

## SPIS RZECZY

|                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| Wykaz ważniejszych symboli stosowanych w tekście . . . . .      | 11        |
| Wykaz tablic . . . . .                                          | 11        |
| Wykaz schematów . . . . .                                       | 12        |
| <b>1. Zagadnienia ogólne . . . . .</b>                          | <b>13</b> |
| 1.1. Wstęp . . . . .                                            | 13        |
| 1.2. Zarys rozwoju chemii analitycznej . . . . .                | 15        |
| 1.3. Laboratorium analityczne. Sprzęt . . . . .                 | 18        |
| 1.3.1. Sprzęt metalowy . . . . .                                | 19        |
| 1.3.2. Sprzęt ze szkła, kwarcu i porcelany . . . . .            | 20        |
| 1.3.3. Sprzęt z tworzyw sztucznych, gumy i drewna . . . . .     | 22        |
| 1.4. Woda. Odczynniki chemiczne. . . . .                        | 23        |
| 1.4.1. Woda stosowana w laboratorium . . . . .                  | 23        |
| 1.4.2. Odczynniki chemiczne . . . . .                           | 25        |
| 1.5. Roztwory. Wyrażanie stężeń . . . . .                       | 27        |
| 1.6. Bezpieczeństwo pracy w laboratorium analitycznym . . . . . | 31        |
| 1.7. Literatura . . . . .                                       | 33        |
| <b>2. Równowagi w roztworach . . . . .</b>                      | <b>35</b> |
| 2.1. Uwagi wstępne . . . . .                                    | 35        |
| 2.2. Prawo działania mas. Stała równowagi . . . . .             | 37        |
| 2.3. Aktywność. Siła jonowa. . . . .                            | 40        |
| 2.4. Stała i stopień dysocjacji . . . . .                       | 44        |
| <b>3. Reakcje kwas–zasada . . . . .</b>                         | <b>50</b> |
| 3.1. Pojęcia kwasu i zasady . . . . .                           | 50        |
| 3.1.1. Wprowadzenie . . . . .                                   | 50        |
| 3.1.2. Teoria Brønsteda; rola rozpuszczalnika . . . . .         | 51        |
| 3.2. Iloczyn jonowy wody. Pojęcie pH . . . . .                  | 55        |
| 3.3. Wartości pH roztworów kwasów i zasad . . . . .             | 58        |
| 3.3.1. Stałe dysocjacji. Obliczanie pH roztworów. . . . .       | 58        |
| 3.3.2. Wskaźniki pH . . . . .                                   | 66        |
| 3.4. Reakcje kwasów z zasadami . . . . .                        | 67        |
| 3.4.1. Układ mocny kwas–mocna zasada. . . . .                   | 67        |
| 3.4.2. Układ mocny kwas–słaba zasada . . . . .                  | 68        |
| 3.4.3. Układ słaby kwas–mocna zasada . . . . .                  | 71        |
| 3.4.4. Układ słaby kwas–słaba zasada. . . . .                   | 75        |

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5. Kwasy i zasady wieloprotonowe . . . . .                         | 78         |
| 3.6. Reakcje hydrolizy . . . . .                                     | 82         |
| 3.7. Roztwory buforowe . . . . .                                     | 84         |
| 3.7.1. Efekt buforowy . . . . .                                      | 84         |
| 3.7.2. Pojemność buforowa . . . . .                                  | 89         |
| 3.8. Kwasy i zasady w analizie chemicznej . . . . .                  | 92         |
| <b>4. Reakcje tworzenia się kompleksów i ich struktura . . . . .</b> | <b>96</b>  |
| 4.1. Wstęp . . . . .                                                 | 96         |
| 4.2. Równowagi reakcji tworzenia się kompleksów . . . . .            |            |
| 4.2.1. Stałe reakcji . . . . .                                       | 98         |
| 4.2.2. Stopniowe tworzenie się kompleksów . . . . .                  | 100        |
| 4.2.3. Warunkowe stałe trwałości . . . . .                           | 104        |
| 4.2.4. Wpływ pH na reakcje kompleksowania . . . . .                  | 105        |
| 4.3. Struktura kompleksów . . . . .                                  | 108        |
