

Grzegorz Schroeder, Błażej Gierczyk,
Bogusława Łęska

Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych z
chemii analitycznej

Poznań, 2007

Autorzy:

prof. dr hab. Grzegorz Schroeder;
dr Bogusława Łęska,
dr Błażej Gierczyk

**Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii,
Zakład Chemii Supramolekularnej,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: schroede@amu.edu.pl**

ISBN 83-917489-2-8

Różnorodność pracy w laboratorium stwarza o wiele większe ryzyko wystąpienia wypadku niż podczas ściśle opracowanych procesów produkcyjnych. Z tego względu należy rygorystycznie przestrzegać przepisów BHP. Każde laboratorium posiada szczegółowy regulamin uwzględniający specyfikę pracy i warunków tam panujących.

1 Regulamin pracowni z chemii analitycznej

1. Studenci przebywają na pracowni wyłącznie w dniach i godzinach przewidzianych planem zajęć.
2. Student na pracowni zobowiązany jest przebywać w kitlu oraz w okularach ochronnych.
3. Zabrania się wykonywania doświadczeń nie umieszczonych w harmonogramie ćwiczeń oraz wnoszenia odczynników w z pracowni.
4. Na stanowiskach pracy należy zachować porządek. Na stole laboratoryjnym mogą znajdować się tylko przedmioty i rzeczy związane z bezpośrednim wykonywaniem ćwiczenia, ubrania wierzchnie należy zostawiać w szatni.
5. Studentów obowiązuje oszczędzanie odczynników, wody destylowanej, gazu oraz energii elektrycznej.
6. Zabrania się spożywania posiłków oraz picia napojów podczas pobytu na pracowni.
7. Palenie tytoniu jest zabronione w całym gmachu Collegium Chemicum.
8. W przypadku powstania pożaru należy natychmiast zaalarmować prowadzących ćwiczenia oraz, zgodnie z ich wskazówkami, opuścić salę ćwiczeń.
9. Zaistniałe poparzenia lub skaleczenia należy natychmiast zgłaszać prowadzącym ćwiczenia.
10. W przypadku wystąpienia objawów zatrucia należy zgłosić się do osoby prowadzącej ćwiczenia. Jeśli takie objawy zostaną zauważone po godzinach ćwiczeń należy natychmiast zgłosić się do lekarza.
11. Zabrania się pipetowania ustami wszelkich cieczy.
12. Warunkiem otrzymania zaliczenia jest wykonanie ćwiczeń przewidzianych programem oraz rozliczenie się ze powierzonego sprzętu laboratoryjnego.
13. Rażące przekroczenie obowiązujących przepisów może pociągnąć za sobą usunięcie z pracowni oraz inne konsekwencje dyscyplinarne przewidziane regulaminem studiów.

TELEFONY ALARMOWE

Pogotowie ratunkowe	999
Straż pożarna	998

2 Praca i bezpieczeństwo pracy w laboratorium chemicznym

Praca w laboratorium chemicznym wymaga spokoju, skupienia i ciszy. Wszelkie czynności należy wykonywać spokojnie i rozważnie, zwracać uwagę na jakość wykonywanej pracy, przestrzegać porządku i czystości. Przed przystąpieniem do wykonywanego ćwiczenia sprawdzić, czy wszystko jest przygotowane do odpowiedniego wykonania zadania (odczynniki, sprzęt itd.).

2.1 Zasady pracy w laboratorium chemicznym

2.1.1 Przed przystąpieniem do pracy

Praca w laboratorium powinna być poprzedzona odpowiednimi przygotowaniem:

- szczegółowe zapoznanie się z rozmieszczeniem sprzętu gaśniczego i instrukcjami jego użycia, apteczki laboratoryjnej, telefonu alarmowego oraz wyjść ewakuacyjnych;
- zaznajomienie się z częścią teoretyczną zagadnienia;
- poznanie właściwości stosowanych odczynników, sposobów bezpiecznego obchodzenia się z nimi, ich utylizacji oraz udzielania pierwszej pomocy w razie wypadku;
- poznanie aparatury używanej podczas wykonywania pracy;
- sprawdzenie czystości miejsca pracy oraz jego okolic, należy także sprawdzić sprawność instalacji, które używane będą w czasie eksperymentu;
- sprawdzenie kompletności wyposażenia potrzebnego do pracy.

2.1.2 W czasie wykonywania ćwiczenia

W celu bezpiecznego przeprowadzenia eksperymentu należy:

- bezwzględnie stosować się do zaleceń prowadzącego ćwiczenia;
- nigdy nie pracować w laboratorium samemu;
- zachowywać porządek w miejscu pracy, zwracając uwagę na rodzaje powstających odpadków i związanych z nimi zagrożeń;
- używać fartuchów ochronnych, powinny one być białe, bawełniane, zapinane z przodu, w czasie wykonywania czynności laboratoryjnych powinny być one zapięte;
- cały czas nosić okulary ochronne lub inne osłony twarzy osłaniające oczy zarówno z przodu jak i z boku;
- wszystkie niebezpieczne doświadczenia przeprowadzać pod dyktando ze sprawnym wyciągiem;
- unikać gromadzenia większej ilości odczynników na stole laboratoryjnym;
- ewentualne wyjścia z pracowni podczas zajęć należy zgłaszać prowadzącemu zajęcia.

2.1.3 Po zakończeniu ćwiczenia

Przed opuszczeniem laboratorium należy:

- umyć i pochować wszystkie używane naczynia;
- sprawdzić, czy wszystkie instalacje zostały wyłączone;
- zabezpieczyć używane substancje chemiczne;
- zutylizować resztki odczynników według wskazówek prowadzącego.

2.2 Postępowanie w razie wypadku

Nie wolno bagatelizować żadnego wypadku. Nawet błahy z pozoru obrażenia mogą nieść za sobą nieodwracalne skutki. O zdarzeniu należy zawsze powiadomić prowadzącego zajęcia laboratoryjne lub kierownika laboratorium. W przypadku utraty przytomności bezwzględnie sprawdzić drożność dróg oddechowych u poszkodowanego, stwierdzić czy oddycha, zbadać tętno, położyć na boku, z nisko ułożoną głową.

2.2.1 Pożary, wybuchy, oparzenia termiczne

W razie pożaru nie można dopuścić do paniki. W miarę możliwości należy usunąć z sąsiedztwa butle ze sprężonymi gazami oraz substancje łatwopalne. Powodem pożaru może być przeskoczenie płomienia w palniku lub nieostrożne obchodzenie się z substancjami łatwopalnymi. W celu uniknięcia takich wypadków należy dokładnie sprawdzać szczelność aparatury, reakcje niebezpieczne przeprowadzać pod wyciągiem, nie dopuszczać do przegrzania cieczy łatwopalnych podczas ich ogrzewania, a używanie otwartego ognia na laboratorium ograniczyć do minimum. Substancje palne (rozpuszczalniki organiczne) ogrzewać za pomocą elektrycznych łaźni wodnych, olejowych lub piaskowych bądź czasz grzejnych. Należy także pamiętać o groźbie wystąpienia pożaru w sąsiedztwie substancji łatwopalnych o dużej prężności par. Gdy płonie ubranie poszkodowanego nie należy dopuścić do biegania po laboratorium, co może spowodować rozprzestrzenienie się ognia. Należy gasić ogień przez szczelne owinięcie kocem gaśniczym.

W celu uniknięcia następstw wybuchów należy reakcje grożące eksplozją przeprowadzać w oddzielnych pomieszczeniach, przy zgaszonych palnikach i wyłączonych urządzeniach elektrycznych. Należy pamiętać o możliwości wystąpienia implozji podczas użytkowania eksykatorów próżniowych, wyparek, przeprowadzania destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przy oparzeniach istotne jest stwierdzenie, czy nie doszło do uszkodzenia dróg oddechowych, co może prowadzić do niemożności oddychania. Należy wówczas podawać tlen. Przy parzeniach I i II stopnia zaczerwienioną skórę należy przemywać zimną wodą (nawet około 30 min.) lub solą fizjologiczną, pokryć jałową gazą. Na miejsce oparzenia można nałożyć Pantenol w aerozolu. Nie wolno smarować tłustymi maściami, oliwą czy spirytusem. Nie należy przekłuwać powstałych pęcherzy. Oparzenia III stopnia przykrywa się jałowym opatrunkiem, konieczny jest kontakt z lekarzem.

2.2.2 Oparzenia chemiczne i zatrucia oraz sposoby udzielania pierwszej pomocy

Należy pamiętać, że każda substancja jest potencjalną trucizną. Efekt toksyczny związany jest z dawką oraz okresem styczości z toksyną. Oprócz toksyczności danej substancji należy uwzględnić także wpływ na organizm produktów jej rozpadu i metabolizmu.

Najczęściej zatrucie w laboratorium dokonuje się poprzez układ oddechowy. Po przedostaniu się do płuc trucizna rozchodzi się w krótkim okresie po całym ciele za pomocą układu krwionośnego. W przypadku kontaktu z gazami, pyłami lub parami należy stosować maski z odpowiednimi pochłaniaczami, pracować tylko pod sprawnym wyciągiem.

W laboratorium skóra jest narażona na różnorodne oparzenia substancjami żrącymi. Należy zwracać uwagę nawet na najmniejsze skaleczenia, gdyż ułatwiają one przedostanie się trucizn do krwioobiegu. Zawsze powinno się unikać bezpośredniego kontaktu z odczynnikami, gdyż nawet substancje niereagujące z pozoru ze skórą przy dłuższej ekspozycji powodują uczulenia, może nawet dojść do miejscowej nekrozy skóry. Najbardziej podatne na poparzenia są błony śluzowe i oczy. Dlatego niedozwolone jest wciąganie cieczy do pipety ustami oraz badanie na smak jak też tarcie oczu brudnymi rękami.

Stosunkowo rzadkim jest w laboratorium zatrucie poprzez układ pokarmowy. Spowodowane jest na przykład przez wprowadzenie trucizny wraz z jedzeniem bez uprzedniego mycia rąk.

Postępowanie w wypadku zatrucia związane jest z rodzajem toksyny. Pierwszą czynnością powinno być odcięcie chorego od źródła trucizny i zabezpieczenie innymi użytkownikami laboratorium przed jej wpływem. W wypadku zatrucia gazami należy wyprowadzić poszkodowanego na świeże powietrze (nie stosować bezpośrednio sztucznego oddychania). Gdy trucizna nie jest znana stosuje się odtrutkę uniwersalną opartą na węglu aktywnym, tlenku magnezu i kwasie taninowym. Przy zatruciach substancjami żrącymi podaje się białko, mleko lub olej parafinowy. Środków wymiotnych nie stosuje się przy zatruciach kwasami lub zasadami.

Najczęściej zatrucia w laboratorium spowodowane są przez:

Przyczyna zatrucia	Sposób udzielania pierwszej pomocy
Aceton	-należy spowodować wymioty, podać odtrutkę uniwersalną, nie pozwolić zasnąć
Aldehydy	- podawać białko, mleko, środki pobudzające
Alkohol metylowy	- stosować płukanie żołądka wodą, podawać alkohol etylowy, wskazane wyprowadzenie chorego na świeże powietrze, w razie potrzeby stosować sztuczne oddychanie
Arszenik i związki arsenu	- spowodować wymioty;
Benzen i jego homologi	- w razie kontaktu wynieść chorego na świeże powietrze, podać środki pobudzające, witaminę C
Brom	- spowodować wymioty, podać roztwór skrobi, mleko, środki pobudzające
Chloroform	- w razie potrzeby stosować sztuczne oddychanie
Cyjanki	- spowodować wymioty, podać 10 ml 3 % wody utlenionej, tlen, zawiesinę Fe(OH) ₂ , w razie potrzeby zastosować sztuczne oddychanie
Fenol	- spowodować wymioty, podać natychmiast alkohol etylowy, białko jajka, olej mineralny
Gazy trujące (CO ₂ , CS ₂ , H ₂ S, acetylen, etylen, tlenki azotu)	- chorego wynieść na świeże powietrze, w razie potrzeby podać tlen
Gazy żrące (NH ₃ , Cl ₂ , Br ₂ , HCl, HF, SO ₂)	- wynieść uszkodzonego na świeże powietrze, przy zatruciu amoniakiem podawać do wdychania kwas octowy, a roztwór rozcieńczonego amoniaku przy zatruciach Cl ₂ , Br ₂ , HCl, SO ₂ , HF
Kwasy mineralne	- podać natychmiast wodę wapienną lub tlenek magnezowy, dużą ilość wody, nie powodować wymiotów
Nadmanganiany	- spowodować wymioty, podawać mleko, białko jajka
Nitrobenzen	- podać 100 ml 3 % kwasu octowego, dużo wody, spowodować wymioty
Pirydyna	- spowodować wymioty
Rtęć i jej związki	- podać 4 g Na ₂ S ₂ O ₃ w 450 ml wody
Zasady	- zastosować 5 % roztwór kwasu octowego, sok z cytryny, mleko

Uwaga! Omówienie wszystkich substancji, z którymi można spotkać się w laboratorium jest niemożliwe, należy więc przed każdym doświadczeniem, zapoznać się szczegółowo z właściwościami stosowanych odczynników.

2.2.3 Porażenie prądem elektrycznym

Podstawową sprawą przy ratowaniu porażonego jest odizolowanie go od źródła prądu. Oparzenia skóry traktować jak oparzenia termiczne. Gdy uszkodzony jest w szoku należy okryć uszkodzonego kocem, podawać ciepłe płyny (zapobieganie utracie ciepła, ale bez aktywnego ogrzewania ciała), zapewnić spokój.

Przed użyciem urządzeń elektrycznych należy sprawdzić ich stan, stan izolacji przewodów elektrycznych, kontaktów i gniazdek. Wszystkie aparaty elektryczne powinny być uziemione, nie wolno samemu dokonywać ich napraw.

2.2.4 Skaleczenia

Przy zwykłych skaleczeniach ranę należy delikatnie oczyścić, zdezynfekować i założyć opatrunek. W przypadkach, gdy uszkodzona została tętnica krwotok należy tamować opatrunkiem uciskowym zakładanym w miejscu krwawienia. Pierwsza pomoc w skaleczeniach oczu polega na usunięciu szkła poprzez długotrwałe przemywanie oczu wodą lub roztworem soli fizjologicznej (0.9% NaCl). Nie należy wyjmować odłamków wbitych w tkankę. Nie wolno pocierać oka. Nałożyć na oko jałowy opatrunek i udać się do lekarza.

Większość skaleczeń w laboratorium spowodowanych jest przez sprzęt szklany. W związku z tym należy zawsze przed pracą sprawdzić stan szlifów, występowanie rys, niejednorodności szkła. Czynności te należy przeprowadzać szczególnie dokładnie przed pracą pod zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniem.

2.2.5 Krótkotrwała utrata przytomności

Może wystąpić po urazie głowy, często towarzyszy jej niepamięć wsteczna, dezorientacja. Przez okres około doby chory powinien zostać pod opieką osoby trzeciej, a nawet lekarza, gdyż nie można wykluczyć powstania krwiaka nadoponowego i innych poważnych następstw urazu.

2.2.6 Nagłe zatrzymanie czynności serca, krążenia i oddychania

W razie zaniku akcji serca należy sprawdzić drożność dróg oddechowych przez odgięcie głowy do tyłu i uniesienie żuchwy, usunięcie ewentualnych ciał obcych z jamy ustnej, przeprowadzić sztuczne oddychanie (około 10 razy na minutę poprzez umiarkowanie głębokie wdechy) połączone z masażem serca (częstość około 60 razy na minutę), podawać środki pobudzające. Po przywróceniu oddechu i akcji serca ułożyć uszkodzonego w pozycji bezpiecznej. Ważne jest, by przywrócić przepływ mózgowy przed upływem ok. 4 minut, by nie doszło do nieodwracalnego uszkodzenia kory mózgowej.

2.2.7 Wyposażenie apteczki laboratoryjnej

Wyposażenie apteczki laboratoryjnej zależy od rodzaju prac wykonywanych w laboratorium i możliwości wystąpienia związanych z nimi wypadków. Zapas leków należy przechowywać w osobnej, łatwo dostępnej szafce i uzupełniać w miarę zużycia. Wszystkie leki powinny być zaopatrzone w czytelny opis i datę ważności. Do podstawowego wyposażenia apteczki należą:

- środki opatrunkowe (bandaże, gaza jałowa, plastry: zwykły i z opatrunkiem, wata higroskopijna);
- środki dezynfekcyjne (alkohol etylowy, jodyna, woda utleniona);
- leki różne: aspiryna, kodeina, zasyпка pabiamidowa; inne leki związane z ratownictwem w wypadkach specyficznych; środki nasercowe: kofeina, kardiamid, krople walerianowe;
- środki stosowane przy zatruciach i oparzeniach: roztwory kwaśnego węgla sodowego, węgla sodowego, amoniaku, kwasu borowego, kwasu cytrynowego, kwasu octowego, nadmanganianu potasu, siarczanu miedzi, siarczanu sodu, siarczanu magnezu, olej rycynowy, oliwa jadalna, woda wapienna, skrobia, tlenek magnezu;
- sprzęt pomocniczy: nożyczki, pęseta, termometr.

2.3 Praca z odczynnikami chemicznymi, oznaczenia w laboratorium chemicznym

W laboratorium chemicznym znajdują zarówno odczynniki chemiczne, jak i różnorodny sprzęt szklany, metalowy, porcelanowy itd., potrzebny do pracy. Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia bardzo ważną i istotną rzeczą jest zapoznanie się zasadami postępowania obowiązującymi przy pracy z chemikaliami, sprzętem laboratoryjnym, a także z zachowaniem podczas wypadku.

2.3.1 Ogólne zasady obowiązujące przy pracy z chemikaliami

Podczas pracy w laboratorium, także w sytuacjach, gdy etykieta informacyjna nie zawiera znaku niebezpieczeństwa dla zdrowia, należy przestrzegać następujących zasad:

- przy wszelkich pracach z chemikaliami należy zakładać okulary, a jeżeli jest to możliwe, również rękawice ochronne;
- wszelkie prace przeprowadzać w dającej się łatwo zdjąć włożyć odzieży ochronnej, a jeśli zachodzi konieczność, założyć sprzęt ochronny dróg oddechowych lub wykonywać prace w dobrze przewietrzanych pomieszczeniach;
- w każdym wypadku unikać kontaktu odczynników ze skórą i oczami;
- wszelkie substancje pozostające na powierzchni ciała natychmiast zmywać silnym strumieniem zimnej wody, a substancje lipofilne (rozpuszczalne w tłuszczach) zmywać glikolem polietylenowym. Z powodu zwiększenia możliwości wchłaniania substancji przez skórę, nigdy nie używać do tego celu rozpuszczalników organicznych;
- oczy podrażnione substancją żrącą dokładnie przepłukać pod bieżącą wodą lub specjalnym płynem do płukania oczu. Przemycać powieki. Poruszać gałką oczną we wszystkich kierunkach. Natychmiast skontaktować się z okulistą. Podać nazwę substancji żrącej. Odzież przesiąkniętą tą substancją natychmiast zdjąć;
- wszystkie prace ze związkami łatwopalnymi i toksycznymi należy prowadzić pod wyciągiem;
- po pobraniu określonej ilości pojemnik, w którym się znajduje odczynnik, należy odstawić na właściwe miejsce oraz zostawić czystość w miejscu jego poboru;
- przed przystąpieniem do pobierania, przelewania, rozpuszczania łatwopalnych cieczy należy pogasić wszystkie znajdujące się w pobliżu płomienie palników;
- nie ogrzewać palnych rozpuszczalników płomieniem gazowym;
- jeżeli odzież miała kontakt ze znaczną ilością chemikaliów, należy natychmiast ją zdjąć;
- w laboratorium chemicznym pod żadnym pozorem nie można jeść, pić ani palić papierosów, ze względu na niebezpieczeństwo zatrucia lub pożaru;
- jeżeli osoba pracująca w laboratorium (a szczególnie osoba biorąca udział w wypadku) źle się czuje (np.: ma bóle głowy, zawroty głowy, nudności, wymioty), należy natychmiast skonsultować się z lekarzem;
- nie należy nigdy gromadzić odczynników pod wyciągiem, lecz wstawiać je z powrotem na przeznaczone dla nich miejsca;
- ciężkie pojemniki i butelki z niebezpiecznymi odczynnikami ustawia się na podłodze lub na najniższej półce, butelek z niebezpiecznymi odczynnikami nie powinno się przenosić bezpośrednio, tzn. trzymając je w rękę za szyję, lecz w przeznaczonych do tego celu urządzeniach;
- nadmiaru odczynników i odłożonej aparatury nie wolno pozostawiać pod wyciągiem. W przypadku, gdy większe ilości szkodliwych odczynników muszą być przechowywane pod wyciągiem, należy przeznaczyć na nie jeden wyciąg, stojący z boku i zaopatrzony w odpowiednią półkę;
- wskazane jest, aby wszystkie reakcje połączone z jakimkolwiek niebezpieczeństwem na skutek pracy z substancjami wybuchowymi, łatwo palnymi, niebezpiecznie reaktywnymi oraz toksycznymi były prowadzone w specjalnej pracowni przeznaczonej wyłącznie do tego celu;
- po zakończeniu prac laboratoryjnych wszelkie odpady gromadzić w specjalnych, przeznaczonych do tego pojemnikach, **nie wylewać do zlewu!**

2.3.2 Gospodarowanie niebezpiecznymi substancjami chemicznymi

2.3.2.1 Normy czystości odczynników chemicznych

Odczynniki techniczne:

symbol w nomenklaturze	polskiej	- techn.;
	angielskiej	- pract.;
	niemieckiej	-
	rosyjskiej	- technическая чистота.

Wielkoprzemysłowe produkty techniczne.

Odczynniki czyste:

symbol w nomenklaturze	polskiej	- cz.;
	angielskiej	- pure;
	niemieckiej	- rein;
	rosyjskiej	- czystyj.

Odczynniki wstępnie oczyszczone, stosowane powszechnie w analizie chemicznej.

Odczynniki chemicznie czyste:

symbol w nomenklaturze	polskiej	- ch.cz.;
	angielskiej	- chemical pure;
	niemieckiej	- chemisch rein;
	rosyjskiej	- химический чистый.

Odczynniki o znacznym stopniu czystości, pozbawione jednak atestu zanieczyszczeń.

Odczynniki czyste do analizy:

symbol w nomenklaturze	polskiej	- cz.d.a.;
	angielskiej	- A.C.S.;
	niemieckiej	- zur Analyse;
	rosyjskiej	- чистый для анализа.

Odczynniki o stopniu czystości podobnym do odczynników ch.cz., posiadające jednak na opakowaniu atest zanieczyszczeń firmy produkującej.

Odczynniki spektralnie czyste do specjalnych zastosowań:

symbol w nomenklaturze	polskiej	- specjalnie czyste do ... ;
	angielskiej	- special pure;
	niemieckiej	- spektrographisch rein;
	rosyjskiej	- спектрально чистый.

Odczynniki te można podzielić na:

- odczynniki do mikroanalizy;
- odczynniki do chromatografii gazowej;
- odczynniki izotopowo (jądrowo) czyste;
- wzorce do celów specjalnych, np.: do chromatografii, spektroskopii.

Obok odczynników pakowanych w pojemniki o określonej objętości, w handlu znajdują się odczynniki przygotowane do szybkiego sporządzenia roztworów mianowanych – gotowe odważki analityczne (nazywane również z języka angielskiego „fixanal”). Odważka analityczna posiada masę substancji określoną z dokładnością do 0,0001g, ściśle określony skład chemiczny (atest zanieczyszczeń) oraz wykaz metod analitycznych, w jakich może być zastosowana.

2.3.2.2 Oznakowanie i opakowania substancji

Oznakowanie opakowania substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego:

- powinno zawierać nazwę umożliwiającą jednoznaczną identyfikację substancji lub preparatu, tożsamość osoby wprowadzającej substancję lub preparat do obrotu, oraz odpowiednie znaki ostrzegawcze i napisy, a także informacje o wymaganym postępowaniu z opróżnionymi opakowaniami, jeżeli tego wymagają inne przepisy;
- powinno być sporządzone w języku polskim;
- oznakowanie opakowania każdej substancji (preparatu) niebezpiecznej powinno zawierać etykietę ostrzegawczą, której treść skierowana jest do użytkownika produktu;
- etykieta powinna zawierać:
 - nazwę substancji,
 - nazwy niebezpiecznych składników (w przypadku preparatu) wpływające na ostateczną klasyfikację,
 - symbole graficzne kategorii zagrożenia wraz z opisem ich znaczenia,
 - treść odpowiednich zwrotów R i S,
 - dane producenta lub importera (zgodne z tymi, które podawane są w karcie charakterystyki);
- etykieta musi być trwale przymocowana do powierzchni opakowania (oznakowanie może być wydrukowane bezpośrednio na opakowaniu);
- etykieta powinna być tak zaprojektowana, aby łatwo można było odczytać zamieszczone na niej;
- symbol lub symbole kategorii zagrożenia powinny wyraźnie odznaczać się od tła;
- powierzchnia każdego znaku ostrzegawczego powinna stanowić 10 % minimalnej powierzchni etykiety;
- znaki ostrzegawcze powinny być koloru czarnego i umieszczone na żółtopomarańczowym tle;
- niedopuszczalne jest umieszczanie na etykiecie ostrzegawczej takich napisów jak: "nietoksyczny" lub "niepalny";
- w zależności od pojemności opakowania etykiety powinny mieć następujące wymiary:

Pojemność opakowania	Wymiary (mm)
do 3 dm ³	co najmniej 52 x 74
Ponad 3dm ³ do 50 dm ³	co najmniej 74 x 105
Ponad 50 dm ³ do 500 dm ³	co najmniej 105 x 148
Ponad 500 dm ³	co najmniej 148 x 210

- etykieta nie jest wymagana, jeżeli znakowanie jest trwale i czytelnie umieszczone na opakowaniu w inny sposób;
- prawidłowo zaprojektowana etykieta powinna zapewnić konsumentowi kupującemu produkt chemiczny sklasyfikowany jako niebezpieczny minimum informacji na temat zagrożeń stwarzanych przez ten produkt przy stosowaniu zgodnie z przeznaczeniem i zaleceniami producenta oraz informacje pozwalające wyeliminować potencjalne zagrożenia. Konsument może również skorzystać z prawa do swobodnego wyboru produktu i po zapoznaniu się treścią etykiety ostrzegawczej zrezygnować z zakupu danego produktu i wybrać inny o podobnych cechach użytkowych, lecz stwarzający mniejsze zagrożenie;
- w krajach Wspólnoty Europejskiej stosowane są następujące typy oznaczeń odczynników chemicznych ze względu na niebezpieczeństwo:
 - symbole zagrożeń (piktogramy) określające rodzaje niebezpiecznych materiałów,
 - informacje o rodzaju niebezpieczeństwa, oznaczane literą R z odpowiednimi liczbami precyzującymi bardziej szczegółowo typ zagrożenia,
 - porady bezpieczeństwa oznaczone literą S z odpowiednimi liczbami wskazującymi na sposób obchodzenia się z odczynnikiem wraz z dodatkowymi informacjami.

2.3.2.3 Symbole zagrożeń - piktogramy

	Piktogram E - substancja wybuchowa.
	Piktogram O – substancja utleniająca
	Piktogram F+ - substancja skrajnie łatwo palna. Piktogram F - substancja wysoce łatwopalna.
	Piktogram Xn - substancja szkodliwa. Piktogram Xi - substancja drażniąca.
	Piktogram T+ - substancja bardzo toksyczna. Piktogram T - substancja toksyczna.
	Piktogram C - substancja żrąca.
	Piktogram N - substancja niebezpieczna dla środowiska.

2.3.2.4 Symbole literowe R i S

R (ang. risk - niebezpieczeństwo) - informacje o rodzaju niebezpieczeństwa

- R1 – możliwość wybuchu, gdy suchy;
- R2 – ryzyko eksplozji podczas wstrząsania, zetknięcia z ogniem;
- R3 – wysokie ryzyko eksplozji podczas wstrząsania, zetknięcia z ogniem;
- R4 – tworzy łatwo wybuchowe związki metaliczne;
- R5 – podgrzewanie może wywołać wybuch;
- R6 – wybuchowe w połączeniu lub bez połączenia z powietrzem;
- R7 – może spowodować ogień;
- R8 – może powodować ogień przy kontakcie z materiałami palnymi;
- R9 – wybuchowe w połączeniu z materiałami palnymi;
- R10 – łatwopalny;
- R11 – bardzo łatwopalny;
- R12 – wyjątkowo łatwopalny;
- R13 – szczególnie łatwopalny skroplony gaz;
- R14 – gwałtownie reaguje z wodą;
- R15 – w kontakcie z wodą wydziela łatwopalne gazy;
- R16 – wybuchowy w połączeniu z utleniaczami;
- R17 – samozapalny w powietrzu;
- R18 – tworzy wybuchową mieszanę z powietrzem;
- R19 – może tworzyć wybuchowe nadtlenki;
- R20 – niebezpieczny przy wdychaniu;
- R21 – niebezpieczny przy kontakcie ze skórą;
- R22 – niebezpieczny po połknięciu;
- R23 – trujący przy wdychaniu;
- R24 – trujący w kontakcie ze skórą;
- R25 – trujący przy połknięciu;
- R26 – szczególnie trujący przy wdychaniu;
- R27 – szczególnie trujący w kontakcie ze skórą;
- R28 – szczególnie trujący przy połknięciu;
- R29 – kontakt z wodą uwalnia trujący gaz;
- R30 – może stać się łatwopalny podczas użytku;
- R31 – kontakt z kwasami uwalnia toksyczny gaz;
- R32 – kontakt z kwasami uwalnia bardzo toksyczny gaz;
- R33 – niebezpieczny z powodu kumulowania się efektów toksycznych;
- R34 – powoduje oparzenia;
- R35 – powoduje ciężkie oparzenia;
- R36 – drażniący oczy;
- R37 – drażni układ oddechowy;
- R38 – drażniący dla skóry;
- R39 – niebezpieczeństwo wystąpienia nieodwracalnych efektów;
- R40 – możliwe wystąpienie nieodwracalnych efektów;
- R41 – ryzyko ciężkiego uszkodzenia oczu;
- R42 – może powodować uczulenie przy wdychaniu;
- R43 – może powodować uczulenie przy kontakcie ze skórą;
- R44 – niebezpieczeństwo wybuchu podczas ogrzewania w zamkniętym pomieszczeniu;
- R45 – rakotwórczy;
- R46 – może powodować wady genetyczne;
- R47 – może powodować uszkodzenia płodu;
- R48 – przy dłuższym kontakcie powoduje ciężkie uszkodzenia zdrowia;
- R49 – rakotwórczy przy inhalacji;
- R50 – bardzo toksyczny dla organizmów żyjących w wodzie;
- R51 – toksyczny dla organizmów żyjących w wodzie;
- R52 – szkodliwy dla organizmów żyjących w wodzie;
- R53 – może wywoływać długo utrzymujące się szkodliwe zmiany w środowisku wodnym;
- R54 – toksyczny dla roślin;
- R55 – toksyczny dla zwierząt;
- R56 – toksyczny dla organizmów żyjących w glebie;

R57 – toksyczny dla pszczoł;
R58 – niebezpieczny dla środowiska;
R59 – niebezpieczny dla warstwy ozonowej;
R60 – może zaburzać proces zapłodnienia;
R61 – powoduje uszkodzenia u nienarodzonych dzieci;
R62 – możliwe zagrożenia procesu zapłodnienia;
R63 – może powodować uszkodzenia u nienarodzonych dzieci;
R64 – może powodować uszkodzenia u dzieci karmionych piersią;
R65 – może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia.

S (ang. safety - bezpieczeństwo) - porady bezpieczeństwa

S1 – przechowywać w zamknięciu;
zastosowanie: substancje toksyczne;
zakres stosowalności: dla substancji toksycznych używanych przez ogół społeczeństwa.
S2 – przechowywać poza zasięgiem dzieci;
zastosowanie: wszystkie substancje niebezpieczne;
zakres stosowalności: dla wszystkich niebezpiecznych substancji, do których dostęp może mieć ogół społeczeństwa.
S3 – przechowywać w chłodnym miejscu;
zastosowanie: nadtlenki organiczne, substancje o temperaturze wrzenia poniżej 40°C;
zakres stosowalności: dla nadtlenków organicznych, jeżeli nie obowiązuje zwrot S47, dla innych niebezpiecznych substancji o temperaturze wrzenia poniżej 40°C.
S4 – przechowywać z dala od pomieszczeń mieszkalnych;
zastosowanie: substancje toksyczne;
zakres stosowalności: substancje toksyczne, gdy istnieje ryzyko np.: inhalacji.
S5 – przechowywać pod wodą (innym rozpuszczalnikiem);
zastosowanie: substancje samorzutnie zapalne w stanie stałym;
zakres stosowalności: np.: sól, potas, biały fosfor.
S6 – przechowywać pod gazem obojętnym;
zastosowanie: substancje, które muszą być przechowywane w atmosferze gazu obojętnego;
zakres stosowalności: związki metaloorganiczne, rozkładające się w obecności powietrza.
S7 – przechowywać opakowanie szczelnie zamknięte;
zastosowanie: nadtlenki organiczne, substancje wydzielające toksyczne lub łatwopalne pary (np.: w kontakcie z wilgocią), wysoce łatwopalne substancje stałe;
zakres stosowalności: organiczne nadtlenki, rozkładające się pod wpływem wilgoci.
S8 – przechowywać opakowanie w suchym miejscu;
zastosowanie: substancje gwałtownie reagujące z wodą, wydzielające toksyczne lub łatwopalne gazy;
zakres stosowalności: zwykle ograniczone dla rodzajów zastosowań wymienionych powyżej.
S9 – przechowywać opakowanie w dobrze przewietrzonym miejscu;
zastosowanie: nadtlenki organiczne, substancje lotne, uwalniające toksyczne opary, łatwopalne ciecze i gazy;
zakres stosowalności: dla substancji wymienionych powyżej.
S12 – nie przechowywać pojemnika zaplombowanego;
zastosowanie: substancje mogące uwalniać gazy, rozerwać pojemnik;
zakres stosowalności: tylko w szczególnych przypadkach.
S13 – przechowywać z dala od produktów spożywczych;
zastosowanie: substancje toksyczne i szkodliwe;
zakres stosowalności: dla substancji powszechnego użytku.
S14 – przechowywać z dala od substancji łatwopalnych;
zastosowanie: nadtlenki organiczne;
zakres stosowalności: używane w szczególnych przypadkach dla substancji wyżej wymienionych.
S15 – przechowywać z dala od źródeł ciepła;
zastosowanie: substancje lotne, rozkładające się lub reagujące pod wpływem ciepła;
zakres stosowalności: specjalne przypadki: monomery, substancje lotne.
S16 – przechowywać z dala od ognia;
zastosowanie: łatwopalne ciecze i gazy;
zakres stosowalności: dla substancji wymienionych wyżej.
S17 – przechowywać z dala od substancji palnych;
zastosowanie: substancje mogące tworzyć wybuchowe lub samozapalające się mieszaniny z substancjami palnymi;

zakres stosowalności: szczególne przypadki.
S18 – trzymać i otwierać ostrożnie pojemnik;
zastosowanie: substancje zdolne wytworzyć nadciśnienie w pojemniku i tworzące wybuchowe nadtlenki;
zakres stosowalności: wypadki szczególne, gdy występuje zagrożenie dla oczu.
S20 – podczas używania nie jeść i nie pić;
zastosowanie: substancje toksyczne i żrące;
zakres stosowalności: specjalne substancje: związki arsenu, fluorooctany.
S21 – podczas używania nie palić;
zastosowanie: substancje tworzące toksyczne produkty podczas spalania;
zakres stosowalności: np.: chlorowcopochodne.
S22 – nie wdychać pyłu;
zastosowanie: niebezpieczne substancje w stanie stałym;
zakres stosowalności: dla substancji stałych mogących zostać wchłoniętych przez inhalację.
S23 – nie wdychać oparów;
zastosowanie: wszystkie niebezpieczne substancje ciekłe lub gazowe;
zakres stosowalności: gdy istnieje niebezpieczeństwo związane z wdychaniem substancji, zalecane dla substancji w formie aerozoli.
S24 – unikać kontaktu ze skórą;
zastosowanie: wszystkie substancje niebezpieczne (trujące, drażniące);
zakres stosowalności: zagrożenie związane z kontaktem ze skórą, substancje mogące wywołać uczulenia.
S25 – unikać kontaktu z oczami;
zastosowanie: substancje drażniące lub żrące;
zakres stosowalności: gdy substancja wywołuje oparzenia, działa drażniąco na oczy i błony śluzowe.
S26 – w przypadku kontaktu z oczami przemyć wodą i skonsultować się z lekarzem;
zastosowanie: substancje drażniące lub żrące;
zakres stosowalności: gdy istnieje ryzyko poważnego uszkodzenia oczu, dla substancji żrących.
S27 – natychmiast zdjąć zabrudzoną odzież;
zastosowanie: substancje toksyczne, żrące, nadtlenki;
zakres stosowalności: zalecane dla substancji toksycznych łatwo absorbowanych przez skórę, dla substancji żrących.
S28 – przemyć dużą ilością wody (innego rozpuszczalnika) po kontakcie ze skórą;
zastosowanie: substancje toksyczne, żrące;
zakres stosowalności: szczególnie, gdy woda nie jest najbardziej właściwym płynem przemywającym.
S29 – nie wylewać do zlewu;
zastosowanie: ciecze wysoce łatwopalne;
zakres stosowalności: ciecze łatwopalne niemieszające się z wodą.
S30 – nie dodawać wody;
zastosowanie: substancje gwałtownie reagujące z wodą;
zakres stosowalności: substancje typu H₂SO₄.
S33 – przeciwdziałać wyładowaniom elektrostatycznym;
zastosowanie: substancje wysoce łatwopalne;
zakres stosowalności: dla substancji nieabsorbujących wilgoci.
S34 – uderzać wstrząsów i uderzeń;
zastosowanie: substancje wybuchowe;
zakres stosowalności: substancje mogące gwałtownie reagować na skutek uderzenia.
S35 – dzielić ostrożnie;
zastosowanie: substancje wybuchowe, toksyczne;
zakres stosowalności: zalecane dla substancji wybuchowych.
S36 – nosić odpowiednią odzież ochronną;
zastosowanie: substancje żrące, toksyczne;
zakres stosowalności: substancje toksyczne łatwo wchłaniane przez skórę, mogące wywołać zagrożenie dla zdrowia przy przewlekłym kontakcie.
S37 – nosić rękawice ochronne;
zastosowanie: substancje żrące, toksyczne, organiczne nadtlenki;
zakres stosowalności: dla substancji drażniących, łatwo wchłanianych przez skórę, nadtlenków organicznych.
S38 – w przypadku niewystarczającej wentylacji nosić maskę przeciwgazową;
zastosowanie: substancje toksyczne;
zakres stosowalności: zwykle ograniczone do specjalnych przypadków.
S39 – zabezpieczyć oczy / twarz;
zastosowanie: substancje toksyczne, żrące, drażniące;

zakres stosowalności: zwykle ograniczone do przypadków substancji toksycznych, gdy istnieje ryzyko popryskania.

S40 – umyć podłogę i wszystkie przedmioty, które miały kontakt z tą substancją;

zastosowanie: substancje niebezpieczne;

zakres stosowalności: zwykle z wyszczególnieniem środka czyszczącego w przypadku, gdy woda nie jest wskazana.

S41 – w przypadku pożaru nie wdychać dymów;

zastosowanie: substancje uwalniające toksyczne gazy podczas spalania;

zakres stosowalności: zwykle ograniczone do specjalnych przypadków.

S42 – przy rozpylaniu nosić maskę gazową;

zastosowanie: substancje przeznaczone do rozpylania, jednak niebezpieczne przy wdychaniu;

zakres stosowalności: zwykle ograniczone do specjalnych przypadków (przemysł, rolnictwo).

S43 – w przypadku zapalenia użyć wody;

zastosowanie: substancje palne;

zakres stosowalności: dla substancji niemieszających się z wodą lub z nią reagujących.

S44 – skontaktować się z lekarzem w przypadku złego samopoczucia;

zastosowanie: substancje toksyczne;

zakres stosowalności: zwykle ograniczone do specjalnych przypadków (gdy istnieje ryzyko trwałej utraty zdrowia).

S45 – w razie wypadku skontaktować się natychmiast z lekarzem;

zastosowanie: substancje toksyczne;

zakres stosowalności: dla substancji bardzo toksycznych.

S46 – po połknięciu natychmiast kontaktować się z lekarzem i pokazać etykietę i opakowanie;

zastosowanie: wszystkie substancje niebezpieczne;

zakres stosowalności: dla wszystkich substancji niebezpiecznych, szczególnie, gdy istnieje ryzyko połknięcia przez dzieci.

S47 – przechowywać w temperaturze nieprzekraczającej stopni Celsjusza;

zastosowanie: substancje nietrwałe termicznie;

zakres stosowalności: zwykle ograniczony, np.: nadtlarki organiczne, substancje niskowrzące;

S48 – trzymać wilgotne;

zastosowanie: substancje, które po wyschnięciu stają się wybuchowe, wrażliwe na iskrzenie;

zakres stosowalności: zwykle ograniczony (zastosowania przemysłowe).

S49 – przechowywać tylko w oryginalnym pojemniku;

zastosowanie: substancje wrażliwe na rozkład katalityczny;

zakres stosowalności: substancje wyżej wymienione.

S50 – nie mieszać z

zastosowanie: substancje mogące gwałtownie reagować z, uwalniać toksyczne gazy;

zakres stosowalności: dla nadtlarek, dla substancji wyżej wymienionych.

S51 – używać tylko w dobrze wentylowanych miejscach;

zastosowanie: substancje mogące stanowić zagrożenie przy wdychaniu, wydzielające łatwopalne pary;

zakres stosowalności: zalecane, gdy niewłaściwe użycie jest zwrotu S38, gdy substancje są ogólnodostępne.

S52 – nie od użytku wewnętrznego lub na dużych powierzchniach;

zastosowanie: lotne substancje szkodliwe i toksyczne;

zakres stosowalności: gdy możliwe jest działanie toksyczne przy dłuższym wchłanianiu.

S53 – unikać kontaktu z substancją, zapoznać się ze specjalistyczną instrukcją w tym zakresie;

zastosowanie: kancerogeny, mutageny, substancje teratogenne;

zakres stosowalności: gdy kontakt może być przyczyną uszkodzeń genetycznych, może być przyczyną raka.

S56 – odpady i pojemnik muszą być oddane do odpowiedniego punktu utylizacji;

zastosowanie: zalecane dla substancji toksycznych, mogących spowodować długotrwałe zmiany w środowisku;

zakres stosowalności: dla wyżej wymienionych.

S57 – wykorzystać właściwy pojemnik, by uniknąć skażenia środowiska;

zastosowanie: zalecane dla substancji toksycznych dla organizmów wodnych;

zakres stosowalności: substancje szkodliwe dla fauny, flory, mikroorganizmów.

S58 – odpady traktować jako ryzykowne;

zastosowanie: odpady ryzykowne, postępować według instrukcji;

zakres stosowalności: odpady, które nie powinny być utylizowane w klasyczny sposób.

S59 – zastosować się do wskazówek producenta odnośnie wtórnego wykorzystania;

zastosowanie: substancje niebezpieczne dla środowiska;

zakres stosowalności: dla odpadów szkodliwych dla warstwy ozonowej, fauny, flory, mikroorganizmów, pszczoł, mogących powodować zmiany w środowisku.

S60 – odpady substancji i pojemnik muszą być składowane jako substancje niebezpieczne;
zastosowanie: gdy możliwe jest wywołanie długotrwałych szkodliwych zmian w środowisku;
zakres stosowalności: dla substancji toksycznych, niebezpiecznych dla środowiska.

S61 – unikać bezpośredniego wydalania do środowiska, postępować zgodnie z właściwą instrukcją;
zastosowanie: substancje niebezpieczne dla środowiska;

zakres stosowalności: dla wszystkich substancji stanowiących zagrożenie dla środowiska, którym nie przypisano zwrotów S56 – S60.

S62 – jeśli substancja została spożyta nie powodować wymiotów, natychmiast skontaktować się z lekarzem;
zastosowanie: substancje i mieszaniny w stanie płynnym, zawierające węglowodory alifatyczne i alicykliczne lub aromatyczne w ilości powyżej 10%;
zakres stosowalności: dla wyżej wymienionych, zwłaszcza w przemyśle.

2.3.2.5 Oznaczenia stosowane w opisach toksyczności substancji chemicznych

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie substancji, są to średnie ważone, których oddziaływanie na pracownika w ciągu pełnego dnia pracy, tj. 8-godzinnego zatrudnienia, przez okres jego działalności zawodowej, nie powoduje ujemnych zmian w stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego potomstwa. Najwyższe dopuszczalne stężenie substancji w powietrzu wyraża się w mg/m³ powietrza lub ng/dm³ powietrza.

NDSch – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe substancji, obliczone jako wartości średnie. Nie mogą wywoływać ujemnych zmian w stanie zdrowia pracowników oraz w stanie zdrowia ich potomstwa, jeżeli utrzymują się w środowisku pracy nie dłużej niż 30 min w czasie dnia pracy. Najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe substancji w powietrzu wyraża się w mg/m³ powietrza lub ng/dm³ powietrza.

LC₅₀ – stężenie śmiertelne medialne. Uzyskane statystycznie w wyniku badań na zwierzętach stężenie substancji, które może spowodować w czasie narażenia lub w ustalonym czasie po narażeniu śmierć 50 % narażanych zwierząt. Wyraża się jako masę badanej substancji w standardowej jednostce objętości powietrza (mg/l), lub jako części na milion (ppm).

LD₅₀ – dawka śmiertelna medialna. Jest uzyskana statystycznie w wyniku badań na zwierzętach pojedynczą dawką substancji, która może powodować śmierć 50 % zwierząt narażonych. Wyraża się stosunkiem masy badanej substancji do jednostki masy zwierzęcia doświadczalnego (mg/kg).

TD – dawka toksyczna, jest to ilość substancji, która po wchłonięciu do organizmu wywołuje objawy zatrucia oraz odwracalne zaburzenia czynnościowe. Wyrażana w mg/kg.

TC – stężenie toksyczne, jest to stężenie substancji, które po ekspozycji organizmu w określonych warunkach wywołuje efekt toksyczny. Wyrażane w mg/m³ lub ppm.

2.3.2.6 Oznaczenia instalacji

W celu łatwiejszej identyfikacji przewody instalacji rurowych pomalowane są na określony kolor. Wg polskiej normy PN/M-01085 używanymi kolorami są:

- dla wody – zielony;
- dla gazu – żółty;
- dla próżni – szary;
- dla powietrza – błękitny;
- dla pary – czerwony.

2.3.2.7 Oznaczenia na gaśnicach

Na gaśnicach znajdują się zawsze: atest, data ważności oraz symbole literowe oznaczające zakres ich stosowania:

- A – do gaszenia pożarów ciał stałych pochodzenia organicznego;
- B – do gaszenia cieczy palnych i substancji topiących się pod wpływem ciepła;
- C – do gaszenia gazów;
- D – do gaszenia metali;
- E – do gaszenia materiałów należących do grup A-D znajdujących się pod napięciem.

Gaszenie urządzeń pod napięciem powinno odbywać się z odległości przynajmniej jednego metra.

2.3.3 Podstawowe zasady postępowania z odpadami w laboratoriach chemicznych

Za odpady chemiczne powstające w laboratoriach chemicznych uznaje się wszelkie zbędne produkty główne i uboczne syntez, takie jak preparaty chemiczne, pozostałości poreakcyjne, pozostałości podestylacyjne, substancje pobrane do analiz, próbki analityczne po wykonaniu analiz, produkty powstałe w wyniku prób technologicznych, przeterminowane lub zbędne odczynniki, zużyte i zbędne rozpuszczalniki. Do grupy odpadów chemicznych nie należą odpady komunalne, takie jak makulatura, opakowania ze szkła oraz tworzywa sztucznych, złomowana aparatura, styropian, itp.

