jon siarkocyjanianowy (rodankowy), SCN^-	249
4.3.1.6. Jon cyjanożelazynowy, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	250
4.3.1.7. Jon cyjanożelazianowy, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	250
4.3.1.8. Jon podchlorynowy, ClO^-	251
4.3.2. II grupa anionów	252
4.3.2.1. Jon siarczkowy, S^{2-}	252
4.3.2.2. Jon octanowy, CH_3COO^-	253
4.3.2.3. Jon azotynowy, NO_2^-	254
4.3.3. III grupa anionów	256
4.3.3.1. Jon siarczynowy, SO_3^{2-}	256
4.3.3.2. Jon węglanowy, CO_3^{2-}	257
4.3.3.3. Jon szczawianowy, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	258
4.3.3.4. Jon winianowy, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	258
4.3.3.5. Jon boranowy, BO_2^-	259
4.3.4. IV grupa anionów	260
4.3.4.1. Jon tiosiarczanowy, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	261
4.3.4.2. Jon chromianowy, CrO_4^{2-} i dwuchromianowy, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	262
4.3.4.3. Jon fosforanowy, PO_4^{3-}	263
4.3.4.4. Jon arsenianowy, AsO_4^{3-}	265
4.3.4.5. Jon arseninowy, AsO_3^{3-}	266
4.3.5. V grupa anionów	267
4.3.5.1. Jon azotanowy, NO_3^-	267
4.3.5.2. Jon chloranowy, ClO_3^-	269
4.3.5.3. Jon nadchloranowy, ClO_4^-	270
4.3.5.4. Jon nadmanganianowy, MnO_4^-	270
4.3.6. VI grupa anionów	271

4.3.6.1. Jon siarczanowy, SO_4^{2-}	271
4.3.6.2. Jon fluorkowy, F^-	273
4.3.6.3. Jon fluorokrzmianowy, SiF_6^{2-}	275
4.3.7. VII grupa anionów	275
4.3.7.1. Jon krzemianowy, SiO_3^{2-}	275
4.4. Systematyczna analiza substancji, wykrywanie kationów i anionów	276
4.4.1. Obserwacje wstępne	277
4.4.2. Przygotowanie substancji do analizy	277
4.4.3. Badania wstępne substancji stałej	277
4.4.4. Ogólne uwagi o rozpuszczalności soli i wodorotlenków w wodzie	282
4.4.5. Analiza kationów i anionów	283
4.5. Zestaw odczynników używanych w analizie jakościowej	286
 5. ANALIZA IŁOŚCIOWA. ZAGADNIENIA OGÓLNE	 292
5.1. Wiadomości wstępne	292
5.2. Pobieranie próbek. Średnia próbka	293
5.3. Ważenie	294
5.3.1. Rodzaje wag	294
5.3.2. Odważniki	298
5.3.3. Czulość wagi	299
5.3.4. Ważenie na wadze periodycznej	300
5.3.5. Ważenie na wadze aperiodycznej	302
5.3.6. Prawidła korzystania z wag analitycznych	303
5.3.7. Odważka analityczna	306
5.4. Przeprowadzanie próbki do roztworu	308
5.5. Metody rozdzielania	309
5.6. Metody końcowego oznaczania	311
5.7. Dokładność oznaczania	312
5.7.1. Błędy w analizie ilościowej	312
5.7.2. Dokładność i precyzja	314
5.8. Uwagi o pracy w laboratorium analizy ilościowej	316
 6. ANALIZA IŁOŚCIOWA METODAMI CHEMICZNYMI	 318
6.1. Analiza wagowa	318
6.1.1. Wiadomości wstępne	318
6.1.2. Technika analizy wagowej	319
6.1.2.1. Wytrącanie osadów	319
6.1.2.2. Odsączanie i przemywanie osadów	320
6.1.2.3. Suszenie i prażenie osadów	328
6.1.3. Przykłady oznaczeń wagowych	331
6.1.3.1. Oznaczanie wody krystalizacyjnej	331
6.1.3.2. Oznaczanie baru w postaci BaSO_4	332
6.1.3.3. Oznaczanie siarczanów w postaci BaSO_4	334
6.1.3.4. Oznaczanie wapnia w postaci CaO	336
6.1.3.5. Inne sposoby wagowego oznaczania wapnia	338