| 4.3.1. Kompleksy proste . . . . .                                    | 108        |
| 4.3.2. Liczba koordynacyjna. Wiązania . . . . .                      | 109        |
| 4.3.3. Kompleksy chelatowe . . . . .                                 | 111        |
| 4.3.4. Kompleksy asocjacyjne . . . . .                               | 114        |
| 4.3.5. Kompleksy wielordzeniowe . . . . .                            | 116        |
| 4.4. Ligandy i metale tworzące kompleksy . . . . .                   | 117        |
| 4.4.1. Ligandy. Atomy ligandowe . . . . .                            | 117        |
| 4.4.2. Zdolność metali do tworzenia kompleksów . . . . .             | 119        |
| 4.5. Niektóre właściwości kompleksów . . . . .                       | 122        |
| 4.5.1. Labilność i bierność kompleksów . . . . .                     | 122        |
| 4.5.2. Rozpuszczalność ligandów i kompleksów w wodzie . . . . .      | 123        |
| 4.5.3. Barwność ligandów i kompleksów . . . . .                      | 125        |
| 4.6. Reakcje maskowania . . . . .                                    | 126        |
| 4.7. Zastosowanie kompleksów w analizie . . . . .                    | 129        |
| <b>5. Reakcje utleniania-redukcji . . . . .</b>                      | <b>136</b> |
| 5.1. Podstawy reakcji redoks . . . . .                               | 136        |
| 5.2. Potencjały redoks . . . . .                                     | 141        |
| 5.3. Przebieg reakcji redoks . . . . .                               | 145        |
| 5.3.1. Równowagi reakcji . . . . .                                   | 145        |
| 5.3.2. Reakcje zahamowane i katalizowane . . . . .                   | 147        |
| 5.3.3. Substancje amfoteryczne redoks . . . . .                      | 148        |
| 5.3.4. Wskaźniki redoks . . . . .                                    | 150        |
| 5.4. Wpływ środowiska na reakcje redoks . . . . .                    | 150        |
| 5.4.1. Wpływ kwasowości . . . . .                                    | 150        |
| 5.4.2. Wpływ kompleksowania . . . . .                                | 154        |
| 5.4.3. Formalne (rzeczywiste) potencjały redoks . . . . .            | 158        |
| 5.5. Zastosowanie reakcji redoks w analizie . . . . .                | 159        |
| 5.5.1. Utleniacze i reduktory . . . . .                              | 159        |
| 5.5.2. Reakcje redoks w analizie jakościowej . . . . .               | 162        |
| <b>6. Reakcje strącania osadów . . . . .</b>                         | <b>164</b> |
| 6.1. Iloczyn rozpuszczalności i rozpuszczalność . . . . .            | 164        |
| 6.2. Wpływ pH na reakcje strącania osadów . . . . .                  | 173        |
| 6.2.1. Substancje o charakterze amfoterycznym . . . . .              | 173        |

|                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2.2. Sole słabych kwasów . . . . .                                         | 178        |
| 6.2.3. Wpływ reakcji strącania na pH roztworu . . . . .                      | 181        |
| 6.3. Wpływ reakcji kompleksowania na reakcje strąceniowe . . . . .           | 182        |
| 6.3.1. Strącanie jonu w obecności czynnika kompleksującego . . . . .         | 183        |
| 6.3.2. Rozpuszczanie osadów . . . . .                                        | 184        |
| 6.3.3. Maskowanie . . . . .                                                  | 185        |
| 6.4. Reakcje strącania a reakcje redoks. . . . .                             | 187        |
| 6.5. Osady analityczne i ich czystość . . . . .                              | 188        |
| 6.6. Strącanie z roztworów homogenicznych . . . . .                          | 190        |
| <b>7. Inne reakcje analityczne . . . . .</b>                                 | <b>192</b> |
| 7.1. Reakcje w środowisku stopionych soli . . . . .                          | 192        |
| 7.2. Reakcje kinetyczne. . . . .                                             | 194        |
| 7.2.1. Reakcje katalityczne . . . . .                                        | 195        |