2.3.3.1 Rodzaje gromadzonych odpadów chemicznych i ich oznakowanie

Podczas pracy w laboratoriach chemicznych powstają odpady chemiczne w postaci gazów, par, cieczy i roztworów oraz ciał stałych. Istnieje niewielka liczba związków chemicznych, które nie wywierają ujemnego wpływu na środowisko naturalne i mogą być usunięte wraz z odpadami komunalnymi w postaci stałej lub wprowadzone do systemu kanalizacyjnego w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych. Jednak ich ilość nie może przekraczać jednorazowo 100 g.

Gazy i pary substancji toksycznych i szkodliwych dla zdrowia (chlor, brom, siarkowodór, cyjanowodór, fosgen, amoniak, tlenki siarki, tlenki azotu, tlenek węgla, dwusiarczek węgla, karbonylki metali itp.) oraz substancji organicznych charakteryzujących się nieprzyjemnym i drażniącym zapachem (akroleina, akrylany alkilowe, tiole, sulfidy, metanol, etanol, aceton, czterochlorek węgla, chloroform, dichlorometan, eter etylowy, węglowodory aromatyczne i alifatyczne, itp.) muszą być absorbowane w płuczkach lub skrubkach wypełnionych odpowiednimi cieczami absorpcyjnymi. Do absorpcji substancji najczęściej stosowane są roztwory kwasu siarkowego(VI) lub solnego (absorpcja substancji zasadowych), roztwory NaOH (absorpcja substancji kwaśnych), roztwory chloranu(I) sodu lub wapnia (używane do absorpcji substancji łatwo utleniających się) substancji oraz roztwory tiosiarcznanu(VI) sodu i alkaliczne roztwory borowodoru sodu (używane do absorpcji substancji łatwo ulegających redukcji). Po zakończeniu reakcji zawartość płuczek traktuje się jako odpady ciekłe. Odpady ciekłe gromadzone są w odpowiednich pojemnikach, zależnie od ich składu i po napełnieniu, przekazywane służbie utylizacji i eliminacji odpadów. Osobno zbiera się trzy różne typy odpadów ciekłych:

- O** – rozpuszczalniki organiczne i rozpuszczone substancje organiczne niezawierające halogenów;
- F** – rozpuszczalniki organiczne i rozpuszczone substancje organiczne zawierające halogeny;
- S** – stężone wodne roztwory soli (wartość pH w granicach 6-8).

Z nieorganicznych roztworów zawierających jony metali ciężkich należy przed wprowadzeniem do pojemników usunąć zawartość tych jonów poprzez związanie ich na jonicie lub poprzez przeprowadzenie ich w trudno rozpuszczalne siarczki i wodorotlenki. nierozpuszczalne osady lub jonit odsączyć i traktować jako stały odpad toksyczny substancji.

Odpady stałe palne i niepalne muszą być zapakowane w worki z tworzywa sztucznego lub oryginalne opakowania producenta z widocznym i trwałym oznaczeniem informującym o zawartości i umieszczone w pojemnikach na odpady.

Inne oznakowania gromadzonych odpadów:

- P** – palne;
- TN** – bardzo toksyczne, niepalne;
- TP** – bardzo toksyczne, palne;
- R** – rtęć i jej związki.

2.4 Sprzęt laboratoryjny

2.4.1 Waga laboratoryjna

Ważenie - określanie masy próbki, jest jedną z najważniejszych czynności w każdym oznaczeniu.

Rozdzielczość – ilość wszystkich możliwych wskazań wagi w zakresie (0 – Max) – waga może być opisana jako $1 \text{ kg (Max)} \times 0,1 \text{ g}$ (działka elementarna). Rozdzielczość takiej wagi wynosi 10 000.

Powtarzalność – ta sama masa położona wielokrotnie na szalce powinna dać ten sam (lub prawie ten sam) odczyt za każdym razem, w warunkach stałych.

Liniiowość – zdolność wagi do zachowania określonych tolerancji nie tylko w punktach kalibracji, ale w całym przedziale ważenia.

Klasyfikacja wag				
Klasa dokładności, oznaczenie	Wartość działki legalizacyjnej (e)	Liczba działek legalizacyjnych $n = \text{Max} / e$		Obciążenie minimalne Min.
		Minimalna	Maksymalna	
Klasa 1 Specjalna I	$e < 1 \text{ mg}$ $e \geq 1 \text{ mg}$	$N < 50\ 000$ $N \geq 50\ 000$	-	100 d
Klasa 2 Wysoka II	$0,001 \text{ g} \leq e \leq 0,05 \text{ g}$ $0,1 \text{ mg} \leq e$	100 5 000	100 000 100 000	20 d 50 d
Klasa 3 Średnia III	$e < 1 \text{ mg}$ $e \geq 1 \text{ mg}$	100 500	10 000 10 000	20 d 20 d
Klasa 4 Zwykła III	$e < 1 \text{ mg}$ $e \geq 1 \text{ mg}$	100	1 000	10 d

OZNACZENIA: d – działka elementarna
e – działka legalizacyjna
n – liczba działek legalizacyjnych
Min – obciążenie minimalne
Max – obciążenie maksymalne

WYMAGANIA DODATKOWE: $1d \leq e \leq 10d$ (nie dotyczy wag klasy I)
 $d = e$ (dla wag klasy III do rozliczeń handlowych)

Działka elementarna [d] – wartość różnicy między kolejnymi wskazaniami wyrażona w jednostkach masy.

Działka legalizacyjna [e] – wyrażona w jednostkach masy, umowna wartość, która jest podstawą do klasyfikacji wag i określania błędów granicznych dopuszczalnych wagi.

Obciążenie minimalne [Min] – wartość obciążenia, poniżej której wynik ważenia może być obarczony dużym błędem względnym.

Kalibracja wagi – zbiór operacji ustalających relacje między wartością wskazaną przez wagę a masą wzorca (odważnika kalibracyjnego), stanowiącego obciążenie wagi oraz dokonujących korekcji wskazania, jeżeli zachodzi taka potrzeba. Kalibracja wagi może być wewnętrzna (z odważnikiem kalibracyjnym wbudowanym w wagę) oraz zewnętrzna (z odważnikiem kalibracyjnym stanowiącym wyposażenie wagi).

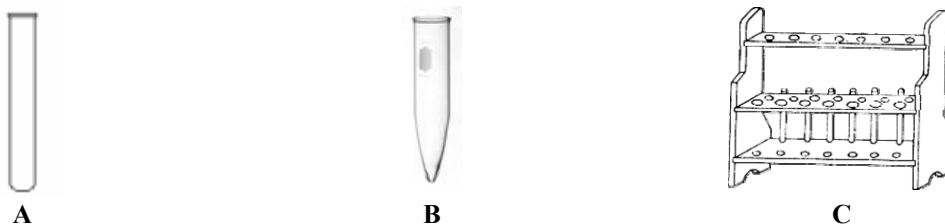
2.4.2 Sprzęt szklany

Ogólne uwagi o pracy ze sprzętem szklanym

Ze względu na dużą różnorodność używanego na pracowniach sprzętu laboratoryjnego należy zawsze pamiętać o kilku zasadach, które są wspólne dla wszystkich szklanych elementów, z którymi stykamy się na pracowni chemicznej:

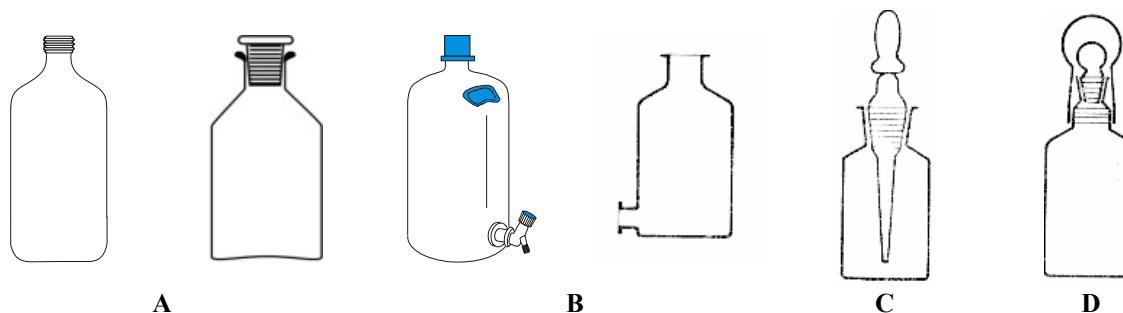
- szkła nie należy suszyć w piecu do prażenia;
- nie należy ogrzewać naczyń szklanych mokrych lub zawilgoconych po zewnętrznej stronie, którą ogrzewamy (odparowująca ciecz schładza punktowo szkło, a to z kolei, ze względu na małą rozszerzalność cieplną, może pęknąć);
- nie ogrzewać oraz nie suszyć w suszarkach szkła miarowego;
- elementów wykonanych z tworzywa sztucznego towarzyszących kolbom miarowym, wkraplaczom itp. nie należy suszyć w suszarkach razem ze szkłem (ulegają z reguły stopieniu, a w najlepszym przypadku odkształceniu);
- z względu na to, że szkło to materiał niezmiernie kruchy należy unikać uderzania nim o metalowe wyposażenie pracowni, lub obijania i zderzania się szkła w szafkach;
- należy unikać pracy ze sprzętem wyszczerbionym, pękniętym lub posiadającym wyraźne zarysowania, a w szczególności, kiedy pracujemy w warunkach podwyższonej temperatury (ogrzewanie) lub obniżonego ciśnienia („próżnia”).

Probówka



Probówka (A) to szklane naczynie, w którym przeprowadzamy reakcje, ogrzewamy niewielkie ilości cieczy lub ciał stałych. W pracy z nią musimy uważać, aby jej ujścia nie kierować w kierunku osób nam towarzyszących na pracowni, gdyż może się zdarzyć, że ogrzewana w probówce ciecz zaczyna wypryskiwać lub też, że zacznie się w niej niespodziewana reakcja. Podczas pracy należy zwrócić uwagę, czy probówki przez nas używane nie mają otworów w dnie, co może spowodować polanie eksperymentatora cieczami. Probówki nie należy także przegrzewać w płomieniu palnika (specyficzne drżenie probówki z cieczą ogrzewanej nad palnikiem), gdyż może pęknąć. Probówek wirówkowych (z dnem stożkowym, B) nie należy w ogóle ogrzewać w płomieniu palnika. Stojak (C) służy do przechowywania probówek, może być drewniany, bądź plastikowy.

Butelki

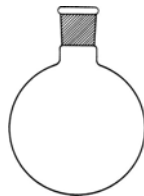


Butelki (A, B, C, D) służą głównie do przechowywania cieczy. Podczas pracy laboratoryjnej należy unikać korzystania z butelek przeznaczonych do przechowywania napojów. Korzystając z butelek należy pamiętać, że nie należy ich nigdy ogrzewać.

- butelki z tubusem (B) – służą do przechowywania wody destylowanej (coraz częściej wypierane są przez pojemniki wykonane z tworzyw sztucznych);

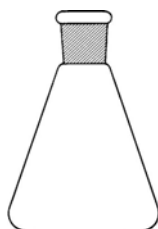
- butelki z pipetą (C) – bardzo wygodne pojemniki posiadające zamiast korka mniej lub bardziej dopasowaną wkładkę składającą się z pipety, korka szklanego, gumowego lub wykonanego z tworzywa sztucznego z wywierconym otworkiem na pipetę;
- butelki z kołpakiem (D) – wykorzystywane do przechowywania łatwo lotnych cieczy (np.: brom).

Kolba okrągłodenna



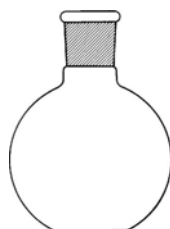
Naczynie to przeznaczone jest do ogrzewania cieczy lub mieszaniny reakcyjnej. Współczesne kolby okrągłodenne posiadają wyjście doszlifowane, służące szczelnemu łączeniu ich z innymi elementami aparatury szklanej (chłodnice, nasadki destylacyjne, reduktory).

Kolba Erlenmeyera - stożkowa



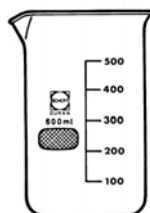
Służy do ogrzewania cieczy, miareczkowania, suszenia roztworów niewodnych.

Kolba płaskodenna



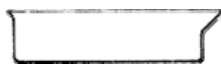
Naczynie to służy do ogrzewania i przechowywania cieczy.

Zlewka



Naczynie to służy do ogrzewania, odparowywania cieczy, prowadzenia reakcji, wykorzystujemy zlewkę także jako łaźnię grzewczą (łaźnia wodna, olejowa). Doprowadzając ciecz w zlewce do wrzenia musimy mieć na uwadze, aby ciecz nie wypryskiwała z niej, gdyż zalanie zlewki po zewnętrznej – ogrzewanej stronie spowoduje jej pęknięcie i wydostanie się całości cieczy na urządzenie grzewcze. Kładąc zlewkę na ciepłą kuchenkę lub płytkę do ogrzewania należy osuszyć szmatką lub bibułą jej zewnętrzną część (odparowująca szybko ciecz schładza ścianki naczyń szklanych powodując pęknięcie naczyń).

Krystalizator



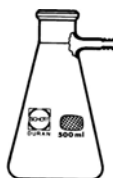
Krystalizator można porównać go do spłaszczonej szerokiej zlewki, ale jak sama nazwa wskazuje, naczynie to służy do prowadzenia procesów krystalizacji (dlatego jest szersze od zlewki). Krystalizator służy także do odparowywania rozpuszczalnika z krystalizującej mieszaniny.

Szkiełko zegarkowe



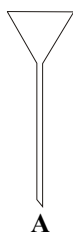
Szkiełko zegarkowe służy do prowadzenia reakcji kroplowych w tle dowolnej barwy oraz do przykrywania naczyń (zlewek, krystalizatorów).

Kolba próżniowa (ssawkowa)



W naczyniu tym utrzymujemy warunki mocno obniżonego ciśnienia, celem sączenia osadów bądź też używamy kolby ssawkowej jako bufora pośredniczącego w obniżeniu ciśnienia w innej aparaturze (wyparka, pistolet do suszenia). W pracy z kolbą ssawkową należy zwrócić uwagę na wszelkie zarysowania jej powierzchni, gdyż mogą spowodować implozję kolby. Kolb ssawkowych nie należy ogrzewać.

Lejki



A



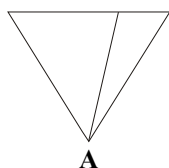
B



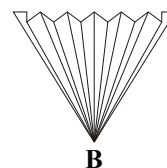
C

Lejek służy do sączenia i wlewania cieczy do naczyń o wąskich szyjkach (kolby miarowe, butelki, biurety). Stosuje się lejki analityczne (**A**), lejki zwykłe (**B**), lejki z dnem porowatym, które stanowi porowata masa szklana o dokładnie dobranej wielkości porów (**C**);

- lejki analityczne posiadają wąski długi wylot, który służy zassaniu cieczy sączonej i przyspieszeniu sączenia (**A**);
- lejki zwykłe charakteryzują się szerszym wylotem i służą podręcznym pracom laboratoryjnym – sączeniu i przelewaniu (**B**). Aby wykorzystać taki lejek do sączenia, potrzebne są sączki (rysunek poniżej **A** i **B**);
- lejki z dnem porowatym (nucze) nie wymagają sączków, a ich zadanie spełnia szklana porowata masa wtopiona w światło przewodu sączenia.

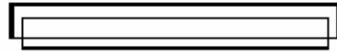


A



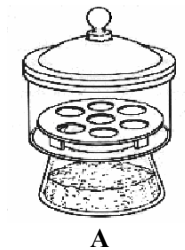
B

Szalka Petry'ego

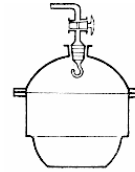


Docelowo jest to szkło dla zastosowań hodowlanych wykorzystywane przez biologów, biochemików i biotechnologów dla rozmnażania kultur bakteryjnych. Chemicy zrobili jednak z tego szkła pożytek i znalazło ono zastosowanie jako podstawka do odważania substancji, krystalizacji z niewielkich ilości roztworów, czy przykrycie dla zlewek.

Eksykatory



A



B

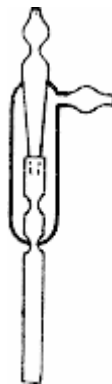
Eksykatory służą do zapewnienia bezwodnych warunków substancjom, które przechowujemy, studzimy lub osuszamy. Wypełnienie eksykatora powinno zapewniać możliwie najmniejsze ciśnienie parcjale pary wodnej wewnątrz. Istnieją także eksykatory próżniowe (B), które mają dodatkowo tubus wtopiony z boku lub w pokrywę. Zapewniają one wtedy obniżenie ciśnienia wewnątrz, a co za tym idzie zwiększają intensywność odparowania wody, która z kolei zostaje pochłonięta przez środek suszący. Ponieważ są to naczynia grubościennie, nie wolno ich ogrzewać.

Płuczka



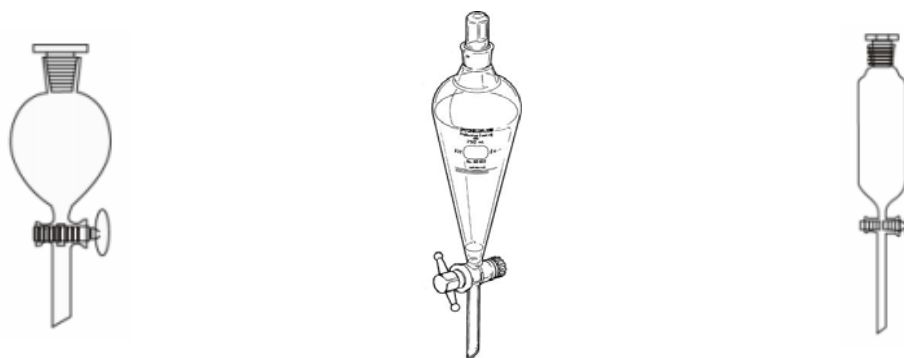
Płuczka służy do przemywania gazów z wytwornicy gazu cieczą, która pochłania niepożądane składniki uboczne lub osusza gaz. W płuczce absorbuje się także gazy dla potrzeb reakcyjnych.

Pompka wodna



Zasada działania została opisana pod tym samym hasłem w sprzęcie metalowym. Szklany analog pompki wodnej jest stabilniejszy w działaniu i nie ulega odkształceniom pod wpływem ciśnienia wody; jest jednak o wiele bardziej delikatna niż jej metalowy odpowiednik, ze względu na tworzywo, z jakiego została wykonana.

Rozdzielacz



Rozdzielacze służą do rozdzielania dwóch niemieszających się cieczy np.: przy prowadzeniu ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz. Przy korzystaniu z rozdzielaczy należy pamiętać, że dolną warstwę cieczy spuszcza się przez dolny spust odkręcając kran, a górną frakcję odlewamy przez wylot górny. Należy także uważać, by podczas wytrząsania cieczy odpowietrzać układ od czasu do czasu, otwierając kran, po uprzednim obróceniu rozdzielacza nóżką do góry, lub przekręcając korek w położenie pokrycia się otworu wykonanego w korku i otworu lub szczeliny wykonanej w otworze wylotowym – górnym rozdzielacza (w szczególności należy zwrócić uwagę na regularne odpowietrzanie, kiedy pracujemy z łatwo lotnymi rozpuszczalnikami takimi jak eter dietylowy czy chlorek metylenu)

Wkraplacz



Wkraplacz, w odróżnieniu od rozdzielacza, przystosowany jest do połączenia z kolbą dwu- lub trój szyjną, albo naczyniem reakcyjnym, za pomocą połączenia doszlifowanego oraz posiada czasem rurkę boczną do wyrównywania ciśnienia, jeżeli zachodzi konieczność prowadzenia reakcji odizolowanej od zewnętrznej atmosfery.

Kolby miarowe



Kolby miarowe służą do odmierzania ściśle określonych ilości cieczy. Możemy wyróżnić kolby miarowe na 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml. Skalę kolby miarowej określa trwale zarysowane kalibracyjne kolby umiejscowione na jej dłuższej szyjce. W pracy z kolbą miarową należy pamiętać, że nie można suszyć kolb miarowych w suszarkach, gdyż równoznaczne byłoby to z ich rozkalibrowaniem. Kolby te należy po umyciu pozostawić do samodzielnego wyschnięcia. Trzeba także zaznaczyć, że kolby miarowe są bardziej narażone na zniszczenie z powodu zarysowania kalibracyjnego, wzdłuż którego (z reguły) pękają w pierwszej kolejności.

Cylindry miarowe



Cylindry miarowe są wykorzystywane do odmierzania określonych ilości cieczy w szerokim zakresie objętości, określonym skalą wyznaczoną na zewnętrznej ściance cylindra. Objętość ta jest jednak odmierzana z mniejszą dokładnością niż w kolbach miarowych. Przy korzystaniu z cylindrów miarowych obowiązują takie same zasady, jak przy posługiwaniu się kolbami miarowymi.

Pipety



A



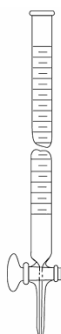
B

Pipety służą do szybkiego odmierzania niewielkich ilości cieczy. Wyróżniamy przy tym pipety wielomiarowe (z podziałką na ściance, **A**) oraz jednomiarowe (z zarysowaniem kalibracyjnym wyznaczającym przypisaną pipecie objętość, **B**). Pipety wielomiarowe posiadają skalę zaczynającą się u wylotu pipety a kończącą się (posiadającą maksymalną wartość) na górnej jej części.

Biurety



A



B



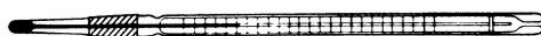
C



D

Biurety służą do miareczkowania określonymi objętościami cieczy. Ich skala zaczyna się u góry biurety, a kończy u wylotu. Biuretę umieszcza się na statywie i nalewa ciecz, po czym spuszcza aż do kreski, od której chcemy zacząć miareczkowanie. Trzeba pamiętać przy posługiwaniu się biuretą, że w wylocie cieczy nie powinny pozostawać bąbelki powietrza, gdyż wprowadza to błąd miareczkowania. Podobnie należy zadbać o szczelność przylegania i prawidłowe funkcjonowanie kurka regulującego wypływ cieczy – gdyż często ma on tendencje do przeciekania. Do głównych typów biuret należą: biurety bez kranu (**A**), biurety z kranem szklanym (**B**) i biurety z kranem teflonowym (**C**). Istnieją jeszcze biurety automatyczne zintegrowane z naczyniem – zasobnikiem cieczy, którą miareczkujemy (**D**). Obsługa takich biuret jest o tyle prostsza, że napełnienie i miareczkowanie odbywa się w jednym cyklu i nie wymaga dodatkowych lejków i naczyń do uzupełniania cieczy.

Termometr



Do pomiaru temperatury służą termometry. W pracy z nimi należy pamiętać o stosowaniu termometrów z odpowiednio dobraną skalą. W razie uszkodzenia i wypłynięcia rtęci należy ją zebrać, a miejsce gdzie się rozlała posypać siarką lub cynkiem. Nie stosować termometrów do mieszania cieczy.

Kolumny chromatograficzne



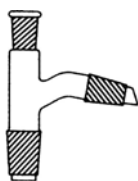
Kiedy zachodzi potrzeba rozdzielenia mieszaniny substancji zawartej w fazie ciekłej wykorzystujemy kolumny chromatograficzne, zbudowane z rury szklanej o różnej długości, ograniczonej u dołu spiekami ze szkła, zakończonej kurkiem służącym do spuszczenia cieczy. Niekiedy stosuje się odprowadzenie boczne, służące do podłączenia próżni. Wypełnienie kolumny stanowią ośrodki adsorpcyjne (Al_2O_3 , SiO_2 , celuloza), dobierane tak, aby zachodził najwydajniejszy rozdział – podobnie należy dobierać eluent, którym wymywamy substancję.

Naczynie wagowe i pipeta wagowa

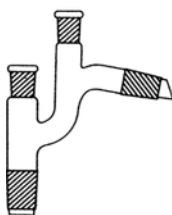


Pomimo wielu zastępczych środków wykorzystywanych do odważania substancji szkłem, docelowo przeznaczonym to tej operacji, jest naczynie wagowe pokazane na rysunku. Procedura ważenia jest następująca: do odważonego naczynia wsypujemy ważoną substancję, po czym wyznaczamy masę, a następnie przenosimy substancję do naczynia docelowego i znowu ważymy naczynie wagowe (na jego ściankach zawsze zostają przyklejone ślady ważonej substancji). Z różnicy mas otrzymujemy dokładną masę (z dokładnością określoną czułością wagi) ważonej substancji.

Nasadki destylacyjne



A



B



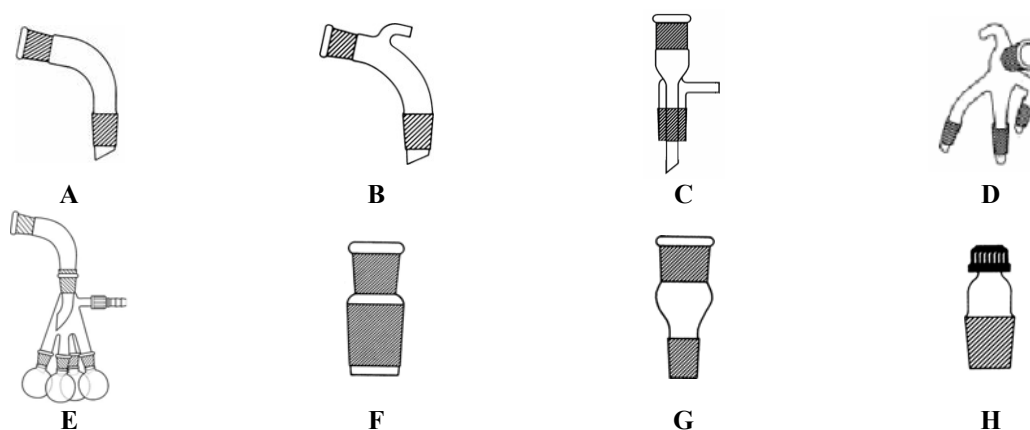
C



D

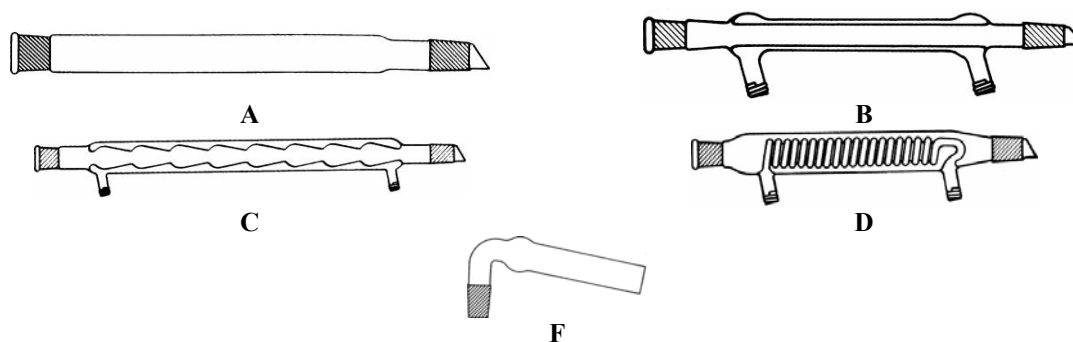
Szklane elementy służące do połączenia naczynia destylacyjnego, jakim jest kolba destylacyjna okrągłodenna, z chłodnicą, nazywamy nasadkami destylacyjnymi. Mają one różne kształty w zależności od zastosowań – proste, do destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym, z otworem dla termometru (A) lub posiadające dwa otwory: dla termometru i kapilary (w przypadku destylacji próżniowej) albo też wkraplacza (dla syntezy połączonej z oddestylowaniem rozpuszczalnika lub produktu, B). Dla cieczy, które się pienią i mają tendencje do wypryskiwania poza naczynie destylacyjne, stosuje się także nasadki z łapaczem kropel (C). Specjalny typ nasadek stosuje się do destylacji z parą wodną (D).

Odbieralniki, łączniki, reduktory



Zakończeniem chłodnicy jest odbieralnik, który łączymy z chłodnicą – połączenia te także mają różne kształty – proste odprośdzenia (A), mające zapewnić aparaturze sztywność i szczelność (nie zapominając, że układ do destylacji atmosferycznej musi być układem otwartym, zabezpieczonym przed wilgocią jedynie suszką), lub bardziej wymyślne np.: z bocznym odprośdzeniem dla par wydzielających się podczas destylacji lub też do podłączenia pompy próżniowej (B, C). Odbieralniki w destylacji próżniowej łączą się z chłodnicą poprzez tzw. „krówkę”, która zapewnia zmianę odbieralnika dla poszczególnych frakcji podczas destylacji, bez konieczności odizolowywania układu i wyłączenia próżni (D, E). Osobną grupę stanowią reduktory (F) i ekspansje (G) pozwalające łączyć elementy aparatury zakończone szlifami o różnej średnicy, oraz połączenia gwintowane (H), umożliwiające łączenie aparatury ze złączami szlifowanymi np.: z rurkami do wprowadzania gazów.

Chłodnice



Elementami wyposażenia aparatury szklanej mającymi za zadanie odprowadzanie nadmiaru ciepła są chłodnice o różnej konstrukcji i przeznaczeniu. Do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną potrzeba chłodnic mających kanał chłodzący o kształcie zapewniającym możliwie największą powierzchnię wymiany ciepła, kanałem tym może być węzownica szklana (D) lub rura z licznymi rozdęciami w formie baniek – tzw. chłodnicą kulkową (C). Przy destylacji wymaga się, aby kanał był prosty i aby nie zalegała w nim oddestylowana ciecz – są to tzw. chłodnice Liebiga (B). Do destylacji cieczy o wysokich temperaturach wrzenia stosuje się chłodnice powietrzne (A). Jeżeli zachodzi potrzeba odizolowania destylatu od wilgoci atmosferycznej lub dwutlenku węgla, stosuje się suszki z odpowiednim wypełnieniem (F).

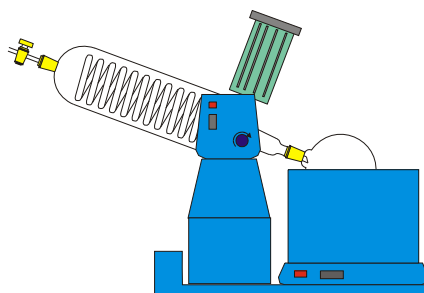
Kolumna rektyfikacyjna



Jeżeli zachodzi potrzeba dokładnego rozdzielania substancji na drodze destylacji stosujemy kolumny rektyfikacyjne, których zadaniem jest ustalenie równowagi para – ciecz destylowanej substancji, a co za tym

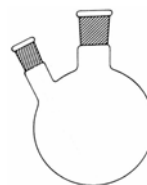
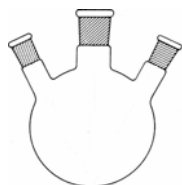
idzie dokładniejsze jej oczyszczenie. Stosujemy zatem kolumny z wypełnieniem (B) lub też kolumny jednolite wykonane z szkła o powierzchni zwiększonej przez wewnętrzne wypustki (A).

Wyparka próżniowa



Jeżeli chcemy odparować tylko rozpuszczalnik, to nie stosujemy zestawu destylacyjnego, ale wyparkę próżniową, która pozwala nam proces ten przeprowadzić szybko, w niskiej temperaturze i odzyskać rozpuszczalnik. Proces odparowywania prowadzimy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Kolby dwu- i trój szyjne



Kiedy zachodzi potrzeba wkraplania lub mieszania mieszaniny reakcyjnej stosujemy kolby wieloszyjne. Kolby dwuszyjne stosujemy także wtedy, kiedy zachodzi potrzeba destylacji próżniowej i należy wprowadzić kapilarę.

Aparat do ekstrakcji Soxhleta

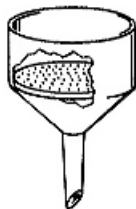


Do wydzielenia substancji z fazy stałej służy aparat Soxhleta. Do komory tego aparatu wkłada się tubkę wykonaną z bibuły, wypełnioną substancją ekstrahowaną, od dołu podłącza się kolbę z rozpuszczalnikiem wmywającym (eluentem), a od góry chłodnicę zapewniającą zawracanie rozpuszczalnika. W czasie procesu eluent wypełnia komorę ekstrakcyjną (ustala się równowaga ekstrakcyjna), po wypełnieniu następuje przelanie przez boczny lewar i znów napełnianie; w ten sposób substancja ekstrahowana zostaje przemieszczona do kolby z eluentem, a ten z kolei zostaje odparowany i zawraca do komory ekstrakcyjnej.

2.4.2 Sprzęt porcelanowy

Sprzęt porcelanowy wykorzystywany jest w pracowniach laboratoryjnych z dwóch przyczyn: ponieważ jest bardziej wytrzymały mechanicznie i termicznie od szkła laboratoryjnego.

Lejek sitowy (Büchnera)



Jest przeznaczony do sączenia pod próżnią. Posiada przestrzeń zakończoną dnem dziurkowanym. Na to dno kładziemy dopasowany sączek przylegający szczelnie do powierzchni sitowej, a następnie umieszczamy go na kolbie ssawkowej i dokonujemy sączenia.

Łopatki



Ten sprzęt porcelanowy służy do nabierania substancji ze słoików oraz przenoszenia ich do naczyń docelowych.

Moździerz z tłuczkiem



Moździerz z tłuczkiem służy do rozdrabniania niewielkich ilości substancji. W moździerzu uciera się za pomocą tłuczka. Należy pamiętać jednak, że nie wszystkie substancje są odporne na ucieranie i mogą rozkładać się wybuchowo.

Parownica



Parownica, jak sama nazwa wskazuje, służy do odparowywania cieczy.

Tygiel



Tygiel służy do długotrwałej termicznej obróbki termicznej substancji w piecach, w których temperatura może dochodzić do 2000 °C (w zależności od materiału, z jakiego wykonany jest tygiel). W pracy z tygłem

należy pamiętać, że nie należy wkładać wilgotnego tygla do gorącego pieca, a substancje w nim się znajdujące powinny być wstępnie osuszone w temperaturze około 120 °C w celu pozbycia się wody niezwiązanej chemicznie (wilgotne tygły zawsze pękają). Przy wkładaniu i wyjmowaniu tygla z pieca należy używać długich szczypiec przeznaczonych do obsługi.

Trójkąt do tygli



Prażenie niewielkich ilości substancji w stosunkowo krótkim czasie można dokonać korzystając z palnika laboratoryjnego. Na trójnóg kładziemy wówczas trójkąt do osadzania tygli. Po prażeniu należy odczekać, aż trójkąt wystygnie i nie należy go zdejmować chwytając za metalowy drut, gdyż jest on nagrany (metale dobrze przewodzą ciepło).

2.4.3 Sprzęt metalowy

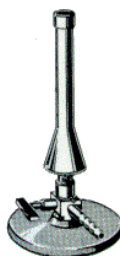
Na pracowni laboratoryjnej wykorzystuje się dużą ilość sprzętu metalowego. W większości są to metalowe łapy, łączniki, stojaki, które nie stwarzają większego zagrożenia. Natomiast palniki i pompki próżniowe, ze względu na zastosowanie powinny być utrzymywane w dobrym stanie technicznym i powinny podlegać okresowym kontrolom technicznym.

W tej części czytelnik znajdzie opis najczęściej spotykanych elementów metalowych wyposażenia pracowni.

Palniki



A



B



C

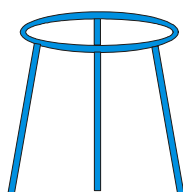
Palnik służy do ogrzewania i spalania substancji. Palnik Bunsena (A) jest w swojej konstrukcji najmniejszym i najprymitywniej skonstruowanym palnikiem. Składa się z kominka, od dołu zasilanego przez dyszę gazem, a dopływ powietrza regulowany jest cylindrowatym kołnierzem nałożonym na kominek. Dopływ gazu ograniczony jest kurkiem. W celu zapalenia palnika zamykamy dopływ powietrza, przystawiamy zapalniczkę lub zapalniczkę i otwieramy dopływ gazu (płomień jest kopcący – niecałkowite spalanie), następnie regulujemy dopływ gazu do odpowiadającej nam wielkości płomienia, a na samym końcu regulujemy dopływ powietrza tak, aby płomień składał się z części redukującej (niebieskiej), przejściowej (czerwonej) oraz utleniającej (błado niebieskiej – posiadającej największą temperaturę). Palnik Teklu (B) jest nieco większy od palnika Bunsena i można za jego pomocą uzyskiwać nieco większe temperatury (do 900°C). Różni się także konstrukcją zasilania powietrzem – w palniku Teklu dokonuje się regulacji za pomocą dużej płaskiej nakrętki osadzonej centralnie na gwincie wbudowanym w palnik. Palnik Meckera (C) jest największym przedstawicielem stosowanych palników laboratoryjnych, a osiągnięta przez niego temperatura dochodzi do 1200°C. Jego konstrukcja różni się od poprzednich tym, że zakończenie komina stanowi siatka (stalowa lub niklowa), z jednej strony zapobiegająca przeskokowi płomienia do otworu zasilania powietrzem, z drugiej zaś dzieli płomień na dziesiątki małych, stabilnych płomyczków o dobrych parametrach spalania gazu, co zapewnia tak wysoką temperaturę.

Siatka azbestowa lub ceramiczna



Szklanych naczyń nigdy nie należy podgrzewać bezpośrednio palnikiem (oczywiście próbówki podgrzewamy, ale pamiętając, aby nie grzać ich punktowo cały czas, tylko poruszając nimi w płomieniu i raz po raz wyjmując je z niego), ponieważ szkło mające niską wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej, ogrzewane płomieniem, pęka. Jako medium rozpraszające w miarę równomiernie ciepło po podstawach naczyń szklanych stosujemy siatki azbestowe lub ceramiczne.

Trójnóg



Trzy punkty w przestrzeni kartezjańskiej zawsze tworzą płaszczyznę a ta, jak wiadomo, wyklucza kiwanie się oraz inne niestabilne ruchy zagrażające naszemu szklanemu wyposażeniu. Zasada ta zapewne przyświecała twórcom trójnoгу stanowiącego podstawę płytki do ogrzewania. Pomimo, że nogi trójnoгу zawsze wyznaczają stabilną płaszczyznę, okrąg je trzymający może znajdować się pod kątem różnym od 0° w stosunku do płaszczyzny stołu i należy o tym pamiętać, zanim zdecydujemy się we własnym zakresie wyginać nogi trójnoгу.

Stojaki i statywy



Stanowią sprzęt służący zamocowaniu całych zestawów laboratoryjnych; składają się z drutu ($\varnothing 10 - 12$) przymocowanego do podstawy stalowej, na tyle ciężkiej, aby zapewnić stabilność zmontowanych zestawów.

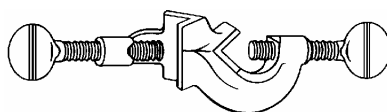
Łapy i kółka



Sprzętem metalowym mającym bezpośredni kontakt ze szkłem są łapy, służące mocowaniu kolb czy chłodziń oraz kółka, które utrzymują na odpowiedniej wysokości lejki czy rozdzielacze. Dokręcając śrubę łapy należy mieć na uwadze wytrzymałość mechaniczną szkła, zamocowane kolba powinna dać się jeszcze w łapie obracać, lecz nie powinna z niej wypadać. Mocując sprzęt należy także zaopatrzyć palce łapy w materiał

zabezpieczający przed bezpośrednim kontaktem metalu ze szkłem, zapobiegnie to powstawaniu zarysowań na szkłe oraz powstawaniu naprężeń termicznych.

Łączniki



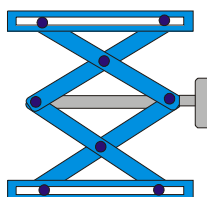
Łapy czy kółka należy oczywiście przymocować do statywów za pomocą łączników, zapewniających sztywność i bezpieczeństwo połączenia. Łączniki zbudowane są z bloku metalowego posiadającego odpowiednie wyżłobienia, w których umieszczone są śruby mocujące. Od stanu technicznego tych śrub zależy bezpieczeństwo połączenia, a zatem należy zwracać uwagę, czy gwinty nie są zerwane.

Szczypce



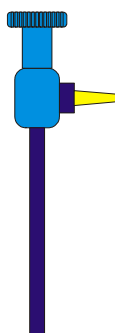
Szczypce laboratoryjne służą przenoszeniu tygla czy parownic, których nie możemy przenieść przez wzgląd na ich zbyt wysoką temperaturę.

Podnośniki



Podnośniki służą umieszczaniu sprzętu grzewczego, odbieralników lub innych elementów aparatury na zakładanej przez nas wysokości. Zasada działania podnośnika opiera się na użyciu śruby o dwóch gwintach (lewym i prawym), która umieszczona w gwintach zamocowanych na odpowiedniej konstrukcji platformach powoduje ich przemieszczanie.

Pompka wodna



Bardzo praktycznym w zastosowaniach urządzeniem metalowym w pracowniach chemicznych jest pompka próżniowa, której zasada działania opiera się na zasysaniu powietrza przez strumień wody. Istnieje również szklana wersja pompki wodnej, jednak ze względu na jej niewielką trwałość o wiele częściej spotykamy się z jej wersją metalową lub wykonaną z tworzywa sztucznego (pompka szklana jest za to stabilniejsza w działaniu).

Ściskacze



Ściskacze służą zaciskaniu profilu węża elastycznego i są stosowane między innymi na wylotach butli z wodą destylowaną.

Butla stalowa na sprężone gazy



Butle stalowe stosuje się do przechowania zgromadzonego gazu pod dużym ciśnieniem. Na zawór butli zakłada się reduktory mające za zadanie opróżnianie butli z założonym ciśnieniem i prędkością. Nie należy samodzielnie manipulować przy butlach ze sprężonymi gazami.

2.4.4 Sprzęt elektryczny

Ogólne zasady bezpiecznej pracy na stanowiskach z prądem elektrycznym

Wszelkie urządzenia elektryczne włączać do źródła prądu dopiero po zmontowaniu i połączeniu wszystkich części połączeń (transformatory i odbiorniki prądu: czasze grzejne, mieszadła itp.). Rozłączanie zestawów, w których wykorzystujemy prąd elektryczny rozpoczynać od odłączenia źródła zasilania prądem.

W praktyce laboratoryjnej spotykamy wiele urządzeń elektrycznych, poniżej jest opis kilku z nich mogących stanowić potencjalne zagrożenie porażenia prądem.

Czasza grzejna i piecyk elektryczny



Czasze grzejne i piecyki elektryczne są jednym z najczęściej wykorzystywanych urządzeń elektrycznych na pracowni chemicznej. W pracy z nimi należy zawsze pamiętać, że podczas korzystania mają one temperaturę mogącą powodować groźne poparzenia skóry. Urządzenia te powinny być zawsze ustawiane w taki sposób, aby manipulacje wokół nich wykluczały ich osunięcie lub samoistne przemieszczenie.

Autotransformator - urządzenie to służy do redukcji napięcia podawanego na odbiornik prądu. Zagrożenia wynikające z ich korzystania, to przede wszystkim zalanie transformatorów cieczą i zniszczone izolatory transformatora powodujące przebicia prądu elektrycznego. Należy zwrócić uwagę przy korzystaniu z nich na stan kontaktu oraz wtyczki i na fakt, czy obudowa ich nie nosi śladów zalania.

Mieszadło magnetyczne



Urządzenie to składa się z rotora magnetycznego, który w czasie obracania wywołuje wirowanie elementu magnetycznego umieszczonego w naczyniu reakcyjnym. Stosowane mieszadła magnetyczne są często zintegrowane z urządzeniem grzejnym. Przy korzystaniu z mieszadeł należy zwrócić uwagę, czy wszystkie przyciski i pokręta są na swoim miejscu. Mieszadła wyposażone w urządzenia grzejne mogą być przyczyną poparzeń.

Mieszadło mechaniczne - w skład tego urządzenia wchodzi silnik połączony z wrzecionem mocującym mieszadło. Połączenie między wrzecionem a mieszadłem może być realizowane na dwa sposoby: bezpośrednie połączenie "na sztywno" lub poprzez elastyczne przewody. W pracy z mieszadłem mechanicznym nie należy stosować zbyt dużych prędkości rotora, gdyż niewielkie odchylenia od osi mieszadła mogą spowodować jego odkształcenie lub złamanie.

Suszarka - to urządzenie grzewcze służy do utrzymywania temperatur w zakresie 30-250°C. Ponieważ przeznaczeniem suszarki jest pozbywanie się śladów wody i innych rozpuszczalników z preparatów, czy suszenie naczyń szklanych i porcelanowych, należy pamiętać, że niektóre łatwo lotne rozpuszczalniki mogą spowodować eksplozję tego urządzenia. Do suszarki nie należy wkładać papieru (chyba, że temperatura nie przekracza 80°C - przekroczenie tej temperatury powoduje rozkład celulozy) i korków wykonanych z tworzyw sztucznych o niskich temperaturach mięknięcia. W pracy z suszarką należy pamiętać, że urządzenie to pracuje w dość szerokim zakresie temperatur i może być także przyczyną poparzeń termicznych.

Piec - piec elektryczny jest urządzeniem, w którym utrzymujemy wysokie temperatury (w stosowanych najczęściej dochodzą one do 1500°C). Podstawowym zagrożeniem ze strony tych urządzeń są poparzenia termiczne, gdyż w tak wysokich temperaturach zbliżenie rąk do okna pieca powoduje szybkie ich nagrzewanie, podobnie zbliżenie twarzy może spowodować uszkodzenie termiczne oczu czy skóry twarzy. Podczas wkładania wszelkich elementów szklanych lub porcelanowych należy używać rękawic ochronnych (nie gumowych tylko wykonanych ze skóry (rękawice spawalnicze), grubego materiału (rękawice robocze) lub azbestu). Należy zwrócić uwagę, by wszelkie naczynia porcelanowe - łopatki, tygły, rynienki porcelanowe, szklane oraz substancje przed włożeniem do pieca były suche, tzn. wysuszone wstępnie w suszarce.

Wirówka - urządzenie to posiada rotor o regulowanej szybkości obrotów. Współczesne wirówki posiadają zabezpieczenia przed otwarciem pokrywy urządzenia trakcie pracy. Starsze typy wirówek, najczęściej niewyposażone w mechanizm blokujący pokrywę komory wirowania, można było otworzyć, działanie takie stwarza niebezpieczeństwo mechanicznego uszkodzenia ciała. Zakazane jest zatrzymywanie ręką lub jakimkolwiek przedmiotami rotora - rotor po odłączeniu od źródła zasilania musi zatrzymać się sam. Należy zadbać o równomierne rozłożenie obciążenia wokół osi obrotu.

Tablica prądu - składa się z gniazd elektrycznych, gniazd bezpiecznikowych, wyłącznika prądu, licznika poboru mocy. Nie należy manipulować przy tablicy prądu samodzielnie poza załączeniem i wyłączeniem prądu; niedozwolona jest również samodzielna naprawa bezpieczników. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, by w czasie wykonywania doświadczenia ciecze nie wypryskiwały na tablice oraz na to, by wyloty wytwornic pary wodnej nie były skierowane w ich kierunku (jest to jedno z potencjalnych źródeł zawilgocenia urządzeń elektrycznych).

Łaźnia wodna - urządzenie to stwarza wysokie niebezpieczeństwo, gdyż w komorze wypełnionej cieczą umieszczone są grzałki i czujniki temperatury, a całość jest w obudowie zawierającej instalację termostatującą, istnieje zatem ryzyko kontaktu cieczy z instalacją. Przy pracy z tym urządzeniem, należy zwrócić uwagę na to, czy z łaźni nie wycieka ciecz oraz czy pokręta i wyłączniki nie są mokre.

3 Sposoby wyrażania zawartości składników w mieszaninach i roztworach

Mol jest to taka ilość materii, która zawiera liczbę cząstek równą liczbie atomów zawartych w 0,012 kg izotopu ^{12}C . Przy stosowaniu pojęcia mola należy określić rodzaj cząstek. Mogą nimi być: atomy, cząsteczki, jony, elektrony, inne cząstki albo określone zespoły takich cząstek.