6.1.3.6. Oznaczanie magnezu w postaci $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	338
6.1.3.7. Oznaczanie magnezu w postaci hydroksychinolanu	343
6.1.3.8. Oznaczanie fosforanów w postaci $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	344
6.1.3.9. Oznaczanie magnezu obok wapnia	345
6.1.3.10. Oznaczanie srebra w postaci AgCl	347
6.1.3.11. Oznaczanie żelaza w postaci Fe_2O_3	349
6.1.3.12. Oznaczanie glinu w postaci Al_2O_3	351

6.1.3.13.1. Inne sposoby wagowego oznaczania glinu	353
6.1.3.14. Oznaczanie glinu obok żelaza	354
6.1.4. Zadania	356
6.2. Analiza miareczkowa	360
6.2.1. Wiadomości ogólne	360
6.2.1.1. Zasady analizy miareczkowej	360
6.2.1.2. Klasyfikacja metod miareczkowych	362
6.2.1.3. Naczynia miarowe	364
6.2.1.3.1. Biurety	364
6.2.1.3.2. Pipety	370
6.2.1.3.3. Kolby miarowe	372
6.2.1.3.4. Sprawdzanie pojemności naczyń miarowych	373
6.2.1.4. Roztwory mianowane	378
6.2.1.4.1. Przyrządzanie roztworów mianowanych	378
6.2.1.4.2. Obliczanie normalności roztworu	381
6.2.2. Alkacymetria	382
6.2.2.1. Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą	383
6.2.2.2. Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą	386
6.2.2.3. Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem	389
6.2.2.4. Miareczkowanie kwasów wielozasadowych	390
6.2.2.5. Roztwory mianowane	392
6.2.2.5.1. Mianowany kwas solny	393
6.2.2.5.2. Mianowany roztwór wodorotlenku sodowego	400
6.2.2.6. Przykłady oznaczeń alkacymetrycznych	403
6.2.2.6.1. Oznaczanie wodorotlenku sodowego	404
6.2.2.6.2. Oznaczanie kwasu siarkowego	404
6.2.2.6.3. Oznaczanie kwasu octowego	404
6.2.2.6.4. Oznaczanie węglanu sodowego obok wodorotlenku sodowego	404
6.2.2.6.5. Oznaczanie węglanu sodowego obok wodorowęglanu sodowego	407
6.2.2.6.6. Oznaczanie soli amonowych metodą destylacyjną	409
6.2.2.6.7. Oznaczanie soli amonowych metodą formalinową	410
6.2.2.6.8. Inne oznaczenia alkacymetryczne	411
6.2.2.6.9. Miareczkowanie alkacymetryczne w rozpuszczalnikach niewodnych	411
6.2.3. Miareczkowe metody wytrąceniowe (precypitometria)	413
6.2.3.1. Wiadomości ogólne	413
6.2.3.2. Oznaczanie chlorków metodą Mohra	415
6.2.3.2.1. Mianowany roztwór azotanu srebra	417
6.2.3.3. Oznaczanie srebra metodą Volharda	418
6.2.3.3.1. Mianowany roztwór rodanku amonowego	418
6.2.3.4. Oznaczanie chlorków metodą Volharda	419
6.2.3.5. Oznaczanie chlorków metodą K. Fajansa	421
6.2.3.6. Inne oznaczenia wytrąceniowe	423
6.2.3.6.1. Oznaczanie cynku za pomocą mianowanego roztworu cyanożelazinu potasowego	423
6.2.3.6.2. Oznaczanie cynku za pomocą mianowanego roztworu siarczku sodowego	424
6.2.3.6.3. Oznaczanie fosforanów przez wytrącanie octanem uranylu	424
6.2.3.6.4. Oznaczanie manganu za pomocą mianowanego roztworu nadmanganianu potasowego	424
6.2.3.6.5. Oznaczanie baru za pomocą mianowanego roztworu dwuchromianu potasowego	424
6.2.3.6.6. Oznaczanie baru za pomocą mianowanego roztworu siarczanu wobec rodizonianu	425
6.2.3.6.7. Merkurometryczne oznaczanie chlorków i bromków	425
6.2.4. Kompleksometria	425
6.2.4.1. Wiadomości ogólne	425