| 7.2.2. Reakcje indukowane . . . . .                                          | 195        |
| 7.2.3. Uwagi ogólne . . . . .                                                | 197        |
| 7.3. Niektóre reakcje związków organicznych . . . . .                        | 198        |
| 7.3.1. Reakcje podstawiania i przyłączania chlorowca . . . . .               | 198        |
| 7.3.2. Reakcje kondensacji aldehydów i ketonów. . . . .                      | 198        |
| 7.3.3. Reakcje utleniania aldehydów . . . . .                                | 199        |
| 7.3.4. Reakcje diazowania . . . . .                                          | 200        |
| 7.3.5. Reakcje sprzęgania . . . . .                                          | 200        |
| <b>8. Ogólne zagadnienia analizy jakościowej . . . . .</b>                   | <b>202</b> |
| 8.1. Wstęp . . . . .                                                         | 202        |
| 8.1.1. Skala analizy chemicznej . . . . .                                    | 203        |
| 8.1.2. Czułość (wykrywalność) reakcji . . . . .                              | 203        |
| 8.2. Metody rozdzielania . . . . .                                           | 205        |
| 8.2.1. Metody strąceniowe . . . . .                                          | 205        |
| 8.2.2. Metody ekstrakcyjne. . . . .                                          | 207        |
| 8.2.3. Metody wykorzystujące lotność substancji . . . . .                    | 209        |
| 8.2.4. Wymiana jonowa . . . . .                                              | 210        |
| 8.2.5. Metody chromatograficzne. . . . .                                     | 212        |
| 8.3. Metody analizy jakościowej . . . . .                                    | 214        |
| 8.3.1. Analiza wybiórcza i systematyczna. . . . .                            | 214        |
| 8.3.2. Analiza kroplowa . . . . .                                            | 215        |
| 8.3.3. Analiza mikrokrystalskopowa . . . . .                                 | 216        |
| 8.3.4. Tworzenie barwnych pereł. . . . .                                     | 217        |
| 8.3.5. Analiza pirochemiczna . . . . .                                       | 218        |
| 8.3.6. Spektralna emisyjna analiza jakościowa. Barwienie płomienia . . . . . | 218        |
| 8.3.7. Analiza fluorescencyjna . . . . .                                     | 220        |
| 8.4. Analityczny podział pierwiastków . . . . .                              | 220        |
| 8.4.1. Analityczny podział kationów . . . . .                                | 221        |
| 8.4.2. Analityczny podział anionów. . . . .                                  | 225        |
| 8.5. Technika analizy jakościowej . . . . .                                  | 227        |
| 8.5.1. Wykonanie analizy w skali półmikro. . . . .                           | 227        |
| 8.5.2. Zastosowanie tioacetamidu w analizie jakościowej . . . . .            | 231        |
| <b>9. Wykrywanie kationów . . . . .</b>                                      | <b>233</b> |
| 9.1. Grupowe reakcje kationów . . . . .                                      | 233        |
| 9.1.1. Reakcje z chlorkami . . . . .                                         | 233        |

|         |                                                          |     |
|---------|----------------------------------------------------------|-----|
| 9.1.2.  | Reakcje z siarczkami w środowisku kwaśnym . . . . .      | 235 |
| 9.1.3.  | Reakcje z siarczkami w środowisku amoniakalnym . . . . . | 240 |
| 9.1.4.  | Reakcje z wodorotlenkami alkalicznymi . . . . .          | 242 |
| 9.1.5.  | Reakcje z amoniakiem. . . . .                            | 249 |
| 9.1.6.  | Reakcje z węglanami alkalicznymi . . . . .               | 251 |
| 9.1.7.  | Reakcje z węglanem amonowym . . . . .                    | 253 |
| 9.1.8.  | Reakcje z fosforanami . . . . .                          | 254 |
| 9.1.9.  | Reakcje z siarczanami . . . . .                          | 257 |
| 9.1.10. | Reakcje z chromianami . . . . .                          | 258 |