Poniżej podano definicje sposobów wyrażania zawartości składnika w roztworze lub mieszaninie.

Stężenie molowe - stosunek liczby moli składnika do objętości układu zawierającego ten składnik.

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

gdzie n_B - liczba moli składnika B, V - objętość roztworu;

wymiar: $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, M.

Stężenie masowe - stosunek masy określonego składnika do objętości układu zawierającego tę masę.

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

gdzie m_B - masa składnika B, V - objętość układu;

wymiar: $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Ułamek masowy - stosunek masy określonego składnika do masy całego układu (ułamek masowy wyrażony w % nazywany jest stężeniem procentowym).

$$x_B^m = \frac{m_B}{m_c}$$

gdzie m_B - masa składnika B, m_c - masa całego układu;

wymiar: bezwymiarowy.

Ułamek objętościowy - stosunek objętości określonego składnika do objętości całego układu.

$$x_B^v = \frac{V_B}{V_c}$$

gdzie V_B - objętość składnika B, V_c - objętość całego układu;

wymiar: bezwymiarowy.

Ułamek molowy - stosunek ilości moli określonego składnika do sumy ilości moli wszystkich składników układu.

$$x_B^n = \frac{n_B}{\sum_i n_i}$$

gdzie n_B - ilość moli składnika B, $\sum_i n_i$ - suma liczby moli wszystkich składników układu;

wymiar: bezwymiarowy.

Molarność - stosunek ilości moli określonego składnika do masy rozpuszczalnika.

$$m_B = \frac{n_B}{m_r}$$

gdzie n_B - ilość moli składnika B, m_r - masa rozpuszczalnika

wymiar: $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Molalność - stosunek ilości moli określonego składnika do masy całego układu.

$$l_B = \frac{n_B}{m_c}$$

gdzie n_B - ilość moli składnika B, m_c - masa całego układu;

wymiar: $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

4 Podstawowe wiadomości z chemii analitycznej

4.1 Chemia analityczna

Chemia analityczna to dziedzina interdyscyplinarna, o szerokim zakresie zastosowań, zajmująca się odkrywaniem i formułowaniem praw, kryteriów i metod umożliwiających ustalenie z określoną czułością i dokładnością, jakościowego i ilościowego składu obiektów materialnych, wiążąca się również z badaniami powiązаныmi z opracowaniem nowych metod i ich oceną.

4.2 Analiza chemiczna

Zadaniem analizy chemicznej jest odpowiedź na pytanie, jaki jest skład chemiczny, jakościowy czy ilościowy, badanej substancji. Można więc powiedzieć, że pojęcie to dotyczy praktycznego zastosowania chemii analitycznej przez stosowanie odpowiednich metod analitycznych.

4.2.1 Podział analizy chemicznej

Pojęcie „analiza chemiczna” jest dość ogólne, całościowe, dlatego stosując różne kryteria podziału. Wyróżnić tu kilka bardziej szczegółowych kategorii.

Analiza jakościowa zajmuje się ustaleniem, z jakich pierwiastków, jonów, związków chemicznych składa się badana substancja. Polega na kolejnym oddzielaniu grup jonów za pomocą odczynników grupowych i wykrywaniu poszczególnych jonów danej grupy po oddzieleniu jonów przeszkadzających. Stosuje się tu specyficzne, czułe reakcje analityczne z zastosowaniem przeważnie odczynników organicznych lub za pomocą metod instrumentalnych.

Analiza ilościowa ustala skład ilościowy substancji, zawartość poszczególnych składników.

Ze względu na rodzaj stosowanej metody analizę można podzielić na klasyczną i instrumentalną (z zastosowaniem aparatury pomiarowej), ale na obecnym rozwoju analizy chemicznej nie jest to już stosowne pojęcie. Bardziej właściwy wydaje się być podział na metody chemiczne i instrumentalne, które wzajemnie się przenikają i uzupełniają.

Metody chemiczne, oparte na zjawiskach chemicznych, z czego najbardziej rozpowszechnione to analiza wagowa i analiza miareczkowa.

Analiza wagowa (analiza grawimetryczna, grawimetria) jest to dział analizy ilościowej, w którym oznaczenie prowadzi się najczęściej na podstawie masy osadu otrzymanego w wyniku analizy, polega na wytrąceniu oznaczanego składnika w postaci trudno rozpuszczalnego osadu.

Zasadniczy schemat czynności w analizie wagowej:

Czynności zasadnicze

1. Wytrącenie osadu
3. Odsączenie osadu
4. Przemycie osadu
6. Suszenie, prażenie
7. Ważenie
9. Obliczenie wyniku

Czynności kontrolne

2. Sprawdzenie całkowitego wytrącenia
5. Sprawdzenie całkowitego przemycia
8. Sprawdzenie stałej masy

Analiza miareczkowa to dział analizy ilościowej, której podstawą jest miareczkowanie, a oznaczanie substancji prowadzi się najczęściej na podstawie mierzenia objętości roztworu, którym się miareczkuje (titranta). Miareczkowanie to proces oznaczania substancji A przez stopniowe dodawanie do jej roztworu porcji substancji B (prawie zawsze jako titranta), w warunkach umożliwiających, stwierdzenie punktu końcowego (PK), który odpowiada maksymalnemu przereagowaniu substancji A. Podstawą określenia ilości substancji A jest wyznaczenie ilości substancji B potrzebnej do osiągnięcia punktu końcowego. Stosunek, w jakim reagują substancje A i B, znany jest ze stechiometrii reakcji lub też na podstawie innych danych.

Schemat zasadniczych czynności w analizie miareczkowej:

1a. Przygotowanie roztworu do miareczkowania

1b. Przygotowanie roztworu mianowanego (titranta)

2. Miareczkowanie

3. Obliczanie wyniku

Natomiast ze względu na rodzaj badanego materiału analizę można podzielić na nieorganiczną (wykrywanie i oznaczanie składników nieorganicznych) i organiczną (wykrywanie i oznaczanie składników organicznych).

Analiza śladowa zajmuje się wykrywaniem i oznaczaniem składników występujących w próbce w małych ilościach, poniżej 0,01% (składnik śladowy).

Przemysłowa analiza chemiczna ma na celu kontrolę prawidłowości produkcji. Zajmuje się badaniem surowców, półproduktów i gotowych produktów oraz materiałów pomocniczych oraz odpadowych pod względem ich użyteczności w przemyśle. Obejmuje wszystkie zagadnienia analityczne związane z danym procesem technologicznym, w całym jego przebiegu lub z daną branżą przemysłową.

4.3 Analityka i jej podział

Analityka – dyscyplina naukowa zajmująca się uzyskiwaniem informacji o układach materialnych, zwłaszcza o rodzaju i ilości składników, włącznie z przestrzennym uporządkowaniem i rozmieszczeniem tych składników, jak też zmianami zachodzącymi w czasie. Obejmuje ona cały obszar nauki poświęcony identyfikacji, badaniu składu i struktury substancji. Termin powstał w Niemczech, jednakże dość już jest rozpowszechniony we współczesnej literaturze fachowej.

4.3.1 Podział analityki

Podział analityki:

- analityka składu (uzyskiwanie informacji o rodzaju i ilości poszczególnych składników próbki):
 - jakościowa,
 - ilościowa,
 - ilościowa;
- analityka procesowa (uzyskiwanie informacji dotyczących zmian fizycznych i chemicznych zachodzących w próbce w zależności od czasu);
- analityka rozmieszczenia (dostarcza wielowymiarowych informacji analitycznych o rozmieszczeniu danego składnika, przeprowadza się ją, gdy zależy nam na określeniu rozmieszczenia składnika w próbce):
 - liniowa (jednowymiarowa),
 - powierzchni (dwuwymiarowa),
 - przestrzenna;
- analityka strukturalna:
 - jakościowa,
 - ilościowa.

4.4 Podstawowe czynności w analizie chemicznej

Przed przystąpieniem do wykonania oznaczenia próbkę należy opisać zewnętrznym, a więc zdecydować czy jest to ciecz, czy też ciało stałe, proszek, ciecz z osadem itp. Wygląd zewnętrzny często daje już wstępne informacje o zawartości pewnych składników. Barwa substancji (roztworu) może świadczyć o obecności pewnych kationów np. niebieska czy zielona o miedzi. Charakterystyczny zapach spowodowany jest obecnością lotnych substancji, np. amoniaku, czy też świadczy o tym, że łatwo wydzielają się gazowe produkty.

Większość reakcji analitycznych prowadzona jest w roztworach wodnych. Niezbędna jest zatem znajomość praw i zjawisk rządzących właśnie takimi reakcjami. Znając podstawy przebiegu zjawisk, ich interpretacje, możemy potem tak zaplanować doświadczenie, aby z otrzymanych danych uzyskać prawidłowe wyniki analizy.

Reakcje prowadzone w chemii analitycznej muszą wyróżniać się pewnymi szczególnymi cechami, być dostatecznie czule, przebiegać w miarę szybko i dawać łatwy do zaobserwowania produkt (np. osad, gaz, czy też charakterystyczny kolor roztworu). Wśród reakcji analitycznych można wyróżnić:

- reakcje kwasów, zasad i soli;
- reakcje utleniania i redukcji;
- reakcje strącania;
- reakcje tworzenia kompleksów;
- reakcje z udziałem odczynników organicznych;
- reakcje grupowe (przebiegające z dużą ilością, grupą jonów, charakterystyczne odczynniki wywołujące te reakcje nazywamy odczynnikami grupowymi);
- reakcje selektywne (przebiegające z kilkoma kationami, np. heksacyjanożelazian (III) potasu daje barwne osady z jonami Fe^{3+} , Cu^{2+} , czy UO_2^{2+});
- reakcje specyficzne (przebiegające wyłącznie z jednym jonem).

4.4.1 Przygotowanie próbki i jej wstępna ocena

Przed przystąpieniem do analizy próbkę niejednorodną (np.: ciecz z osadem) najlepiej jest doprowadzić do stanu jednorodnego, np.: poprzez rozpuszczenie osadu, lub też oddzielenie osadu od przesączu i traktowaniu później obu części analizy oddzielnie. Próbkę w postaci bryłek czy kawałków należy rozetrzeć w moździerzu, dobrze wymieszać tak, aby pobrana potem do rozpuszczenia czy stapiania jej część odpowiadała wyjściowej całości, a między palcami nie dawały się wyczuć poszczególne ziarna.

Otrzymaną próbką należy gospodarować oszczędnie i mądrze, tak, aby jej część pozostawała do ewentualnego sprawdzenia wyników analizy, czy w razie wątpliwości, powtórzenia oznaczenia.

Większość reakcji analitycznych wykonuje się w roztworach, dlatego bardzo często spotykamy się z koniecznością rozpuszczenia, czy to pierwotnej próbki otrzymanej do analizy w postaci stałej, czy też osadu strąconego w trakcie analizy. Bardzo ważną sprawą jest więc dobór optymalnego rozpuszczalnika, ale to będzie każdorazowo omówione podczas opisu ćwiczenia. Ważne jest zwrócenie uwagi na zasady rozpuszczenia.

Rozpuszczamy w probówce, zlewce, parownicy, czy na sączku. W pierwszych trzech przypadkach rozpuszczalnik dodajemy po kropli, wstrząsając lub mieszając bagietką, czy też ewentualnie ogrzewając w czasie dodawania. W parownicy rozpuszczamy wtedy, gdy po rozpuszczeniu przewidujemy konieczność odparowania otrzymanego roztworu. Należy zwracać uwagę, by stosowane rozpuszczalniki były stosowane w ilościach rzeczywiście niezbędnych do rozpuszczenia osadu czy próbki, aby nie dodawać zbyt dużego nadmiaru.

4.5 Osady w analizie chemicznej

Osady - trudno rozpuszczalne substancje wydzielające się z roztworu, odgrywającą znaczącą rolę w analizie chemicznej. Są wykorzystywane do wykrywania, rozdzielania oraz oznaczania poszczególnych jonów.

4.5.1 Strącanie osadów

Strącanie osadów w toku analizy jakościowej prowadzi się w probówkach lub małych zlewkach. W tym celu należy do próbki dodać kilka kropel roztworu, ewentualnie można rozcieńczyć równoważną ilością wody destylowanej, a następnie po kropli dodawać odczynnik. Po dodaniu każdej kropli probówką wstrząsamy, a w zlewce mieszamy bagietką. Dodając każdą następną kroplę odczynnika należy obserwować, czy strąca ona jeszcze osad. Jeśli nie, to strącanie osadu jest zakończone. Trzeba unikać dodawania dużego nadmiaru odczynnika strącającego, chyba, że jest to specjalnie zaznaczone w opisie analizy. Na przykład w przypadku strącania siarczków za pomocą tioacetamidu do badanego roztworu analizy od razu należy dodać odczynnika strącającego w nadmiarze.

Strącone osady powinny być otrzymane w postaci dobrej do sączenia, gruboziarniste lub skoagulowane. Otrzymanie dobrej jakości osadów sprzyja na ogół strącanie na gorąco lub podgrzewanie cieczy z osadem przez jakiś czas. Zwykle wytrąca się osad z roztworu rozcieńczonego i przy użyciu odczynnika rozcieńczonego, odczynnik strącający wprowadza się powoli, ciągle mieszając, w celu rozprowadzenia go po całym roztworze. Dzięki temu jony narastają na wytworzonych już zarodkach. Bezpośrednio po wytrąceniu osad krystaliczny zawiera obok grubszych, także bardzo drobne kryształki. Istnieje obawa, że mogłyby się one przedostać przez sączek do przesączu, dlatego też przed sączeniem dobrze jest pozostawić wytrącony osad na pewien czas (od ½ do 12 h) w spokoju, wtedy drobne kryształki znikają, a grubsze powiększają się jeszcze bardziej. Podczas wytrącania osadu należy:

- odczynnik strącający dodawać powoli, jednocześnie mieszając;
- proces powinien przebiegać w podwyższonej temperaturze;
- badany roztwór i odczynnik strącający nie powinny być roztworami stężonymi;
- dobrze jest pozostawić wytrącony osad w roztworze macierzystym w celu zwiększenia cząstek i samoczyszczania się osadu od zaadsorbowanych zanieczyszczeń;
- otrzymany osad powinien być grubokrystaliczny, który należy przemyć gorącym roztworem wodnym.

Jednak otrzymanie zupełnie czystego, pozbawionego zanieczyszczeń osadu jest praktycznie niemożliwe, w miarę możliwości należy dążyć do zmniejszenia ilości zanieczyszczeń, tak by praktycznie nie wpływały na tok analizy. Wynik oznaczania wagowego zależy w dużej mierze od właściwego wytrącenia osadu. Powinien on być:

4.5.2 Rodzaje osadów

Osady można podzielić na dwa podstawowe typy:

- krystaliczne - złożone z cząstek o uporządkowanej budowie sieciowej, podczas rozpuszczania tworzą na ogół roztwory rzeczywiste:
 - drobnokrystaliczne, np.: BaSO_4 ,
 - grubokrystaliczne, np.: MgNH_4PO_4 ;
- koloidowe (bezpociągowe) – złożone z cząstek o nieuporządkowanej budowie sieciowej, podczas rozpuszczania tworzą na ogół roztwory koloidalne (żele):
 - serowate, np.: AgCl ,
 - galaretowate, np.: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$,
 - hydrofilowe, np.: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 - hydrofobowe, np.: As_2S_3 , czy AgCl .

4.5.3 Współstrącanie

Współstrącanie to jednoczesne wytrącanie z roztworu związku rozpuszczalnego w danych warunkach wraz z trudno rozpuszczalnym osadem głównego składnika. Praktycznie towarzyszy każdemu procesowi strącania osadu. W wyniku współstrącania następuje zanieczyszczenie strącanego osadu dodatkowymi substancjami, które są rozpuszczalne w roztworze. Proces ten może zachodzić na skutek:

- adsorpcji powierzchniowej jonów – w wyniku której zachodzi zatrzymanie łatwo rozpuszczalnych substancji znajdujących się w roztworze. Adsorbent jest tu ciało stałe (osad), a adsorbentem substancja rozpuszczona w roztworze;
- okluzji – procesu włączania do osadu cząsteczek substancji obcych, zachodzącego w czasie formowania się osadu, polega na adsorpcji obcych cząsteczek, które następnie na skutek szybkiej krystalizacji zostają zatrzymane we wnętrzu kryształu, polega na mechanicznym zatrzymywaniu obcych jonów przez narastający szybko kryształ;
- tworzenia kryształów mieszanych – proces ten zachodzi przede wszystkim w przypadku związków izomorficznych. Kryształ mieszany to taki kryształ, który oprócz, składnika zasadniczego zawiera drugi, wbudowany i rozproszony w sieci krystalicznej składnika macierzystego. Kryształy mieszane o nieograniczonej mieszalności składników tworzą substancje izomorficzne o podobnych promieniach jonowych lub atomowych. W przypadku mieszalności ograniczonej warunek izomorficzności i podobnych wymiarów może nie być spełniony;
- powstawania określonych związków – przyczyną może być tu tworzenie związków między osadami a współstrącającymi się jonami;
- wytrącania następczego – tzw. postrącania, polegającego na wytrącaniu na powierzchni osadu innej substancji, zazwyczaj o wspólnym jonie z osadem, zachodzące na ogół w czasie powstawania osadu w kontakcie z roztworem macierzystym;
- mechanicznego zatrzymywania – polegające na przypadkowym zatrzymywaniu przez tworzący się osad innych faz, na przykład wody czy cząstek kurzu lub też celowym wychwytywaniu małych ilości innych faz przez dodanie substancji stałej do fazy ciekłej.

4.5.4 Krystalizacja

Związki organiczne i nieorganiczne, które otrzymano w wyniku reakcji strącania zawierają niewielkie ilości zanieczyszczeń. Oczyszcza się je zwykle poprzez krystalizację z odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników, wykorzystując różnicę w rozpuszczalności pożądanego przez nas związku i zanieczyszczenia w odpowiednim rozpuszczalniku.

Po dobraniu rozpuszczalnika i odpowiedniej jego ilości w stosunku do ilości substancji oczyszczanej można przystąpić do krystalizacji. Oczyszczaną substancję stałą należy umieścić w kolbie kulistej lub stożkowej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i dodać nieco mniejszą od obliczonej ilość rozpuszczalnika oraz kilka kawałków „porcelanki” w celu uniknięcia przegrzewania roztworu. Tak otrzymaną mieszaninę ogrzewać do wrzenia. Jeśli rozpuszczalnik jest wysokowrzący, nie jest ani palny, ani toksyczny, krystalizację można prowadzić w kolbie stożkowej, umieszczając w jej szyi lejek z krótką nóżką. Pierwszą czynnością podczas krystalizacji jest próba rozpuszczenia zanieczyszczonej substancji (osadu) w rozpuszczalniku, następuje to w pobliżu temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Następnie należy odsączyć gorący roztwór od części nierozpuszczalnych i od przypadkowych zanieczyszczeń (przesącz przed oziębieniem powinien być zawsze przezroczysty). W dalszej kolejności pozostawić przesącz do oziębienia, powinno to spowodować wykrystalizowanie się rozpuszczonej i oczyszczanej substancji, a następnie oddzielić powstałe kryształy od roztworu (ługu pokryształicznego). Jeśli kryształy nie pojawiły się od razu, przyczyną może być brak zarodników krystalizacji. W takim przypadku pałeczką szklaną należy potrząść ścianki naczynia poniżej powierzchni roztworu.

Podczas krystalizacji szczególnie ważną rzeczą jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika, który powinien cechować się następującymi właściwościami:

- dużą zdolnością rozpuszczania krystalizowanej substancji w temperaturze podwyższonej i niewielką w temperaturze pokojowej;
- rozpuszczać zanieczyszczenie bardzo dobrze lub tylko w niewielkim stopniu;
- sprzyjać wytwarzaniu się dobrze wykształconych kryształów oczyszczanego związku;
- powinien być łatwy do usunięcia z powierzchni nowo-wytworzonych kryształów, mieć stosunkowo niską temperaturę wrzenia;
- nie powinien reagować chemicznie z substancją oczyszczaną.

Jeśli brak informacji, jaki rozpuszczalnik powinno zastosować się podczas krystalizacji, należy go dobrać samemu. W tym celu należy wykonać następującą próbę: niewielką ilość (ok. 0,1 g) sproszkowanej substancji umieścić w małej probówce i powoli, po kropki dodawać rozpuszczalnik stale wstrząsając probówką. Po dodaniu około 1 ml rozpuszczalnika, mieszaninę należy ogrzać do wrzenia. Gdy próbka rozpuszcza się łatwo w 1 ml zimnego rozpuszczalnika lub po słabym ogrzaniu, testowany rozpuszczalnik nie nadaje się do krystalizacji. Gdy cała ilość substancji nie ulega rozpuszczeniu po ogrzaniu do wrzenia, należy w dalszym ciągu powoli dodawać rozpuszczalnik, porcjami po około 0,5 ml, ogrzewając za każdym razem do wrzenia. Gdy po dodaniu 3 ml rozpuszczalnika substancja w dalszym ciągu jest nierozpuszczona, należy wypróbować inny rozpuszczalnik. Natomiast w przypadku, gdy się rozpuści całkowicie w gorącym rozpuszczalniku, roztwór przesączyć przez mały sączek i oziębic, sprawdzając, czy następuje krystalizacja.

Gdy produkt stały (osad) zawiera zanieczyszczenia barwne, smoły itp., podczas krystalizacji stosuje się węgiel aktywny. Jego rola polega na absorpcji zanieczyszczeń na powierzchni sorbentu. Po rozpuszczeniu osadu w określonej ilości rozpuszczalnika dodaje się około 1-5 g węgla aktywnego na 100 g oczyszczonego osadu. Następnie otrzymany układ ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 5-10 minut. W dalszym ciągu tak otrzymaną zawiesinę szybko rozdziela się na sączku z bibuły. Węgiel aktywny z zanieczyszczeniami pozostaje na sączku, a w gorącym przesączu znajduje się oczyszczona substancja, która wypada w postaci osadu po ochłodzeniu roztworu. Tak otrzymany osad należy zawsze ponownie przekrystalizować, już bez węgla aktywnego. Metodą oczyszczania przy pomocy węgla stosuje się wyłącznie podczas krystalizacji związków organicznych.

4.5.5 Sposoby oddzielania osadów od roztworu

4.5.5.1 Odwirowywanie

Jednym ze sposobów oddzielenia osadu od przesączu stosowanym w chemii analitycznej jest odwirowywanie. Proces ten można przeprowadzić za pomocą wirówki ręcznej (rzadziej) lub wirówki elektrycznej, która dla ochrony zarówno pracującego, jak i próbki powinna być zabezpieczona pełnym i szczelnym zakryciem metalowym. Roztwór zawierający osad powinien być umieszczony w specjalnej do tego

celu, plastikowej lub szklanej, zamykanej probówce wirówkowej, którą umieszcza się w metalowej tulei wirówki. Podczas wirowania należy pamiętać o równomiernym obciążeniu tulejek wirówkowych przez umieszczenie w przeciwległej tulejce np. próbki z wodą. Odwirowywanie osadu bardzo przyspiesza oddzielenie go od roztworu. Następuje to pod wpływem siły odśrodkowej, którą możemy dowolnie rozwijać przez zwiększenie lub zmniejszenie obrotów wirówki. Przemycanie osadu w probówce wirówkowej prowadzi się przez zlanie supernatantu (cieklej, karowej warstwy powstającej podczas wirowania), dodanie wody (lub innego, odpowiedniego czynnika przemycającego) do osadu znajdującego się w probówce, dokładne wymieszanie i powtórne wirowanie.

4.5.5.2 Sączenie zwykłe

Proces sączenia jest zjawiskiem zachodzącym pod wpływem siły grawitacji, a polega on na przepuszczaniu mieszaniny substancji stałej i cieczy przez materiał porowaty, którego warstwa przepuszcza ciecz, a zatrzymuje substancję stałą, dzięki temu, że pory są mniejsze od cząstek ciała stałego. Materiałem tym jest najczęściej sączonek. Sączonek sporządza się z wyciętego kawałka bibuły w kształcie koła lub kwadratu, który składa się na cztery części, wkłada do wnętrza lejka, tak by róg oparł się o dno lejka. Bibuła sączonek nie powinna wystawać ponad brzeg lejka, a być krótsza o około 0,5 cm. Złożony sączonek rozchyla się w kształt stożka, po jednej stronie pozostaje pojedyncza warstwa, a po drugiej warstwa potrójna bibuły. Otrzymany sączonek wkłada się do lejka i przyciskając lekko palcami, zwilża wodą z tryskawki. Ciecz, którą chcemy przesączyć wlewa się na sączonek po szklanej bagietce, przytkniętej do brzegu naczynia, z którego jest wylewany. Nóżka lejka powinna przylegać do ścianki naczynia, do którego się sączy. Osad nie powinien nigdy wypełniać więcej niż połowę pojemności używanego sączonek. Do szybkiego sączenia używa się sączonek fałdowanych, otrzymanych przez wielokrotne składanie sączonek bibułowego wzdłuż promienia. Nie przylegają one całkowicie do lejka, dzięki czemu sączenie odbywa się szybciej. Wytrącone w analizie wagowej osady oddziela się od roztworu, odsączonek je najczęściej przez bibułę. Osad nie może być po wysuszeniu ważony razem z sączonekiem, dlatego powinny być one bezpopiołowe z bibuły wytrawionej rozcieńczonymi roztworami kwasów solnego i fluorowodorowego. Po spalaniu pozostawiają mniej niż 0,1 mg popiołu (około 0,03-0,07 mg). Jeśli masa popiołu pochodzącego z sączonek jest większa niż 0,1 mg, należy ją odjąć od masy osadu. Wartość ta podana jest zwykle na opakowaniu sączonek. W zależności od rodzaju osadu stosuje się sączonek o różnym stopniu porowatości. Drobnziarniste osady sączonek się przez sączonek „twarde”, ściśle o jak najmniejszych porach (najczęściej oznaczone na opakowaniu niebieskim paskiem czy niebieską etykietką). Sączonek średnie są przeznaczone dla osadów krystalicznych, oznaczone je białym paskiem, czy żółtą etykietką. Do sączenia osadów bezpostaciowych i galaretowatych używa się sączonek miękkich, z czarnym paskiem lub czerwoną etykietką. W analizie wagowej praktycznie nie stosuje się sączonek karbowanych, ponieważ dokładne przemycanie osadu nie jest możliwe na takich sączonekach.

4.5.5.3 Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem

Podczas wykonywania tego rodzaju sączenia można stosunkowo w łatwy i szybki sposób odsączyć osad. Dzieje się to na skutek wywierania nacisku na wolną powierzchnię cieczy w lejku lub też po przez zmniejszenia ciśnienia u wylotu cieczy z rurki lejka. Wylot lejka umieszcza się w kolbie ssawkowej (próżniowej), która to połączona jest z pompką wodną. Do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (sączenie próżniowe) stosuje się lejki Büchnera, czyli porcelanowe o dziurkowanym dnie, na które nakłada się odpowiednio wycięty krążek z bibuły i umieszcza się w szczelnie dopasowanym do kolby ssawkowej gumowym korku. Dla zabezpieczenia przed przerzuceniem wody wodociągowej do kolby łączy się kolbę ssawkową z pompką wodną przez płuczkę. Przed przystąpieniem do sączenia należy uruchomić pompkę wodną, a następnie zwilżyć wodą destylowaną sączonek na lejku porcelanowym. Ilość przesączonek w kolbie nie powinna przekraczać poziomu bocznej rurki. Chcąc przerwać sączenie, należy najpierw ostrożnie odłączyć kolbę ssawkową od płuczki, a następnie wyłączyć kran z wodą.

Innym rodzajem lejków są tzw. lejki piankowe, posiadające dno wykonane z porowatego spieku szklanego o różnej porowatości. Doboru rodzaju lejka dokonuje się w oparciu o właściwości osadu, który będzie sączonek. W przypadku stosowanie tego typu lejków nie używa dodatkowych materiałów filtrujących. Metodą tą stosuje się szczególnie często w przypadku sączenia substancji niszczonek bibułę.

4.5.5.4 Dekantacja

To metoda oddzielania osadu od cieczy, wykorzystująca sedymentację cząstek osadu, to znaczy opadanie cząstek fazy stałej w cieczy pod wpływem siły ciężkości. Przemycanie przez dekantację polega na zalaniu osadu cieczą przemycającą, wymieszaniu i, po opadnięciu osadu, zlanie cieczy z nad osadu.

4.5.5.5 Sączenie gorącego roztworu

Podczas krystalizacji wrzący lub gorący roztwór należy szybko przesączyć, unikając oziębienia. Wykorzystuje się do tego sączonek fałdowany umieszczony w stosunkowo dużym lejku, z krótką, szeroką nóżką. Przed rozpoczęciem sączenia należy lejek ogrzać w suszarce. Lejek umieszcza się w kolbie stożkowej o odpowiedniej pojemności. Kolbę ustawia na płytce elektrycznej płytce grzejnej czy w łaźni wodnej i ogrzewa przesącz do łagodnego wrzenia tak, aby gorące pary rozpuszczalnika utrzymały temperaturę sączonego roztworu. Zapobiega to wydzielaniu się kryształów na sączku i w nóżce lejka. Jeżeli jednak substancja wykryształizuje na sączku, należy ją zebrać, przenieść do kolby, ponownie rozpuścić i przesączyć. Gdy zachodzi potrzeba przesączenia dużej ilości gorącego roztworu, to podczas sączenia lejek należy ogrzewać zewnętrznie płaszczem z gorącą wodą. Jeśli osad nie wytrąca się natychmiast po oziębianiu, można stosować do tego celu lejek Büchnera, uprzednio ogrzany w suszarce.

4.5.6 Przenoszenie osadu na sączek

W celu przeniesienia osadu na sączek, np.: po dekantacji lub, jeśli jej nie przeprowadzono, miesza się osad z taką ilością cieczy przemywającej, jaka może się pomieścić na sączku, następnie zlewa otrzymaną zawiesinę po pałeczce na sączek. W wypadku, gdy ilość cieczy przekracza objętość sączka, przelewanie zawiesiny na sączek powtarza się kilkakrotnie, pamiętając, aby nie dopuścić do przeschnięcia odsączonego już osadu przed nalaniem kolejnej porcji mieszaniny. Przy analizie wagowej należy pamiętać o dokładnym przeniesieniu osadu z naczynia, w którym był on otrzymywany do lejka. Osiąga się to przez wielokrotne przepłukiwanie naczynia wodą, połączone z ewentualnym delikatnym zdrapywaniem osadu, przyklejonego do ścianek, za pomocą bagietki.

4.5.7 Przemywanie osadów

Osad na sączku powinien być dokładnie przemyty w celu usunięcia z niego wszystkich zanieczyszczeń. Przemywanie osadu należy rozpocząć bezpośrednio po przeniesieniu go na sączek, tak by nie był zlepiony i twardy, ponieważ później może stwardnieć i być pozlepiany, a wtedy dokładne przemycie będzie niemożliwe.

Do przemywania służy tryskawka. Strumień cieczy przemywającej należy skierować najpierw na część sączka wolną od osadu, a następnie stopniowo na osad. Gdy sączek się już zapełni, przerwać czynność i poczekać, aż ciecz ścieknie całkowicie. Czynność powtórzyć kilkakrotnie, każdorazowo napełniając sączek i starając się zebrać ciecz ze ścianek sączka. Należy również pamiętać, że sączenie jest czynnością, której nie powinno się przerywać. Przerwy powodują wysychanie, pękanie i twardnienie osadu. Co jakiś czas należy pobierać próbkę cieczy wypływającej z nóżki lejka i sprawdzać czy w powstającym przesączu są jeszcze obecne jony, których chcemy się pozbyć przez odmywanie.

4.5.8 Suszenie i prażenie osadów

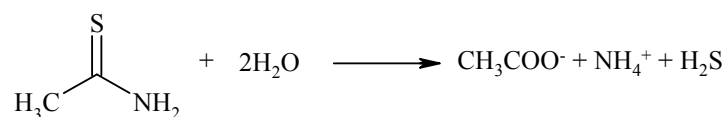
Osad przed zważeniem musi być wysuszony lub wyprażony w temperaturze zależnej od właściwości osadu. Suszenie i prażenie ma na celu otrzymanie osadu o określonym składzie. Suszenie osadów prowadzi się w suszarkach elektrycznych, najczęściej w temperaturze 100-140 °C. Osady w tyglu z dnem porowatym suszy się do stałej masy (różnica w dwóch kolejnych ważeniach powinna być mniejsza niż 0,0005g). Czas suszenia do pierwszego ważenia wynosi około 1-2 godzin, kolejne ważenia powtarza się co około 30 min. i sprawdza się stałość masy pomiędzy dwoma, następującymi po sobie, ważeniami. Tygiel lub naczynko wagowe, po wysuszeniu wstawia się do eksykatora na kilkanaście minut, by ochłodziło się do temperatury otoczenia. Prażenie osadów prowadzi się z zastosowaniem palników gazowych lub pieców elektrycznych.

5 Oznaczanie kationów

Kationy dzieli się na pięć grup analitycznych w oparciu o strącanie się, w określonych warunkach, nierozpuszczalnych w wodzie chlorków, siarczków (i wodorotlenków) oraz węglanów w reakcjach z odczynnikami, zwanymi odczynnikami grupowymi. Podział ten został zaproponowany przez Freseniusa. Przynależność do określonej grupy analitycznej jest oparta na rozpuszczalności (bądź nierozpuszczalności) określonego związku danego kationu, a nie na jego ogólnych właściwościach chemicznych. Osady, strącane w poszczególnych grupach za pomocą odczynników grupowych, rozpuszcza się następnie w określonych rozpuszczalnikach i w tak uzyskanych roztworach wykrywa się kationy z danej grupy w oparciu o reakcje charakterystyczne. Podziału na grupy analityczne kationów jest następujący:

- I grupa analityczna – należą do niej kationy, które w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego strącają się w formie nierozpuszczalnych chlorków (Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+);
- II grupa analityczna – obejmuje kationy wytrącające się w formie siarczków z roztworu kwaśnego (0,3 do 3 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl) pod wpływem siarkowodoru lub AKT (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}); w oparciu o ich właściwości kwasowo – zasadowe dzieli się ją na dwie podgrupy;
- III grupa analityczna – należą do niej kationy strącające się w formie siarczków (i wodorotlenków) z zalkalizowanego amoniakiem roztworu po dodaniu siarczku amonu, siarkowodoru lub AKT Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} ;
- IV grupa analityczna kationów – obejmuje kationy metali II grupy głównej układu okresowego (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), strącające się pod wpływem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w formie węglanów;
- V grupa analityczna – obejmuje kationy niestrącające się z żadnym z wymienionych odczynników grupowych (litowce, Mg^{2+} i NH_4^+).

Rozdziału na poszczególne grupy dokonuje się w oparciu o tak zwany tok analityczny. Stosowany dawniej do strącania kationów grupy II siarkowódór (używany również do otrzymywania odczynnika grupowego dla grupy III), ze względu na cuchnący zapach i silnie toksyczne właściwości starano się wyeliminować z postępowania analitycznego. Początkowo, zamiast gazowego H_2S , używano wodnego roztworu tego gazu – wody siarkowodorowej która, aczkolwiek wygodniejsza w użyciu, nadal zachowywała niekorzystne właściwości siarkowodoru, była nietrwała i wymagała częstego przygotowywania. Wygodnym reagentem, zastępującym gazowy siarkowódór i jego wodny roztwór okazał się kompleks hydrochinonu z tym gazem. Uzyskany w formie krystalicznej klatrat siarkowodoru nie wydzieliał H_2S podczas przechowywania, natomiast dodany do kwaśnego roztworu podczas strącania kationów II grupy analitycznej rozkładał się, zapewniając powstawanie siarczków. Niestety, nie nadaje się on do strącania z roztworów zasadowych, w których jest trwały. We współczesnej analizie stosuje się związki organiczne, które podczas hydrolizy uwalniają H_2S . Najpopularniejszym z nich jest amid kwasu tiooctowego, zwany tioacetamidem (AKT). Wydziela on siarkowódór zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym (po ogrzaniu), jest natomiast trwały w obojętnym roztworze wodnym. Roztwór stosowany w analizie ma stężenie ok. 0,5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Należy pamiętać, że jest to związek toksyczny, wykazuje bowiem działanie rakotwórcze.



Osobnym zagadnieniem analizy jest tak zwana analiza płomieniowa (pirochemiczna). Wykorzystuje ona zdolność atomów niektórych pierwiastków do emisji promieniowania widzialnego pod wpływem wzbudzenia w płomieniu palnika. W celu przeprowadzenia analizy płomieniowej drucik platynowy zwilżają stężonym kwasem solnym a następnie wprowadzają do płomienia. Czynność tę powtarzają tak długo, aż płomień przestanie barwić się na jakikolwiek kolor w momencie wprowadzenia drucika. Następnie końcówkę drutu zwilżają roztworem badanym. Charakterystyczne zabarwienie płomienia pozwala stwierdzić obecność określonych jonów w roztworze. W przypadku kationów potasu, których obecność maskowana jest przez żółte zabarwienie płomienia wywoływane obecnością jonów sodu, płomień obserwuje się przez ciemnoniebieski filtr – szkło kobaltowe. Następujące kationy barwią płomień na następujące kolory: lit – karminowoczerwony, sód – żółty, potas – liliowofioletowy, rubid – fioletoworóżowy, cez – fioletowy, wapń – ceglastoczerwony, stront – ciemnoczerwony, bar – żółtozielony, miedź – zielononiebieski, ind – jasnoniebieski, gal – ciemnofioletowy, tal – niebieski.

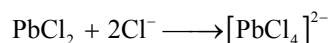
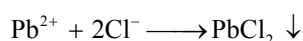
5.1 I grupa analityczna kationów

Do I grupy analitycznej kationów zaliczamy: Pb^{2+} , Hg_2^{2+} i Ag^+ . Jony te tworzą osady z anionami chlorkowymi. Najtrudniej rozpuszczalny jest chlorek srebra (AgCl), natomiast najlepiej – chlorek ołowiu(II). Dlatego też kation Pb^{2+} , pomimo iż zalicza się do I grupy analitycznej, po dodaniu do roztworu badanego chlorków nie strąca się całkowicie i bywa zaliczany jednocześnie do grupy II. Ołów, rtęć i srebro należą do różnych grup układu okresowego, przez co wykazują duże różnice we właściwościach chemicznych i stwierdzić należy, że strącanie trudno rozpuszczalnych chlorków jest jedyną ich wspólną, charakterystyczną reakcją. Warto pamiętać, że większość soli kationów tej grupy jest trudno rozpuszczalnych. Wyjątek stanowią azotany(V), fluorki, chlorany(V), chlorany(VII) i octany. Większość związków kationów I grupy analitycznej jest bezbarwna.

5.1.1 Ołów – Pb^{2+}

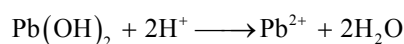
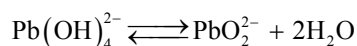
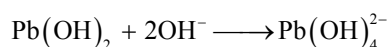
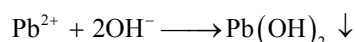
Ołów występuje w związkach na +2 i +4 stopniu utlenienia, przy czym związki ołowiu(IV) są mniej trwałe niż związki ołowiu(II) i w roztworach wodnych praktycznie nie występują, gdyż ulegają szybkiej hydrolizie oraz redukcji. Wodorotlenek ołowiu(II) jest związkiem trwałym, wykazującym właściwości amfoteryczne. Wodne roztwory soli ołowiu(II) posiadają tendencję do hydrolizowania, dlatego należy je zakwaszać.

1. **Kwas solny i rozpuszczalne chlorki** wytrącają z roztworów soli ołowiu(II) biały, drobnokrystaliczny, mający postać igieł osad chlorku ołowiu(II). Rozpuszczalność PbCl_2 w wodzie jest dość duża (0,7 g w 100 cm^3), dlatego z rozcieńczonych roztworów osad może się nie wytrącać. Chlorek ołowiu(II) jest rozpuszczalny w gorącej wodzie (3,34 g w 100 cm^3). Rozpuszcza się też w stężonym kwasie solnym, tworząc związek kompleksowy.



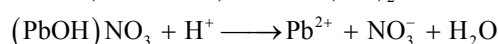
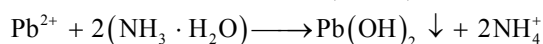
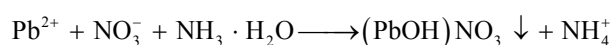
Reakcję należy prowadzić w środowisku kwaśnym lub obojętnym, gdyż w środowisku silnie zasadowym tworzą się rozpuszczalne ołowiany(II), natomiast w obecności amoniaku - hydroksosole. Do reakcji strącania należy użyć rozcieńczony kwas solny, aby uniknąć tworzenia kompleksów.

2. **Wodorotlenki litowców** strącają jony Pb^{2+} w formie galaretowatego, białego osadu wodorotlenku ołowiu(II), rozpuszczalnego w kwasach oraz w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem ołowianów(II).

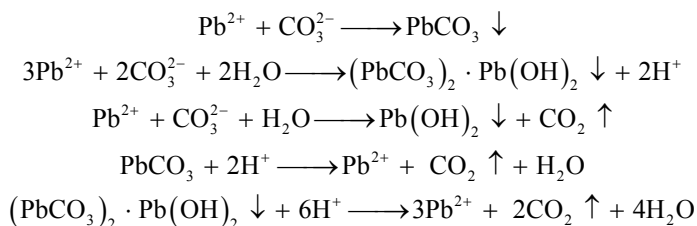


Reakcja ta służy do oddzielania Pb^{2+} od Hg_2^{2+} , gdyż rtęć nie wykazuje właściwości amfoterycznych.

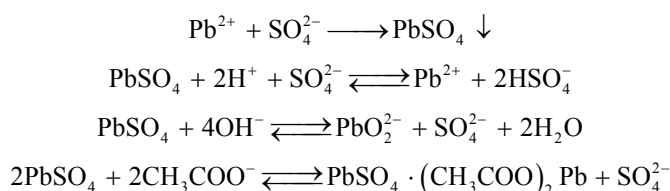
3. **Wodny roztwór amoniaku** strąca z roztworów zawierających jony Pb^{2+} biały osad złożony z hydroksosoli i wodorotlenku ołowiu(II), nierozpuszczalny w nadmiarze amoniaku. W środowisku silnie zasadowym reakcja nie zachodzi. Osad rozpuszcza się w kwasach.



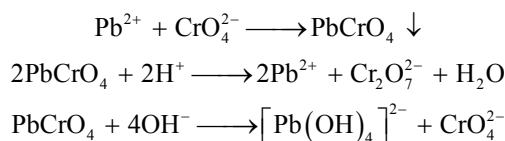
4. **Węglany litowców** wytrącają biały osad, będący mieszaniną węglanu ołowiu(II), węglanu hydroksoołowiu(II) i wodorotlenku ołowiu(II). Osad ten łatwo rozpuszcza się w roztworach kwasów.



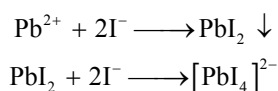
5. **Kwas siarkowy(VI)** powoduje strącanie siarczanu(VI) ołowiu(II) w postaci drobnokrystalicznego, białego osadu. Cechą PbSO_4 jest rozpuszczalność w stężonym kwasie siarkowym, stężonych zasadach i wodnym roztworze octanu amonu. Reakcję strącania należy prowadzić przy pomocy rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI).



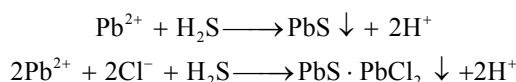
6. **Chromian(VI) potasu** wytrąca z roztworów soli ołowiu(II) żółty osad chromianu(VI) ołowiu(II). Reakcję należy prowadzić w obecności kwasu octowego. Osad jest nierozpuszczalny w stężonym amoniaku, rozpuszcza się natomiast w stężonym HNO_3 i roztworach wodorotlenków litowców.



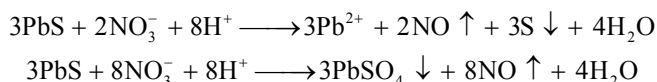
7. **Jodek potasu** - jony I^- powodują strącanie żółtego osadu PbI_2 w formie złotych płatków. Ze względu na to, że rozpuszczalność jodku ołowiu(II) w wodzie jest znacznie niższa niż PbCl_2 , dodanie roztworu jodku potasu do roztworu chlorku ołowiu(II) powoduje powstanie osadu PbI_2 . Osad rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika.



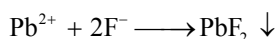
8. **AKT** z roztworu zawierającego jony Pb^{2+} wytrąca, po ogrzaniu, czarny osad siarczku ołowiu(II). Jeśli w roztworze znajdują się jony chlorkowe, to początkowo strąca się pomarańczowy chlorosiarczek.



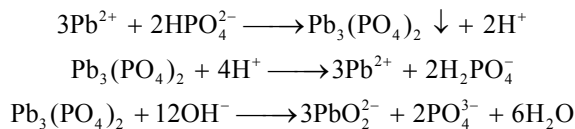
Osad PbS rozpuszcza się w rozcieńczonym i stężonym kwasie azotowym(V) z wytworzeniem, odpowiednio, siarki lub białego siarczanu(VI) ołowiu(II).



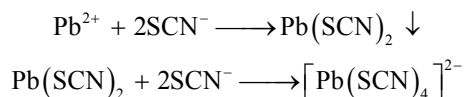
9. **Fluorek sodu** strąca biały osad fluorku ołowiu, słabo rozpuszczalny w wodzie.



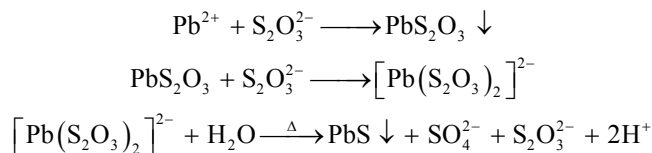
10. **Wodorofosforan(V) sodu** powoduje powstawanie białego osadu fosforanu(V) ołowiu(II), nierozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie octowym, rozpuszczalnego w HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i roztworze NaOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).



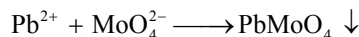
11. **Tiocyanian potasu lub amonu** powoduje strącanie białego osadu tiocyanianu ołowiu(II), rozpuszczalnego w nadmiarze odczynnika, rozcieńczonym kwasie azotowym(V) a także w wodnych roztworach wodorotlenków litowców.



12. **Tiosiarczan(VI) sodu**, dodany do roztworu zawierającego jony ołowiu(II) tworzy biały osad tiosiarczanu(VI) ołowiu(II), rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Podczas ogrzewania roztworu tiosiarczanowy(VI) kompleks ołowiu(II) rozkłada się z wydzielaniem czarnego osadu siarczku ołowiu(II).



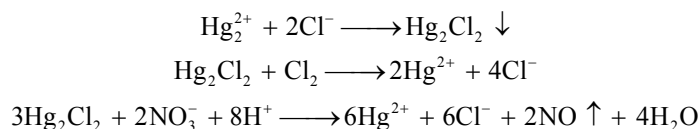
13. **Molibdenian(VI) amonu** wytrąca bardzo trudno rozpuszczalny, biały, krystaliczny osad molibdenianu(VI) ołowiu(II).



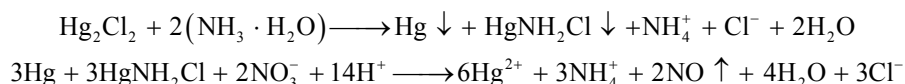
5.1.2 Rtęć(I) – Hg_2^{2+}

W związkach rtęć występuje w formie jedno- lub dwuwartościowej. Kationy rtęci(I) mają postać albo dwudodatniego jonu Hg_2^{2+} , albo jednododatniego kationu Hg^+ (wyłącznie w siarczanie(VI), chromianie(VI), chloranie(V) i chloranie(VII)). Większość soli rtęci(I) jest trudno rozpuszczalna i łatwo ulega hydrolizie. Wyjątek stanowią wspomniane chlorany(V) i (VII) oraz azotan(V). Jon Hg_2^{2+} należy do II grupy analitycznej anionów, gdyż chlorek rtęci(II), tzw. sublimat, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie.