6.2.4.2. Przykłady oznaczeń kompleksometrycznych	429
6.2.4.2.1. Oznaczanie wapnia i magnezu	429
6.2.4.2.2. Oznaczanie twardości wody metodą kompleksometryczną	431

6.2.4.2.3. Oznaczanie żelaza i glinu	432
6.2.4.2.4. Oznaczanie bizmutu w preparatach farmaceutycznych	434
6.2.5. Redoksymetria	435
6.2.5.1. Zmiany potencjału utleniającego w czasie miareczkowania	435
6.2.5.2. Szybkość reakcji utleniania-redukcji	436
6.2.5.3. Wskaźniki stosowane w redoksymetrii	436
6.2.6. Nadmanganianometria	438
6.2.6.1. Właściwości nadmanganianu potasowego	438
6.2.6.1.1. Mianowany roztwór nadmanganianu potasowego	440
6.2.6.2. Przykłady oznaczeń nadmanganianometrycznych	442
6.2.6.2.1. Oznaczanie żelaza	442
6.2.6.2.2. Oznaczanie nadtlenu wodoru	446
6.2.6.2.3. Oznaczanie manganu obok żelaza (met. Volharda i Wolffa)	446
6.2.6.2.4. Inne oznaczenia nadmanganianometryczne	449
6.2.7. Jodometria	450
6.2.7.1. Wiadomości ogólne	450
6.2.7.2. Roztwory mianowane	451
6.2.7.2.1. Mianowany roztwór jodu	451
6.2.7.2.2. Mianowany roztwór tiosiarczanu sodowego	453
6.2.7.2.3. Mianowany roztwór kwasu arsenawego	458
6.2.7.2.4. Wskaźnik skrobiowy	459
6.2.7.3. Przykłady oznaczeń jodometrycznych	460
6.2.7.3.1. Oznaczanie trójtlenku arsenu	460
6.2.7.3.2. Oznaczanie dwuchromianu potasowego	461
6.2.7.3.3. Oznaczanie miedzi	461
6.2.7.3.4. Inne oznaczenia jodometryczne	462
6.2.8. Inne metody redoksymetryczne	464
6.2.8.1. Cerometria	464
6.2.8.2. Chromianometria	465
6.2.8.3. Bromianometria	465
6.2.8.4. Miareczkowanie roztworami podchlorynu wapniowego	466
6.2.8.5. Tytanometria	467
6.2.9. Zadania z analizy miareczkowej	469
7. ANALIZA ILOŚCIOWA METODAMI INSTRUMENTALNYMI	473
7.1. Metody optyczne	473
7.1.1. Wiadomości ogólne	473
7.1.2. Spektrofotometria absorpcyjna. Kolorymetria	473
7.1.2.1. Barwa i struktura cząsteczki	474
7.1.2.2. Prawa absorpcji	475
7.1.2.3. Wizualne metody kolorymetryczne (kolorymetria właściwa)	477
7.1.2.4. Fotoelektryczne metody pomiarów kolorymetrycznych	480
7.1.3. Nefelometria i turbidymetria	487
7.1.4. Fluorymetria	488
7.1.5. Spektralna analiza emisyjna	488
7.1.5.1. Spektrografia	488
7.1.5.2. Fotometria płomieniowa	489
7.1.6. Refraktometria	491
7.1.7. Polarymetria	491
7.2. Metody elektrochemiczne	491
7.2.1. Wiadomości ogólne	491
7.2.2. Potencjometria	492
7.2.2.1. Elektrometryczne pomiary pH roztworu	492

7.2.2.1.1. Pomiar pH metodą potencjometryczną z użyciem elektrody szklanej	494
7.2.2.1.2. Miareczkowanie potencjometryczne	494
7.2.3. Elektroliza	501
7.2.4. Polarografia	505
7.2.4.1. Zasady analizy polarograficznej	505
7.2.4.2. Aparatura polarograficzna	509
7.2.5. Miareczkowanie amperometryczne	514
7.2.6. Konduktometria	515
7.3. Chromatografia	520
7.3.1. Wiadomości ogólne	520
7.3.2. Chromatografia bibułowa	523
7.3.3. Chromatografia cienkowarstwowa	524
 8. PRZYKŁADY STOSOWANIA ILOŚCIOWYCH METOD ANALITYCZNYCH	 526
8.1. Analiza krzemianu	526
8.2. Ważniejsze sposoby oznaczania niektórych pierwiastków	532
 PIŚMIENNICTWO	 547
 TABLICE LOGARYTMICZNE	 549
 SKOROWIDZ	 553