| 9.1.11. | Reakcje z jodkami . . . . .                              | 259 |
| 9.1.12. | Reakcje z fluorkami . . . . .                            | 261 |
| 9.1.13. | Reakcje z cyjankami . . . . .                            | 262 |
| 9.1.14. | Reakcje ze szczawianami . . . . .                        | 263 |
| 9.1.15. | Reakcje z 8-hydroksychinoliną . . . . .                  | 264 |
| 9.2.    | Analityczna charakterystyka kationów . . . . .           | 265 |
| 9.2.1.  | Srebro Ag . . . . .                                      | 266 |
| 9.2.2.  | Rtęć Hg . . . . .                                        | 268 |
| 9.2.3.  | Ołów Pb . . . . .                                        | 270 |
| 9.2.4.  | Tal Tl . . . . .                                         | 273 |
| 9.2.5.  | Bismut Bi . . . . .                                      | 274 |
| 9.2.6.  | Miedź Cu . . . . .                                       | 276 |
| 9.2.7.  | Kadm Cd . . . . .                                        | 279 |
| 9.2.8.  | Ren Re . . . . .                                         | 280 |
| 9.2.9.  | Arsen As . . . . .                                       | 281 |
| 9.2.10. | Antymon Sb . . . . .                                     | 284 |
| 9.2.11. | Cyna Sn . . . . .                                        | 287 |
| 9.2.12. | German Ge . . . . .                                      | 289 |
| 9.2.13. | Molibden Mo . . . . .                                    | 290 |
| 9.2.14. | Wolfram W . . . . .                                      | 292 |
| 9.2.15. | Złoto Au . . . . .                                       | 294 |
| 9.2.16. | Platynowce . . . . .                                     | 296 |
| 9.2.17. | Kobalt Co . . . . .                                      | 297 |
| 9.2.18. | Nikiel Ni . . . . .                                      | 300 |
| 9.2.19. | Cynk Zn . . . . .                                        | 301 |
| 9.2.20. | Mangan Mn . . . . .                                      | 303 |
| 9.2.21. | Żelazo Fe . . . . .                                      | 305 |
| 9.2.22. | Wanad V . . . . .                                        | 309 |
| 9.2.23. | Uran U . . . . .                                         | 310 |
| 9.2.24. | Ind In . . . . .                                         | 312 |
| 9.2.25. | Gal Ga . . . . .                                         | 313 |
| 9.2.26. | Glin Al . . . . .                                        | 313 |
| 9.2.27. | Chrom Cr . . . . .                                       | 316 |
| 9.2.28. | Tytan Ti . . . . .                                       | 318 |
| 9.2.29. | Cyrkon Zr i hafn Hf . . . . .                            | 319 |
| 9.2.30. | Tor Th . . . . .                                         | 321 |
| 9.2.31. | Cer Ce . . . . .                                         | 322 |
| 9.2.32. | Pierwiastki ziem rzadkich . . . . .                      | 323 |
| 9.2.33. | Niob Nb i tantal Ta . . . . .                            | 324 |
| 9.2.34. | Beryl Be . . . . .                                       | 325 |
| 9.2.35. | Wapń Ca . . . . .                                        | 327 |
| 9.2.36. | Stront Sr . . . . .                                      | 328 |

|                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 9.2.37. Bar Ba . . . . .                                            | 329        |
| 9.2.38. Magnez Mg . . . . .                                         | 331        |
| 9.2.39. Potas K . . . . .                                           | 332        |
| 9.2.40. Sód Na . . . . .                                            | 335        |
| 9.2.41. Lit Li . . . . .                                            | 336        |
| 9.2.42. Rubid Rb i cez Cs . . . . .                                 | 337        |
| 9.2.43. Jon amonowy $\text{NH}_4^+$ . . . . .                       | 337        |
| 9.3. Schematy analizy mieszaniny kationów . . . . .                 | 338        |
| 9.4. Postępowanie w obecności przeszkadzających anionów . . . . .   | 348        |