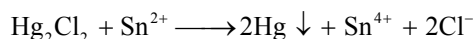
1. **Kwas solny i rozpuszczalne chlorki** powodują wytrącanie białego osadu chlorku dirtęci(I) – kalomelu, nierozpuszczalnego w kwasach na zimno, ale rozpuszczalnego w wodzie królewskiej, gorącym HNO_3 , wodzie chlorowej (wodnym roztworze chloru) i wodzie bromowej (wodnym roztworze bromu).



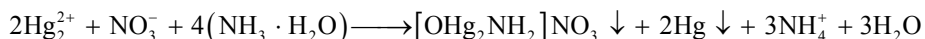
Osad chlorku dirtęci(I), pod wpływem amoniaku, czernieje na skutek wydzielania się metalicznej rtęci. Powstały w wyniku tej reakcji szary bądź czarny osad, złożony z rtęci i chlorku amidortęci(II), rozpuszcza się w stężonym, gorącym kwasie azotowym(V).



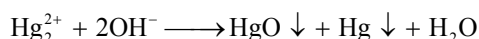
Inną reakcją chlorku rtęci(I) jest redukcja do rtęci metalicznej po potraktowaniu osadu wodnym roztworem chlorku cyny(II). W reakcjach tych nie przeszkadzają jony Pb^{2+} .



2. **Wodny roztwór amoniaku** powoduje strącanie osadu, złożonego z białego związku amidortęci(II) i czarnej rtęci metalicznej. W reakcji tej nie przeszkadzają jony ołowiu(II).



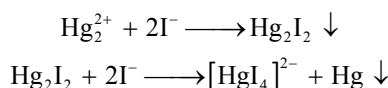
3. **Wodorotlenki litowców** strącają czarny osad, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, składający się z wolnej rtęci i tlenku rtęci(II).



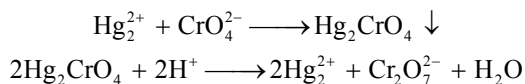
4. **AKT** powoduje wytrącenie brunatnoczarnego osadu, będącego mieszaniną rtęci i siarczku rtęci(II).



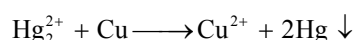
5. **Jodek potasu** powoduje powstawanie zielonożółtego osadu jodku rtęci(I), rozpuszczającego się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem rtęci metalicznej.



6. **Chromian(VI) potasu** powoduje strącanie się z roztworów soli rtęci(I) brunatnego osadu chromianu(VI) rtęci(I), zmieniającego barwę na czerwoną po zagotowaniu roztworu. Wytrącony osad rozpuszcza się powoli w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V).

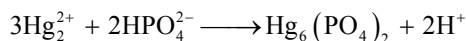


7. **Metaliczna miedź** - jony Hg_2^{2+} są redukowane przez miedź do rtęci metalicznej, osadzającej się na powierzchni Cu w formie srebrnego nalotu.

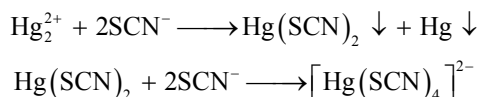


Do przeprowadzenia reakcji można wykorzystać monetę 1, 2 lub 5 groszową.

8. **Wodorofosforan(V) sodu** powoduje strącanie białego osadu fosforanu(V) rtęci(I), rozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie azotowym(V).



9. **Tiocyanian potasu lub amonu** wytrąca szary osad złożony z tiocyanianu rtęci(II) i rtęci metalicznej. Tiocyanian rtęci(II) rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika strącającego.



5.1.3 Schemat analizy wybranych kationów I grupy

<p>Do kilku cm³ roztworu badanego dodać ok. 1 cm³ HCl (3 mol·dm⁻³). Osad odwirować. Do kropli supernatantu dodać kroplę roztworu HCl, zmętnienie świadczy o niecałkowitym wytraceniu kationów I grupy. W tym przypadku do próbki dodać 1 cm³ kwasu solnego (3 mol·dm⁻³), zawartość próbowki wymieszać i powtórnie odwirować. Uzyskane osady połączyć.</p>	
<p>Osad 1: Hg₂Cl₂, PbCl₂</p> <p>Do osadu dodać 1 cm³ HCl (3 mol·dm⁻³), zamieszać i odwirować. Roztwór odrzucić. Do osadu dodać 1 cm³ wody, zagotować i wirować na gorąco.</p>	<p>Supernatant 1: Cu²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, K⁺</p> <p>Zachować do dalszej analizy.</p>
<p>Osad 2: Hg₂Cl₂</p> <p>Dodać 10 kropeł stęż. roztworu amoniaku, odwirować. Ciemny osad wskazuje na obecność jonów dirtęci(I).</p>	<p>Supernatant 1: PbCl₂</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Dodać rozcieńczony H₂SO₄, strąca się biały osad PbSO₄. 2. Dodać kilka kropeł K₂CrO₄, strąca się żółty osad PbCrO₄. 3. Dodać kilka kropli roztworu KI, strąca się żółty PbI₂.

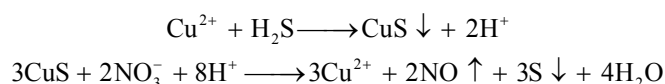
5.2 II grupa analityczna kationów

Do II grupy kationów zalicza się Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , które wraz z Pb^{2+} tworzą podgrupę IIA oraz Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} i Sb^{5+} (podgrupa IIB). Odczynnikiem grupowym jest siarkowodor bądź AKT, strącające w środowisku kwaśnym ($0,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztwór HCl) osady siarczków powyższych metali. Siarczki wszystkich metali tej grupy są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, co gwarantuje ich praktycznie ilościowe strącenie z roztworu badanego. Podział na podgrupy opiera się na rozpuszczalności siarczków jonów metali z II grupy w roztworach siarczków litowców oraz mocnych zasadach (siarczki z podgrupy IIA nie rozpuszczają się, co odróżnia je od siarczków z podgrupy IIB). Własności kationów z tej grupy różnią się znacznie. Część z nich wykazuje wyraźne własności amfoteryczne.

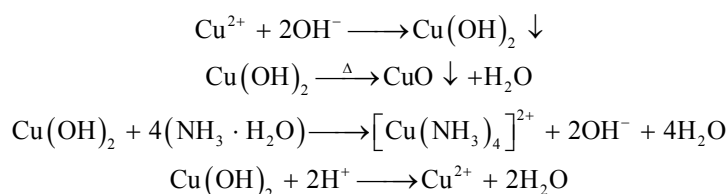
5.2.1 Miedź – Cu^{2+}

Miedź jest w związkach jedno- lub dwuwartościowa. Sole miedzi(I) są przeważnie mniej trwałe niż miedzi(II) i nierozpuszczalne. Związki miedzi(II) są z reguły barwne (ze względu na obecność wody hydratacyjnej jon $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2+}$ jest niebieski) a wiele z nich jest dobrze rozpuszczalnych w wodzie (halogenki, azotan(V), siarczan(VI) i inne). Cyjanek i jodek miedzi(II) są nietrwałe.

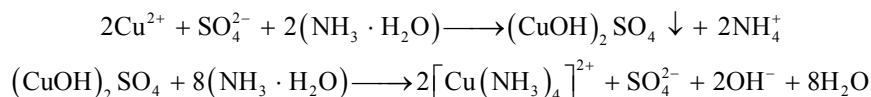
1. **AKT** strąca z roztworów soli miedzi(II) czarny osad siarczku miedzi(II), praktycznie nierozpuszczalny na zimno w rozcieńczonym kwasie solnym i siarkowym(VI). Rozpuszcza się natomiast na gorąco w roztworze kwasu azotowego(V) o stężeniu $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.



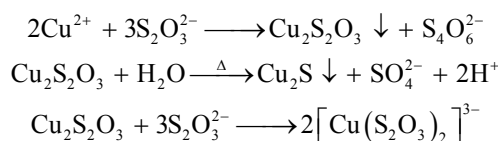
2. **Wodorotlenki litowców** powodują wytrącanie się galaretowatego, niebieskiego osadu wodorotlenku miedzi(II), który podczas ogrzewania czernieje na skutek dehydratacji. Osad wodorotlenku miedzi(II) rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku z wytworzeniem granatowoniebieskiego kompleksu. Rozpuszcza się także bardzo łatwo w roztworach kwasów. Wytrącanie nie następuje w obecności hydroksykwasów organicznych i sacharydów ze względu na tworzenie kompleksów.



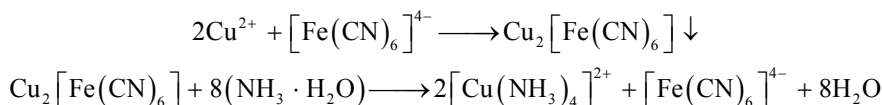
3. **Wodny roztwór amoniaku** dodany w niewielkiej ilości do roztworu zawierającego jony Cu^{2+} powoduje strącenie zielononiebieskich hydroksosoli, rozpuszczalnych w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem ciemnoniebieskiego kompleksu.



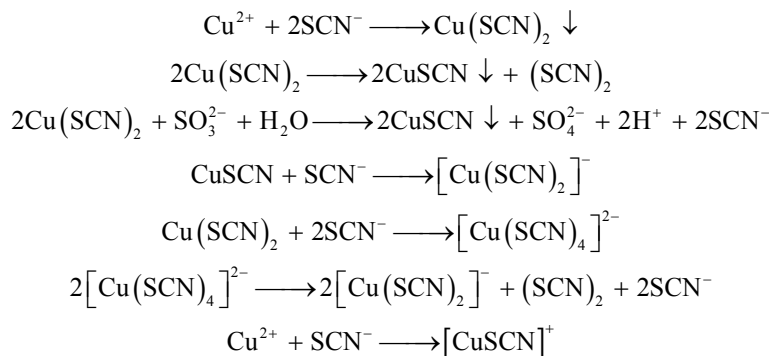
4. **Tiosiarczan(VI) sodu** strąca biały osad tiosiarczanu(VI) miedzi(I), który ogrzewany w zawiesinie wodnej przekształca się w czarny osad siarczku miedzi(I). Osad $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ rozpuszcza się w nadmiarze jonów tiosiarczanowych(VI).



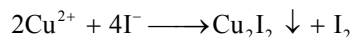
5. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** w reakcji z jonami Cu^{2+} tworzy brunatny osad heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II). Osad nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, rozpuszcza się natomiast w amoniaku, tworząc niebieski roztwór. Jony żelaza przeszkadzające w reakcji maskuje się fluorkami lub winianami. Próbę przeprowadza się w środowisku obojętnym lub w rozcieńczonym kwasie octowym.



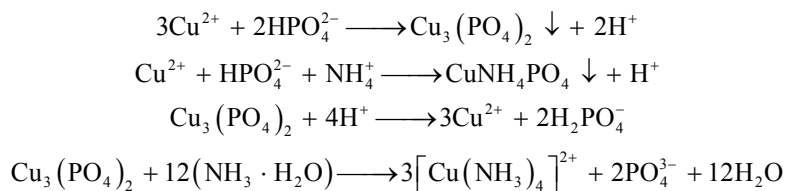
6. **Tiocyanian potasu lub amonu** powoduje wytrącanie czarnego tiocyjanianu miedzi(II), przechodzącego powoli (po dodaniu siarczanu(IV) sodu, szybko) w biały, trudno rozpuszczalny tiocyjanian miedzi(I). Związek ten rozpuszcza się natomiast w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem jonów kompleksowych. Tak otrzymany roztwór jest bezbarwny. Również tiocyjanian miedzi(II) rozpuszcza się w nadmiarze KSCN (lub NH_4SCN) z tym, że tak uzyskany roztwór cechuje brunatna barwa, zanikająca z czasem na skutek redukcji miedzi(II) do miedzi(I). Przy dodawaniu roztworu badanego do roztworu tiocyjanianu, przy niewielkiej ilości jonów miedzi(II), mieszanina przyjmuje zabarwienie szmaragdowe, na skutek obecności jonów $[\text{CuSCN}]^+$.



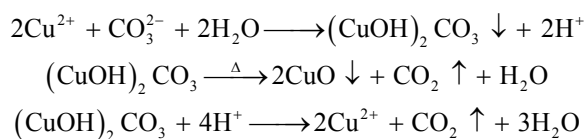
7. **Jodek potasu** powoduje wytrącanie białego jodku dimiedzi(I) i wydzielenie wolnego jodu



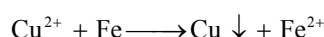
8. **Wodorofosforan(V) sodu** powoduje wytrącanie niebieskiego osadu fosforanu(V) miedzi(II), rozpuszczalnego w kwasie octowym i stężonym amoniaku. W obecności soli amonowych strąca się jasnoniebieski, krystaliczny osad fosforanu(V) amonu i miedzi(II).



9. **Węglany litowców** powodują strącanie zielononiebieskich hydroksosoli, które podczas ogrzewania zawiesiny czernieją na skutek tworzenia się tlenku miedzi(II). Osad węglanu hydroksomiedzi(II) łatwo rozpuszcza się w kwasach.



10. **Żelazo** - drut żelazny, zanurzony w roztworze soli miedzi(II), pokrywa się warstwą miedzi metalicznej.

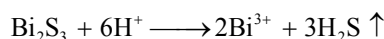
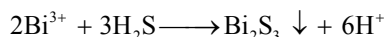


11. **Barwienie płomienia.** Roztwór soli miedzi, wprowadzony do płomienia palnika na druciku platynowym, powoduje zabarwienie płomienia na zielononiebieski kolor. Aby efekt był wyraźniejszy należy do roztworu badanego dodać kilka kropeł kwasu solnego.

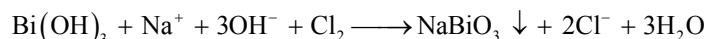
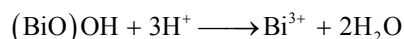
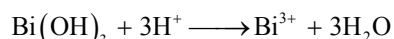
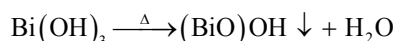
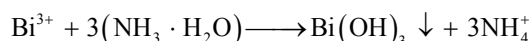
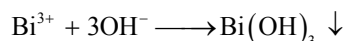
5.2.2 Bizmut – Bi^{3+}

Bizmut w połączeniach nieorganicznych występuje praktycznie wyłącznie jako trójwartościowy kation. Związki zawierające bizmut na innych stopniach utlenienia są nietrwałe. Sole bizmutu(III) w większości są bezbarwne. Do dobrze rozpuszczalnych należą halogenki, siarczan(VI) i azotan(V) bizmutu(III). Sole te ulegają jednak łatwo hydrolizie z wydzieleniem nierozpuszczalnych soli oksobizmutu(III).

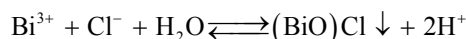
1. **AKT** wytrąca, z zakwaszonych roztworów zawierających jon Bi^{3+} , ciemnobrunatny siarczek bizmutu(III). Osad ten rozpuszcza się w stężonym kwasie azotowym(V) i stężonym kwasie solnym.



2. **Wodorotlenki litowców lub wodny roztwór amoniaku** wytrącają biały, bezpostaciowy osad wodorotlenku bizmutu(III). Ogrzewanie zawiesiny tego osadu prowadzi do powstania żółtego wodorotlenku oksobizmutu(III). Osady obu wodorotlenków nie rozpuszczają się w nadmiarze odczynnika, lecz łatwo roztwarzają się w roztworach kwasów. Pod wpływem silnych utleniaczy (wodny roztwór chloru, nadtlenek wodoru) zawiesina $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (w obecności KOH lub NaOH) brunatnieje na skutek utleniania bizmutu(III) i tworzenia jonów bizmutanowych(V), wytracających się w formie soli sodowej bądź potasowej.

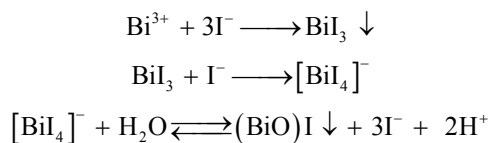


3. **Woda** powoduje hydrolizę soli bizmutu(III). W celu przeprowadzenia próby do roztworu dodaje się stężony roztwór NaCl (najłatwiej wytrąceniu ulega chlorek oksobizmutu(III)) i roztwór octanu sodu o stężeniu ok. $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, celem zbuforowania mieszaniny. W obecności kationów bizmutu(III) wydziela się biały, kłaczkowaty osad. Osad ten nie rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków litowców, rozpuszcza się natomiast w kwasach nieorganicznych. Przy działaniu **AKT** na zawiesinę chlorku oksobizmutu(III) powstaje siarczek bizmutu(III).

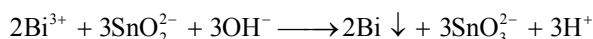


4. **Jodek potasu** wytrąca z roztworów zawierających jony Bi^{3+} brunatnoczarny osad jodku bizmutu(III), rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem jonu tetrajodobizmutanowego(III) nadającego mieszaninie zabarwienie pomarańczowe. Rozcieńczenie tak uzyskanego roztworu lub dodanie octanu sodu (jako czynnika buforującego) powoduje jego hydrolizę i powstanie

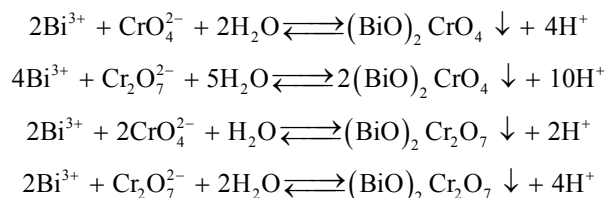
pomarańczowego osadu jodku oksobismutu(III). Reakcja jest odwracalna – dodanie kolejnej porcji jodku potasu powoduje ponowne rozpuszczenie osadu.



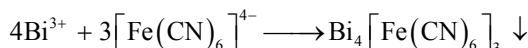
5. **Cynian(II) sodu** w środowisku zasadowym redukuje jony Bi^{3+} do bizmutu metalicznego. Odczynnik przygotowuje się przez dodanie do kilku kropeł 5 % roztworu chlorku cyny(II) roztworu NaOH o stężeniu $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ w takiej ilości, aby wytrącający się osad wodorotlenku cyny(II) uległ rozpuszczeniu.



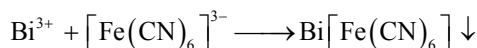
6. **Chromian(VI) potasu lub dichromian(VI) potasu** powodują wytrącanie, ze słabo kwaśnych roztworów soli bizmutu(III), żółtego osadu będącego mieszaniną chromianu(VI) i dichromianu(VI) oksobismutu(III). Osad ten nie rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków litowców, lecz łatwo roztwarza się w kwasie azotowym(V) o stężeniu $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.



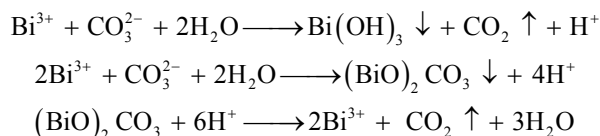
7. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** wytrąca jasnozielonożółty osad heksacyjanożelazianu(II) bizmutu(III).



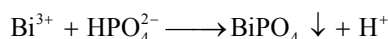
8. **Heksacyjanożelazian(III) potasu** wytrąca brunatny osad heksacyjanożelazianu(III) bizmutu(III).



9. **Węglany litowców** strącają biały osad będący mieszaniną wodorotlenku bizmutu(III) i węglanu oksobismutu(III). Osad ten rozpuszcza się łatwo w kwasach (właściwości wodorotlenku bizmutu(III) – patrz wyżej).



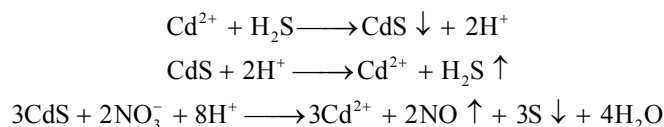
10. **Wodorofosforan(V) sodu** wytrąca biały osad fosforanu(V) bizmutu(III). Osad ten jest nierozpuszczalny w rozcieńczonych roztworach kwasów nieorganicznych oraz kwasie octowym.



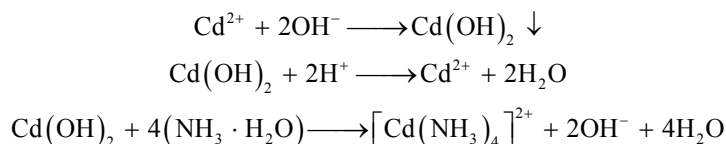
5.2.3 Kadm – Cd²⁺

Kadm tworzy wyłącznie kationy dwuwartościowe, w solach jest z reguły bezbarwny. Związki kadmu są dobrze rozpuszczalne w wodzie (dotyczy to w szczególności soli mocnych kwasów nieorganicznych i organicznych). Jon Cd²⁺ wykazuje bardzo silne właściwości kompleksotwórcze. Wodorotlenek kadmu nie wykazuje właściwości amfoterycznych.

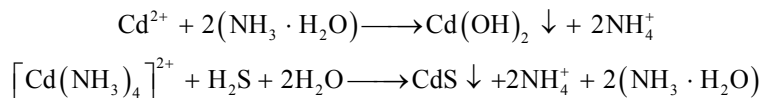
1. **AKT** powoduje strącanie siarczku kadmu. Barwa tego związku zależy od pH roztworu, w którym zachodzi reakcja i waha się od jasnożółtej (strącanie w środowisku obojętnym) do pomarańczowej (przy pH ~ 1). Siarczek kadmu rozpuszcza się w gorącym, rozcieńczonym kwasie solnym lub siarkowym(VI) oraz w zimnym, 2 mol·dm⁻³ kwasie azotowym(V).



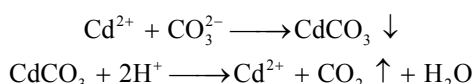
2. **Wodorotlenki litowców** powodują powstawanie białego, galaretowatego osadu wodorotlenku kadmu, nierozpuszczalnego w nadmiarze odczynnika, lecz łatwo rozpuszczalnego w kwasach i wodnym roztworze amoniaku.



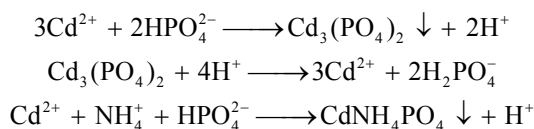
3. **Wodny roztwór amoniaku**, dodawany w niewielkich ilościach, strąca biały, galaretowaty osad wodorotlenku kadmu, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (patrz reakcje powyżej). Po dodaniu AKT do tak sporządzonego roztworu aminakompleksu kadmu strąca się żółty osad CdS.



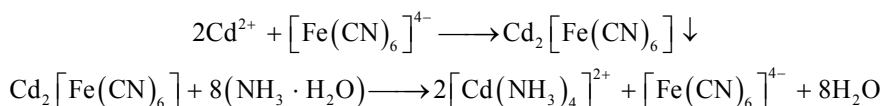
4. **Węglany litowców** powodują strącanie białego osadu węglanu kadmu, łatwo rozpuszczalnego w kwasach.



5. **Wodorofosforan(V) sodu** powoduje wypadanie białego osadu fosforanu(V) kadmu, rozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie octowym. W obecności jonów amonowych strąca się grubokrystaliczna sól mieszana.



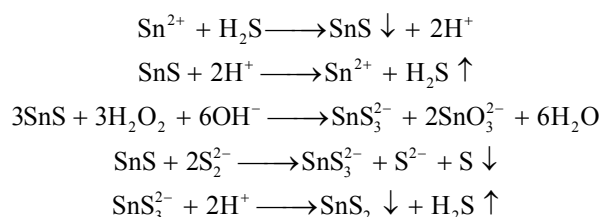
6. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** strąca z roztworu soli kadmu biały osad heksacyjanożelazianu(II) kadmu, rozpuszczalny w amoniaku i kwasach nieorganicznych.



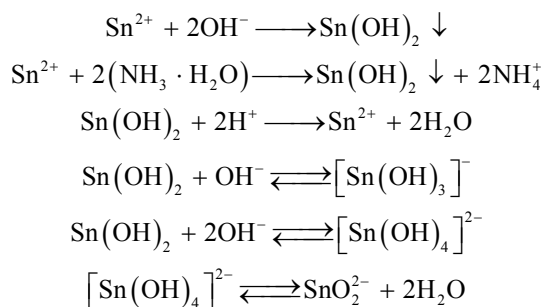
5.2.4 Cyna(II) – Sn²⁺

Cyna w związkach występuje najczęściej na +2 lub +4 stopniu utlenienia. Związki cyny(II) są silnymi reduktorami. Sole zawierające jon Sn²⁺ są w większości bezbarwne. Rozpuszczalne w wodzie są jedynie halogenki, azotan(V) i siarczan(VI), przy czym bardzo łatwo ulegają one hydrolizie. W roztworach jony Sn²⁺ występują w formie anionów kompleksowych, zawierających wodę, aniony halogenkowe lub hydroksylowe w sferze koordynacyjnej. Ich skład zależy głównie od pH roztworu. Dla uproszczenia w równaniach reakcji zastosowano zapis Sn²⁺ i Sn⁴⁺.

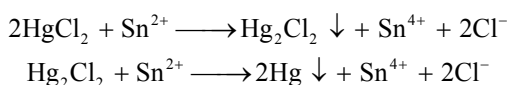
1. **AKT** wytrąca z zakwaszonych roztworów soli cyny(II) brunatny siarczek cyny(II). Jest on łatwo rozpuszczalny w stężonym kwasie solnym i innych kwasach nieorganicznych, nie rozpuszcza się natomiast w roztworach siarczków lub wodorotlenków metali I grupy. W zawieszynie ulega łatwo utlenieniu pod wpływem nadtlenu wodoru lub wielosiarczku amonu, w wyniku czego ulega rozpuszczeniu z wytworzeniem anionu kompleksowego. Zakwaszenie tak uzyskanego roztworu powoduje wytrącenie żółtego osadu siarczku cyny(IV).



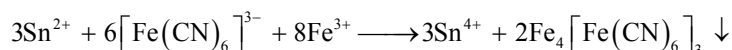
2. **Wodorotlenki litowców albo wodny roztwór amoniaku** wytrącają biały, galaretowaty osad wodorotlenku cyny(II). Powstały osad rozpuszcza się łatwo w kwasach nieorganicznych oraz nadmiarze wodorotlenków litowców, nie rozpuszcza się w nadmiarze roztworu amoniaku.



3. **Chlorek rtęci(II)** w reakcji ze związkami cyny(II) w środowisku kwaśnym tworzy początkowo biały, drobnokrystaliczny osad chlorku rtęci(I), który następnie ulega redukcji do rtęci metalicznej.



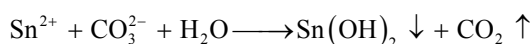
4. **Heksacyjanożelazian(III) potasu** ulega redukcji pod wpływem związków cyny(II). Powstałe jony heksacyjanożelazianowe(II) można wykryć w reakcji z jonami żelaza(III), z którymi tworzą niebieski osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III), tzw. błękitu pruskiego. Przed wykonaniem reakcji należy sprawdzić, czy używane roztwory FeCl₃ i K₃[Fe(CN)₆], zmieszane ze sobą, nie dają niebieskiego zabarwienia.



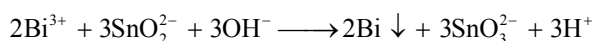
5. **12-Molibdofosforan(V) amonu** pod działaniem jonów Sn²⁺ redukuje się do błękitu molibdenowego o niebieskim zabarwieniu. Odczynnik przygotowuje się przez zmieszanie 2-3 kropli wodorofosforanu(V) sodu z 7-8 kroplami molibdenianu(VI) amonu oraz 5-6 kroplami stężonego kwasu azotowego(V). Po wytrąceniu się żółtego osadu dodaje się roztwór badany. Struktura błękitu molibdenowego jest

zmienna, zależna od warunków środowiska reakcji. Jest to nieorganiczny polimer, często o strukturze cyklicznej, zawierający kilkaset atomów molibdenu w cząsteczce.

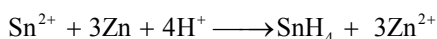
6. **Węglany litowców lub węglan amonu** strącają biały wodorotlenek cyny(II) o właściwościach podanych powyżej.



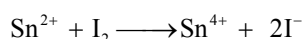
7. **Sole bizmutu(III)** dodane do roztworu zawierającego jony cyny(II) ulegają redukcji do metalicznego bizmutu. Reakcja przebiega w środowisku zasadowym.



8. **Metaliczny cynk**, w środowisku kwasu solnego, redukuje cynę do Sn^{IV} , wydzielając się w formie cynowodoru. Powstający SnH_4 barwi płomień palnika na jasnoniebieski kolor. W celu wykonania analizy do parownicy wprowadza się roztwór badany i stężony kwas solny (w stosunku objętościowym ok. 5:1). Następnie do mieszaniny wrzuca się kilka granulek cynku. Zawartość naczynia miesza się probówką wypełnioną zimną wodą. Po kilkudziesięciu sekundach mieszania mokrą probówkę wprowadza się do redukującej części płomienia palnika. W obecności cyny powierzchnia probówki świeci jasnoniebiesko.



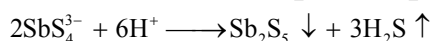
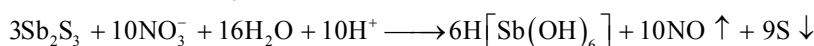
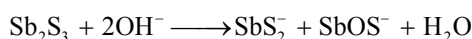
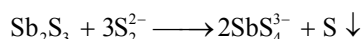
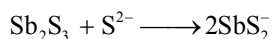
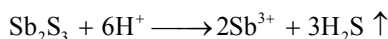
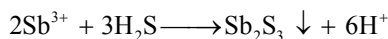
9. **Roztwór jodu w jodku potasu** odbarwia się na skutek redukcji jodu do jodków.



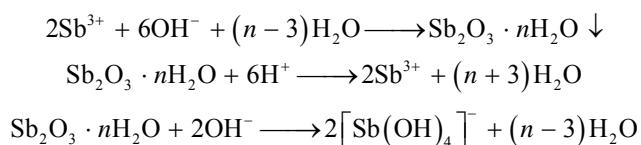
5.2.5 Antymon(III) – Sb^{3+}

Antymon w związkach występuje głównie na +3 i +5 stopniu utlenienia. W roztworach występuje w postaci anionowej w formie kompleksów halogenkowych oraz hydroksylowych, np.: SbCl_4^- , SbCl_6^{3-} . Do rozpuszczalnych soli antymonu(III) należą halogenki. Związki zawierające antymon(III) w większości są bezbarwne i łatwo hydrolizują. Dla uproszczenia zapisów w równaniach stosowano oznaczenie Sb^{3+} i Sb^{5+} .

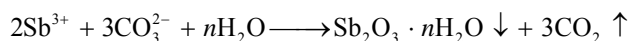
1. **AKT** wytrąca z zakwaszonych roztworów soli antymonu(III) pomarańczowy osad siarczku antymonu(III). Osad ten ulega łatwo rozpuszczeniu w stężonym kwasie solnym, w roztworach siarczków, wielosiarczków i wodorotlenków litowców. W środowisku stężonego kwasu azotowego(V) ulega utlenieniu z wydzieleniem siarki i białego kwasu heksahydroksoantymonowego(V). Podczas rozpuszczania w roztworze wielosiarczku następuje utlenienie Sb^{3+} do Sb^{5+} . Zakwaszenie tak uzyskanego roztworu powoduje wytrącenie pomarańczowego osadu siarczku antymonu(V).



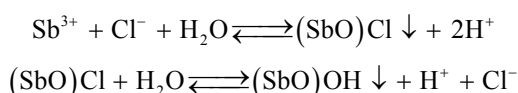
2. **Wodorotlenek sodu lub potasu albo wodny roztwór amoniaku** wytrąca biały osad uwodnionego tlenku antymonu(III). Powstały osad rozpuszcza się łatwo w kwasach nieorganicznych oraz nadmiarze wodorotlenków litowców, nie rozpuszcza się natomiast w nadmiarze roztworu amoniaku.



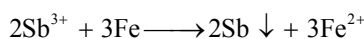
3. **Węglany litowców** strącają biały osad uwodnionego tlenku antymonu(III) (właściwości patrz powyżej).



4. **Woda** powoduje wytrącenie białego osadu soli oksoantymonu(III). W celu przeprowadzenia reakcji należy dodać octanu sodu jako buforu. Dalsza hydroliza prowadzi do powstania wodorotlenku oksoantymonu(III). Reakcje te są odwracalne, zatem powstałe osady rozpuszczają się w kwasach.

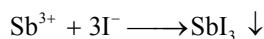


5. **Żelazo bądź cynk** wydzielają z wodnych roztworów soli antymonu(III) metaliczny antymon w formie czarnego osadu.

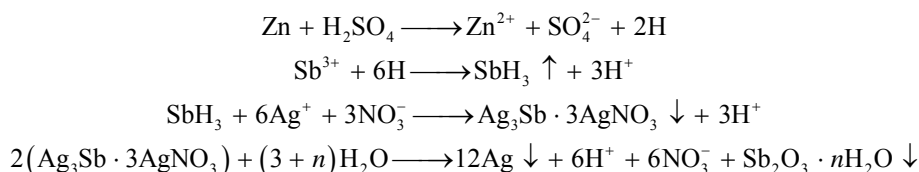


6. **Kwas 12-molibdofosforowy(V)** pod działaniem jonów Sb^{3+} redukuje się do błękitu molibdenowego o niebieskim zabarwieniu. Odczynnik przygotowuje się przez zmieszanie 2-3 kropli wodorofosforanu(V) sodu z 7-8 kroplami molibdenianu(VI) amonu oraz 1-2 kroplami roztworu kwasu solnego o stężeniu ok. $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Następnie należy dodać roztwór badany. Struktura błękitu molibdenowego jest zmienna, zależna od warunków środowiska reakcji. Jest to nieorganiczny polimer, często o strukturze cyklicznej, zawierający kilkaset atomów molibdenu w cząsteczce.

7. **Jodek potasu** strąca z roztworu słabo kwaśnego żółty osad jodku antymonu(III).



8. **Wodór atomowy** (tzw. wodór *in statu nascendi*) redukuje antymon(III) do antymonowodoru. Jest to tak zwana próba Gutzeita. Do próbki wlewa się trochę roztworu badanego, dodaje kwasu siarkowego(VI) o stężeniu ok. $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (w stosunku objętościowym 5:1) i wrzuca granulkę cynku. Wylot próbki przykrywa się bibułą nasączoną roztworem azotan(V) srebra. W obecności antymonu powstaje na bibule żółta plama soli mieszanej, hydrolizującej z wydzieleniem srebra w formie czarnego lub brązowego osadu.



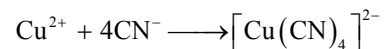
5.2.6 Schemat analizy wybranych kationów II grupy

<p>Roztwór po oddzieleniu kationów I grupy zobojętnić wobec papierka wskaźnikowego za pomocą ok. 10 % roztworu NH_3, a następnie zakwasić przy pomocy roztworu HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), aby otrzymana mieszanina miała stężenie ok. $0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w stosunku do HCl. Następnie dodać ok. 2 cm^3 roztworu AKT, probówkę ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej przez 15 min. (80°C). Osad odwirować.</p>	
<p>Osad 1: HgS, PbS, CuS, CdS, Bi_2S_3, Sb_2S_3, SnS</p> <p>Osad przemyć gorącą wodą, odwirować. Supernatant odrzucić. Do osadu dodać ok. 2 cm^3 NaOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i 3-4 krople 3 % H_2O_2 a następnie ogrzewać ok. 5 min. na łaźni wodnej. Osad odwirować.</p>	<p>Supernatant 1: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, K^+</p> <p>Zachować do dalszej analizy.</p>
<p>Osad 2: HgS, PbS, CuS, CdS, Bi_2S_3 – grupa IIA</p>	<p>Supernatant 2: siarkosole i oksosole Sn i Sb – grupa IIB</p>

5.2.6.1 Schemat analizy wybranych kationów podgrupy IIA

Osad siarczków podgrupy IIA ogrzewać z kwasem azotowym (2 mol·dm ⁻³) do wrzenia przez ok. 5 min. Osad odwirować.			
Osad 1a: HgS + S	Supernatant 1a: Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Bi ³⁺		
	Do roztworu dodać 2-3 krople stężonego H ₂ SO ₄ i odparować (wyciąg!). Po ostudzeniu rozcieńczyć wodą. Osad odwirować.		
	Osad 2a: PbSO ₄	Supernatant 2a: Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Bi ³⁺	
	Osad przemyć za pomocą roztworu H ₂ SO ₄ (0,5 mol·dm ⁻³), odwirować, supernatant odrzucić. Osad rozpuścić w 40 % roztwór CH ₃ COONH ₄ . Do roztworu dodać kroplę stężonego CH ₃ COOH i 2 krople 10 % K ₂ Cr ₂ O ₇ . Żółty osad – Pb ²⁺ .	Roztwór zobojętnić roztworem amoniaku (10 %), a następnie dodać 5 kropli nadmiaru odczynnika. Osad odwirować.	
		Osad 3a: Bi(OH) ₃	Supernatant 3a: Cd ²⁺ , Cu ²⁺
		Osad przemyć wodą, odwirować, supernatant odrzucić. Do osadu dodać roztwór Na ₂ SnO ₂ – czernienie osadu świadczy o obecności Bi ³⁺	Jeśli roztwór jest niebieski, zawiera miedź. Wówczas dodać roztworu KCN do odbarwienia mieszaniny, a następnie 1 kroplę roztworu AKT, zagotować. Żółty osad – obecność Cd ²⁺ . Jeśli roztwór po dodaniu amoniaku nie jest niebieski, zaniechać dodawania KCN.

UWAGA: Maskowanie jonów Cu²⁺ (które przeszkadzają w wykrywaniu kadmu(II)) polega na tworzeniu trwałego kompleksu cyjankowego.



5.2.6.2 Schemat analizy wybranych kationów podgrupy IIB

Roztwór siarkosoli i oksosoli kationów podgrupy IIB zakwasić dodając kroplami HCl (ok. 15 %) do pH ~ 1. Dodać ok. 10 kropeł roztworu AKT i ogrzewać 5 min. na łaźni wodnej. Osad odwirować, przemyć wodą. Supernatant odrzucić.

Osad 1b: Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2

Osad ogrzewać z 10 kroplami stężonego roztworu HCl, rozcieńczyć ok. 10 kroplami wody. Osad odwirować, odrzucić. Supernatant zawiera halogenkowe kompleksy cyny i antymonu. Roztwór ogrzewać do zaniku zapachu H_2S , dodać pyłu Fe. Roztwór podzielić na trzy części.

1. Dodać kilka kropli HgCl_2 (10 %). Biały, szarzejący osad świadczy o obecności Sn^{2+} .
2. Roztwór umieścić w parownicze, dodać kilka granulek Zn. Probówkę wypełnioną zimną wodą zanurzyć w parownicy a następnie wprowadzić do nieświecącego płomienia palnika. Niebieski płomień pełzający po powierzchni probówki świadczy o obecności Sn^{2+} .
3. Dodać kilka kropli roztworu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i kilka kropli AKT, ogrzać. Pomarańczowy osad świadczy o obecności Sb^{3+} .

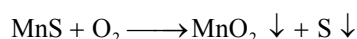
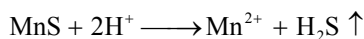
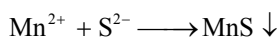
5.3 III grupa analityczna kationów

Kationy III grupy analitycznej strącają się z roztworu o odczynie słabo zasadowym (środowisko amoniakalne) pod wpływem siarkowodoru lub AKT. Osad złożony jest z siarczków i wodorotlenków metali tej grupy. Zaliczamy tu Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} (przy czym dwa pierwsze tworzą w opisanych warunkach wodorotlenki, pozostałe zaś siarczki). Siarczki kationów III grupy analitycznej są znacznie lepiej rozpuszczalne niż grupy II, dlatego należy zadbać o dostatecznie duże stężenie odczynnika strącającego. Pierwiastki tej grupy, za wyjątkiem cynku i glinu, występują na różnych stopniach utlenienia i mają skłonność do tworzenia związków kompleksowych. Sole wielu z nich są intensywnie barwne (za wyjątkiem Al^{3+} i Zn^{2+}). Właściwości amfoteryczne wykazują tylko niektóre z tlenków.

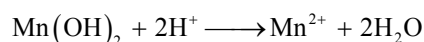
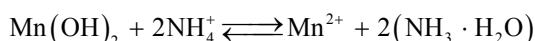
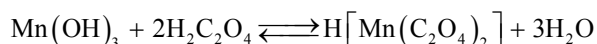
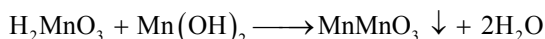
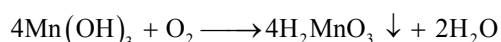
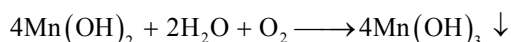
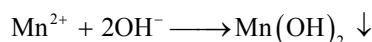
5.3.1 Mangan – Mn^{2+}

Mangan tworzy szereg związków, w których występuje na różnych stopniach utlenienia (+2, +3, +4, +5, +6, +7), przy czym na +2 stopniu występuje wyłącznie w kationach i jest to najtrwalszy stopień utlenienia. Związki na +3 stopniu utlenienia są nietrwałe i łatwo ulegają dysproporcjonowaniu. Tlenek manganu(IV) jest amfoterem o słabych właściwościach zarówno kwasowych jak i zasadowych. Wyższe stopnie utlenienia manganu spotykamy wyłącznie w anionach (MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^-), przy czym dwa ostatnie są silnymi utleniaczami. Spośród wszystkich stopni utlenienia manganu, na których występuje w formie kationowej, tylko Mn^{2+} jest znaczący. Jon ten posiada słabe własności kompleksotwórcze (najsłabsze z III grupy analitycznej). Bezwodne sole manganu(II) są bezbarwne, w formie uwodnionej jasnoróżowe. Większość z nich jest łatwo rozpuszczalna w wodzie.

1. **AKT** strąca, z roztworów zasadowych, cielisty osad siarczku manganu(II), który ogrzewany w roztworze macierzystym (szczególnie w obecności nadmiaru odczynnika strącającego) przechodzi w zielony hydrat $3\text{MnS}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Osad siarczku manganu(II) łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonych i stężonych kwasach nieorganicznych i organicznych. Wilgotny siarczek manganu(II) na powietrzu przechodzi w brunatny tlenek manganu(IV).

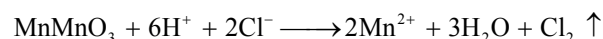
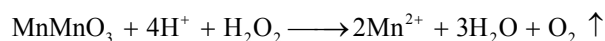


2. **Wodorotlenki litowców** powodują powstawanie białego osadu wodorotlenku manganu(II), łatwo utleniającego się na powietrzu z wytworzeniem brunatnego manganianu(IV) manganu(II). Powstający przejściowo wodorotlenek manganu(III) rozpuszcza się w stężonym roztworze kwasu szczawiowego z wytworzeniem czerwonego kompleksu manganu(III). Reakcja służy do wykrywania manganu w obecności żelaza. Aby zaobserwować efekt, probówką z zawiesiną wodorotlenku manganu(II) należy energicznie wstrząsać kilka minut, a następnie dodać roztwór kwasu szczawiowego.

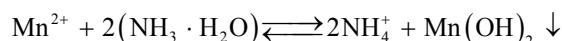


Wodorotlenek manganu(II) rozpuszcza się w kwasach i roztworach soli amonowych. Nie rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika strącającego. Brunatny osad manganianu(IV) manganu(II) nie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym(VI) (w odróżnieniu od wodorotlenku manganu(II)), lecz dopiero

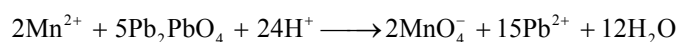
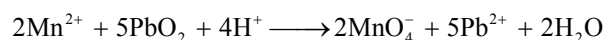
po dodaniu nadtlenu wodoru. W kwasie solnym rozpuszcza się bez dodatku reduktora, gdyż reduktorem są w tym przypadku jony chlorkowe.



3. **Wodny roztwór amoniaku** strąca osad wodorotlenku manganu(II), lecz strącanie nie jest całkowite. Własności strąconego wodorotlenku opisano powyżej.

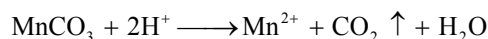
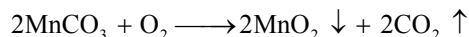
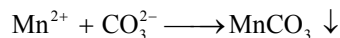


4. **Tlenek ołowiu(IV) lub ołowian(IV) ołowiu(II)** (minia) w środowisku kwasu azotowego(V) i obecności azotanu(V) srebra jako katalizatora utleniają mangan(II) do manganu(VII) (tzw. reakcja Cruma)

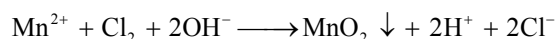


Aby przeprowadzić reakcję, do 1 cm³ stężonego kwasu azotowego(V) należy dodać 0,5 cm³ roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu 0,1 mol·dm³ i szczyptę PbO₂ lub Pb₃O₄, a następnie tak sporządzoną mieszaninę zagotować. Do wrzącej zawiesiny dodać 1-2 krople roztworu badanego, ogrzać do wrzenia a następnie ochłodzić. Po opadnięciu osadu soli ołowiu, w obecności jonów Mn²⁺, roztwór barwi się na kolor fioletowy. W reakcji przeszkadzają jony halogenkowe.

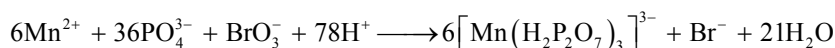
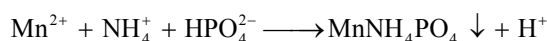
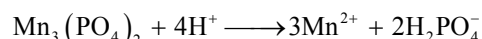
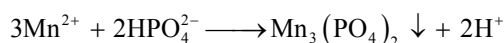
5. **Węglany litowców lub węglan amonu** strącają biały osad węglanu manganu(II), ciemniejący na powietrzu na skutek utleniania z wytworzeniem tlenku manganu(IV). Osad MnCO₃ łatwo rozpuszcza się w kwasach.



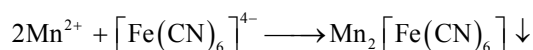
6. **Chlor** w formie wody chlorowej (wodny roztwór chloru), w środowisku zasadowym wytrąca brunatny osad tlenku manganu(IV).



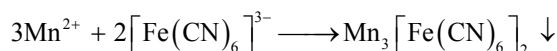
7. **Wodorofosforan(V) sodu** powoduje wytrącanie białego osadu fosforanu(V) manganu(II), rozpuszczalnego w kwasie octowym i kwasach nieorganicznych. W obecności jonów amonowych lub z roztworu amoniakalnego strąca się biały, krystaliczny osad fosforanu(V) amonu i manganu(II). W obecności utleniaczy (np.: bromianu(V) potasu), w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI), podczas ogrzewania roztworu badanego z kwasem fosforowym(V), tworzą się rozpuszczalne kompleksy difosforanowe(V) manganu(III) o barwie fioletowej.



8. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** strąca z roztworu soli manganu(II) biały osad heksacyjanożelazianu(II) manganu(II).



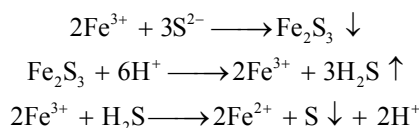
9. **Heksacyjanożelazian(III) potasu** strąca z roztworu soli manganu(II) brunatny osad heksacyjanożelazianu(III) manganu(II).



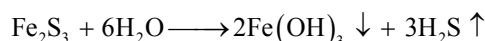
5.3.2 Żelazo – Fe³⁺

W związkach żelazo występuje jako pierwiastek dwu-, trój- lub sześciowartościowy, przy czym na najwyższym stopniu utlenienia znajduje się w żelazianach(VI), nietrwałych w roztworach wodnych. Sole żelaza(II) w formie hydratów są zielone, natomiast bezwodne – bezbarwne lub jasnożółte. Roztwory wodne zawierające Fe²⁺ są nietrwałe na powietrzu i ulegają powolnemu utlenianiu. Sole żelaza(III) mają zabarwienie żółte bądź brunatnofioletowe. Większość soli żelaza jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Jony Fe²⁺ i jony Fe³⁺ wykazują skłonność do tworzenia kompleksów.

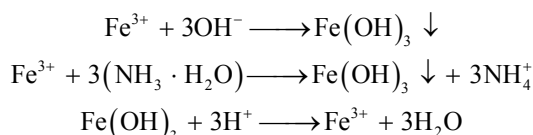
1. **AKT** strąca czarny osad siarczku żelaza(III), rozpuszczalny w kwasach z wytworzeniem siarkowodoru, który redukuje jony Fe³⁺ do Fe²⁺ z wydzielaniem siarki elementarnej.



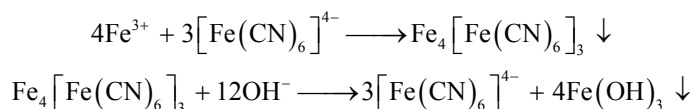
Reakcję strącania należy prowadzić w środowisku słabo zasadowym. Wilgotny siarczek żelaza(III) ulega powolnej hydrolizie, z wydzielaniem brunatnego wodorotlenku żelaza(III).



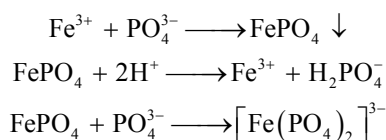
2. **Wodorotlenki litowców i wodny roztwór amoniaku** strącają kłaczkowaty, brunatny osad wodorotlenku żelaza(III), rozpuszczalny nawet w bardzo rozcieńczonych kwasach. Osad nie rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika (odróżnienie od Cr³⁺), ale rozpuszcza się w roztworach kwasu winowego lub cytrynowego z wytworzeniem kompleksów. Reakcji przeszkadzają jony PO₄³⁻, F⁻ i inne, tworzące kompleksy z kationami Fe³⁺.



3. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** wytrąca z roztworów zawierających jony żelaza(III) ciemnoniebieski osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III), zwany błękitem pruskim. Reakcję należy prowadzić w środowisku kwaśnym. Jony kompleksujące żelazo przeszkadzają w oznaczeniu. Osad jest odporny na działanie kwasów, rozkładają go natomiast wodne roztwory wodorotlenków z wydzielaniem brunatnego osadu wodorotlenku żelaza(III).

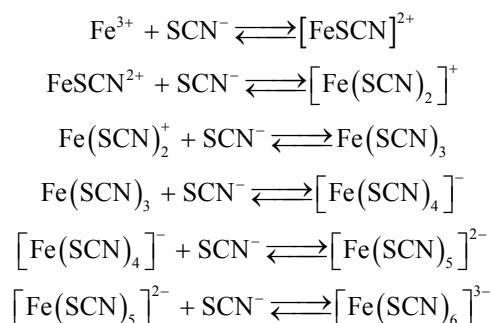


4. **Wodorofosforan(V) sodu** strąca żółty osad fosforanu(V) żelaza(III), nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, lecz łatwo rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych.

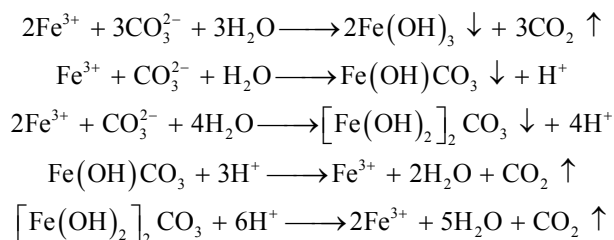


Fosforan(V) żelaza(III) rozpuszcza się w kwasie fosforowym(V), przechodząc w związek kompleksowy.

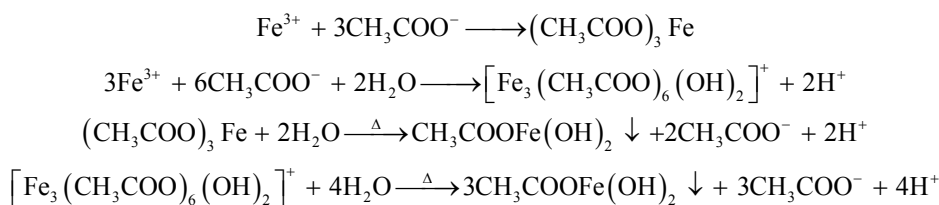
5. **Tiocyanian potasu lub amonu** tworzy z jonami Fe^{3+} krwistoczerwone kompleksy tiocyanianowe o stechiometrii zależnej od stężenia żelaza w roztworze. Reakcję należy prowadzić w środowisku słabo kwaśnym. Powstające kompleksy rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, dlatego jeśli barwa roztworu jest maskowana przez obecność innych jonów, do mieszaniny dodajemy kilka cm^3 1-pentanolu (alkoholu amyłowego) lub eteru dietylowego. Po wymieszaniu i rozdzieleniu warstw faza organiczne (górna), w obecności jonów żelaza(III), jest zabarwiona na czerwono.



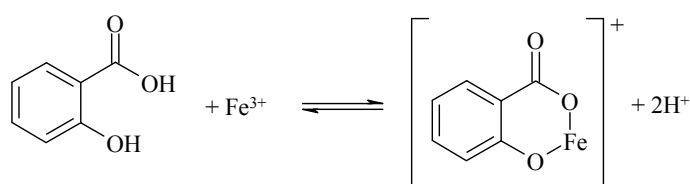
6. **Węglany litowców lub amonu** strącają brunatny osad, będący mieszaniną wodorotlenku i węglanów hydroksożelaza(III). Osad jest łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach.



7. **Octan sodu** tworzy z jonami Fe^{3+} czerwone kompleksy, przechodzące podczas ogrzewania w brunatne hydroksosole żelaza(III).



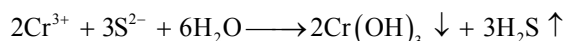
8. **Kwas salicylowy lub sulfosalicylowy** tworzy w kwaśnym środowisku kompleksy z jonami żelaza (III), o zabarwieniu czerwono fioletowym. Odczyn roztworu wpływa na stechiometrię powstających kompleksów. Przy pH zawierającym się w zakresie 2-2,5 powstaje kompleks o stechiometrii 1:1 i zabarwieniu czerwono fioletowym, pH 4-8 sprzyja tworzeniu kompleksu 2:1 o barwie pomarańczowoczerwonej do brunatnej, przy odczynie zdecydowanie zasadowym (pH 8-11,5) tworzy się żółty kompleks zawierający trzy grupy salicylanowe skoordynowane do jonu żelaza(III). Reakcja jest wysoce selektywna i czuła. Jony fosforanowe(V) i fluorkowe przeszkadzają, wiążąc jony Fe^{3+} .



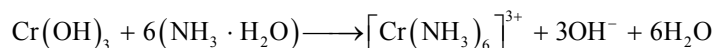
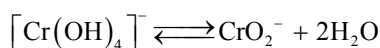
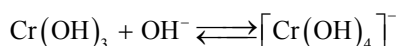
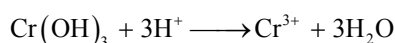
5.3.3 Chrom – Cr³⁺

W związkach chrom występuje jako pierwiastek dwu-, trój- bądź sześciowartościowy, przy czym na najwyższym stopniu utlenienia jako anion CrO₄²⁻ lub Cr₂O₄²⁻. Związki chromu(II), cechujące się błękitnym zabarwieniem, są nietrwałe i na powietrzu utleniają się do chromu(III). Jony Cr³⁺ w roztworach wodnych i solach uwodnionych tworzą hydraty o barwie zielonofioletowej. Związki chromu(III) stosunkowo łatwo tworzą kompleksy.

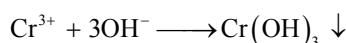
1. **AKT** - siarczek chromu(III) w środowisku wodnym nie tworzy się na skutek hydrolyzy, dlatego po dodaniu AKT do obojętnego roztworu zawierającego jony chromu(III) wytrąca się szarozielony, galaretowaty osad wodorotlenku chromu(III).



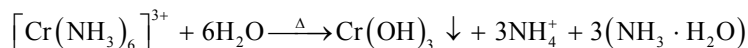
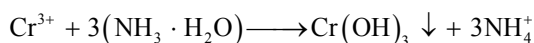
Osad ten łatwo rozpuszcza się w kwasach, zasadach i w wodnym roztworze amoniaku.



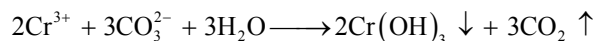
2. **Wodorotlenki litowców** powodują wytrącenie się szarozielonego osadu wodorotlenku chromu(III) o właściwościach opisanych powyżej. Roztwór wodorotlenku chromu(III) w nadmiarze zasady, podczas ogrzewania, rozkłada się z wydzielaniem osadu Cr(OH)₃. Barwa roztworów zawierających jon [Cr(OH)₄]⁻ jest intensywnie zielona.



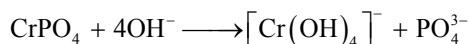
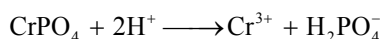
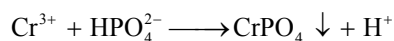
3. **Wodny roztwór amoniaku** strąca z roztworów soli chromu(III) osad wodorotlenku chromu(III), rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (p. wyżej). Z roztworu aminokompleksu chromu(III), podczas ogrzewania, wydziela się osad wodorotlenku chromu. Barwa kompleksu jest fioletowa bądź różowa.



4. **Węglany litowców** strącają szarozielony, galaretowaty osad wodorotlenku chromu(III) o właściwościach opisanych powyżej.

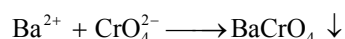
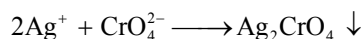
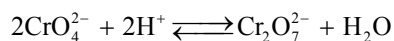


5. **Wodorofosforan(V) sodu** strąca zielony, bezpostaciowy osad fosforanu(V) chromu(III), rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych i zasadach, nierozpuszczalny w kwasie octowym.



6. **Utleniacze.** Sole chromu trójwartościowego łatwo utleniają się do jonów chromianowych(VI) (w środowisku alkalicznym) lub dichromianowych(V) (w środowisku kwaśnym). Pierwsze z nich mają barwę żółtą, drugie pomarańczową. Najprościej jest utlenianie przeprowadzić za pomocą nadtlenu wodoru w środowisku zasadowym. Do kilku kropeł roztworu badanego dodajemy wodorotlenku sodu do osiągnięcia odczynu zasadowego a następnie wkraplamy kilka kropli 10 % wodnego roztworu H₂O₂.

Całość ogrzewamy do zaprzestania wydzielania się gazu. Zmiana barwy na żółtą, przechodzącą po zakwaszeniu w pomarańczową, świadczy o obecności chromu. Dodatkowo obecność jonów CrO_4^{2-} można wykazać, dodając kilka kropli mieszaniny po zakończeniu utleniania do 1 cm^3 wodnego roztworu azotanu(V) srebra. W obecności jonów CrO_4^{2-} powstaje czerwono-brunatny osad chromianu(VI) srebra. Z kolei dodanie mieszaniny poreakcyjnej do roztworu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, w obecności jonów chromianowych(VI), powoduje strącenie żółtego osadu chromianu(VI) baru.



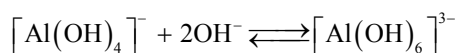
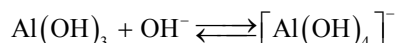
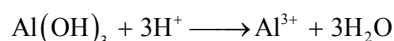
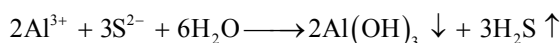
7. **Próba chromylova.** W środowisku kwaśnym utlenianie chromu(III) za pomocą wody utlenionej prowadzi, poprzez dichromiany(VI), do powstania nadtlenku chromu(VI). Związek ten, o intensywnie niebieskiej barwie, jest nietrwały w środowisku wodnym, można jednakże wyekstrahować go do fazy organicznej. W celu wykonania próby kilka kropli roztworu badanego alkalizujemy roztworem NaOH , dodajemy 10 % wody utlenionej i ogrzewamy do momentu zaprzestania wydzielania się gazu. Mieszaninę chłodzimy. Jednocześnie w drugiej probówce przygotowujemy mieszaninę $0,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ o stężeniu 10 %, $0,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i $0,5 \text{ cm}^3$ eteru dietylowego (bądź 1-pentanolu). Mieszając zawartość drugiej probówki, wkraplamy do niej ochłodzoną zawartość probówki pierwszej. Zabarwienie warstwy organicznej (górnej) na kolor lazurowoniebieski świadczy o obecności jonów chromu(III) w roztworze badanym.



5.3.4 Glin – Al^{3+}

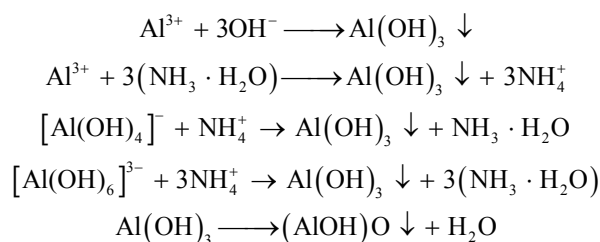
Glin jest w swoich związkach pierwiastkiem trójwartościowym. Wykazuje właściwości amfoteryczne – w kwasach rozтворя się tworząc sole, w których występuje w formie jonów Al^{3+} , natomiast w reakcji z zasadami tworzy gliniany. Sole glinu są bezbarwne. Dobrą rozpuszczalność w wodzie wykazują azotan(V), siarczan(VI), octan i halogenki, ulegają one jednak łatwo hydrolyzie z wydzieleniem nierozpuszczalnych hydroksosoli, dlatego też roztwory soli glinu należy zakwaszać.

1. **AKT** strąca z roztworów obojętnych biały, galaretowaty osad wodorotlenku glinu. Siarczek nie ulega straceniu ze względu na jego hydrolyzę.

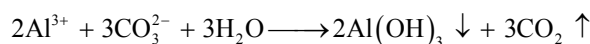


Wodorotlenek glinu łatwo rozpuszcza się w kwasach nieorganicznych oraz w kwasie octowym oraz w roztworach wodorotlenków litowców. Praktycznie nie rozpuszcza się w roztworze amoniaku.

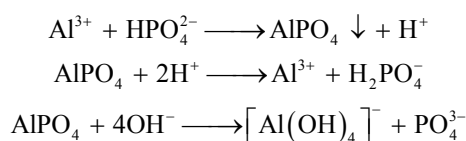
2. **Wodorotlenki litowców i wodny roztwór amoniaku** strącają z roztworu soli glinu biały, galaretowaty osad wodorotlenku glinu, rozpuszczalny w kwasach i nadmiarze wodorotlenku (patrz równania reakcji powyżej), ale nierozpuszczalny (lub bardzo nieznacznie rozpuszczalny) w nadmiarze roztworu amoniaku. Dodanie do roztworu glinianu niewielkiej ilości chlorku amonu powoduje ponowne wytrącenie osadu wodorotlenku. Ogrzewany osad wodorotlenku glinu przechodzi stopniowo w bezpostaciowy hydroksotlenek glinu.



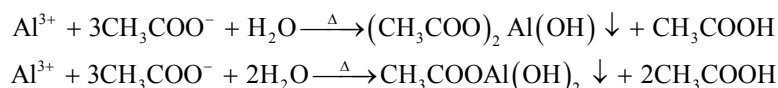
3. **Węglany litowców lub węglan amonu** strącają z roztworów soli glinu biały, galaretowaty osad wodorotlenku glinu.



4. **Wodorofosforan(V) sodu** strąca biały osad fosforanu(V) glinu, rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych oraz w roztworach wodorotlenków litowców, lecz nierozpuszczalny w kwasie octowym.



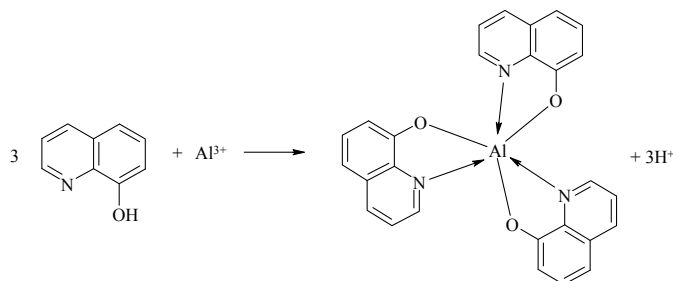
5. **Octan sodu**, z roztworu zawierającego jony Al^{3+} , na zimno nie strąca osadu. Po ogrzaniu wytrąca się biały osad, będący mieszaniną octanów hydroksyglinu.



6. **Azotan(V) kobaltu(II)** dodany w niewielkiej ilości do związków glinu powoduje, podczas prażenia, powstanie niebieskiego barwnika – błękitu Thenarda. W celu przeprowadzenia analizy do kilku kropli roztworu badanego dodajemy kroplę roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i parę kropli stężonego roztworu amoniaku. Mieszaninę ogrzewamy do wrzenia i odwirowujemy osad, który następnie przenosimy do tygla, zwilżamy kroplą stężonego kwasu siarkowego(VI) i prażymy. W obecności glinu powstaje niebieska masa.



7. **8-Hydroksychinolina** strąca, z roztworu zawierającego jony glinu zakwaszonego do pH ~ 5 kwasem octowym, żółtozielony osad związku kompleksowego.

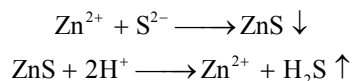


5.3.5 Cynk – Zn^{2+}

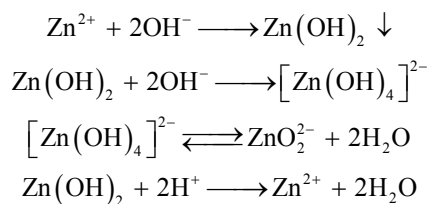
Cynk najczęściej występuje w związkach na +2 stopniu utlenienia. Wykazuje właściwości amfoteryczne – w reakcjach z kwasami tworzy sole, w których występuje w formie kationu Zn^{2+} , natomiast z zasadami tworzy cynkany. Sole cynku są w większości bezbarwne. Do najważniejszych soli tego metalu,

rozpuszczalnych w wodzie, należą halogenki, siarczan(VI), azotan(V) i octan. Ulegają one w środowisku wodnym hydrolizie.

1. **AKT** strąca z roztworów obojętnych lub słabo kwaśnych bezpostaciowy, biały osad siarczku cynku. Osad ten jest rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych, nie rozpuszcza się natomiast w roztworach wodorotlenków i w kwasie octowym. Dodanie soli amonowych ułatwia koagulację osadu.

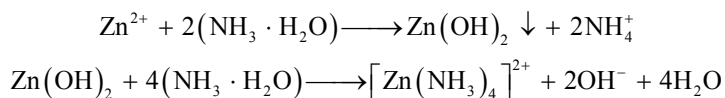


2. **Wodorotlenki litowców** strącają biały, galaretowaty osad wodorotlenku cynku, łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych roztworach kwasów oraz w nadmiarze odczynnika.

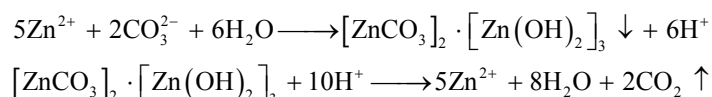


Osad ten rozpuszcza się także w wodnym roztworze amoniaku (patrz reakcja poniżej).

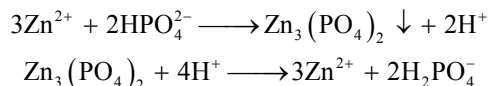
3. **Wodny roztwór amoniaku** strąca biały, galaretowaty osad wodorotlenku cynku, łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych roztworach kwasów, w roztworach wodorotlenków litowców (patrz reakcje powyżej) oraz w nadmiarze odczynnika.



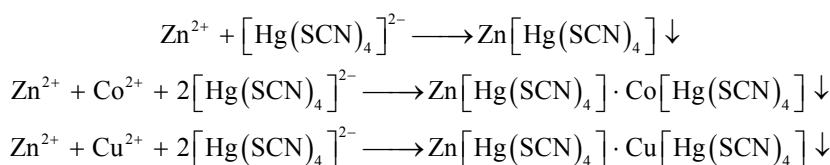
4. **Węglany litowców i węglan amonu** strącają biały osad węglanu hydroksocynku, łatwo rozpuszczalny w kwasach.



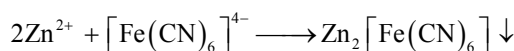
5. **Wodorofosforan(V) sodu** strąca z roztworów zawierających jony cynku biały osad fosforanu(V) cynku, łatwo rozpuszczalny w kwasach, nawet w kwasie octowym.



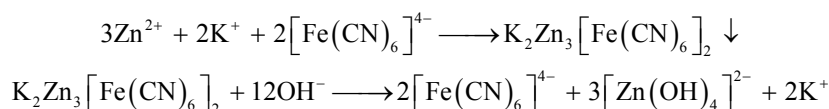
6. **Tetratiocyjanianortęcian(II) amonu** tworzy z jonami cynku biały osad. Obecność jonów miedzi(II) lub kobaltu(II) znacznie podwyższa czułość reakcji. Pod nieobecność jonów cynku w roztworze odczynnik powyższy nie strąca osadów z solami Cu^{2+} lub Co^{2+} . Jony cynku powodują strącanie osadu soli mieszanych – z jonami Co^{2+} o barwie niebieskiej, natomiast z jonami Cu^{2+} o barwie fioletowej. W celu przeprowadzenia reakcji potrzebny odczynnik przygotować należy przez zmieszanie roztworów zawierających stechiometryczne ilości chlorku rtęci(II) i tiocyjanianu amonu i dodanie kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Do kilku kropli 0,02 % roztworu chlorku kobaltu(II) lub chlorku miedzi(II) należy dodać około $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Następnie wprowadzić kilka kropli roztworu badanego. Wytracenie barwnego osadu świadczy o obecności jonów cynku. Jony Fe^{2+} i Fe^{3+} , przeszkadzające w reakcji, należy zamaskować fluorkami.



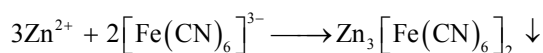
7. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** w środowisku rozcieńczonego kwasu octowego strąca biały, drobnokrystaliczny osad heksacyjanożelazianu(II) cynku.



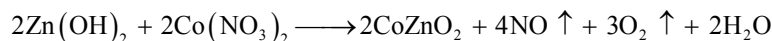
Przy zastosowaniu nadmiaru odczynnika tworzy się biały, nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych i kwasie octowym za to dobrze rozpuszczalny w roztworach wodorotlenków litowców heksacyjanożelazian(II) trycynku i dipotasu.



8. **Heksacyjanożelazian(III) potasu** wytrąca, z roztworów zawierających cynk, żółty osad heksacyjanożelazianu(III) cynku.



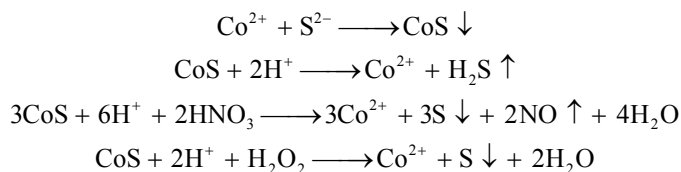
9. **Azotan(V) kobaltu(II)** dodany do soli cynku, następnie wyprażonych, powoduje powstanie zielonego barwnika - zieleni Rinmanna. W celu wykonania analizy na pasek bibuły nanosi się krople roztworu badanego i kroplę rozcieńczonego roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Po wysuszeniu bibułę należy spalić. Zielone zabarwienie popiołu oraz nadpalonych brzegów bibuły świadczy o obecności cynku.



5.3.6 Kobalt – Co^{2+}

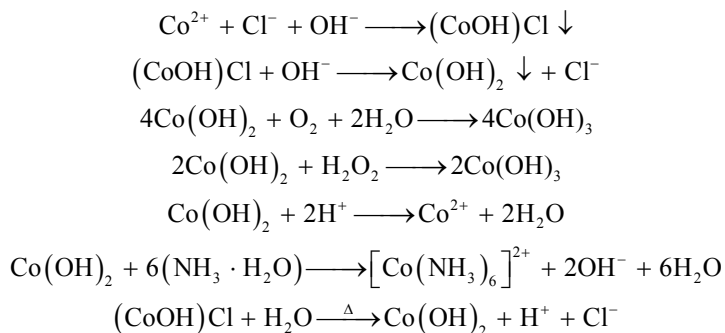
Głównymi stopniami utlenienia kobaltu w związkach nieorganicznych są +2 i +3, przy czym znacznie częściej spotyka się pierwszy z nich. Sole kobaltu(II), w roztworach wodnych, lub formie uwodnionej, mają zabarwienie różowe. W postaci bezwodnej są najczęściej niebieskie, rzadziej żółte lub zielonkawe. Większość soli kobaltu(II) rozpuszcza się dobrze w wodzie, nierozpuszczalne są np.: węglan, fosforan(V), siarczek.

1. **AKT** strąca w środowisku zasadowym, obojętnym lub słabo kwaśnym ($\text{pH} > 4,5$) czarny osad siarczku kobaltu(II) w odmianie α . Bezpośrednio po strąceniu osad ten rozpuszcza się stosunkowo łatwo w kwasach nieutleniających, jednakże już po kilku minutach zmienia on swoją postać krystalograficzną, tworząc odmianę β -CoS. Osad ten nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych, rozpuszcza się natomiast w środowisku utleniającym: w stężonym kwasie azotowym(V), wodzie królewskiej i, po dodaniu nadtlenu wodoru, w rozcieńczonych kwasach.

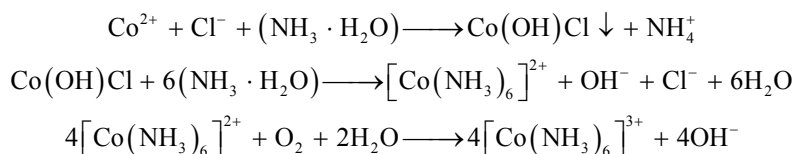


2. **Wodorotlenki litowców**, po dodaniu do roztworu zawierającego jony Co^{2+} w początkowej fazie (przy niewielkiej ilości odczynnika) wytrącają niebieski osad hydroksosoli (najwyraźniejszy efekt uzyskuje się przy obecności chlorków w roztworze badanym). Dalsze dodawanie odczynnika strącającego powoduje zmianę barwy osadu na różową, na skutek powstania wodorotlenku kobaltu(II). Osad

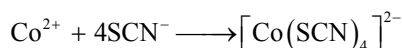
Co(OH)₂ brunatnieje powoli na powietrzu, na skutek częściowego utleniania do wodorotlenku kobaltu(III). Proces ten zachodzi szybciej i całkowicie po dodaniu do zawiesiny Co(OH)₂ wodnego roztworu nadtlenku wodoru. Duży nadmiar wodorotlenku sodu (lub potasu), przy dużym jego stężeniu powoduje częściowe rozpuszczanie powstałego Co(OH)₂ z wytworzeniem niebieskiego roztworu. Osad Co(OH)₂ jest łatwo rozpuszczalny w kwasach i w wodnym roztworze amoniaku (patrz niżej). Ogrzewanie wodnej zawiesiny niebieskiego osadu hydroksosoli powoduje jego przejście w różowy Co(OH)₂.



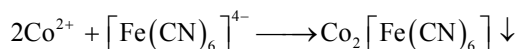
3. **Wodny roztwór amoniaku** strąca osad niebieskiej hydroksosoli. Osad ten rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, tworząc brunatnożółty roztwór zawierający nietrwałe jony heksaaminakobaltowe(II). Przy kontakcie z powietrzem ulegają one utlenieniu do jonów heksaaminakobaltowych(III), nadających roztworowi zabarwienie czarne.



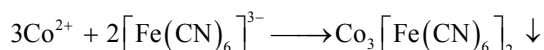
4. **Tiocyanian potasu lub amonu**, dodany do roztworu zawierającego jony kobaltu(II), prowadzi do powstania niebieskiego kompleksu, dającego się ekstrahować do fazy organicznej (reakcja Vogla). Kompleks ten jest nietrwały w roztworach rozcieńczonych. Jako rozpuszczalnika organicznego, służącego do ekstrakcji kompleksu, używa się 1-pentanolu lub eteru dietylowego. Reakcji przeszkadzają jony żelaza(III), które należy zamaskować przez dodanie fluorków.



5. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** strąca zielony osad heksacyjanożelazianu(II) kobaltu(II).



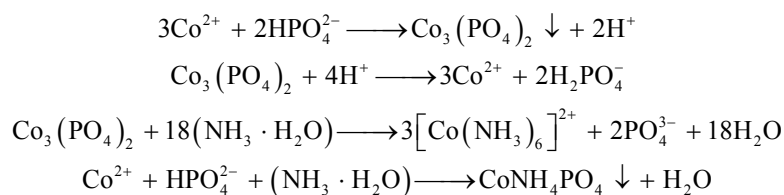
6. **Heksacyjanożelazian(III) potasu** wytrąca, z roztworów zawierających jony kobaltu(II), brązowoczerwony osad heksacyjanożelazianu(III) kobaltu(II).



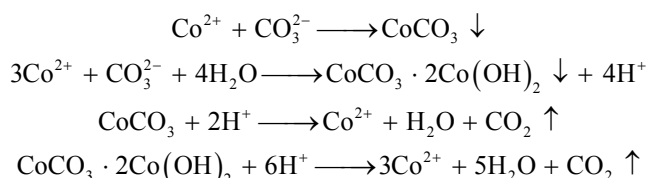
7. **Azotan(III) potasu** wytrąca z zakwaszonego kwasem octowym roztworu zawierającego jony Co²⁺ żółty, krystaliczny osad heksanitrokobaltanu(III) potasu.



8. **Wodorofosforan(V) sodu** strąca niebieskawioletowy osad fosforanu(V) kobaltu(II). Osad ten rozpuszcza się w rozcieńczonych roztworach kwasów oraz wodnym roztworze amoniaku. W obecności soli amonowych lub wodnego roztworu amoniaku dodanie Na₂HPO₄ do roztworu zawierającego jony Co²⁺ powoduje wytracenie krystalicznego, różowego osadu fosforanu(V) kobaltu(II) i amonu.



9. **Węglany litowców lub węglan amonu** powodują wytrącanie różowawego osadu, będącego mieszaniną węglanu kobaltu(II) i węglanu hydroksokobaltu(II). Osad ten jest łatwo rozpuszczalny w kwasach.

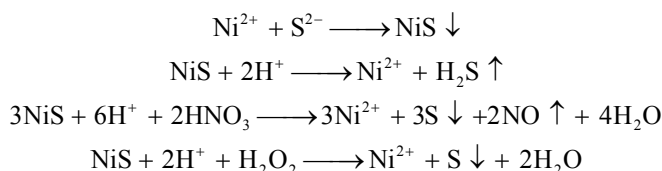


10. **Tiosiarczan(VI) sodu** - kryształek odczynnika zwilżony kroplą roztworu zawierającego jony Co^{2+} tworzy błękitne zabarwienie. Mechanizm reakcji nie jest znany.

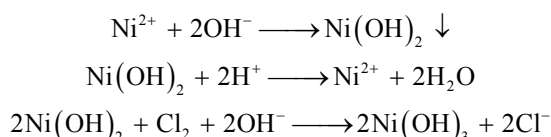
5.3.7 Nikiel – Ni^{2+}

Nikiel w związkach występuje głównie jako pierwiastek na +2, +3 i +4 stopniu utlenienia, przy czym najczęstszym jest pierwszy z nich. Wodne roztwory soli nikielu(II) jak też ich uwodnione formy mają barwę zieloną, bezwodne zaś są najczęściej żółte. Kation Ni^{2+} tworzy szereg trwałych połączeń kompleksowych. Najważniejszymi, rozpuszczalnymi solami nikielu(II) są halogenki, siarczan(VI), azotan(V) i octan.

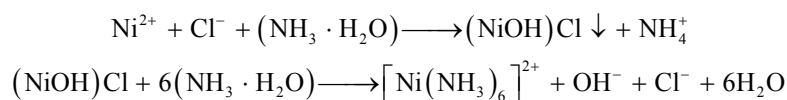
1. **AKT** wytrąca z roztworów o pH w zakresie 4-8 czarny osad siarczku nikielu(II). Świeżo wytrącony NiS występuje w postaci krystalograficznej α i cechuje się dobrą rozpuszczalnością nawet w rozcieńczonych kwasach, ulega on jednak stopniowo przemianie w formy β i γ , ulegające rozтворzeniu dopiero w warunkach utleniających: w stężonym HNO_3 , w wodzie królewskiej bądź też w innych kwasach po dodaniu nadtlenku wodoru.



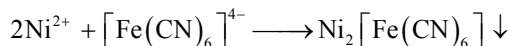
2. **Wodorotlenki litowców** strącają z roztworu soli nikielu(II) zielony osad wodorotlenku nikielu(II). Nie rozpuszcza się on w nadmiarze odczynnika strącającego, ulega natomiast łatwo rozpuszczeniu w kwasach i wodnym roztworze amoniaku (patrz niżej). Dodanie wody bromowej lub chlorowej do zawiesiny wodorotlenku nikielu(II) powoduje jego utlenienie do czarnego wodorotlenku nikielu(III).



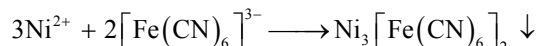
3. **Wodny roztwór amoniaku** wytrąca, po dodaniu niewielkiej jego ilości do roztworu zawierającego jony Ni^{2+} , zielony osad hydroksosoli (szczególnie czuła reakcja zachodzi w obecności jonów chlorkowych). Sól ta rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem szafirowofioletowego roztworu, zawierającego kation heksaaminanikielowy(II).



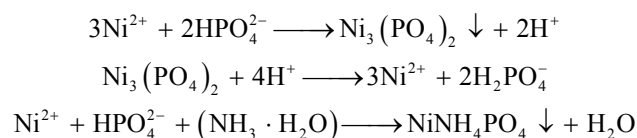
4. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** strąca jasnozielony osad heksacyjanożelazianu(II) niklu(II). Osad ten nie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym.



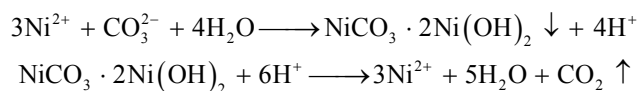
5. **Heksacyjanożelazian(III) potasu** wytrąca, z roztworów zawierających jony niklu(II), żółtobrunatny osad heksacyjanożelazianu(III) niklu(II).



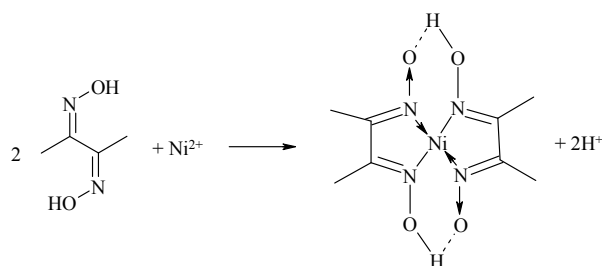
6. **Wodorofosforan(V) sodu** strąca żółtozielony osad fosforanu(V) niklu(II). Osad ten rozpuszcza się w rozcieńczonych roztworach kwasów. W obecności soli amonowych i wodnego roztworu amoniaku dodanie Na_2HPO_4 do roztworu zawierającego jony Ni^{2+} powoduje wytrącenie krystalicznego, zielonego osadu fosforanu(V) amonu i niklu(II).



7. **Węglany litowców lub węglan amonu** powodują wytrącanie osadu węglanu hydroksoniklu(II). Osad ten jest łatwo rozpuszczalny w kwasach.



8. **Dimetylogliksym**, w postaci roztworu alkoholowego, dodany do lekko kwaśnego roztworu zawierającego jony Ni^{2+} , a następnie zalkalizowaniu mieszaniny roztworem amoniaku powoduje wytrącanie się różowego związku kompleksowego – bis(dimetylogliksymianu) niklu(II). Jony Co^{2+} i Fe^{2+} tworzą w tych warunkach kompleksy rozpuszczalne. Osad dimetylogliksymianu niklu(II) nie rozpuszcza się w amoniaku, rozpuszcza się natomiast w kwasach i roztworach wodorotlenków litowców.



5.3.8 Schemat analizy wybranych kationów III grupy

<p>Roztwór po wytrąceniu kationów II grupy analitycznej odparować do objętości ok. 2 cm³, dodać 1 cm³ 1 mol·dm⁻³ NH₄Cl, parę kropli stęż. roztworu amoniaku (do odczynu zasadowego) i kilkanaście kropli roztworu AKT. Roztwór ogrzewać 20 min. na łaźni wodnej. Osad odwirować. W supernatancie sprawdzić całkowite wytrącenie kationów III grupy poprzez dodanie AKT i ogrzewanie na łaźni wodnej. Jeśli wytrąci się osad należy go odwirować i połączyć z wcześniej otrzymanym.</p>		
<p>Osad 1: Fe₂O₃, MnO₂, MnS, ZnS, CoS, NiS, Fe₂S₃, Cr(OH)₃, Al(OH)₃</p> <p>Osad przemyć rozcieńczonym roztworem mieszaniny NH₃·H₂O, NH₄Cl i AKT. Odwirować, supernatant odrzucić. Do osadu dodać 2 cm³ HCl (1 mol·dm⁻³), mieszać 5 min., odwirować.</p>		<p>Supernatant 1: K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺</p> <p>Zachować do dalszej analizy.</p>
<p>Osad 2: CoS, NiS</p> <p>Do osadu dodać 1 cm³ HCl (15 %) i 5 kropel H₂O₂ (3 %). Ogrzewać na łaźni wodnej. Rozcieńczyć wodą, odwirować. Osad odrzucić. Roztwór podzielić na dwie części.</p> <p>1. Roztwór zalkalizować za pomocą NH₃·H₂O i dodać 2-3 krople alkoholowego roztworu dimetylogliksymu. Osad - różowy, kłaczkowaty, świadczy o obecności Ni²⁺.</p> <p>2. Do roztworu dodać NH₄SCN i kilka kropel 1-pentanolu,</p>	<p>Supernatant 2: Mn²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺</p> <p>Roztwór ogrzewać do wrzenia przez 5 min., dodać 10 % roztworu NaOH do odczynu zasadowego a następnie kilka kropli 10 % H₂O₂. Ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 min. Osad odwirować.</p>	
	<p>Osad 3: Fe(OH)₃, MnO₂</p> <p>Osad podzielić na dwie części.</p> <p>1. Osad rozpuścić na gorąco w HCl (2 mol·dm⁻³), rozcieńczyć wodą. Dodać roztwór NH₄SCN. Czerwona barwa dowodzi obecności Fe³⁺</p> <p>2. Osad rozpuścić w gorącym H₂SO₄ (1 mol·dm⁻³) z</p>	<p>Supernatant 3: ZnO₂²⁻, AlO₂⁻, CrO₄²⁻</p> <p>Roztwór podzielić na dwie części.</p> <p>1. Żółte zabarwienie świadczy o obecności chromu. Roztwór zakwasić roztworem CH₃COOH, dodać roztwór (CH₃COO)₂Pb – w obecności chromu strąca się żółty osad.</p> <p>2. Roztwór zakwasić HCl (2 mol·dm⁻³), dodać roztworu NH₃ w małym nadmiarze (wobec papierka wskaźnikowego). Osad odwirować.</p>

<p>wytrząsnąć. Niebieska barwa warstwy organicznej świadczy o obecności Co^{2+}.</p>	<p>dodatkiem kilku kropeł H_2O_2 (10 %). Dodać 5 kropeł HNO_3 ($2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), krople roztworu AgNO_3 i szczyptę PbO_2 lub Pb_3O_4. Mieszaninę ogrzać, osad odwirować, fioletowa barwa supernatantu świadczy o obecności Mn^{2+}.</p>	<p>Osad 4: $\text{Al}(\text{OH})_3$</p> <p>Osad przemyć bardzo rozcieńczonym roztworem NH_3. Odwirować, supernatant odrzucić. Osad rozpuścić w rozcieńczonym HCl, wykonać reakcje charakterystyczne dla Al^{3+}.</p>	<p>Supernatant 4: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-}</p> <p>Roztwór zakwasić CH_3COOH i dodać roztwór BaCl_2. Osad BaCrO_4 odwirować, odrzucić. Do roztworu dodać AKT, ogrzewać na łaźni wodnej – biały osad świadczy o obecności Zn^{2+}.</p>	
--	---	--	--	--

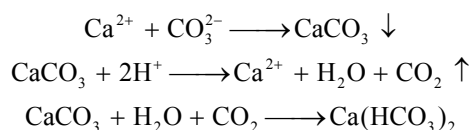
5.4 IV grupa analityczna kationów

Do IV grupy analitycznej kationów zalicza się jony strącające się w z roztworu, po usunięciu jonów grup I-III, w formie węglanów. Zaliczamy tu Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} i Ra^{2+} . Metale te tworzą wyłącznie kationy dwuwartościowe. Ich sole są z reguły dobrze rozpuszczalne w wodzie i, o ile anion nie jest barwny, wszystkie są bezbarwne. Kationy pierwiastków z tej grupy analitycznej tworzą bardzo niewiele kompleksów.

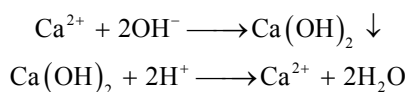
5.4.1 Wapń – Ca^{2+}

Wapń, występujący wyłącznie jako metal dwudodatni, tworzy bezbarwne sole. Jego tlenek jest związkiem o właściwościach zasadowych (wodorotlenek wapnia jest silną zasadą, stosunkowo słabo rozpuszczalną w wodzie). Do rozpuszczalnych soli wapnia należą halogenki, azotan(V) i octan.

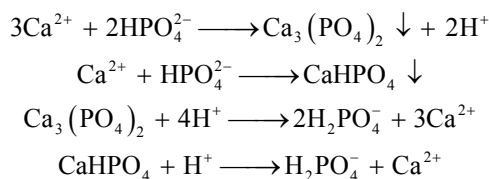
1. **Węglany litowców lub węglan amonu** strąca biały osad węglanu wapnia, rozpuszczalny nawet w rozcieńczonym kwasie octowym z wydzieleniem tlenku węgla(IV), nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Węglan wapnia rozpuszcza się w wodzie nasyconej tlenkiem węgla(IV), z wytworzeniem wodorosoli.



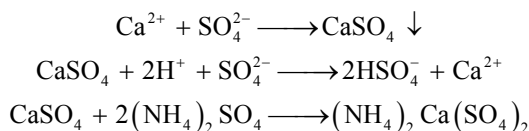
2. **Wodorotlenki litowców** strącają, ze stężonych roztworów soli wapnia, biały osad wodorotlenku wapnia, rozpuszczalny w kwasach.



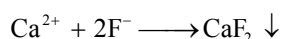
3. **Wodorofosforan(V) sodu** powoduje wytrącanie białego osadu, będącego mieszaniną fosforanu(V) i wodorofosforanu(V) wapnia, rozpuszczalnego w kwasie octowym i kwasach nieorganicznych (za wyjątkiem kwasu siarkowego(VI)).



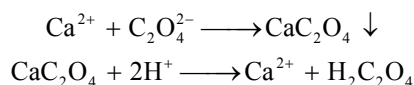
4. **Kwas siarkowy(VI) lub siarczan(VI) litowców** powodują powstawanie białego osadu (w formie igieł) uwodnionego siarczanu(VI) wapnia, strącającego się z umiarkowanie stężonych roztworów soli wapnia. Osad ten rozpuszcza się w kwasach nieorganicznych, kwasie octowym oraz w stężonym roztworze siarczanu(VI) amonu.



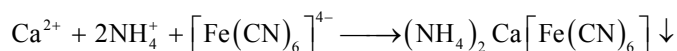
5. **Fluorek sodu** wytrąca biały, galaretowaty osad fluorku wapnia, nierozpuszczający się w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych.



6. **Szczawian sodu, szczawian amonu bądź kwas szczawiowy** wytrącają z roztworu zawierającego jony Ca^{2+} biały osad szczawianu wapnia, rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych, lecz nierozpuszczający się w kwasie octowym o stężeniu $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



7. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** powoduje wytrącanie z roztworu soli wapnia, po dodaniu chlorku amonu i amoniaku, białego osadu heksacyjanożelazianu(II) amonu i wapnia. Osad nie rozpuszcza się w kwasie octowym.

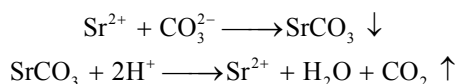


8. **Barwienie płomienia.** Rozpuszczalne sole wapnia, wprowadzone do płomienia palnika na druciku platynowym powodują zabarwienie płomienia na ceglasty kolor (błyski).

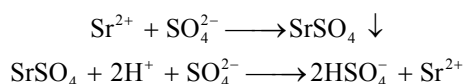
5.4.2 Stront – Sr^{2+}

W związkach stront występuje wyłącznie jako dwuwartościowy kation. Jego sole są w większości bezbarwne. Wodorotlenek strontu jest silną zasadą. Większość soli strontu jest słabo rozpuszczalnych w wodzie. Dobrze rozpuszczalne są halogenki, azotan(V), octan i wodorowęglan.

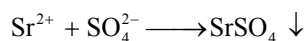
1. **Węglany litowców lub węglan amonu** strącają z roztworów zawierających jony Sr^{2+} biały osad węglanu strontu. Związek ten łatwo rozpuszcza się w kwasach (nawet w kwasie octowym).



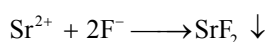
2. **Kwas siarkowy(VI) lub siarczan(VI) litowców** strącają biały, krystaliczny osad siarczanu(VI) strontu. Osad ten rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym(VI) oraz, bardzo słabo, w stężonych roztworach innych kwasów mineralnych. W odróżnieniu od siarczanu wapnia nie rozpuszcza się w roztworze siarczanu(VI) amonu.



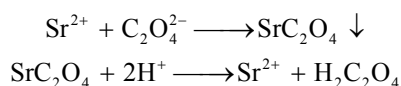
3. **Siarczan(VI) wapnia** w formie nasyconego wodnego roztworu (tzw. woda gipsowa) wytrąca biały osad siarczanu(VI) strontu (najczęściej obserwowany jako zmętnienie mieszaniny) z obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów zawierających sole strontu. Właściwości osadu opisano powyżej. W analogicznych warunkach jony baru dają natychmiast dość obfity osad.



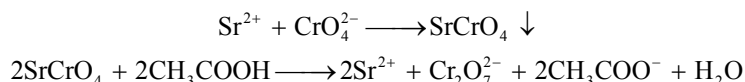
4. **Fluorek sodu** strąca biały osad fluorku strontu, nie rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych i kwasie octowym.



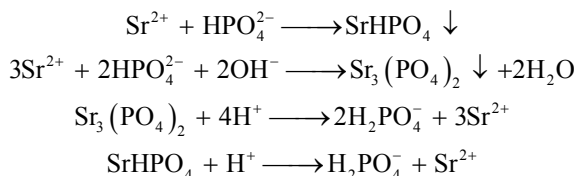
5. **Szczawian sodu, szczawian amonu bądź kwas szczawiowy** strąca biały, krystaliczny osad szczawianu strontu. Jest on rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych oraz kwasie octowym (po ogrzaniu).



6. **Chromian(VI) potasu** wytrąca ze stężonych roztworów soli strontu żółty osad chromianu(VI) strontu, łatwo rozpuszczalny w kwasie octowym. Dichromian(VI) potasu nie wytrąca osadu.



7. **Wodorofosforan(V) sodu** wytrąca biały osad wodorofosforanu(V) strontu, rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach. W środowisku zasadowym tworzy się biały fosforan(V) strontu.

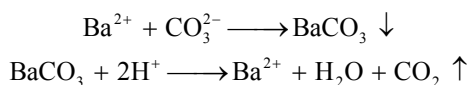


8. **Barwienie płomienia.** Rozpuszczalne sole strontu, wprowadzone do płomienia palnika na druciku platynowym barwią, płomień na kolor karminowoczerwony.