| 9.4.1. Sposoby oddzielania fosforanów . . . . .                     | 348        |
| 9.4.2. Sposoby oddzielania innych anionów . . . . .                 | 350        |
| <b>10. Wykrywanie anionów . . . . .</b>                             | <b>351</b> |
| 10.1. Wstępne reakcje anionów . . . . .                             | 351        |
| 10.1.1. Reakcje z rozcieńczonym kwasem siarkowym (solnym) . . . . . | 351        |
| 10.1.2. Reakcje ze stężonym kwasem siarkowym . . . . .              | 353        |
| 10.1.3. Reakcje z azotanem srebra . . . . .                         | 354        |
| 10.1.4. Reakcje z chlorkiem baru . . . . .                          | 356        |
| 10.1.5. Reakcje z jodkiem potasowym . . . . .                       | 357        |
| 10.1.6. Reakcje z jodem . . . . .                                   | 358        |
| 10.1.7. Reakcje z nadmanganianem potasowym . . . . .                | 358        |
| 10.2. Analityczna charakterystyka anionów . . . . .                 | 359        |
| 10.2.1. Fluor F . . . . .                                           | 359        |
| 10.2.2. Chlor Cl . . . . .                                          | 361        |
| 10.2.3. Brom Br . . . . .                                           | 365        |
| 10.2.4. Jod I . . . . .                                             | 367        |
| 10.2.5. Siarka S . . . . .                                          | 370        |
| 10.2.6. Selen Se . . . . .                                          | 375        |
| 10.2.7. Tellur Te . . . . .                                         | 376        |
| 10.2.8. Azot N . . . . .                                            | 377        |
| 10.2.9. Fosfor P . . . . .                                          | 379        |
| 10.2.10. Węgiel C . . . . .                                         | 381        |
| 10.2.11. Krzem Si . . . . .                                         | 388        |
| 10.2.12. Bor B . . . . .                                            | 389        |
| 10.3. Postępowanie w obecności kationów przeszkadzających . . . . . | 390        |
| <b>11. Badanie próbek materiałów . . . . .</b>                      | <b>392</b> |
| 11.1. Wstępne oględziny i próby . . . . .                           | 392        |
| 11.1.1. Zabarwienie . . . . .                                       | 392        |
| 11.1.2. Zapach . . . . .                                            | 392        |
| 11.1.3. Ogrzewanie i prażenie . . . . .                             | 393        |
| 11.1.4. Barwienie płomienia palnika . . . . .                       | 394        |
| 11.1.5. Tworzenie barwnych pereł . . . . .                          | 394        |
| 11.2. Rozpuszczanie (rozkład) próbki . . . . .                      | 394        |
| 11.2.1. Rozpuszczanie w wodzie . . . . .                            | 394        |
| 11.2.2. Rozpuszczanie w kwasach i alkaliach . . . . .               | 395        |
| 11.2.3. Stapianie próbek z topnikami . . . . .                      | 397        |
| 11.3. Analiza soli i ich mieszanin . . . . .                        | 398        |
| 11.4. Analiza metali i stopów . . . . .                             | 402        |
| 11.4.1. Analiza stali . . . . .                                     | 404        |

---

|                                                        |            |
|--------------------------------------------------------|------------|
| 11.4.2. Analiza stali stopowej . . . . .               | 405        |
| 11.4.3. Analiza mosiądzu . . . . .                     | 406        |
| 11.4.4. Analiza brązu . . . . .                        | 407        |
| 11.4.5. Analiza stopu glinu. . . . .                   | 408        |
| 11.5. Analiza rud i minerałów . . . . .                | 410        |
| 11.5.1. Analiza krzemianów i glinokrzemianów . . . . . | 410        |
| 11.5.2. Analiza minerałów węglanowych . . . . .        | 411        |
| 11.5.3. Analiza innych minerałów . . . . .             | 411        |
| <b>Skorowidz . . . . .</b>                             | <b>413</b> |