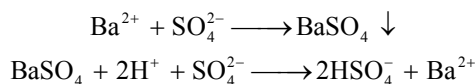
5.4.3 Bar – Ba²⁺

W związkach bar występuje wyłącznie jako kation dwuwartościowy. Jego sole, w znakomitej większości, są bezbarwne i trudno rozpuszczalne w wodzie. Do rozpuszczalnych soli baru należą halogenki, azotan(V) i octan. Wodorotlenek baru jest silną zasadą.

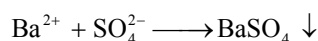
1. **Węglany litowców lub węglan amonu** strącają z roztworów zawierających jony Ba²⁺ biały osad węglanu. Związek ten łatwo rozpuszcza się w kwasach (nawet w kwasie octowym).



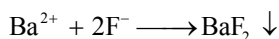
2. **Kwas siarkowy(VI) lub siarczan(VI) litowców** strącają biały osad siarczanu(VI) baru. Osad ten rozpuszcza się jedynie w stężonym kwasie siarkowym(VI) oraz, w nieznacznym stopniu, w stężonych roztworach innych kwasów mineralnych. W odróżnieniu od siarczanu wapnia nie rozpuszcza się w roztworze siarczanu(VI) amonu. Przeprowadzenie reakcji strącania osadu BaSO₄ w obecności stężonego roztworu manganianu(VII) potasu powoduje powstanie fioletowego bądź różowego osadu, tworzącego się na skutek współstrącania siarczanu(VI) baru i manganianu(VII) baru. Osad ten nie odbarwia się po odwirowaniu, przemyciu wodą a następnie dodaniu do niego roztworu kwasu szczawowego i kilku kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI).



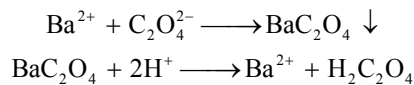
3. **Siarczan(VI) wapnia** w formie nasyconego wodnego roztworu (tzw. woda gipsowa) wytrąca biały osad siarczanu(VI) baru z obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów zawierających sole baru. Właściwości osadu opisano powyżej. W analogicznych warunkach jony strontu powodują wyłącznie zmętnienie.



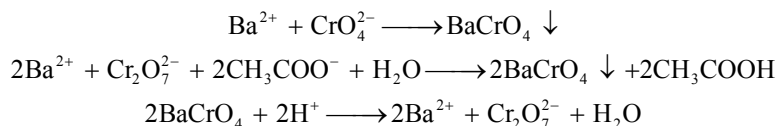
4. **Fluorek sodu** strąca fluorek baru w formie białego, galaretowatego osadu, nierozpuszczalnego w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych i kwasie octowym.



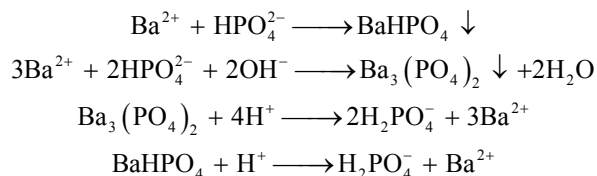
5. **Szczawian sodu, szczawian amonu bądź kwas szczawiowy** strącają biały, krystaliczny osad szczawianu baru. Rozpuszcza się on dobrze w kwasie solnym i azotowym(V) oraz w kwasie octowym (po dłuższym ogrzewaniu).



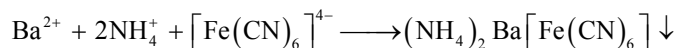
6. **Chromian(VI) potasu lub dichromian(VI) potasu** wytrąca w reakcji z jonami baru żółty osad chromianu(VI) baru. W przypadku użycia dichromianu(VI) potasu należy dodać kwasu octowego lub octanu sodu celem zbuforowania mieszaniny. Osad ten nie rozpuszcza się w kwasie octowym, roztwarza się natomiast w kwasie solnym.



7. **Wodorofosforan(V) sodu** wytrąca biały osad wodorofosforanu(V) baru, rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach. W środowisku zasadowym tworzy się biały fosforan(V) baru.



8. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** wytrąca z roztworów soli baru, w obecności chlorku amonu, biały osad heksacyjanożelazianu(II) baru i amonu. Osad nie wytrąca się z roztworów rozcieńczonych.



9. **Barwienie płomienia.** Rozpuszczalne sole baru, wprowadzone do płomienia palnika na druciku platynowym, barwią płomień na kolor żółtozielony.

5.4.4 Schemat analizy wybranych kationów IV grupy

<p>Przed przystąpieniem do analizy należy usunąć kationy NH_4^+, obecne w przesączu po wytrąceniu III grupy. W tym celu roztwór zakwasić rozcieńczonym roztworem HCl, odparować do sucha i lekko wyprażyć. Pozostałość rozpuścić w 1 cm^3 rozcieńczonego HCl (ok. $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), odwirować, osad odrzucić. Do supernatantu dodać 5 kropli NH_4Cl ($5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ do odczynu słabo zasadowego. Następnie dodać 5 kropli $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 min., odwirować.</p>		
<p>Osad 1: CaCO_3, SrCO_3, BaCO_3</p> <p>Osad rozpuścić w kilku kroplach $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CH_3COOH, rozcieńczyć wodą do 3 cm^3, ogrzać do wrzenia, dodać kroplę 10 % K_2CrO_4. Jeśli wytraci się osad, dodawać kolejne porcje odczynnika do całkowitego wytracenia BaCrO_4. Osad odwirować.</p>		<p>Supernatant 1: Mg^{2+}, K^+</p> <p>Zachować do dalszej analizy.</p>
<p>Osad 2: BaCrO_4</p> <p>Osad przemyć wodą, odwirować, supernatant odrzucić. Osad rozpuścić w $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl.</p> <p>1. Z badać obecność Ba^{2+} w roztworze za pomocą analizy płomieniowej.</p> <p>2. Do roztworu dodać rozcieńczonego H_2SO_4, biały osad świadczy o obecności Ba^{2+}</p>	<p>Supernatant 2: Ca^{2+}, Sr^{2+}</p> <p>Roztwór zalkalizować $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, ogrzać do ok. 60°C na łaźni wodnej, dodać $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Osad odwirować, przemyć wodą, ponownie odwirować, supernatant odrzucić. Osad rozpuścić w 30 % CH_3COOH. Do kropli uzyskanego roztworu dodać 2-3 krople wody gipsowej, zmętnienie powstałe w ciągu kilku minut świadczy o obecności strontu. Jeśli stront został wykryty, do reszty roztworu dodać 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ogrzewać kilka minut we wrzącej łaźni wodnej, osad odwirować na gorąco, jeśli nie, wykonać analizę na obecność jonów Ca^{2+}.</p>	
	<p>Osad 3: SrSO_4</p> <p>Do osadu dodać 2-3 krople stężonego HCl i wykrywać stront metoda analizy płomieniowej.</p>	<p>Supernatant 3: Ca^{2+}</p> <p>Do roztworu dodać kilka kropel 4 % roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ i ogrzewać. Wytracenie osadu świadczy o obecności Ca^{2+}. Osad odwirować a następnie rozpuścić w $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, wykrywać wapń metodą analizy płomieniowej.</p>

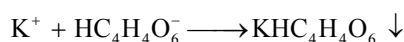
5.5 V grupa analityczna kationów

Kationy V grupy analitycznej, do której należą Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ i Mg^{2+} , nie posiadają odczynnika grupowego. Większość soli tych kationów jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Za wyjątkiem magnezu, który jest zawsze dwudodatni, pozostałe kationy są wyłącznie jednowartościowe. Roztwory tych soli są bezbarwne, o ile nie zawierają barwnego anionu. Z popularnymi reagentami nie tworzą kompleksów. Tlenki metali V grupy analitycznej są typowymi tlenkami zasadowymi.

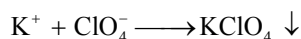
5.5.1 Potas – K^+

Potas w związkach występuje wyłącznie jako jednowartościowy kation. Większość soli jest doskonale rozpuszczalna w wodzie.

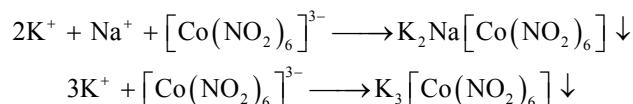
1. **Kwas winowy** powoduje powstawanie drobnokrystalicznego wodorowinianu potasu. Aby przyspieszyć powstawanie osadu, do roztworu badanego dodaje się kilka kropli roztworu octanu sodu i pociera wewnętrzną stroną ścianki probówki bagietką szklaną. Jony amonowe przeszkadzają w reakcji.



2. **Kwas chlorowy(VII)** strąca, ze stężonych roztworów soli potasu, biały, krystaliczny osad chloranu(VII) potasu. Jony amonowe przeszkadzają w tej reakcji.



3. **Heksanitrokobaltan(III) sodu** powoduje strącanie żółtego, krystalicznego osadu heksanitrokobaltanu(III) potasu i sodu bądź, przy nadmiarze jonów potasu, heksanitrokobaltanu(III) potasu. Reakcją należy prowadzić w środowisku rozcieńczonego kwasu octowego, gdyż zasady i mocne kwasy rozkładają odczynnik. Osad wytrąca się po pewnym czasie. Jony amonowe dają podobną reakcję.

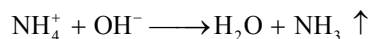


4. **Barwienie płomienia.** Lotne sole potasu, wprowadzone na druciku platynowym do płomienia palnika, barwią płomień na fioletoworóżowy kolor (barwa jest wyraźnie widoczna przez ciemnoniebieskie szkło kobaltowe).

5.5.2 Amon – NH_4^+

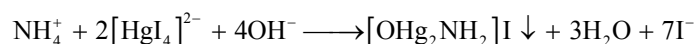
Kation amonowy jest jednowartościowym kationem kompleksowym, powstającym w wyniku reakcji cząsteczki amoniaku z kationem wodorowym. Wodne roztwory amoniaku w wodzie wykazują odczyn słabo zasadowy. Sole amonowe są z reguły dobrze rozpuszczalne w wodzie lecz, w odróżnieniu od soli litowców, rozkładają się podczas ogrzewania z wydzieleniem gazowego NH_3 . Jon NH_4 nie wchodzi w skład żadnego jonu kompleksowego, natomiast amoniak tworzy kationy kompleksowe z szeregiem metali przejściowych.

1. **Wodorotlenki litowców** wypierają z roztworów soli amonu gazowy amoniak, wykrywany dzięki charakterystycznemu, drażniącemu zapachowi i zdolności do barwienia zwilżonego papierka wskaźnikowego na niebiesko oraz bibuły zwilżonej roztworem azotanu(V) dirtęci(I) na czarno.

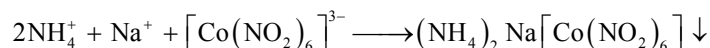


2. **Odczynnik Nesslera** - zasadowy roztwór tetrajodortęcianu(II) potasu, tzw. odczynnik Nesslera, dodany do obojętnego lub zasadowego roztworu zawierającego kationy amonowe, wytrąca czerwonobrunatny

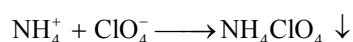
osad lub, przy małych stężeniach soli amonu, wytwarza żółte zabarwienie. Reakcję można prowadzić wyłącznie pod nieobecność kationów grup I-III, gdyż te w środowisku zasadowym strącają osady.



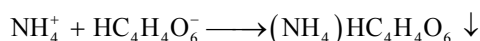
3. **Heksanitrokobaltan(III) sodu** wytrąca z roztworów zawierających kationy NH_4^+ żółty osad heksanitrokobaltanu(III) sodu i amonu. Warunki prowadzenia reakcji są takie same jak przy wykrywaniu kationu K^+ .



4. **Kwas chlorowy(VII)** strąca biały, krystaliczny osad chloranu(VII) amonu.



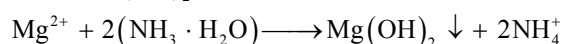
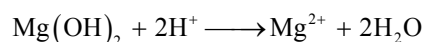
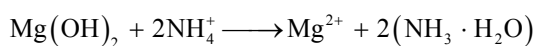
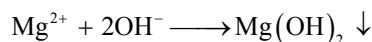
5. **Kwas winowy** powoduje wytrącanie białego osadu wodorowinianu amonu.



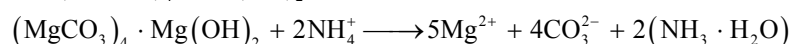
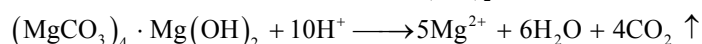
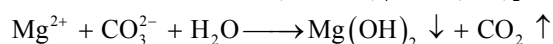
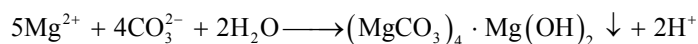
5.5.3 Magnez – Mg^{2+}

We wszystkich związkach magnez występuje w formie kationu dwuwartościowego. Jego sole są bezbarwne, w większości dobrze rozpuszczalne w wodzie. nierozpuszczalne są węglan, fluorek, szczawian i wodorofosforan(V). Tworzy nieliczne, stosunkowo labilne związki kompleksowe.

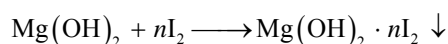
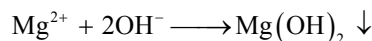
1. **Wodorotlenki litowców** strącają biały, galaretowaty lub kłaczkowaty osad wodorotlenku magnezu, ulegający łatwo rozpuszczeniu po dodaniu roztworu soli amonowej, na przykład octanu amonu, oraz w roztworach kwasów. Osad wodorotlenku magnezu powstaje również po dodaniu wodnego roztworu amoniaku, choć wytrącanie nie jest całkowite.



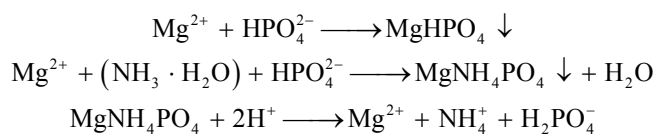
2. **Węglany litowców lub węglan amonu** wytrącają biały osad, będący mieszaniną węglanu hydroksomagnezu i wodorotlenku magnezu. Osad ten rozpuszcza się łatwo w kwasach oraz w solach amonowych (właściwości wodorotlenku patrz wyżej). Węglan amonu w pierwszym momencie nie wytrąca osadu jednak, po pewnym czasie albo po podgrzaniu, może pojawić się zmętnienie.



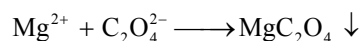
3. **Wodorotlenki litowców i wodny roztwór jodu** powodują strącenie brązowego osadu będącego adsorpcyjnym połączeniem wodorotlenku magnezu i jodu.



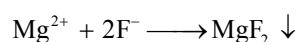
4. **Wodorofosforan(V) sodu** wytrąca z obojętnych roztworów zawierających jonu magnezu biały, kłaczkowaty osad wodorofosforanu(V) magnezu. W obecności jonów amonowych i wodnego roztworu amoniaku tworzy się drobnokrystaliczny osad fosforanu(V) magnezu i amonu. Związek ten rozpuszcza się łatwo w kwasach.



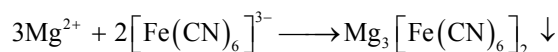
5. **Szczawian amonu** strąca, ze stężonych roztworów zawierających jony magnezu biały, krystaliczny osad szczawianu magnezu. Obecność jonów amonowych przeszkadza reakcji.



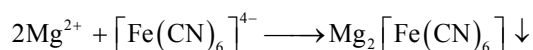
6. **Fluorek sodu** strąca ze stężonych roztworów zawierających jony Mg^{2+} biały osad fluorku magnezu.



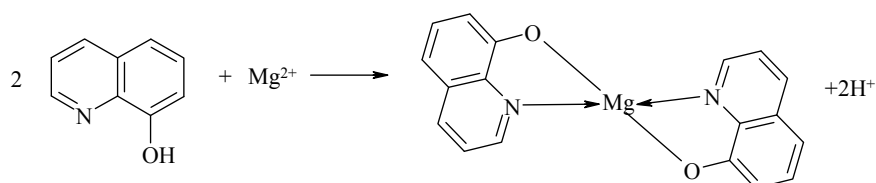
7. **Heksacyjanożelazian(III) potasu** wytrąca żółty osad heksacyjanożelazianu(III) magnezu.



8. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** wytrąca kremowy osad heksacyjanożelazianu(II) magnezu.



9. **8-Hydroksycholina** wytrąca, w środowisku rozcieńczonego roztworu amoniaku, żółtozielony osad związku kompleksowego. Jony grup I-IV powinny być usunięte.



5.5.4 Schemat analizy kationów V grupy

Do 1 cm³ roztworu macierzystego (przed wytrącaniem grup I-IV) dodać 2 cm³ 6 mol·dm⁻³ NaOH. Roztwór zagotować. Zapach amoniaku i niebieszczenie wilgotnego papierka wskaźnikowego u wylotu probówki świadczy o obecności kationu NH₄⁺.

Roztwór po wytrąceniu IV grupy odparować do sucha, wyprażyć. Dodać 1 cm³ stęż. HCl, ponownie odparować i wyprażyć. Pozostałość rozpuścić w kilku kroplach wody. Roztwór podzielić na dwie części.

1. Kroplę roztworu wprowadzić do płomienia palnika, fioletowe zabarwienie płomienia świadczy o obecności K⁺.
2. Do roztworu dodać 2-3 krople kwasu winowego i 2 krople roztworu CH₃COONa. Biały osad, strącający się po pewnym czasie, świadczy o obecności K⁺.
3. Do roztworu dodać kilka kropeł 10 % (NH₄)₂HPO₄ i nadmiar roztworu NH₃. Biały osad świadczy o obecności Mg²⁺. Wytrącenie osadu może nastąpić po kilku minutach.

6 Analiza anionów

Spotykane w chemii analitycznej aniony należą zarówno do jonów prostych (Γ^- , Cl^- , S^{2-}) jak i złożonych (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^-). Do anionów złożonych zalicza się również jony kompleksowe, np.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Większość anionów jest bezbarwna, lecz istnieją także aniony barwne, zawierające z reguły w swojej strukturze atom metalu bloku *d*, np.: MnO_4^- , CrO_4^{2-} . Właściwości anionów są bardzo różne, dlatego trudno jest je podzielić, w oparciu o reakcje z określonymi reagentami, na grupy analityczne, równie wyraźnie zdefiniowane jak w przypadku kationów. Z tego powodu trudno jest też zaproponować pewny tok analityczny, przez co systematyczna analiza anionów staje się bardzo skomplikowana. W efekcie aniony wykrywa się z reguły za pomocą reakcji charakterystycznych w oddzielnych porcjach roztworu.

Podział anionów na grupy analityczne, w oparciu o reakcje z azotanem(V) srebra, chlorkiem baru i kwasem azotowym(V), podał Bunsen. Podział ten, często modyfikowany, zakłada istnienie siedmiu grup analitycznych anionów:

- I grupa analityczna – należą tu aniony wtrącające się w formie białych lub żółtych osadów, nierozpuszczalnych w rozcieńczonym HNO_3 , po dodaniu roztworu AgNO_3 ; nie dają osadów z BaCl_2 : Cl^- , Br^- , Γ^- , SCN^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- II grupa analityczna – aniony strącające osady z roztworem AgNO_3 , rozpuszczalne w HNO_3 , niestrącające osadów z BaCl_2 : S^{2-} ;
- III grupa analityczna – jony tworzące białe osady z roztworem AgNO_3 i BaCl_2 , rozpuszczalne w rozcieńczonym HNO_3 : SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;
- IV grupa analityczna – aniony strącające barwne osady z AgNO_3 , rozpuszczalne w rozcieńczonym HNO_3 oraz białe osady z BaCl_2 , również rozpuszczalne w kwasie azotowym(V): PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
- V grupa anionów – jony niewytrącające osadów z AgNO_3 i BaCl_2 : NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- ; MnO_4^- , CH_3COO^- , NO_2^- ;
- VI grupa anionów – aniony z tej grupy nie strącają osadów z rozcieńczonym AgNO_3 , z BaCl_2 wytrącają białe osady nierozpuszczalne w rozcieńczonym HNO_3 : F^- , SO_4^{2-} ;
- VII grupa anionów – aniony strącają osady z AgNO_3 i BaCl_2 , rozpuszczalne w rozcieńczonym HNO_3 z wydzieleniem krzemionki: SiO_3^{2-}

Niektórzy autorzy wprowadzają jeszcze grupę VIII – aniony kwasów organicznych, inni łączą grupy III, IV, VI i VII w jedną. Jony CH_3COO^- i NO_2^- są często zaliczane do grupy II (strącają osady z AgNO_3 przy dużym stężeniu). Inne sposoby klasyfikacji podano w rozdziale poświęconym analizie systematycznej anionów.

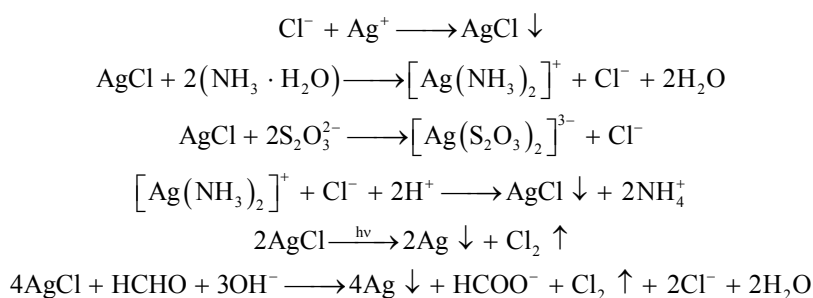
6.1 I i II grupa analityczna anionów

Cechą anionów grup I i II jest tworzenie osadów z jonami Ag^+ , nierozpuszczalnych w rozcieńczonym HNO_3 . Chlorki, bromki i tiocyjaniany pochodzą od kwasów mocnych, pozostałe aniony z tych grup wywodzą się z kwasów słabych. Wszystkie aniony grup I i II posiadają właściwości redukujące.

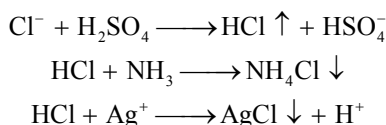
6.1.1 Chlorki – Cl^-

Jon chlorkowy jest anionem mocnego kwasu chlorowodorowego (solnego). Prawie wszystkie chlorki, za wyjątkiem PbCl_2 , Hg_2Cl_2 i AgCl są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Niską rozpuszczalnością cechują się także niektóre okso- i hydroksochlorki. Jon Cl^- jest bezbarwny.

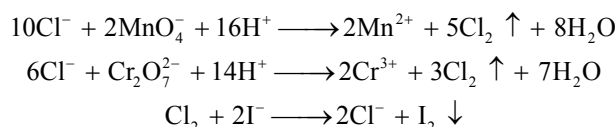
1. **Azotan(V) srebra** strąca biały, serowaty osad chlorku srebra, nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V), lecz rozpuszczający się w wodnym roztworze amoniaku oraz tiosiarczanu(VI) sodu. Kompleks amoniakalny może zostać rozłożony za pomocą kwasu azotowego(V). W efekcie tej reakcji powtórnie strąca się chlorek srebra. Chlorek srebra, wystawiony na działanie światła, fioletowieje na skutek wydzielania się wolnego srebra. Osad chlorku srebra, potraktowany roztworem metanal (formaliny) w środowisku zasadowym czernieje, na skutek redukcji do srebra metalicznego. Procesowi temu nie ulegają bromek i jodek srebra.



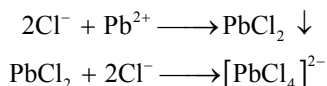
2. **Stężony kwas siarkowy(VI)** - po dodaniu stężonego H_2SO_4 do roztworu zawierającego jony chlorkowe, wydziela się gazowy chlorowódor (szybkość jego wydzielania można przyspieszyć ogrzewając próbkę). Gaz ten rozpoznajemy po charakterystycznym, drażniącym zapachu oraz po czerwienieniu wilgotnego papierka wskaźnikowego umieszczonego u wylotu próbówki. Zbliżenie do wylotu naczynia bagietki szklanej zwilżonej wodnym roztworem amoniaku, powoduje powstawanie białych dymów. Kropla AgNO_3 , trzymana u wylotu próbówki, mętnieje na skutek strącania chlorku srebra.



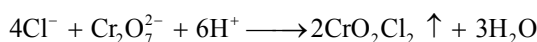
3. **Manganian(VII) potasu** utlenia (najefektywniej w środowisku silnie kwaśnym) jony chlorkowe do gazowego chloru. Najlepiej jest roztwór badany zakwasić stężonym kwasem siarkowym(VI). Wydzielający się chlor rozpoznajemy po zapachu i niebieszczeniu zwilżonego wodą papierka jodokrobiewego, umieszczonego u wylotu próbówki. Utlenianie można prowadzić także za pomocą dichromianu(VI) potasu w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym (po ogrzaniu roztworu).



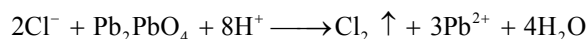
4. **Octan ołowiu(II)** strąca biały osad chlorku ołowiu(II), rozpuszczalny w stężonym kwasie solnym i gorącej wodzie.



5. **Próba chromyłowa** – ogrzewanie mieszaniny suchej substancji badanej z dichromianem(VI) potasu, zwilżonej stężonym kwasem siarkowym(VI), prowadzi do powstania brunatnoczerwonych par oksochlorku chromu(VI).



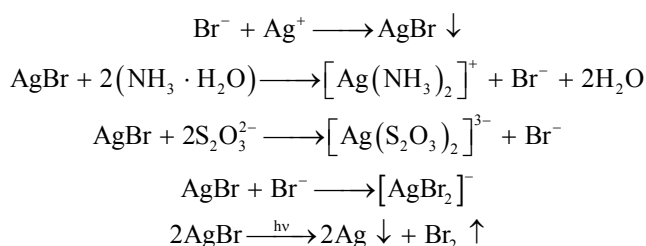
6. **Sile utleniacze**, takie jak Pb_3O_4 , utleniają w środowisku kwaśnym chlorki do wolnego chloru.



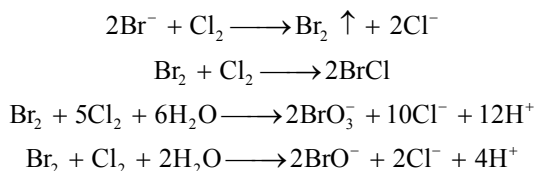
6.1.2 Bromki – Br^-

Kwas bromowodorowy jest kwasem mocnym. Większość jego soli jest bezbarwna, dobrze rozpuszczalna w wodzie. Wyjątek stanowią bromki: srebra, dirtęci(I) i ołowiu(II).

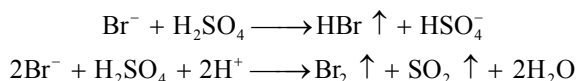
1. **Azotan(V) srebra** strąca z roztworów zawierających bromki jasnożółty osad bromku srebra. Osad ten nie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), roztwarza się natomiast w wodnych roztworach amoniaku i tiosiarczynu(VI) sodu. Ulega również rozpuszczeniu w stężonym roztworze HBr. Podobnie jak chlorek srebra, AgBr ciemnieje pod wpływem światła.



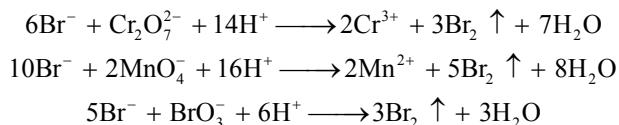
2. **Chlor**, w formie wodnego roztworu (tzw. wody chlorowej), powoduje wydzielenie cząsteczkowego bromu, nadającego mieszaninie zabarwienie czerwobrunatne. Aby lepiej zaobserwować efekt, należy do próbki dodać niewielką ilość trichlorometanu (chloroformu) lub tetrachlorometanu. Po wstrząśnięciu warstwa organiczna (dolna) zabarwia się na kolor czerwobrunatny. Przeprowadzenie reakcji w zamykanej próbce pozwala zaobserwować brązowe pary bromu nad powierzchnią cieczy. Dodanie nadmiaru wody chlorowej powoduje utlenienie wydzielonego bromu do jasnożółtego chlorku bromu(I) lub bezbarwnych bromianów(V) lub bromianów(I).



3. **Stężony kwas siarkowy(VI)** działający na bromki w formie stałej wydziela gazową mieszaninę bromowodoru i bromu.



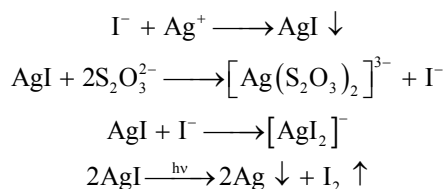
4. **Dichromian(VI) potasu** utlenia jony bromkowe do wolnego bromu. Analogiczna reakcja zachodzi przy zastosowaniu roztworu manganianu(VII) potasu lub bromianu(V) potasu jako utleniacza. Proces należy prowadzić w środowisku kwaśnym.



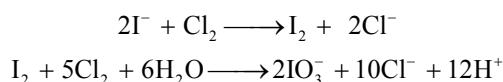
6.1.3 Jodki – I⁻

Kwas jodowodorowy jest kwasem mocnym i silnym reduktorem. Większość jodków jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (za wyjątkiem jodku srebra, rtęci(I), rtęci(II), dimiedzi(I), ołowiu(II) i bizmutu(III)).

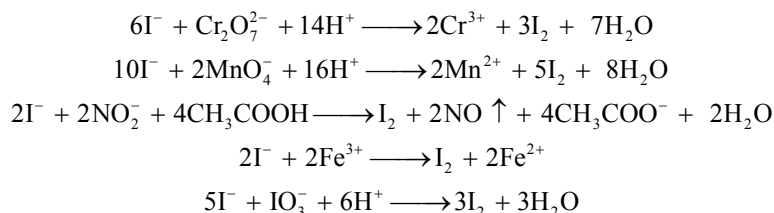
1. **Azotan(V) srebra** strąca z roztworów zawierających jony I⁻ żółty osad bromku srebra. Osad ten nie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym(V) i wodnym roztworze amoniaku, natomiast roztwarza się w tiosiarczanie(VI) sodu i w stężonych roztworach jodków. Podobnie jak chlorek srebra, AgI ciemnieje pod wpływem światła.



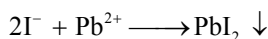
2. **Chlor**, (woda chlorowa), powoduje wydzielenie cząsteczkowego jodu, nadającego mieszaninie zabarwienie brunatne. Aby lepiej zaobserwować efekt, należy do probówki dodać niewielką ilość CHCl₃ lub CCl₄. Po wstrząśnięciu warstwa organiczna (dolna) zabarwia się na kolor fioletowy. Dodanie do wodnego roztworu jodu kilku kropeł roztworu skrobi powoduje powstanie granatowoczarne zabarwienia, pochodzącego od kompleksu supramolekularnego. Dodanie nadmiaru wody chlorowej powoduje utlenienie wydzielonego jodu do bezbarwnych jodanów(V). Podczas przeprowadzania reakcji przy jednoczesnej obecności w mieszaninie jonów I⁻ i Br⁻ nadmiar roztworu Cl₂ utlenia, w pierwszej kolejności, wydzielony jod. Pozwala to zaobserwować zabarwienie pochodzące od bromu.



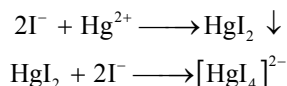
3. **Manganian(VII) potasu** utlenia jony jodkowe do wolnego jodu. Reakcja ta zachodzi bez podgrzewania. Utlenianie prowadzi się również za pomocą dichromianu(VI) potasu, azotanu(III) potasu (reakcję prowadzi się w środowisku kwasu octowego) lub jonów żelaza(III). Dwa ostatnie odczynniki nie utleniają jonów Cl⁻ lub Br⁻. Jony jodkowe utleniane są również przez jodany(V). Wykrycia wydzielonego jodu najłatwiej dokonać przez dodanie roztworu skrobi (patrz wyżej).



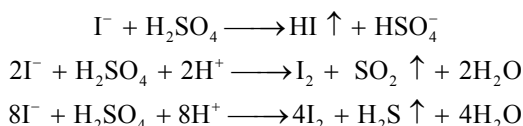
4. **Jony ołowiu(II)** strącają żółty osad jodku ołowiu(II), rozpuszczalny w gorącej wodzie.



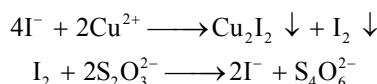
5. **Sole rtęci(II)** wytrącają, ze słabo kwaśnych roztworów, jaskrawoczerwony osad jodku rtęci(II). Osad ten rozpuszcza się w nadmiarze jonów I^- .



6. **Stężony kwas siarkowy(VI)** powoduje wydzielenie cząsteczkowego jodu i jodowodoru. Wydzielony jod zabarwia roztwór na kolor brunatny lub, w przypadku ogrzania mieszaniny, powoduje powstanie fioletowych par. Przy dużych stężeniach jodków w roztworze powstaje czarny osad jodu. Jony siarczanowe(VI), w zależności od warunków, redukują się do tlenku siarki(IV) lub siarkowodoru.



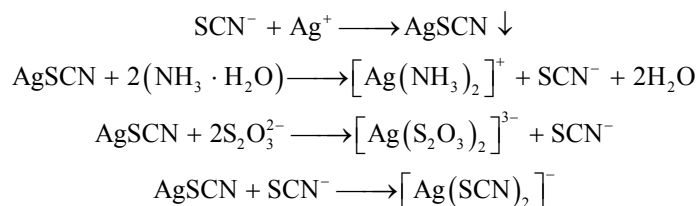
7. **Rozpuszczalne sole miedzi(II)** powodują powstanie białego osadu jodku dimiedzi(I). Wydzielony jednocześnie jod powoduje zabarwienie osadu na szarofioletowy kolor. Dodanie do zawiesiny osadu niewielkiej ilości roztworu tiosiarczanu(VI) sodu powoduje jego odbarwienie.



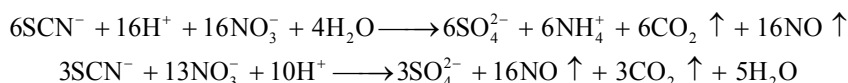
6.1.4 Tiocyjaniany – SCN^-

Kwas tiocyjanowy (zwany rodanowodorowym, a jego sole – rodankami) należy do mocnych kwasów, choć łatwo ulega rozkładowi. Tiocyjaniany są łatwo rozpuszczalne w wodzie, za wyjątkiem soli srebra, dimiedzi(I), miedzi(II), ołowiu(II) i dirtęci(I). Kwas tiocyjanowy i jego sole są silnymi reduktorami. Anion SCN^- jest bezbarwny.

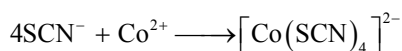
1. **Azotan(V) srebra** strąca biały, serowaty osad tiocyjanianu srebra, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), rozpuszczalny w wodnym roztworze amoniaku oraz tiosiarczanów(VI). Rozpuszcza się także w nadmiarze tiocyjanianów z wytworzeniem anionu kompleksowego.



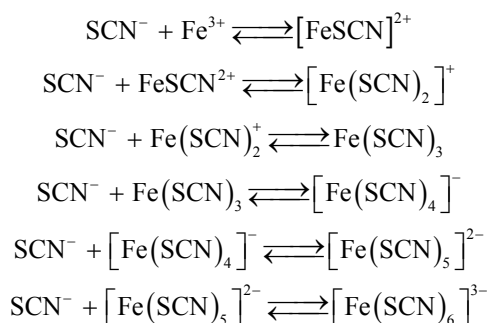
2. **Kwas azotowy(V)**, zarówno rozcieńczony jak i stężony, rozkłada rodanki z wydzieleniem tlenku węgla(IV) i tlenku azotu(II).



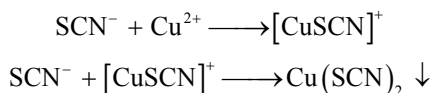
3. **Sole kobaltu(II)** - azotan(V) kobaltu(II) dodany do zakwaszonego roztworu zawierającego jony SCN^- tworzy błękitny kompleks, dający się ekstrahować do fazy organicznej (eter dietylowy lub 1-pentanol) – reakcja Vogla.



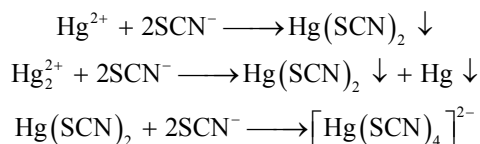
4. **Stężony kwas siarkowy(VI)** powoduje rozkład tiocyjanianów z wydzielaniem tlenku węgla(II), tlenku węgla(IV), tlenosiarczku węgla(IV), tlenku siarki(IV) i diazotu, przy czym powstaje wolna siarka. Zawartość produktów w mieszaninie poreakcyjnej jest zmienna, zależy od temperatury reakcji i stężenia reagentów.
5. **Jony żelaza(III)** tworzą, w środowisku rozcieńczonego kwasu, kompleksy rodankowe o intensywnym, krwistoczerwonym zabarwieniu. Podczas wytrząsania roztworu badanego z FeCl₃ w obecności rozpuszczalnika organicznego, eteru dietylowego lub 1-pentanolu, kompleksy te przechodzą do fazy organicznej (górnjej), zabarwiając ją na czerwono. Należy stosować nadmiar jonów Fe³⁺, by związać obecne w roztworze aniony maskujące.



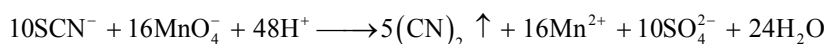
6. **Siarczan miedzi(II)**, dodany w niewielkich ilościach do roztworu tiocyjanianów wywołuje zabarwienie szmaragdowozielone. Dalsze dodawanie odczynnika prowadzi do strącenia czarnego tiocyjanianu miedzi(II). Szczegółowa dyskusja procesów zachodzących w roztworze oraz właściwości powstających osadów przedyskutowano przy okazji omawiania wykrywania miedzi(II) (rozdział 5.2.1)



7. **Sole rtęci(II) lub sole dirtęci(I)** powodują wytrącenie osadu tiocyjanianu rtęci(II). W przypadku użycia Hg²⁺ powstający osad jest biały. Przy zastosowaniu związków dirtęci(I), obok Hg(SCN)₂ powstaje rtęć, zabarwiająca osad na kolor szary. Osad tiocyjanianu rtęci(II) rozpuszcza się w nadmiarze jonów tiocyjanianowych.



8. **Manganian(VII) potasu** - w środowisku kwaśnym tiocyjaniany powodują odbarwienie roztworu KMnO₄ w wyniku reakcji, w której powstaje dicyjan o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów (TRUCIZNA!!!). Zastosowanie stężonego kwasu azotowego(V) powoduje utlenianie z wydzielaniem tlenku węgla(IV).

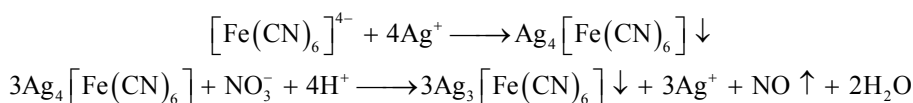


6.1.5 Heksacyjanożelaziany(II) – Fe(CN)₆⁴⁻

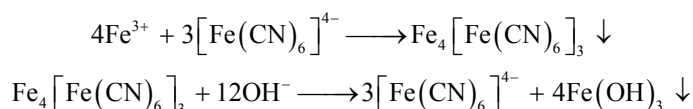
Kwas heksacyjanożelazianowy(II) jest kwasem mocnym, w stanie czystym jest substancją stałą, dobrze rozpuszczalną w wodzie, nietrwałą. Jest on silnym reduktorem. Sole tego kwasu z jonami metali bloku *d* są w większości nierozpuszczalne. Jon Fe(CN)₆⁴⁻ nadaje roztworom zabarwienie żółtawe.

1. **Azotan(V) srebra** strąca, w środowisku słabo kwaśnym, biały osad heksacyjanożelazianu(II) srebra, nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i w roztworze amoniaku. Osad ten, podczas ogrzewania

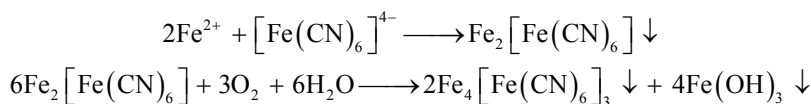
do wrzenia w środowisku stężonego kwasu azotowego(V), przechodzi w pomarańczowy, rozpuszczalny w roztworach amoniaku, osad heksacyjanożelazianu(III) srebra.



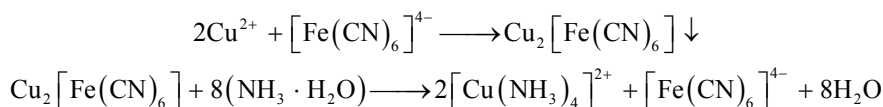
2. **Jony żelaza(III)** tworzą, w środowisku słabo kwaśnym lub obojętnym, osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III) (tzw. błękitu pruskiego), rozpuszczalny w roztworach wodorotlenków litowców z wydzieleniem brunatnego osadu wodorotlenku żelaza(III).



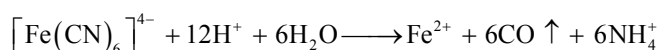
3. **Jony żelaza(II)** wytrącają biały osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(II), szybko niebieszcący na powietrzu na skutek utleniania i tworzenia się heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III).



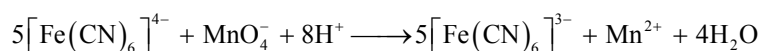
4. **Sole miedzi(II)** strącają czerwono-brunatny osad heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II). Osad nie rozpuszcza się w roztworze kwasu octowego, roztwarza się natomiast w wodnym roztworze amoniaku.



5. **Stężony kwas siarkowy(VI)** powoduje rozkład heksacyjanożelazianów(II) z wydzieleniem tlenku węgla(II).



6. **Manganian(VII) potasu** utlenia jony heksacyjanożelazianowe(II) do jonów heksacyjanożelazianowych(III).

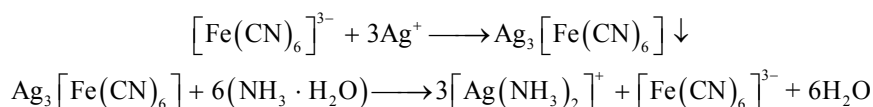


7. **Sole metali bloku d** strącają z roztworów zawierających jony heksacyjanożelazianowe(II) osady heksacyjanożelazianów(II) tych metali (ewentualnie, w obecności jonów amonowych, wytrącają się odpowiednie sole mieszane). Reakcje te nie mają znaczenia analitycznego przy oznaczaniu jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i zostały opisane przy okazji omawiania metod wykrywania odpowiednich kationów.

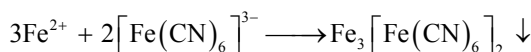
6.1.6 Heksacyjanożelaziany(III) – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Kwas heksacyjanożelazianowy(III) jest kwasem mocnym, w stanie czystym jest substancją stałą, dobrze rozpuszczalną w wodzie, trwałą, wykazującą właściwości utleniające. Sole tego kwasu z metalami bloku d są w większości nierozpuszczalne. Jon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ nadaje roztworom zabarwienie żółte.

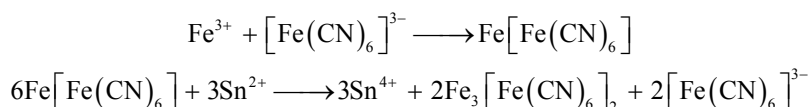
1. **Azotan(V) srebra** wytrąca z zakwaszonych roztworów zawierających jony $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pomarańczowy osad heksacyjanożelazianu(III) srebra, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), rozpuszczający się w roztworze amoniaku.



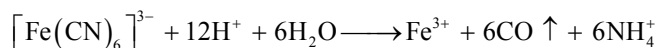
2. **Sole żelaza(II)** wytrącają niebieski osad heksacyjanożelazianu(III) żelaza(II), zwany błękitem Turnbulla.



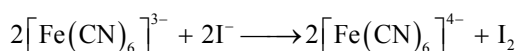
3. **Sole żelaza(III)**, dodane do roztworu zawierającego jony $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ powodują powstanie brunatnego zabarwienia, pochodzącego od heksacyjanożelazianu(III) żelaza(III). Dodanie reduktora (np.: chlorku cyny(II)), powoduje wytrącenie niebieskiego osadu błękitu Turnbulla.



4. **Stężony kwas siarkowy(VI)** rozkłada heksacyjanożelaziany(III) z wydzielaniem tlenku węgla(II).



5. **Jodek potasu** - na skutek utleniania jonów jodkowych przez aniony $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ wydziela się wolny jod.

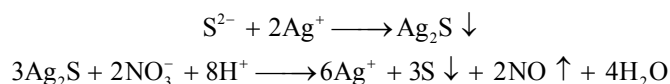


6. **Sole metali bloku d** strącają z roztworów zawierających jony heksacyjanożelazianowe(III) osady heksacyjanożelazianów(III) tych metali (ewentualnie, w obecności jonów amonowych, wytrącają się odpowiednie sole mieszane). Reakcje te nie mają znaczenia analitycznego przy oznaczaniu jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i zostały opisane przy okazji omawiania metod wykrywania odpowiednich kationów.

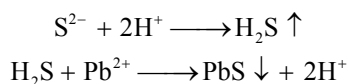
6.1.7 Siarczki – S^{2-}

Anion S^{2-} jest anionem bardzo słabego kwasu siarkowodorowego. Spośród jego soli tylko siarczki litowców i berylowców są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Siarkowodor i jego sole są silnymi reduktorami. Gazowy siarkowodor ma nieprzyjemny zapach zgniłych jaj.

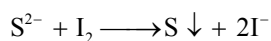
1. **Azotan(V) srebra** strąca czarny osad siarczku srebra, nierozpuszczalny w wodnym roztworze amoniaku i zimnym HNO_3 , rozpuszczalny w kwasie azotowym(V) na gorąco.



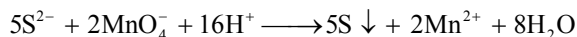
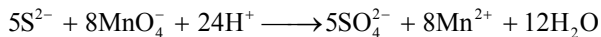
2. **Kwasy nieutleniające**, takie jak kwas solny czy rozcieńczony kwas siarkowy(VI), rozkładają siarczki z wydzielaniem gazowego siarkowodoru, powodującego czernienie bibuły nasączonej roztworem azotanu(V) ołowiu(II), umieszczonej u wylotu probówki. Wydzielający się gaz najprościej wykryć powonieniem.



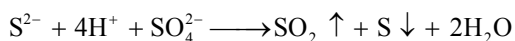
3. **Roztwór jodu w jodku potasu** odbarwia się z wydzieleniem siarki elementarnej.



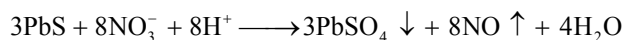
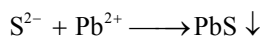
4. **Roztwór manganianu(VII) potasu** w słabo kwaśnym środowisku odbarwia się na skutek utleniania siarczków do siarczanów lub siarki elementarnej.



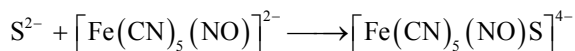
5. **Stężony kwas siarkowy(VI)** utlenia siarczkę z wydzieleniem tlenku siarki(IV) i wolnej siarki. Gazowy produkt reakcji wykrywamy dzięki duszącemu zapachowi.



6. **Octan ołowiu(II)** lub inna rozpuszczalna sól ołowiu(II) strąca czarny osad siarczku ołowiu, rozpuszczalny w gorącym kwasie azotowym(V).



7. **Pentacyjanonitrozożelazian(III) sodu** w środowisku słabo zasadowym tworzy z anionem siarczkowym czerwono-fioletowe zabarwienie pochodzące od kompleksu, znikające po zakwaszeniu lub silnym zalkalizowaniu roztworu.



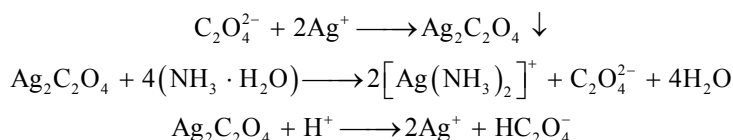
6.2 III i IV grupa analityczna anionów

W odróżnieniu od anionów grup I i II aniony należące do grup III i IV tworzą sole baru, nierozpuszczalne w wodzie, natomiast łatwo rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Większość soli tych anionów, za wyjątkiem soli litowców, jest trudno rozpuszczalna w wodzie (wyjątek stanowi anion $S_2O_3^{2-}$, tworzący rozpuszczalne sole z kationami III i IV grupy analitycznej kationów). Kwasy: węglowy, siarkowy(IV), tiosiarkowy(VI) są kwasami słabymi, łatwo wypieranymi przez mocniejsze kwasy z ich soli. Kwas fosforowy(V) i arsenowy(V) należą do kwasów średniej mocy. Aniony III i IV grupy analitycznej chętnie uczestniczą w reakcjach utleniania-redukcji (za wyjątkiem CO_3^{2-} i PO_4^{3-}).

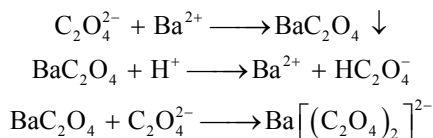
6.2.1 Szczawiany – $C_2O_4^{2-}$

Jon $C_2O_4^{2-}$ jest anionem diprotonowego kwasu szczawowego, będącego kwasem o średniej mocy, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Większość szczawianów jest słabo rozpuszczalnych (wyjątek stanowią szczawiany litowców i szczawian magnezu). Kwas szczawowy i jego sole są reduktorami.

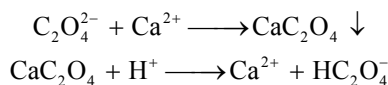
1. **Azotan(V) srebra** strąca biały, serowaty osad szczawianu srebra, łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym(V) i roztworach amoniaku.



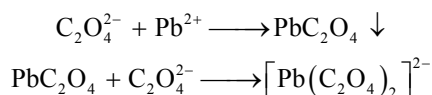
2. **Sole baru** strącają, z roztworów szczawianów, biały osad szczawianu baru, rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3 oraz $NH_3 \cdot H_2O$. Osad rozpuszcza się także, po ogrzaniu, w CH_3COOH i nadmiarze $H_2C_2O_4$.



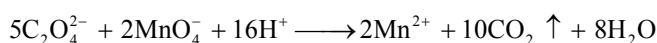
3. **Sole wapnia** strącają biały osad szczawianu wapnia, łatwo rozpuszczalny w roztworach kwasów nieorganicznych, nierozpuszczalny w CH_3COOH , $H_2C_2O_4$ i szczawianie amonu.



4. **Jony Pb^{2+}** strącają biały osad szczawianu ołowiu(II), rozpuszczalny w nadmiarze kwasu szczawowego.



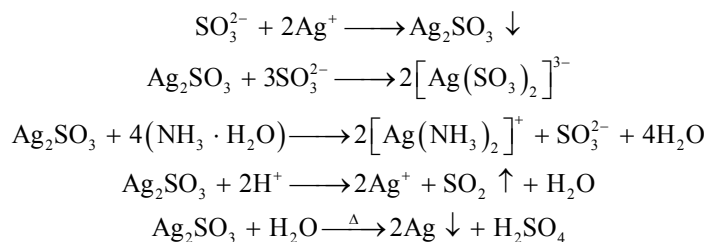
5. **Manganian(VII) potasu**, dodany do zakwaszonego roztworu zawierającego jony szczawianowe, ulega odbarwieniu. Podczas reakcji wydzielają się pęcherzyki CO_2 .



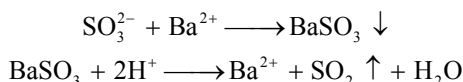
6.2.2 Siarczany(IV) – SO_3^{2-}

Jony siarczanowe(IV) pochodzą od słabego i nietrwałego kwasu siarkowego(IV). Związek ten istnieje wyłącznie w roztworach wodnych. Większość jego soli, za wyjątkiem soli litowców, jest słabo rozpuszczalna w wodzie. Kwas siarkowy(IV), jak też jego sole, posiadają silne właściwości redukujące. Anion ten jest bezbarwny.

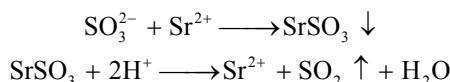
1. **Azotan(V) srebra** strąca biały osad siarczanu(IV) srebra, łatwo rozpuszczający się przy nadmiarze jonów SO_3^{2-} . Osad ten rozpuszcza się także w kwasach (azotowym(V) i octowym) oraz w wodnym roztworze amoniaku. Podczas ogrzewania wodnej zawiesiny Ag_2SO_3 rozkłada się z wydzielaniem metalicznego srebra.



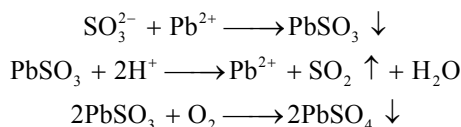
2. **Chlorek baru** wytrąca biały osad siarczanu(IV) baru, łatwo rozpuszczalny w roztworach kwasów.



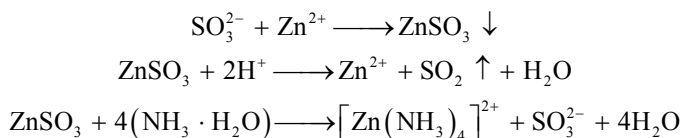
3. **Chlorek strontu** wytrąca biały osad siarczanu(IV) strontu (odróżnienie od jonów tiosiarczanowych(VI)), łatwo rozpuszczalny w kwasach.



4. **Jony ołowiu(II)** wytrącają, z obojętnych roztworów zawierających jony SO_3^{2-} , biały, łatwo rozpuszczalny w roztworach kwasów, osad PbSO_3 . Zagotowanie wodnej zawiesiny tej soli powoduje jej utlenienie do siarczanu(VI) ołowiu, nierozpuszczalnego w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych i organicznych.

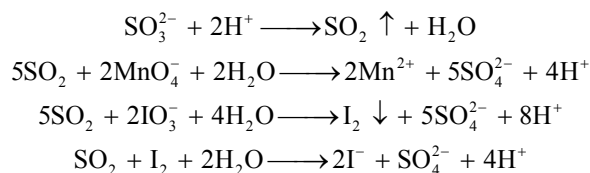


5. **Jony cynku**, dodane do roztworu zawierającego aniony siarczanowe(IV), strącają biały, łatwo rozpuszczalny w roztworach kwasów lub amoniaku, osad ZnSO_3 .

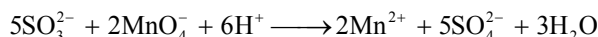


6. **Roztwory kwasów** wydzielają, z roztworów siarczanów(IV), gazowy tlenek siarki(IV) o charakterystycznym, duszącym zapachu palonej siarki. Przy dużych stężeniach jonów wydzielający się gaz powoduje perlenie roztworu. Umieszczenie u wylotu probówki, kawałka bibuły nasączonej rozcieńczonym, zakwaszonym roztworem manganianu(VII) potasu, w obecności SO_2 powoduje jej odbarwienie. W tych samych warunkach papierek jodanowoskrobiowy (bibuła nasączona roztworem zawierającym jodan(V) potasu i skrobię), niebieszczeje na skutek redukcji jonów IO_3^- do wolnego jodu,

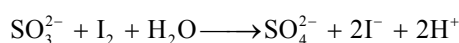
reagującego ze skrobią z wytworzeniem granatowego kompleksu. Dłuższe działanie SO_2 na papierek jodanowoskrobiowy powoduje jego odbarwienie, na skutek redukcji wydzielonego jodu do jodków.



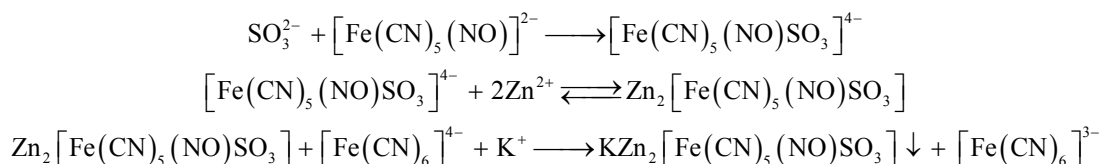
7. **Manganian(VII) potasu**, wprowadzony do lekko zakwaszonego roztworu zawierającego jony siarczanowe(IV), ulega odbarwieniu.



8. **Roztwór jodu** w obecności jonów SO_3^{2-} ulega odbarwieniu.



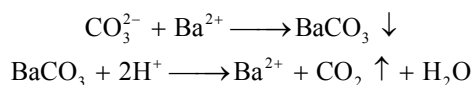
9. **Pentacyjanonitrozożelazian(III) sodu**, dodany do roztworu zawierającego jony siarczanowe(IV) powoduje powstanie różowego zabarwienia. Dodanie roztworu soli cynku powoduje intensywnienie barwy. Wprowadzenie, do tak uzyskanej mieszaniny, heksacyjanożelazianu(II) potasu powoduje wytrącenie czerwonego osadu. Reakcji tej nie ulegają jony tiosiarczanowe(VI).



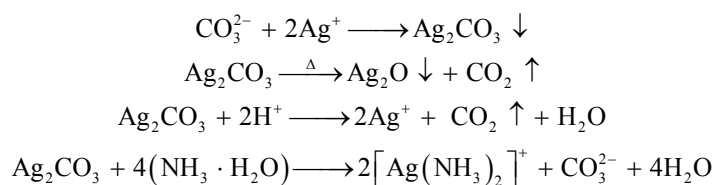
6.2.3 Węglany – CO_3^{2-}

Jon węglanowy pochodzi od bardzo słabego i nietrwałego kwasu węglowego. Spośród soli węglanowych, w wodzie rozpuszczalne są wyłącznie węglany litowców i wodorowęglany berylowców. Jon CO_3^{2-} jest anionem bezbarwnym.

1. **Chlorek baru** - jony Ba^{2+} strącają z wodnych roztworów węglanów biały osad węglanu baru, rozpuszczający się z łatwością w rozcieńczonych roztworach kwasów (nawet w kwasie octowym), z wydzieleniem tlenu węgla(IV).

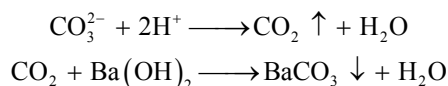


2. **Azotan(V) srebra** strąca biały osad węglanu srebra, rozkładający się podczas ogrzewania z wydzieleniem brunatnego tlenu srebra i CO_2 . Osad Ag_2CO_3 rozpuszcza się łatwo w kwasach i wodnym roztworze amoniaku.

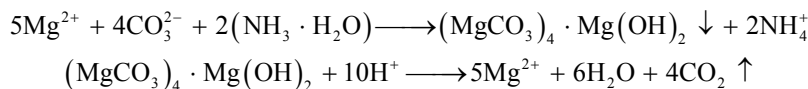


3. **Kwas octowy i inne kwasy** rozkładają jon CO_3^{2-} z wydzieleniem gazowego tlenu węgla(IV) który, wprowadzony do wodnego roztworu wodorotlenku baru, powoduje jego zmętnienie (reakcję można

przeprowadzić, trzymając u wylotu probówki bagietkę szklaną z kroplą roztworu Ba(OH)₂. Wydzielaniu gazu towarzyszy perlenie się roztworu.



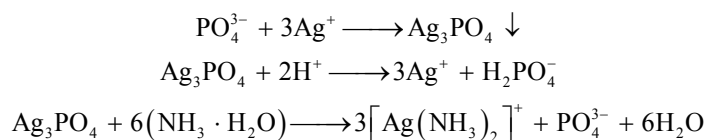
4. **Kationy magnezu**, w środowisku rozcieńczonego roztworu amoniaku, wytrącają biały, galaretowaty osad węglanu hydroksomagnezu, łatwo rozpuszczalny w kwasach.



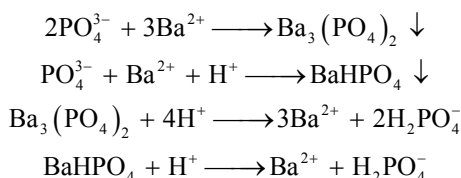
6.2.4 Fosforany(V) – PO₄³⁻

Jon PO₄³⁻ jest anionem średnio mocnego, trójprotonowego kwasu fosforowego(V). W wodzie rozpuszczalne są fosforany(V) litowców i diwodorofosforany(V) berylowców. Jon fosforanowy(V) jest bezbarwny.

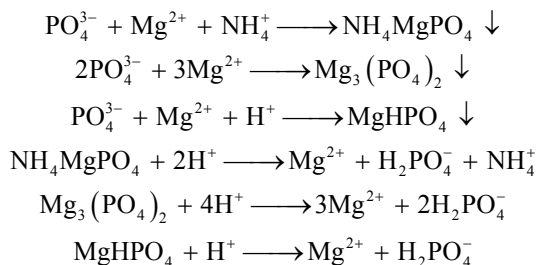
1. **Azotan(V) srebra** strąca żółty, serowaty osad fosforanu(V) srebra, rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO₃, 6 mol·dm⁻³ CH₃COOH i amoniaku.



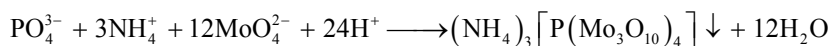
2. **Chlorek baru** strąca, w roztworze alkalicznym lub obojętnym, odpowiednio białe osady fosforanu(V) baru lub wodorofosforanu(V) baru. Osady te łatwo rozpuszczają się w roztworach kwasów.



3. **Mieszanina magnezowa** - roztwór chlorku magnezu, chlorku amonu i amoniaku powoduje wytrącenie białego osadu fosforanu(V) amonu i magnezu. W środowisku silnie zasadowym wytrąca się biały osad fosforanu(V) magnezu, natomiast w roztworze obojętnym, pod nieobecność jonów amonowych, wodorofosforanu(V) magnezu, tej samej barwy. Osady te są rozpuszczalne w roztworach kwasów. Podczas przeprowadzania reakcji należy pocierać bagietką o wewnętrzną ściankę probówki.

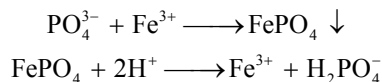


4. **Molibdenian(VI) amonu** w obecności jonów PO₄³⁻ strąca z roztworów zawierających nadmiar stężonego kwasu azotowego(V), żółty osad 12-molibdofosforanu(V) amonu.



Reakcji przeszkadzają jony Cl^- i S^{2-} dlatego, przed dodaniem roztworu molibdenianu(VI) amonu, mieszaninę roztworu badanego z HNO_3 należy chwilę pogotować. Jony MoO_4^{2-} powinny być obecne w mieszaninie w nadmiarze. Osad rozpuszcza się w zasadach.

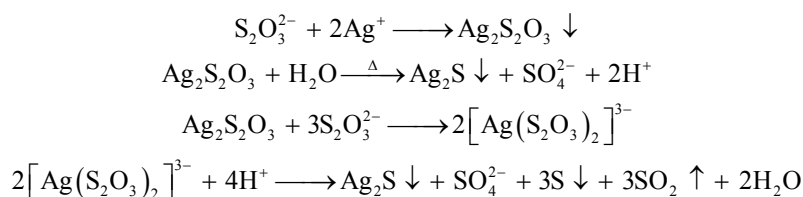
5. **Chlorek żelaza(III)** strąca żółty osad fosforanu(V) żelaza(III), rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych, nierozpuszczalny w CH_3COOH .



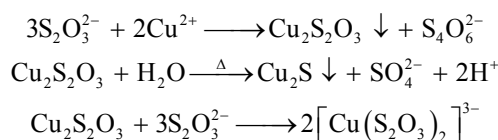
6.2.5 Tiosiarczany(VI) – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Anion ten pochodzi od kwasu tiosiarkowego(VI), nietrwałego, mocnego kwasu diprotonowego. Większość soli tego kwasu jest dobrze rozpuszczalna, wyjątek stanowią połączenia z jonami Pb^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} i Cu^+ . Jony $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ wykazują silne właściwości redukujące.

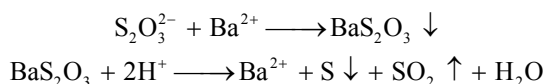
1. **Azotan(V) srebra** strąca biały osad tiosiarczynu(VI) srebra, ulegający z czasem rozkładowi z wydzieleniem czarnego osadu Ag_2S . Proces ten zachodzi szybciej w podwyższonej temperaturze. Osad $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ rozpuszcza się przy nadmiarze jonów tiosiarczanowych(VI) z wytworzeniem kompleksu. Kompleks ten rozkłada się po ogrzaniu lub dodaniu kilku kropeł rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego(VI), z wytworzeniem Ag_2S .



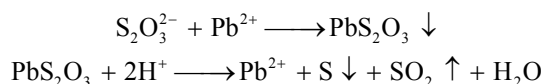
2. **Sole miedzi(II)** strącają biały osad tiosiarczynu(VI) dimiedzi(I), ulegający łatwo rozkładowi z wydzieleniem czarnego siarczku miedzi(I). Nadmiar jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ powoduje rozpuszczanie osadu tiosiarczynu(VI) miedzi(I)



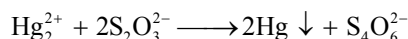
3. **Sole baru** strącają biały, rozpuszczalny w gorącej wodzie i kwasach nieorganicznych, osad tiosiarczynu(VI) baru.



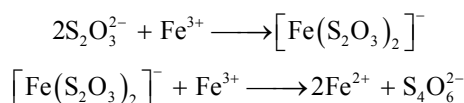
4. **Sole ołowiu** strącają biały, rozpuszczalny w gorącej wodzie i kwasach nieorganicznych, osad tiosiarczynu(VI) ołowiu.



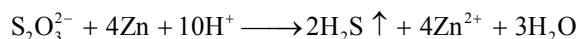
5. **Jony dirtęci(I)** powodują utlenianie tiosiarczynu(VI) do ditionianów. Procesowi temu towarzyszy redukcja dirtęci(I) do ręcici metalicznej, nadającej roztworowi czarne zabarwienie lub wypadającej w formie czarnego osadu.



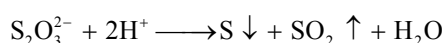
6. **Chlorek żelaza(III)**, dodany do roztworu zawierającego jony tiosiarczanowe(VI), tworzy z nimi fioletowy związek kompleksowy. Nadmiar jonów żelaza(III) utlenia aniony $S_2O_3^{2-}$, co powoduje odbarwienie roztworu.



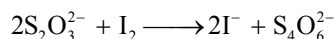
7. **Aktywne metale (Fe, Al, Zn, Mg)** w formie pyłu, dodane do roztworu zawierającego jony $S_2O_3^{2-}$, powodują ich redukcję do siarkowodoru.



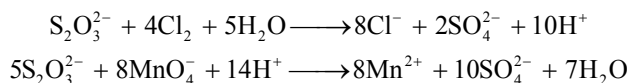
8. **Kwasy nieorganiczne** rozkładają tiosiarczany(VI) z wydzieleniem siarki elementarnej i tlenku siarki(IV).



9. **Roztwór jodu** ulega odbarwieniu pod wpływem jonów tiosiarczanowych(VI).

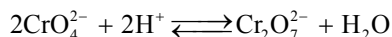


10. **Silne utleniacze**, takie jak wodny roztwór chloru lub bromu albo manganian(VII) potasu ulegają odbarwieniu po dodaniu do słabo zakwaszonego roztworu jonów tiosiarczanowych(VI), utleniając je jednocześnie do siarczanów(VI).

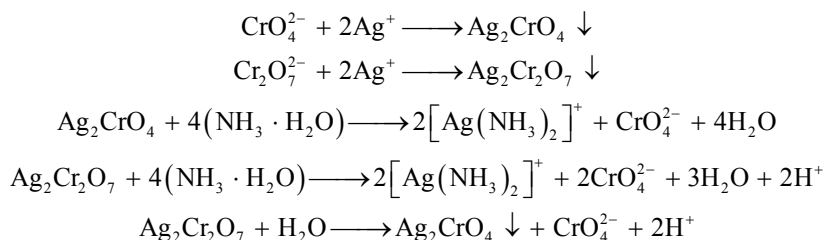


6.2.6 Chromiany(VI) i dichromiany(VI) – CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$

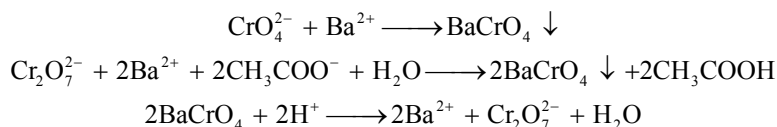
Jony chromianowe(VI) i dichromianowe(VI) pochodzą od kwasów nieistniejących w stanie wolnym, znanych natomiast w roztworach wodnych, które są trwałe. Kwasy oraz ich sole są silnymi utleniaczami. Większość chromianów(VI) i dichromianów(VI) jest nierozpuszczalnych w wodzie, wyjątek stanowią sole litowców i berylowców. Rozpuszczalne chromiany(VI), po zakwaszeniu roztworu, zmieniają barwę z żółtej na pomarańczową, na skutek przejścia w dichromian(VI). Proces ten jest odwracalny, zalkalizowanie pomarańczowego roztworu zawierającego jony $Cr_2O_7^{2-}$ powoduje jego żółknięcie na skutek tworzenia anionu CrO_4^{2-} .



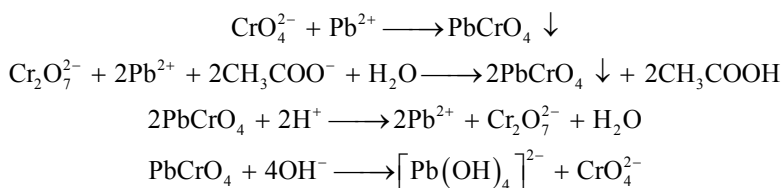
1. **Azotan(V) srebra** strąca, z obojętnych roztworów zawierających jony chromianowe(VI), brunatny osad Ag_2CrO_4 . Z zakwaszonych roztworów zawierających jony dichromianowe(VI) wypada czerwono-brunatny osad $Ag_2Cr_2O_7$. Osady te rozpuszczają się łatwo w roztworze amoniaku i rozcieńczonym HNO_3 . Osad dichromianu(VI) srebra, po zobojętnieniu lub zalkalizowaniu zawiesiny, przechodzi w chromian(VI) srebra.



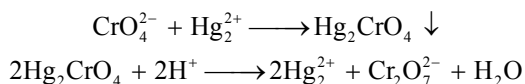
2. **Jony Ba²⁺** wytrącają z roztworów obojętnych, żółty osad BaCrO₄, ulegający łatwo rozpuszczeniu w rozcieńczonych roztworach kwasów nieorganicznych, nierozpuszczalny w kwasie octowym. Podczas analizy roztworów o odczynie kwaśnym, zawierających jony Cr₂O₇²⁻, mieszaninę należy zobojętnić i dodać roztworu octanu sodu celem jej zbuforowania.



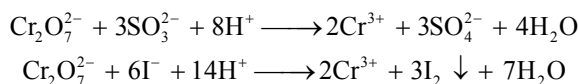
3. **Jony Pb²⁺** strącają, z roztworów zawierających jony CrO₄²⁻ lub Cr₂O₇²⁻, żółty osad PbCrO₄. Osad ten łatwo ulega rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie azotowym(V) i roztworach wodorotlenków litowców. Nie rozpuszcza się w kwasie octowym. Reakcję najlepiej prowadzić przy użyciu octanu ołowiu(II).



4. **Azotan(V) rtęci(I)** strąca, z obojętnych roztworów, brunatny osad chromianu(VI) rtęci(I). Osad ten, po zagotowaniu roztworu, ulega rekryształizacji i zmienia barwę na czerwoną. Jest łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO₃.



5. **Czynniki redukujące**, takie jak siarczany(IV), w środowisku kwaśnym, ulegają utlenieniu pod wpływem chromianów(VI) i dichromianów(VI), czemu towarzyszy zmiana zabarwienia roztworu na zielone lub fioletowe, pochodzące od akwakompleksów chromu(III). W reakcji z jonami jodkowymi wydziela się wolny jod, nadający mieszaninie zabarwienie brunatne.



6. **Nadtlenek wodoru** w środowisku kwaśnym (rozcieńczony H₂SO₄), powoduje powstawanie niebieskiego nadtlenku chromu(VI) – CrO₅. Związek ten jest nietrwały, dlatego reakcję prowadzi się w obecności eteru dietylowego lub pentanolu-1. W obecności jonów CrO₄²⁻ lub Cr₂O₇²⁻ warstwa organiczna zabarwia się na niebiesko. Jest to tak zwana reakcja Lehnera lub próba chromyłowa.



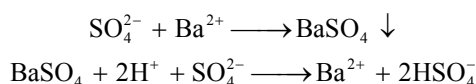
6.3 VI grupa analityczna anionów

Do VI grupy analitycznej anionów należą aniony nietworzące osadów z jonami Ag^+ (w roztworach rozcieńczonych) lecz strącające osady z jonami baru. Są to aniony kwasów o różnej mocy i różnych właściwościach red-ox. Większość soli anionów z tej grupy jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (za wyjątkiem połączeń z berylowcami).

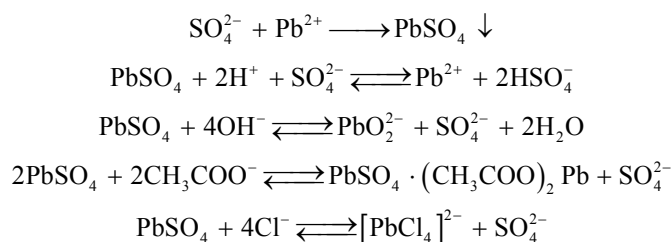
6.3.1 Siarczany(VI) – SO_4^{2-}

Anion siarczanowy(VI) pochodzi od mocnego, diprotonowego kwasu siarkowego(VI). Ma on właściwości utleniające (w stanie stężonym, zanikające po jego rozcieńczeniu). Wszystkie wodorosiarczany(VI) i większość siarczanów(VI) jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (za wyjątkiem soli ołowiu(II), rtęci(II), wapnia, baru i strontu).

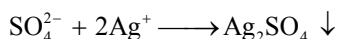
1. **Chlorek baru** lub inne rozpuszczalne sole tego metalu reagują z jonami siarczanowymi(VI) z wytworzeniem białego, krystalicznego osadu. Osad ten nie rozpuszcza się w stężonym HCl i HNO_3 nawet podczas ogrzewania, rozpuszcza się natomiast nieznacznie w gorącym, stężonym kwasie siarkowym. Reakcje strącania należy prowadzić w środowisku kwaśnym.



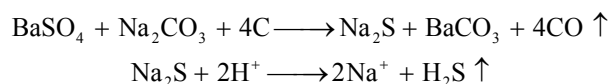
2. **Chlorek baru i manganian(VII) potasu** - mieszanina tych odczynników, dodana do roztworu zawierającego jony SO_4^{2-} , strąca osad koloru fioletowego, nieodbarwiający się po dodaniu reduktorów. Wynika to z tego, że BaSO_4 jest izomorficzny z KMnO_4 , dlatego jony manganianowe(VII) są w sposób trwały wbudowywane z sieć krystaliczną siarczanu(VI) baru. Próbę odbarwienia osadu należy przeprowadzić za pomocą roztworu kwasu szczawowego, po uprzednim przemyciu osadu wodą destylowaną.
3. **Azotan(V) ołowiu(II)** - jony Pb^{2+} strącają z roztworu siarczanów(VI) biały, krystaliczny osad siarczanu(VI) ołowiu(II). Osad ten rozpuszcza się w octanie amonu, stężonych zasadach, kwasie siarkowym(VI) i solnym.



4. **Azotan(V) srebra** strąca, przy dużym stężeniu jonów SO_4^{2-} w badanym roztworze, biały, krystaliczny osad siarczanu(VI) srebra.

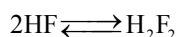


5. **Reakcja heparowa** – ta niespecyficzna reakcja służy do szybkiej identyfikacji nierozpuszczalnych w wodzie siarczanów(VI), głównie BaSO_4 powstałego podczas analizy systematycznej anionów. W celu wykonania próby, na mały kawałek węgla drzewnego wprowadza się niewielką ilość osadu i stałego Na_2CO_3 . Tak uzyskaną mieszaninę praży się w płomieniu palnika. Powstający, w wyniku redukcji jonów SO_4^{2-} , siarczek sodu identyfikuje się poprzez zwilżenie pozostałości po prażeniu za pomocą rozcieńzonego kwasu solnego. Zapach zgniłych jaj świadczy o obecności siarczanów(VI) w badanym osadzie. Reakcje można wykonać używając sproszkowanego węgla, wówczas prażenie prowadzi się w porcelanowym tyglu.



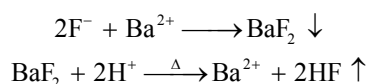
6.3.2 Fluorki – F⁻

Jon fluorkowy jest anionem słabego kwasu fluorowodorowego. W roztworach tego związku występuje równowaga pomiędzy monomerem a dimerem:

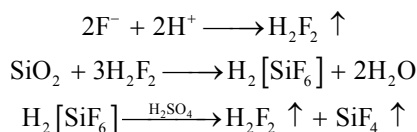


dlatego znane są wodorofluorki, na przykład KHF₂. Większość fluorków jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Jon F⁻ jest bezbarwny.

1. **Chlorek baru** strąca biały osad fluorku baru, rozpuszczalny na gorąco w kwasie azotowym(V) i solnym oraz w solach amonowych. Nie rozpuszcza się w kwasie octowym.



2. **Stężony kwas siarkowy(VI)** - podczas ogrzewania fluorków ze stężonym kwasem siarkowym(VI) otrzymuje się fluorowodór. Reakcję należy prowadzić po uprzednim odparowaniu wody z próbki. Powstający H₂F₂ reaguje z tlenkiem krzemu(IV) zawartym w szkłe, powodując trawienie tego materiału. Tworzący się kwas heksafluorkrzemowy(IV) rozkłada się pod wpływem obecnego w mieszaninie kwasu siarkowego(VI) na gazowy tetrafluorek krzemu i fluorowodór.



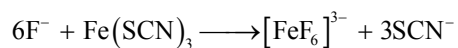
Jeżeli do środowiska reakcji wprowadzi się wodę, to hydrolizuje on z wytworzeniem anionu heksafluorkrzemowego(IV) i galaretowatego kwasu krzemowego(IV).



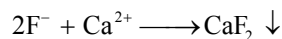
Aby wykonać reakcję, około 1 cm³ roztworu badanego należy odparować do sucha na łaźni wodnej i suchą pozostałość podzielić na dwie części.

- a. Na płytce szklanej umieścić szczyptę otrzymanej substancji oraz kroplę stężonego kwasu siarkowego(VI). Mieszaninę przykryć drugą płytką szklaną i odstawić na 1 godzinę. Po tym czasie płytki płucze się i suszy. W obecności jonów F⁻ na szkłe pozostaje ślad w miejscu, w którym znajdowała się próbka.
 - b. Drugą część związku umieszcza się w probówce i dodaje 1-2 krople stężonego H₂SO₄. Nad cieczą umieszcza się bagietkę szklaną zwilżoną wodą (tak by nie dotykała ścianki probówki). Zmętnienie kropli wody, pojawiające się po kilkunastu minutach, świadczy o obecności jonów fluorkowych.
3. **Dichromian(VI) potasu w stężonym kwasie siarkowym(VI)** - w czystej, umytej chromianką probówce umieszcza się 2-3 krople roztworu badanego, dodaje 3-4 krople stężonego H₂SO₄ oraz 2-3 kryształki K₂Cr₂O₇. Probówkę ogrzewa się. Ciecz w probówce, podczas obracania naczynia, zwilża ścianki. W przypadku obecności jonów F⁻ ścianki nie będą zwilżane równomiernie przez roztwór (tak jak tłusta powierzchnia nie jest zwilżana przez wodą). Jest to tak zwana reakcja Fiegla.
 4. **Tiocyanian żelaza(III)** - jony fluorkowe, na skutek tworzenia kompleksu z żelazem(III), odbarwiają roztwór tiocyanianu żelaza(III). W celu przeprowadzenia reakcji do 1-2 kropli roztworu FeCl₃ dodać 1-2 krople 2 mol·dm⁻³ HCl i 4-5 kropli roztworu KSCN (lub NH₄SCN). Mieszanina zabarwia się na

krwistoczerwony kolor. Następnie dodaje się 3-5 kropli roztworu badanego. W obecności F^- następuje odbarwienie roztworu. Odbarwienie częściowe nie świadczy o obecności fluorków.



5. **Sole wapnia** strącają biały, szlamowaty osad fluorku wapnia, trudno rozpuszczalny w kwasie octowym.



6. **Kompleks SPADNS z jonami ZrO^{2+}** - po dodaniu roztworu badanego, zawierającego fluorki, do barwnego kompleksu SPADNS-u z tlenochlorkiem cyrkonu, następuje zmiana barwy. Reakcję należy prowadzić równolegle dla wody destylowanej, gdyż zmiany są słabo widoczne. Jony siarczanowe(VI) przeszkadzają w reakcji.

6.4 V I VIII grupa analityczna anionów

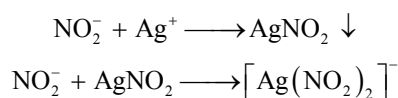
Do grupy V zalicza się aniony nietworzące osadów z AgNO_3 i BaCl_2 (choć jon NO_2^- strąca się w formie AgNO_2 z roztworów stężonych). Kwasy, z których wywodzą się jony tej grupy są różnej mocy i posiadają właściwości utleniające. Praktycznie wszystkie ich sole są rozpuszczalne w wodzie.

Do sztucznie utworzonej grupy VIII zalicza się aniony kwasów organicznych. Są to kwasy słabe bądź średniej mocy. Właściwości chemiczne anionów są różne i zależą od charakteru kwasu, z którego się wywodzą.

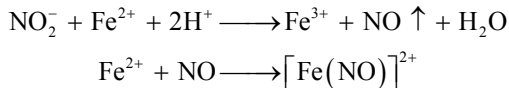
6.4.1 Azotan(III) – NO_2^-

Anion azotanowy(III) wywodzi się od słabego, nietrwałego kwasu azotowego(III). Sole tego kwasu są stosunkowo trwałe i dobrze rozpuszczalne. Niektóre z nich ulegają hydrolizie. Bezbarwny jon NO_2^- bywa zaliczany także do II grupy analitycznej anionów.

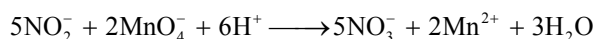
1. **Azotan(V) srebra** strąca, z roztworów stężonych, biały, krystaliczny osad azotanu(III) srebra. Osad ten rozpuszcza się w nadmiarze jonów azotanowych(III), gorącej wodzie i rozcieńczonym HNO_3 .



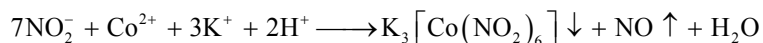
2. **Siarczan(VI) żelaza(II)** reaguje z jonami NO_2^- z wytworzeniem brunatnego zabarwienia na skutek powstawania jonu kompleksowego z tlenkiem azotu(II). W celu przeprowadzenia reakcji do kilku kropli nasyconego roztworu FeSO_4 dodaje się 2-3 krople $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 i ostrożnie, po ściance, wprowadza się 2-3 krople roztworu badanego. W miejscu zetknięcia się cieczy pojawia się brunatna barwa. Jony NO_3^- dają podobny efekt wyłącznie w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI).



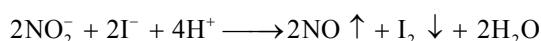
3. **Manganian(VII) potasu** w słabo kwaśnym roztworze zawierającym jony azotanowe(III) ulega odbarwieniu.



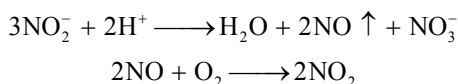
4. **Azotan(V) kobaltu(II)** reaguje z jonami NO_2^- tworząc kompleks heksanitrokobaltanowy(III). Reakcję należy prowadzić w rozcieńczonym roztworze kwasu octowego, w obecności jonów potasowych, które z anionem $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ tworzą nierozpuszczalny osad.



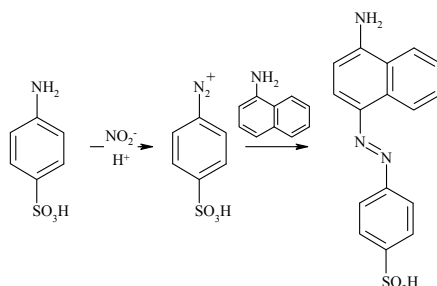
5. **Jodek potasu** w środowisku kwaśnym redukuje jony azotanowe(III) do tlenku azotu(II), utleniając się jednocześnie do pierwiastkowego jodu.



6. **Rozcieńczony kwas siarkowy(VI)** ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) powoduje powstawanie brunatnych par tlenków azotu(VI).



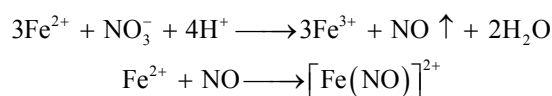
- Rywanol** pod wpływem roztworu soli azotanowych(III), po zakwaszeniu mieszaniny kwasem solnym, zabarwia się na czerwono.
- Aminy aromatyczne** w kwaśnym środowisku z jonami NO_2^- tworzą barwniki azowe. W celu przeprowadzenia reakcji do 2 kropli roztworu badanego o odczynie obojętnym dodaje się 1 kroplę 1% roztworu kwasu 4-aminobenzosulfonowego w 30% roztworze kwasu octowego i 1 kroplę 0,3% roztworu 1-aminonaftalenu w 30% CH_3COOH . W obecności jonów azotanowych(III) powstaje czerwone zabarwienie. Jest to tak zwana reakcja Griesa.



6.4.2 Azotany(V) – NO_3^-

Jon azotanowy(V) wywodzi się z mocnego kwasu azotowego(V). Wszystkie azotany(V) są dobrze rozpuszczalne, a jon NO_3^- jest bezbarwny.

- Siarczan(VI) żelaza(II)** w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) reaguje z jonem azotanowym(V), tworząc fioletowobrunatny związek kompleksowy.

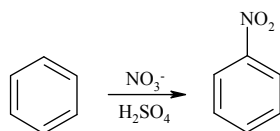


Aby przeprowadzić reakcję do 1 cm^3 nasyconego roztworu FeSO_4 dodać kilka kropli roztworu badanego i wprowadzić, po ściance probówki, 1 cm^3 stężonego H_2SO_4 tak, aby nie wymieszać reagentów. W obecności jonów azotanowych(V) na granicy faz powstaje fioletowobrunatna obrączka (tzw. reakcja obrączkowa). Jony NO_2^- dają podobny wynik.

- Stężony kwas siarkowy(VI)** rozkłada azotany(V) z wydzieleniem brunatnych tlenków azotu(IV).



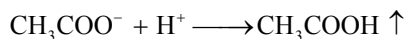
- Benzen lub toluen**, ogrzewane w obecności jonów NO_3^- w środowisku stężonego H_2SO_4 ulegają nitrowaniu z wydzieleniem nitro pochodnych o intensywnym zapachu gorzkich migdałów.



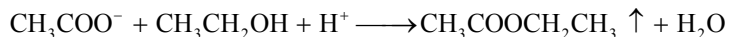
6.4.3 Octany – CH_3COO^-

Octany są jonami wywodzącymi się z kwasu octowego, zaliczanego do kwasów słabych. Octany są dobrze rozpuszczalne w wodzie, za wyjątkiem niektórych hydroksosoli. Pod względem właściwości aniony octanowe przypominają aniony V grupy analitycznej.

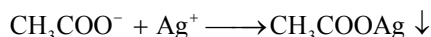
- Rozcieńczony kwas siarkowy(VI)** (ok. 2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) powoduje wydzielenie, po ogrzaniu, wolnego kwasu octowego o charakterystycznym zapachu.



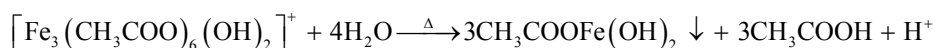
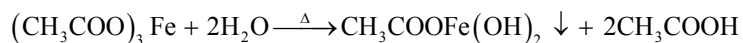
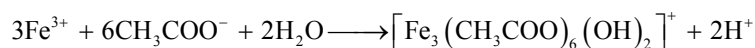
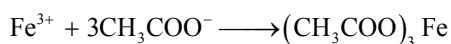
2. **Alkohol etylowy**, dodany do pozostałości po odparowaniu próbki roztworu, po wkropleniu stężonego H_2SO_4 (kilka kropli) i ogrzaniu ulega estryfikacji z wydzieleniem lotnego estru – octanu etylu, o zapachu zmywacza do paznokci.



3. **Azotan(V) srebra**, ze stężonym roztworów octanów, strąca biały, krystaliczny osad octanu srebra, rozpuszczalny w gorącej wodzie i rozcieńczonym kwasie azotowym(V).



4. **Chlorek żelaza(III)** w środowisku obojętnym, w obecności octanów, tworzy czerwony octan żelaza(III) który, w odróżnieniu od kompleksów tiocyjanianowych, nie jest ekstrahowany przez eter dietylowy lub 1-pentanol. Podczas ogrzewania sól ta hydrolizuje z wytworzeniem brunatnego osadu hydroksooctanu żelaza(III).



6.5 Analiza systematyczna anionów

Opracowanie schematu analizy anionów jest trudne, i żadne z zaproponowanych rozwiązań nie jest idealne. W praktyce analizę mieszaniny anionów prowadzi się na ogół w oparciu o reakcje charakterystyczne. Poniżej podano tok analityczny dla anionów według Bunsena, Jacymirskiego oraz Miłobędzkiego.

6.5.1 Schemat analizy anionów wg Bunsena

Analiza systematyczna anionów zaproponowana przez Bunsena obejmuje wykonanie szeregu prób wstępnych, a następnie badania systematycznych analizowanej próbki.

6.5.1.1 Próby wstępne wg Bunsena

Do analiz wstępnych wykorzystuje się wodny roztwór badanych substancji. Próby te obejmują następujące czynności analityczne:

I próba wstępna wg Bunsena

Do kilku cm^3 badanego roztworu dodaje się 1 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, celem stwierdzenia obecności anionów węglanowych, siarczanowych(IV) i tiosiarczanowych(VI). Następnie roztwór ogrzewa się, celem wykrycia anionów siarczkowych i octanowych. Następnie, tak potraktowaną mieszaninę zobojętnia się za pomocą NaOH i przeprowadza kolejne próby wstępne.

II próba wstępna wg Bunsena

Kilka kropli otrzymanego w punkcie poprzednim roztworu bada się, przy pomocy reakcji obrączkowej, celem wykrycia anionów azotanowych(III) i (V).

III próba wstępna wg Bunsena

Kilka kropli roztworu przeznacza się do wykrycia jonów octanowych w reakcji z chlorkiem żelaza(III).

IV próba wstępna wg Bunsena

Jony fosforanowe wykrywa się za pomocą reakcji z molibdenianem(VI) amonu.

V próba wstępna wg Bunsena

Jony jodkowe i bromkowe wykrywa się, po zakwaszeniu próbki kwasem octowym, za pomocą reakcji z wodą chlorową w obecności chloroformu.

6.5.1.2 Analiza systematyczna wg Bunsena

Kilka cm ³ badanego roztworu zobojętnić ostrożnie za pomocą rozcieńczonego HNO ₃ lub NaOH, a następnie dodać nadmiar roztworu Ba(NO ₃) ₂ . Osad odwirować.			
Osad 1: aniony III, IV i VI grupy wg Bunsena Do osadu dodać HNO ₃ (2 mol·dm ⁻³), roztwór ogrzać, osad odwirować. Wydzielenie się gazu podczas ogrzewania świadczy o obecności jonów CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ lub S ₂ O ₃ ²⁻ .		Supernatant 1: aniony I, I i V wg Bunsena Dodać nadmiar roztworu AgNO ₃ o stężeniu 0,1 mol·dm ³ . Osad odwirować, przemyć wodą destylowaną. Ciemne zabarwienie osadu świadczy o obecności jonów S ²⁻ .	
Osad 2: SO ₄ ²⁻ , F ⁻ Osad analizuje się w oparciu o reakcję heparową i reakcję trawienia szkła.	Supernatant 2: PO ₄ ³⁻ Wykrywa się w reakcji z roztworem (NH ₄) ₂ MoO ₄ .	Osad 3: aniony I grupy wg Bunsena i S ²⁻ Dodać roztworu NH ₃ ·H ₂ O (2 mol·dm ³), wymieszać, osad odwirować	Supernatant 3: CH ₃ COO ⁻ Wykrywa się w próbach wstępnych.
		Osad 4: I ⁻ , S ²⁻ Wykrywa się w próbach wstępnych.	

			<p>Osad 5: Cl⁻, Br⁻</p> <p>Osad rozpuścić w nadmiarze roztworu amoniaku o stężeniu 2 mol·dm³, dodawać kroplami HNO₃ (2 mol·dm³) do pierwszego zmętnienia. Osad zieleniejący na świetle świadczy o obecności jonów Br⁻.</p>	<p>Supernatant 5: Cl⁻</p> <p>Zakwasić HNO₃, osad fioletowiejący na świetle świadczy o obecności jonów Cl⁻.</p>	
--	--	--	---	--	--

6.5.2 Schemat analizy anionów wg Miłobędzkiego

Tok analityczny zaproponowany przez Miłobędzkiego opiera się na wykorzystaniu, jako odczynników grupowych: HNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Szereg anionów, wykazujących liczne reakcje charakterystyczne, w powyższej metodyce wykrywa się wprost z mieszaniny, bez ich wstępnego rozdzielania. Schemat analizy obejmuje cztery próby wstępne, pozwalające wykazać obecność, lub brak, pewnych anionów. Następnie następuje podział mieszaniny na trzy grupy analityczne, w oparciu o tworzenie nierozpuszczalnych osadów z jonami cynku, srebra i strontu. Pozostałe aniony zaliczone są do grupy czwartej.

6.5.2.1 Próby wstępne wg Miłobędzkiego

Próby wstępne, przeprowadzane na wodnym roztworze analizowanej substancji, w metodyce Miłobędzkiego obejmują następujące czynności:

I próba wstępna wg Miłobędzkiego

Do analizowanego roztworu dodaje się kwasu octowego o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a wydzielające się gazy wprowadza się kolejno do czterech probówek, zawierających odpowiednio:

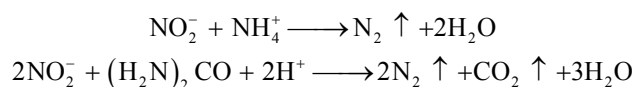
- roztwór jodku potasu z dodatkiem skrobi; w obecności chloranów(I) i azotanów(III) powstaje niebieskie zabarwienie
- zakwaszony za pomocą HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) roztwór azotanu(V) srebra; biały osad AgCl świadczy o obecności chloranów(I)
- rozcieńczony roztwór jodu w wodnym roztworze jodku potasu; odbarwienie wskazuje na obecność jonów siarczanowych(IV) lub tiosiarczanowych(VI)
- roztwór wodorotlenku baru; zmętnienie świadczy o obecności węglanów, o ile próba z I_2 w KI dała wynik negatywny, w przeciwnym wypadku do badanej próbki dodaje się nadmiar roztworu nadtlenku wodoru (10 %) oraz HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), a powstający gaz wprowadza się do roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$, podobnie jak poprzednio, osad świadczy o obecności węglanów.

UWAGA: Obecność jonów chloranowych(I) wyklucza obecność anionów azotanowych(III), siarczkowych, siarczanowych(IV), tiosiarczanowych(VI), fosforanowych(III), arsenowych(III), bromkowych, jodkowych, cyjankowych i heksacyjanożelazianowych(II). Aniony azotanowe(III) wykluczają obecność jonów chloranowych(I) i amonowych.

II próba wstępna wg Miłobędzkiego

Do zobojętnionego za pomocą kwasu siarkowego(VI) roztworu badanego (w przypadku substancji nierozpuszczalnej stosuje się tzw. wyciąg sodowy, jego przygotowanie opisano w części poświęconej analizie mieszanin) dodaje się nadmiar nasyconego roztworu siarczanu(VI) srebra. W roztworze pozostają aniony: chloranowy(V), chloranowy(VII), octanowy, azotanowy(III), azotanowy(V), fluorkowy i siarczanowy(VI) (z odczynnika). Osad odwirowuje się a supernatant poddaje analizie.

- wykrywanie jonów octanowych przeprowadza się po wytrąceniu jonów Ag^+ roztworem chlorku sodu (UWAGA: nie stosować nadmiaru odczynnika strącającego), po odwirowaniu osadu AgCl . Stosuje się najczęściej reakcję z FeCl_3 .
- wykrywanie jonów azotanowych(III) przeprowadza się, podobnie jak w przypadku jonów octanowych, po usunięciu jonów Ag^+ . Po zakwaszeniu roztworu za pomocą kwasu octowego ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), wykrywa się azotany w oparciu o zjawisko odbarwiania się roztworu manganianu(VII) potasu lub tworzenie czerwonego zabarwienia po dodaniu rywanolu.
- wykrywanie jonów azotanowych(V) przeprowadza się za pomocą reakcji obrączkowej lub reakcji redukcji jonów NO_3^- do amoniaku. Obecne w roztworze jony azotanowe(III) należy uprzednio usunąć w oparciu o reakcję z chlorkiem amonu lub mocznikiem:
 - Do roztworu dodać 1 g krystalicznego NH_4Cl i ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez 15 min. Osad odwirować i odrzucić.
 - Do 2 cm^3 roztworu badanego dodać 1 g mocznika. Otrzymany roztwór wlać do 2 cm^3 H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez 5 min. Osad odwirować i odrzucić.



III próba wstępna wg Milobędzkiego

Wodny roztwór próbki lub wyciąg sodowy zakwasza się za pomocą kwasu azotowego(V) lub octowego ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$) w celu usunięcia CO_2 . Wytrącony osad należy odwirować. Następnie dodaje się roztworu NaOH do odczynu obojętnego, ogrzewa i ewentualnie odwirowuje powstały osad. Do gorącego roztworu dodaje się mieszaniny magnezowej (MgCl_2 , NH_4Cl i NH_4OH). Osad, zawierający jony fosforanowe(V) należy odwirować, przemyć za pomocą roztworu amoniaku ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$) i rozpuścić w HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). W tak uzyskanej mieszaninie wykrywa się fosforany(V) w oparciu o reakcję z molibdenianem(VI) amonu. Postępowanie w III próbie wstępnej jest znacznie bardziej złożone w obecności jonów fosforanowych(III) oraz arsenowych(III) i (V).

IV próba wstępna wg Milobędzkiego

W IV próbie wstępnej wykrywa się borany w oparciu o barwienie płomienia.

6.5.2.2 Analiza systematyczna anionów wg Milobędzkiego

Poniżej przedstawiono schemat analizy, ograniczony do anionów objętych programem zajęć.

Podział na grupy przedstawia się następująco:

- I grupa - aniony tworzące nierozpuszczalne w wodzie osady z roztworem $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: HPO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$;
- II grupa - aniony tworzące nierozpuszczalne osady z roztworem $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: S^{2-} , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, BO_2^- ;
- III grupa - aniony tworzące nierozpuszczalne osady z roztworem AgNO_3 : Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- IV grupa - aniony nietworzące nierozpuszczalnych osadów z wymienionymi odczynnikami: ClO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^- , NO_3^- .

6.5.2.2.1 Analiza anionów I grupy wg Miłobędzkiego

Do roztworu (lub wyciągu sodowego) dodać nadmiar $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). Osad odwirować.	
<p>Osad 1: PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, F^-, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$</p> <p>Pierwsze dwa aniony wykrywa się w próbach wstępnych. Osad podzielić na dwie porcje.</p>	<p>Supernatant 1: S^{2-}, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CH_3COO^-, NO_2^-</p>
<p>Osad 1 (I porcja)</p> <p>Po wysuszeniu do osadu dodać roztworu HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). U wylotu probówki umieścić bagietkę zwilżoną roztworem $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Zmętnienie świadczy o obecności jonów CO_3^{2-} i/lub SO_3^{2-}, przy czym węglany wykrywa się zgodnie z opisem I próby wstępnej. Zapach palonej siarki oraz odbarwienie się kropli roztworu I_2 w KI, umieszczonej na bagietce u wylotu probówki, świadczy o obecności jonów SO_3^{2-}.</p>	<p>Osad 2 (II porcja):</p> <p>Dodawać kroplami roztwór CH_3COOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). Osad odwirować, podzielić na trzy porcje.</p> <ol style="list-style-type: none"> Do osadu dodać kilka kropli H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$) i kroplę KMnO_4. Odbarwienie, następujące po ogrzaniu, świadczy o obecności $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Wykonać próbę heparową. Dodatni wynik świadczy o obecności SO_4^{2-}. Wykonać próbę na trawienie szkła. Dodatni wynik świadczy o obecności jonów F^-.
Pozostawić do dalszej analizy.	

6.5.2.2.2 Analiza anionów II grupy wg Miłobędzkiego

Supernatant pozostały po oddzieleniu I grupy anionów zobojętnić za pomocą rozcieńczonego CH_3COOH i dodać nadmiar $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). Osad odwirować.	
<p>Osad 1: S^{2-}, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$</p> <p>Do osadu dodać KOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). nierozpuszczalny osad odwirować.</p>	<p>Supernatant 2: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CH_3COO^-, NO_2^-</p>
<p>Osad 2: S^{2-}</p> <p>Do osadu dodać H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$). Zapach zgniłych jaj i czernienie papierka nasączonego solami Pb^{2+}, umieszczonego u wylotu probówki świadczy o obecności siarczków.</p>	<p>Supernatant 2: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$</p> <p>Roztwór podzielić na dwie części.</p> <ol style="list-style-type: none"> Dodać roztworu FeCl_3. Niebieszczenie roztworu świadczy o obecności jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Dodać roztwór FeSO_4. Niebieszczenie roztworu świadczy o obecności jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
Pozostawić do dalszej analizy.	

6.5.2.2.3 Analiza anionów III grupy wg Miłobędzkiego

Supernatant pozostały po oddzieleniu anionów II grupy podzielić na trzy części.

1. Do kilku kropli roztworu dodać H_2SO_4 ($1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$). Wytrącanie się osadu koloidalnej siarki i zapach SO_2 świadczy o obecności jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Wykrycie SO_2 przeprowadzić można również poprzez umieszczenie u wyloty probówki, na końcu bagietki, kropli roztworu I_2 w KI na końcu bagietki; SO_2 powoduje jego odbarwienie.

2. Do kilku kropli roztworu dodać niewielką ilość wody chlorowej oraz CHCl_3 . Fioletowe zabarwienie warstwy organicznej świadczy o obecności I^- . Zabarwienie to znika po dodaniu większej ilości $\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Bardziej trwałe zabarwienie brunatne wskazuje na obecność Br^- .

3. Do reszty supernatantu dodać nadmiar AgNO_3 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$). Osad odwirować. Jeśli na on żółtą barwę, przechodzącą po ogrzaniu zawartości probówki w czarnobrunatną, świadczy to o obecności jonu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Do osadu dodać $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$), wymieszać, odwirować, osad (Ag_2S , AgI) odrzucić. Do supernatantu dodać kilka kropli AKT , zagotować. Czarny osad Ag_2S odwirować, odrzucić. Supernatant podzielić na dwie części.

<p>Supernatant 1 (I porcja)</p> <p>Kilka kropli roztworu zakwaszyć za pomocą HCl ($2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$), dodać kroplę FeCl_3. Krwistoczerwone zabarwienie świadczy o obecności jonów SCN^-.</p>	<p>Supernatant 1 (II porcja)</p> <p>Resztę roztworu zakwaszyć za pomocą HNO_3 ($2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$) i dodać nadmiar AgNO_3 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$). Osad odwirować, wysuszyć, dodać stężonym HNO_3, ogrzewać na łaźni wodnej kilka minut, rozcieńczyć wodą destylowaną. Osad odwirować, przemyć wodą. Do osadu dodać kilka kropli rozcieńczonego $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, odwirować.</p>	
	<p>Osad 1: Br^-</p> <p>Osad rozpuścić w $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$), dodawać kroplami HNO_3 ($2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$) do pojawienia się zmętnienia. Zielenienie na świetle wytrąconego osadu (po odwirowaniu) świadczy o obecności Br^-.</p>	<p>Supernatant 2: Cl^-</p> <p>Dodać HNO_3 ($2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$). Fioletowienie na świetle wytrąconego osadu (po odwirowaniu) świadczy o obecności Cl^-.</p>

6.5.2.2.4 Analiza anionów IV grupy

Aniony IV grupy wykrywa się w próbach wstępnych.

6.5.3 Schemat analizy anionów wg Jacymirskiego

Podział anionów, zaproponowany przez Jacymirskiego, bierze pod uwagę szereg cech, takich jak ładunek jony, jego rozmiar oraz zdolność do tworzenia kompleksów i trudno rozpuszczalnych osadów. Zakłada on podział na V grup analitycznych:

- I grupa - aniony strącające osady z roztworem $Mg(NO_3)_2$ w środowisku amoniaku ($pH = 10$): PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} ;
- II grupa - aniony strącające osady z roztworem $BaCl_2$ w środowisku buforu amonowego ($pH = 8,3$): SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , $C_2O_4^{2-}$, AsO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$;
- III grupa - aniony strącające osady z roztworem $Cd(NO_3)_2$ w środowisku kwasu octowego ($pH = 3-5$): S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$;
- IV grupa - aniony strącające osady z roztworem $AgNO_3$ w środowisku kwasu azotowego(V) ($pH = 1$): Cl^- , Br^- , I^- , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- ;
- V grupa - aniony, dla których brak odczynnika grupowego: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- .

Tok analityczny, zaproponowany przez Jacymirskiego, zakłada wykonanie szeregu prób wstępnych, a następnie systematyczną analizę mieszaniny. Do przeprowadzenia postępowania analitycznego potrzebny jest wodny roztwór próbki, ewentualnie tzw. wyciąg sodowy (w przypadku substancji nierozpuszczalnych). Kationy inne niż Na^+ , K^+ i ewentualnie NH_4^+ , obecne w próbce, należy usunąć. W tym celu dodaje się do analizowanego roztworu nadmiar Na_2CO_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), mieszaninę ogrzewa około 30 min. na łaźni wodnej, a następnie odwirowuje wytrącony osad (UWAGA: ponieważ w tej procedurze do próbki wprowadza się jony CO_3^{2-} , ich wykrywanie prowadzi się przed usunięciem kationów grup I-IV).

6.5.3.1 Próby wstępne wg Jacymirskiego

Badania wstępne mają na celu szybkie potwierdzenie lub wykluczenie obecności pewnych anionów (lub ich grup). Obejmują one następujące obserwacje i czynności analityczne:

- ocena barwy roztworu – zabarwienie roztworu może świadczyć o obecności pewnych jonów. Najważniejszymi anionami, nadającymi zabarwienie roztworom są: manganiany(VII) (fioletowe), chromiany(VI) (żółte), dichromiany(VI) (pomarańczowe), cyjanożelaziany(II) (żółtozielonkawe) i cyjanożelaziany(III) (żółte). Należy wziąć pod uwagę fakt, iż barwa próbki może być związana z obecnością barwnych kationów lub zanieczyszczeń organicznych.
- odczyn roztworu – pomiar pH roztworu badanego pozwala jednoznacznie wykluczyć obecność pewnych, nietrwałych anionów, w mieszaninie. Przy $pH < 3$ w roztworze nie mogą być obecne jony węglanowe, które ulegają w tych warunkach rozkładowi z wydzielaniem CO_2 . W roztworach bardziej kwaśnych ($pH \sim 1$) niestabilne są azotany(III), siarczki, octany i tiosiarczany(IV), częściowemu rozkładowi ulegają także siarczany(IV).
- zmiany po zakwaszeniu za pomocą rozcieńczonego ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) roztworu CH_3COOH – jeśli roztwór badany ma $pH > 3$ należy wykonać próbę poprzez dodanie $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworu CH_3COOH . Perlenie roztworu świadczy o obecności jonów węglanowych i/lub tiosiarczanowych(VI).
- zmiany po zakwaszenie za pomocą rozcieńczonego ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) roztworu H_2SO_4 – perlenie roztworu świadczy o obecności jonów węglanowych i/lub tiosiarczanowych(VI). Zapach próbki może wskazywać na obecność jonów azotanowych(III) (ostrzy zapach NO_2), siarczanowych(IV) lub tiosiarczanowych(VI) (zapach palonej siarki) lub siarczkwowych (zapach zgniłych jaj).
- zmiany po zakwaszenie za pomocą stężonego H_2SO_4 – perlenie roztworu po dodaniu stężonego H_2SO_4 może świadczyć o obecności, obok jonów wymienionych w punkcie poprzednim, anionów Cl^- , Br^- i I^- . W przypadku dwóch ostatnich obserwujemy ponadto pociemnienie roztworu. UWAGA: efekt perlenia może być spowodowany wrzeniem cieczy po dodaniu stężonego H_2SO_4 .
- właściwości utleniająco-redukujące – wiele jonów posiada wyraźne właściwości utleniające (lub redukujące). Obecność reduktorów stwierdzamy poprzez dodanie do zakwaszonej, za pomocą rozcieńczonego H_2SO_4 , badanej mieszaniny niewielkiej ilości roztworu $KMnO_4$. W obecności jonów azotanowych(III), siarczanowych(IV), siarczkwowych, tiosiarczanowych(VI), tycyanianowych, heksacyjanożelazianowych(II), szczawianowych, bromkowych, chlorkowych czy jodkowych następuje odbarwienie roztworu. Z kolei w obecności utleniaczy, takich jak azotany(V), chromiany(VI), dichromiany(VI) czy heksacyjanożelaziany(III), po dodaniu do zakwaszonej próbki roztworu KI ,

obserwuje się pojawienie barwy. Należy pamiętać, że występowanie w roztworze obok siebie silnych utleniaczy i silnych reduktorów jest niemożliwe.

6.5.3.2 Analiza anionów I grupy wg Jacymirskiego

Do roztworu badanego dodawać $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do pH ok. 10. Następnie dodać nadmiar $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Mieszaninę ogrzać na łaźni wodnej, osad odwirować, przemyć wodą.

Osad 1: CO_3^{2-} , PO_4^{2-}

Osad rozpuścić w CH_3COOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Wydzielanie pęcherzyków gazu świadczy o obecności jonów CO_3^{2-} . Obecność jonów PO_4^{3-} sprawdzić przy pomocy reakcji z $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ i HNO_3 .

Supernatant 1: SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , S^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CH_3COO^-

Pozostawić do dalszej analizy.

6.5.3.3 Analiza anionów II grupy wg Jacymirskiego

<p>Do roztworu po wytrąceniu anionów I grupy dodać buforu amonowego o pH = 8,3, a następnie Ba(NO₃)₂ (2 mol·dm³). Wytrącony osad odwirować, przemyć wodą.</p>	
<p>Osad 1: SO₃²⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻, C₂O₄²⁻</p> <p>Do osadu dodać CH₃COOH (2 mol·dm⁻³), wymieszać. Nierozpuszczalną część osadu odwirować, przemyć. Perlenie się roztworu po dodaniu CH₃COOH i zapach palonej siarki wskazuje na obecność jonów SO₃²⁻.</p>	<p>Supernatant 1: S²⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, S₂O₃²⁻, CH₃COO⁻</p> <p>Pozostawić do dalszej analizy.</p>
<p>Osad 2: SO₄²⁻, CrO₄²⁻, C₂O₄²⁻</p> <p>Dodać HCl (2 mol·dm³), jeśli osad ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu można wykluczyć obecność jonów SO₄²⁻, jeśli pozostaje część nierozpuszczalna, osad odwirować, przemyć.</p>	<p>Supernatant 2: SO₃²⁻</p> <p>Dodać nadmiar stężonego HNO₃, mieszaninę ogrzewać. Następnie dodać BaCl₂. Wytrącenie białego osadu, nierozpuszczalnego w kwasach świadczy o obecności jonów SO₃²⁻.</p>
<p>Osad 3: SO₄²⁻</p> <p>Dla otrzymanego osadu, celem potwierdzenia obecności jonów SO₄²⁻ należy wykonać próbę heparową.</p>	<p>Supernatant 3: CrO₄²⁻, C₂O₄²⁻</p> <p>Roztwór podzielić na dwie porcje i wykonać następujące próby.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Dodać roztwór Pb(NO₃)₂. Żółty osad świadczy o obecności jonów CrO₄²⁻. 2. Roztwór zakwasić za pomocą H₂SO₄ (2 mol·dm³), dodać kilka kropel roztworu KMnO₄. Odbarwienie świadczy o obecności jonów C₂O₄²⁻.

6.5.3.4 Analiza anionów III grupy wg Jacymirskiego

Do roztworu pozostałego po oddzieleniu anionów I i II grupy dodać buforu octanowego o pH = 3-5 oraz nadmiar $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Osad odwirować, przemyć.	
<p>Osad 1: S^{2-}, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$</p> <p>Do osadu dodać HCl ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), ogrzać. Zapach zgniłych jaj oraz czernienie bibuły nasączonej $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, umieszczonej u wylotu probówki, świadczy o obecności jonów S^{2-}. Nierozpuszczalny osad odwirować, przemyć, następnie dodać NaOH ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), ogrzać na łaźni wodnej. Osad odwirować, odrzucić. Do supernatantu dodać AgNO_3, wytrącony osad odwirować, przemyć. Biała barwa osadu wskazuje na obecność jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, pomarańczowa - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. W drugim przypadku osad rozpuścić w $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Biała pozostałość świadczy o obecności, obok jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, także jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.</p>	<p>Supernatant 1: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^-, NO_2^-, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CH_3COO^-</p> <p>Pozostawić do dalszej analizy.</p>

6.5.3.5 Analiza anionów IV grupy wg Jacymirskiego

Do roztworu pozostałego po oddzieleniu anionów grup I-III dodać nadmiar roztworu AgNO_3 , a następnie zakwasić mieszaninę za pomocą HNO_3 ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Ogrzewać na łaźni wodnej ok. 10 min., osad odwirować, przemyć, supernatant odrzucić. Do osadu dodać stężonego roztworu NH_3 ($6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), nierozpuszczalną część odwirować.		
<p>Osad 1: I^-, S^{2-} (z rozkładu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)</p> <p>Do osadu dodać stęż. roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Nierozpuszczalny, czarny osad świadczy o obecności Ag_2S, powstałego z rozkładu jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ obecnych w próbce badanej. Osad odwirować, odrzucić. Do supernatantu dodać nadmiar stężonego HNO_3. Wytrącanie zielonego osadu AgI świadczy o obecności jonów I^-.</p>	<p>Supernatant 1: Cl^-, Br^-, SCN^-</p> <p>Do roztworu dodać nadmiar HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), osad odwirować, przemyć, supernatant odrzucić. Do osadu dodać stęż. HNO_3. Osad odwirować.</p>	
	<p>Osad 2: Cl^-, Br^-</p> <p>Do osadu dodać roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Obecność nierozpuszczalnego, jasnożółtego osadu świadczy o obecności jonów Br^-. W takim przypadku osad AgBr odwirować, odrzucić. Do supernatantu dodać nadmiar HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Wytrącenie białego osadu świadczy o obecności jonów Cl^-.</p>	<p>Supernatant 2: SO_4^{2-} (z utleniania jonów SCN^-)</p> <p>Do roztworu dodać BaCl_2. Biały osad świadczy o obecności jonów SO_4^{2-}, a w konsekwencji, o obecności jonów SCN^- w badanej próbce.</p>

6.5.3.6 Analiza anionów V grupy wg Jacymirskiego

Ponieważ V grupa anionów nie posiada odczynnika grupowego, jony wykrywa się bezpośrednio w pierwotnej mieszaninie przy pomocy reakcji charakterystycznych.

7 Analiza jakościowa substancji stałych

Analiza substancji stałych, opierająca się na klasycznej analizie jakościowej, nie odbiega zasadniczo od metod postępowania podanych dla anionów i kationów z tym, że uzupełniona jest najczęściej o etap przeprowadzenia analitu z fazy stałej do roztworu. Podobnie jak w przypadku próbek ciekłych, analizę powinna poprzedzić ocena takich parametrów badanego obiektu, takich jak jednorodność, barwa, zapach czy rozpuszczalność. W przypadku analizy ciał stałych ważne jest także zaobserwowanie zmian zachodzących podczas prażenia.

7.1 Ocena jednorodności

W przypadku badania substancji stałych, ważna jest próba określenia, na podstawie wyglądu próbki, czy mamy do czynienia z jednorodną substancją, czy z mieszaniną niejednorodną. O ile w pierwszym przypadku nie możemy wykluczyć tego, iż badana próbka jest złożona z kilku związków (np.: może być stopem lub, po prostu, wizualne rozróżnienie składników może być niemożliwe), o tyle stwierdzenie niejednorodności pozwala od razu wyciągnąć pewne wnioski i dostosować dalsze postępowanie analityczne.

7.2 Ocena barwy

Przeważająca część substancji nieorganicznych jest bezbarwna (w efekcie rozdrobnienia próbka jest biała), jednakże pewna część związków wykazuje zabarwienie. Barwa próbki pozwala często na zawężenie poszukiwań i łatwe wyeliminowanie szeregu anionów i/lub kationów. Zdecydowanie łatwiej dokonać selekcji w przypadku związków bezbarwnych, wówczas automatycznie odrzucamy wszystkie związki, zawierające barwny jon. W przypadku substancji zabarwionych nie można wykluczyć obecności w próbce składników bezbarwnych, maskowanych przez element barwny. Poniżej zestawiono przykładowe, najczęściej spotykane jony i substancje, posiadające charakterystyczne zabarwienie. Należy pamiętać, iż pewne jony, z reguły nienadające barwy związkowi, w których skład wchodzi, w pewnych połączeniach mogą cechować się intensywną barwą (np.: jony jodkowe w solach z metalami I i II grupy są bezbarwne, podobnie jak w połączeniach z jonami cynku czy kadmu, natomiast HgI_2 lub PbI_2 posiadają wyraźny kolor). Barwa substancji jest także zależna od stopnia jej rozdrobnienia, obecności wody hydratacyjnej, obecności obcych domieszek i temperatury.

Barwa	Sole	Tlenki
Czarna	siarczki: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Mn^{4+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}
Szara	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	-
Brunatna	SnS , Bi_2S_3 , MnCO_3 , niektóre bezwodne sole Fe^{3+} (FeCl_3), $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, niektóre bezwodne sole Cu^{2+} (np.: chlorek)	Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{4+} , Bi^{3+}
Czerwona	uwodnione sole Co^{2+} (w szczególności chlorek i azotan(V) – barwa różowoczerwona), HgI_2 , HgS , BiOI , niektóre sole zawierające jon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Cu^+ (barwa ceglasta), Hg^{2+} (barwa ciemnopomarańczowa)
Żółta	wiele soli zawierających jony: CrO_4^{2-} (barwa żółta), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (barwa pomarańczowa), niektóre sole zawierające jon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, PbI_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (barwa brudnożółta), niektóre bezwodne sole Ni^{2+} (np.: chlorek)	Pb^{2+} , Hg^{2+} (żółtopomarańczowa)
Zielona	uwodnione sole Ni^{2+} , Fe^{2+} , niektóre uwodnione sole zawierające jon Cr^{3+} (np.: chlorek, fosforan) lub Cu^{2+} (chlorek – zielononiebieski), niektóre sole $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Cr^{3+}
Niebieska	uwodnione sole Cu^{2+} , bezwodne sole Co^{2+}	-
Fioletowa	niektóre sole Co^{2+} (np.: fosforan(V), krzemian) i Cr^{3+} (siarczan(VI) – fioletowozielonkawy), sole zawierające jon MnO_4^-	-
Różowa	uwodnione sole zawierające jon Mn^{2+} (barwa części z nich określana jest jako cielista), niektóre sole Co^{2+} (np.: siarczan(VI))	-

7.3 Ocena zapachu

Zjawisko hydrolizy zachodzi także w fazie stałej pod wpływem wody hydratacyjnej lub wody zaadsorbowanej z powietrza. Również rozkład próbki może prowadzić do wonnych produktów. Zapach próbki może zatem wskazywać na jony wchodzące w jej skład. Najczęstszymi uwalnianymi z ciał stałych gazami są: amoniak, tlenek siarki(IV), siarkowodor i pary kwasu octowego. Ich zapach może wskazywać na obecność odpowiednio, jonów amonowych, siarczanowych(IV), siarczkowych lub octanowych.

7.4 Barwienie płomienia

Podobnie jak w przypadku analizy próbek ciekłych, zjawisko barwienia płomienia przez zjonizowane atomy metali można wykorzystać do analizy ciał stałych. Analizę prowadzi się w sposób analogiczny jak w przypadku cieczy (został on opisany w rozdziale 5) z tym, że wprowadzaną do płomienia palnika próbkę substancji stałej należy wcześniej zwilżyć stężonym kwasem solnym.

7.5 Zmiany przy ogrzewaniu i prażeniu

Obserwacja zachowania się próbki podczas ogrzewania lub prażenia substancji dostarcza wielu cennych informacji o jej składzie i charakterze. Próby wykonuje się najczęściej ogrzewając suchą substancję w próbówce, za pomocą płomienia palnika. Do najczęściej obserwowanych zmian należą:

a. Sublimacja substancji – należy pamiętać, iż osadzający się w chłodnej części próbówki sublimat może być efektem nie prostej sublimacji składnika próbki, ale także przemian zachodzących w niej podczas ogrzewania.

- sublimat barwy białej – HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- sublimat barwy żółtej – As_2S_3 , S , HgI_2
- sublimat barwy czarnej – Hg , As , HgS

b. Zmiana barwy substancji – wiele związków zmienia barwę podczas prażenia. Jest to efekt bądź to ich rozkładu, bądź też tzw. termochromii, polegającej na zmianie struktury krystalograficznej. W drugim przypadku zmiana barwy jest odwracalna.

- substancja na gorąco czerwona, na zimno żółta – CdS
- substancja na gorąco żółta, na zimno czerwona – HgI_2
- substancja żółknie podczas ogrzewania, na zimno biała – SnO , ZnO
- substancja podczas ogrzewania brunatnieje – PbO
- substancja czernieje podczas ogrzewania – związki organiczne, sole rozkładające się z wydzieleniem tlenków metalu (np.: CuO , NiO , Fe_2O_3)

c. Wydzielenie par i gazów podczas ogrzewania – wiele substancji podczas ogrzewania wydziela gazowe lub ciekłe produkty rozkładu. Pierwsze z nich wykryć można korzystając ze zmysłu powonienia lub obserwując zmiany kropli odczynnika albo zwilżonego papierka uniwersalnego umieszczonego u wylotu próbówki. Produkty ciekłe ulegają najczęściej wykropleniu na zimnych ściankach próbówki.

- woda – wydzielenie pary wodnej przez substancje podczas jej ogrzewania wskazuje na obecność wody krystalizacyjnej lub wchłoniętej, albo na jej powstawanie na skutek rozkładu termicznego (np.: wodorosoli lub związków organicznych).
- tlen – wydzielenie tlenu (możliwe do wykazania poprzez umieszczenie u wylotu próbówki tłącego się łuczywka) wskazuje na obecność w badanej próbce, jonów MnO_4^- , ClO_4^- , ClO_3^- lub NO_3^- .
- tlenek węgla(II) i tlenek węgla(IV) – gazy te powstają podczas termicznego rozkładu związków organicznych lub węglanów (tylko CO_2). O obecności CO_2 świadczy mętnienie kropli wodnego roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$, przy jednoczesnym braku woni wydzielających się gazów.
- tlenek siarki(IV) – powstaje podczas rozkładu siarczanów(IV), siarczanów(VI) i tiosiarczanów(VI). Wykryć go można dzięki charakterystycznemu zapachowi i czerwienieniu

zwilżonego papierka wskaźnikowego, umieszczonego u wylotu probówki. Pewne ilości SO_2 mogą tworzyć się podczas prażenia siarczków metali bloku *d* przy dostępie powietrza.

- tlenek siarki(VI) – tworzy się podczas silnego prażenia siarczanów(VI). Jego uwolnienie powoduje powstanie tzw. białych dymów o drażniącym zapachu, powodujących zmianę barwy papierka wskaźnikowego.
- siarkowodór – powstaje podczas prażenia niektórych siarczków. Łatwy do wykrycia dzięki charakterystycznemu zapachowi oraz powodowaniu czernienia bibuły nasączonej solami ołowiu(II).
- amoniak – gaz ten wydziela się podczas prażenia soli amonowych. Można go wykryć dzięki charakterystycznemu zapachowi oraz niebieszczeniu papierka wskaźnikowego, umieszczonego u wylotu probówki.
- tlenek azotu(IV) – powstaje podczas rozkładu azotanów(III) i azotanów(V). Ma postać brunatnego gazu o drażniącym zapachu.
- jod – fioletowe pary jodu, ulegające często resublimacji na zimnych ściankach probówki z wytworzeniem czarnofioletowych kryształów o metalicznym połysku, powstają podczas ogrzewania jodków.
- kwas octowy – pary kwasu octowego o charakterystycznym zapachu uwalniają się podczas termicznego rozkładu niektórych octanów.

d. Topienie się substancji lub rozpuszczanie się w wodzie krystalizacyjnej – stopieniu najłatwiej ulegają azotany(III) i (V). Rozpuszczanie w wodzie krystalizacyjnej obserwuje się dla węglanów i siarczanów(VI) litowców, siarczanu(VI) miedzi(II), siarczanu(VI) cynku, chlorku magnezu oraz tiosiarczanu(VI) sodu.

Obok prażenia w probówce (prażenie w rurce zamkniętej), stosuje się czasem ogrzewanie w rurce otwartej na obu końcach (tzw. prażenie w rurce otwartej), zapewniającej dopływ tlenu. Metoda ta jest raczej rzadko stosowana w chemii analitycznej. Osoby zainteresowane mogą znaleźć więcej szczegółów w podręcznikach mineralogii.

7.6 Zachowanie się substancji podczas stapiania z wodorofosforanem(V) sodu lub czteroboranem sodu (boraksem)

Stapianie badanej substancji z wodorofosforanem(V) sodu lub czteroboranem sodu (boraksem) powoduje powstanie barwnych fosforanów(V) lub boranów. Reakcje te stosuje się do wykrywania kationów metali ciężkich. Zabarwienie stopu jest zależne nie tylko od rodzaju kationu, ale także od tego, czy proces prowadzono w redukującej, czy w utleniającej części płomienia palnika. Aby przeprowadzić analizę, koniec drucika platynowego zagina się tworząc uszko i nabiera się, za jego pomocą, kilka kryształków $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ lub Na_2HPO_4 . Tak przygotowany drucik umieszcza się w płomieniu palnika i ogrzewa tak długo, aż na jego końcu utworzy się przezroczysta perlełka. Następnie tak uzyskaną perlą borakową lub fosforanową, dotyka się badanej substancji pozwalając, aby do jej powierzchni przykleiło się kilka ziaren próbki. Drucik wprowadza się ponownie do płomienia palnika, w zależności od potrzeby, do jego utleniającej (na zewnątrz niebieskiego stożka płomienia) lub redukującej części (wnętrze niebieskiego stożka płomienia). Obserwuje się barwę perły na gorąco i po ochłodzeniu. Zbyt duża ilość pobranej do analizy substancji skutkuje czarnym zabarwieniem stopu.

Metal	Perla boraksowa		Perla fosforanowa	
	<i>plomień utleniający</i>	<i>plomień redukujący</i>	<i>plomień utleniający</i>	<i>plomień redukujący</i>
Srebro	z, g – j. żółta	z, g – szara	z, g – brunatna	z, g – szara
Ołów	z – bezbarwna g – j. żółta	z – bezbarwna g – j. żółta	z – bezbarwna g – j. żółta	z, g – szara
Miedź	z – niebieska g – zielona	z – ceglastoczerwona g – bezbarwna do j. zielonej	z – j. niebieska g – zielona	z – j. żółtozielona g – j. niebieska do bezbarwnej
Żelazo	z – żółta g – c. żółta do pomarańczowoczer- wonej	z – j. zielona g – c. zielona	z – żółta do bezbarwnej g – c. żółta do pomarańczowoczer- wonej	z – bezbarwna do j. różowej g – czerwona, żółta do żółtozielonej
Nikiel	z – czerwono-brązowa g – fioletowa	z, g – szara	z – żółta do czerwono-żółtej g – czerwona do brązowoczerwonej	z – żółta do czerwono-żółtej g – czerwona do brązowoczerwonej
Kobalt	z, g – niebieska	z, g – niebieska	z, g – niebieska	z, g – niebieska
Mangan	z – czerwono-fioletowa g – fioletowa	z, g – bezbarwna	z – fioletowa g – brudnofioletowa	z, g – bezbarwna
Chrom	z – żółtozielona g – żółta	z, g – zielona	z – zielona g – brudnozielona	z – zielona g – brudnozielona
Antymon	z – bezbarwna g – j. żółta	z – bezbarwna g – j. żółta	z – bezbarwna g – j. żółta	z, g – szara
Kadm	z – bezbarwna g – j. żółta	z – bezbarwna g – j. żółta	z – bezbarwna g – j. żółta	z – bezbarwna g – j. żółta
Bismut	z – bezbarwna g – j. żółta	z, g – szara	z – bezbarwna g – j. żółta	z, g – szara
Molibden	z – bezbarwna g – j. żółta	z, g – brązowa	z – bezbarwna g – żółtawozielona	z – zielona g – j. brudnozielona
Wolfram	z – bezbarwna g – j. żółta	z – żółta do żółto-brązowej g – żółta	z – bezbarwna g – j. żółta	z – brudnoniebieska g – niebieska
Tytan	z – bezbarwna g – j. żółta	z – brązowo-fioletowa g – szara	?	?
Uran	z – żółta g – c. żółta do pomarańczowoczer- wonej	z – j. zielona g – j. zielona do bezbarwnej	z – j. zielono-żółta g – żółta	z – zielona g – j. brudnozielona
Cer	z – żółta g – c. żółta do pomarańczowoczer- wonej	z, g – bezbarwna	z – bezbarwna g – żółta	z, g – bezbarwna
Wanad	z – żółtozielona do bezbarwnej g – żółta	z – zielona g – brudnozielona	z – żółta g – żółta do c. żółtej	z – zielona g – brudnozielona

z – zimna, g – gorąca, j. – jasno, c. – ciemno

7.7 Badanie rozpuszczalności

Ustalenie rozpuszczalności analizowanej substancji stałej ma dwa główne cele. Po pierwsze, na podstawie rozpuszczalności w wybranych rozpuszczalnikach ustalić można wiele istotnych informacji dotyczących składu. Po drugie, dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika potrzebne jest do przeprowadzenia analitu z fazy stałej do ciekłej, potrzebnego do przeprowadzenia standardowego postępowania analitycznego. Należy pamiętać, iż w przypadku przygotowywania roztworów z mieszaniny substancji niecałkowicie rozpuszczalnej w wodzie, korzystnym jest prowadzić roztwarzanie w kolejnym rozpuszczalniku po uprzednim, dokładnym wylugowaniu

składników rozpuszczalnych w H₂O. Takie frakcjonowanie, opierające się na różnicach rozpuszczalności pozwala na znaczące uproszczenie dalszej analizy. Nie należy jednak używać np.: osadu, który nie uległ całkowitemu rozpuszczaniu w kwasie do przygotowywania roztworów zasadowych – może być to efektem błędów w analizie. Badanie rozpuszczalności oraz przygotowanie roztworów próbki prowadzi się dla kilku typowych rozpuszczalników.

7.7.1 Rozpuszczanie w wodzie

Podczas sprawdzania rozpuszczalności w wodzie ważne jest, aby stosunek substancji stałej do rozpuszczalnika był odpowiedni, podobnie rzecz ma się w przypadku przygotowywania roztworu do dalszych analiz. Optymalna ilość to 20-50 mg próbki na 1 cm³ rozpuszczalnika. Oczywiście najkorzystniej jest, gdy substancja rozpuszcza się szybko i bez reszty. W przeciwnym przypadku próbkę należy ogrzać, aby ułatwić rozpuszczanie związków w wodzie umiarkowanie rozpuszczalnych (np.: PbCl₂) lub rozpuszczających się powoli (np.: NaHCO₃). Otrzymany roztwór należy przesączyć (lub osad odwirować). Jeśli po ochłodzeniu przesącza z roztworu wytrącają się kryształy, należy go rozcieńczyć wodą w takim stopniu, aby uległy rozpuszczeniu. Osad, uzyskany po wymyciu substancji rozpuszczalnych w wodzie, przemyć gorącą wodą, odsączyć (odwirować) i pozostawić do kolejnych prób rozpuszczalności.

W przypadku, jeśli próbka rozpuszcza się całkowicie łatwo możemy, w szczególności jeśli poznamy już jakieś jej składniki (aniony lub kationy), drogą dedukcji wyeliminować całe grupy jonów, które powinny z już wykrytymi tworzyć osady (np.: w roztworze, w którym wykryto siarczany(VI) nie będą obecne jony Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ czy Ca²⁺) – znacznie ułatwia to i skraca analizę.

7.7.2 Rozpuszczanie w środowisku kwasów

W przypadku, gdy analizowana substancja (lub jej część) nie rozpuszcza się w wodzie, należy przystąpić do zbadania jej rozpuszczalności w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych. Używa się zazwyczaj roztworów o stężeniu ok. 2 mol·dm⁻³ kwasów: azotowego(V), siarkowego(VI) i solnego. Należy pamiętać, że w roztworze przygotowanym z użyciem kwasu będą znajdować się aniony od niego pochodzące, zatem ich wykrywanie w toku analizy nie ma sensu. Rozpuszczanie w kwasach prowadzi się najczęściej na ciepło, stosując proporcje podobne jak w przypadku rozpuszczania w wodzie. Jeśli rozpuszczanie w kwasach zawiedzie, sprawdza się rozpuszczalność w kwasach stężonych. Najkorzystniejszym i najbardziej uniwersalnym jest HCl, co prawda pewne kationy z I grupy analitycznej ulegają całkowitemu wytrąceniu, ale jest to i tak mniejsza liczba „traconych” jonów niż w wypadku użycia kwasu siarkowego(VI). Ponadto nierozpuszczalne chlorki łatwo przeprowadzić do roztworu, używając innych odczynników. Najmniej korzystne jest zastosowanie kwasu azotowego(V), ze względu na jego silne właściwości utleniające (patrz dalej). Zarówno podczas roztwarzania w kwasach rozcieńczonych jak i stężonych należy unikać nadmiaru kwasu. Rozpuszczoną próbkę, przed dalszą analizą, należy odpowiednio przygotować. W tym celu, po odsączeniu ewentualnej nierozpuszczalnej w kwasie części, nadmiar kwasu i wody odparowuje się. Używając kwasu solnego procesu odparowywania nie należy prowadzić do końca, gdyż niektóre z chlorków są lotne. W przypadku kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) roztwór odparowuje się całkowicie (w drugim przypadku do pojawienia się tzw. „białych dymów”). Uzyskany osad rozpuszcza się w wodzie, starając się uzyskać stężenie 20-50 mg/cm³.

Procesowi rozpuszczania w kwasie towarzyszy często rozkład badanej substancji i utrata części składników (np.: CO₂, SO₂ czy H₂S podczas rozpuszczania, odpowiednio, węglanów, siarczanów(IV) i siarczków). Jeśli podczas rozpuszczania obserwuje się wydzielanie gazu, należy go bezwzględnie zidentyfikować. Czasami rozkładowi nie towarzyszy wydzielanie produktów gazowych – wówczas informacje o ewentualnych utraconych składnikach uzyskać możemy analizując inne roztwory. W uzyskanym roztworze wykrywa się kationy i aniony uwzględniając, iż części z nich na pewno nie ma w uzyskanym ekstrakcie kwaśnym. W toku analitycznym pomijamy wykrywanie kationów grupy V (jeśli były obecne, zostały wcześniej wylugowane wodą), za wyjątkiem magnezu. Z tego samego powodu w badanym roztworze nie będą obecne azotany(V) i chlorany(V). Również obecność jonów octanowych i chloranowych(VII), jeśli prowadzono ługowanie wstępne gorącą wodą, jest mało prawdopodobne. Nie poszukujemy także anionów słabych kwasów: węglowego, siarkowego(IV), tiosiarkowego(VI), siarkowodorowego i azotanowego(III), gdyż ich sole uległy rozkładowi podczas rozpuszczania. W przypadku użycia, jako rozpuszczalnika, stężonego HNO₃ lub H₂SO₄, w roztworze uzyskanym nie będą także obecne (lub ich stężenie będzie znikome) aniony: bromkowy, jodkowy, tiocyjanianowy, heksacyjanożelazianowe(III) i (II) oraz szczawianowy. Ze względu na tworzenie nierozpuszczalnych osadów w roztworach w kwasie solnym nie będą obecne kationy I grupy analitycznej, w kwasie siarkowym(VI) – jony Pb²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ i Sr²⁺.

Przed przystąpieniem do wykrywania kationów III i IV grupy w roztworze kwaśnym należy usunąć, jeśli są obecne w roztworze (próba z molibdenianem(VI) amonu), jony fosforanowe(V). W tym celu do próbki badanego roztworu dodaje się stężonego HNO_3 i kilka granulek cyny. Roztwór ogrzewa się kilkanaście minut na łaźni wodnej, studzi i odwirowuje wytrącony osad (będący uwodnionym tlenkiem cyny(VI), zawierającym zaadsorbowane jony PO_4^{3-}). Wodę i nadmiar kwasu odparowuje się, a suchą pozostałość rozpuszcza w niewielkiej ilości wody destylowanej z dodatkiem HCl . Tak przygotowany, pozbawiony fosforanów(V) roztwór analizuje się zgodnie z tokiem analitycznym.

Z kolei przed przystąpieniem do wykrywania anionów, z roztworu kwaśnego przygotowuje się tzw. **wyciąg sodowy**. W tym celu badaną próbkę zobojętnia się za pomocą roztworu Na_2CO_3 (UWAGA: silnie pienienie), a następnie dodaje nadmiar stałego węglanu sodu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej przez 5 minut, mieszając co jakiś czas. Osad odwirowuje się i odrzuca, a ciecz zakwasza za pomocą HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) wobec papierka wskaźnikowego. Postępowanie to ma na celu usunięcie jonów metali I-IV grupy analitycznej, przeszkadzających w wykrywaniu wielu anionów.

7.7.3 Rozpuszczanie w środowisku zasadowym

Metodę przeprowadzania jonów z fazy stałej do roztworu poprzez rozpuszczanie w gorących roztworach wodorotlenków (NaOH lub KOH , ok. $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) stosuje się bardzo rzadko. Prowadzi to najczęściej do powstania hydroksokompleksów oraz sodowych (lub potasowych) soli niektórych anionów obecnych w substancji stałej. Podobnie jak w przypadku rozpuszczania w kwasach, z próbki powinny być wcześniej wyługowane składniki rozpuszczalne w wodzie.

7.7.4 Rozpuszczanie w środowisku utleniającym

Obok stężonego HNO_3 , innymi rozpuszczalnikami stosowanymi w analizie, posiadającymi właściwości utleniające, są woda królewska (mieszanina stężonego HNO_3 i HCl w stosunku objętościowym 1:3) oraz mieszanina H_2O_2 (30 %) i HCl . Ich zastosowanie jest jednakże bardzo ograniczone, gdyż wiele jonów nie wytrzymuje tak silnych warunków utleniających. Utlenione zostają aniony: NO_2^- , I^- , Br^- , CH_3COO^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Ponadto, ze względu na środowisko kwaśne rozkładowi ulegają węglany. W warunkach powyższych utleniane są także (czasem częściowo) kationy: Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} .

7.8 Stapianie

Jeśli metody polegające na rozpuszczaniu zawodzą, stosuje się stapianie badanej substancji (odmytej wcześniej wodą i wysuszonej) z topnikami. Do najważniejszych, nierozpuszczalnych w wodzie i kwasach, soli należą: PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , halogenki srebra i większość krzemianów. Proces stapiania wykonuje się w tyglach porcelanowych. Uzyskany stop rozpuszcza się, a następnie poddaje analizie.

7.8.1 Stapianie z węglanami

W tej metodzie jako topnik stosuje się węglan sodu, lub jego mieszaninę (w stosunku wagowym 1:1) z węglanem potasu. Stosuje się 5-10-krotny nadmiar wagowy topnika w stosunku do badanej próbki. Proces stapiania prowadzi się podnosząc powoli temperaturę. Od momentu stopienia, mieszaninę praży się 5-10 minut. Po ochłodzeniu, tygiel umieszcza się w naczyniu z wodą i wydłubuje znajdujący się w nim stop. Masę rozkrusza się bagietką i ogrzewa do wrzenia przez kilka minut. Jeśli nie cały stop ulegnie rozpuszczeniu, część nierozpuszczalną odwirowuje się. W roztworze wykrywa się aniony (SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} i jony halogenkowe), stosując reakcje charakterystyczne. Kationy, w formie węglanów (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) lub czystej (Ag) obecne są w osadzie, który przed przystąpieniem do analizy rozpuszcza się w HCl (lub, jeśli osad miał barwę czarną, w HNO_3).

7.8.2 Stapianie z wodorotlenkiem sodu lub wodorosiarczanem(VI) potasu

Stapianie z wykorzystaniem NaOH stosuje się do wykrywania krzemianów i niektórych tlenków amfoterycznych, natomiast KHSO_4 używany jest po przeprowadzania do roztworu niektórych tlenków – glinu, żelaza, chromu(III) i cyny(IV).

7.9 Inne metody analizy jakościowej ciał stałych

Do innych metod, stosowanych przy badaniu ciał stałych, należą: badanie zachowania substancji w płomieniu dmuchawki, prażenie na węglu w płomieniu utleniającym lub redukującym, prażenie na węglu w płomieniu utleniającym w obecności topnika jodowego lub $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oraz prażenie na płytce gipsowej w płomieniu utleniającym w obecności topnika jodowego lub $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Znajdują one zastosowanie w badaniu minerałów, osoby zainteresowane znajdą stosowne informacje w podręcznikach mineralogii.

8 Analiza ilościowa

8.1 Analiza miareczkowa

Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu oznaczanej substancji wprowadza się niewielkimi porcjami - "miareczkami" - równoważną chemicznie ilość odczynnika w postaci roztworu mianowanego, tj. roztworu o dokładnie znanym stężeniu. W celu rozpoznania momentu, w którym to wprowadzona ilość odczynnika jest równoważna chemicznie ilości składnika oznaczanego, dodaje się do miareczkowanego roztworu wskaźnika (indykatora), odpowiedniego dla danego rodzaju oznaczenia.

Moment, w którym wskaźnik zmienia barwę, nazywa się punktem końcowym miareczkowania. Zawartość oznaczanej substancji oblicza się na podstawie dokładnie zmierzonej objętości zużytego roztworu mianowanego. Istnieją także inne metody oznaczania punktu końcowego.

8.2 Podział metod analizy miareczkowej

W analizie miareczkowej stosujemy dwie grupy metod, różniące się istotnie typem reakcji zachodzącej podczas miareczkowania:

- metody oparte na reakcjach bez zmiany stopnia utlenienia;
- metody wykorzystujące reakcje przekazywania elektronów, tj. reakcje utlenienia i redukcji.

8.2.1 Metody oparte na łączeniu się jonów

a. Alkacymetria

Nazwą tą obejmuje się łącznie metody oznaczeń przy użyciu mianowanych roztworów zasad (alkalimetria) i kwasów (acydymetria).

b. Metody strąceniowe - precypitometria

Wykorzystuje się tu reakcje, w których jony łącząc się dają związki trudno rozpuszczalne. Najpopularniejszym działem tej grupy metod jest argentometria, oparta na tworzeniu się trudno rozpuszczalnych związków srebra. Do tego działu zaliczana jest także merkurymetria.

c. Metody oparte na tworzeniu się rozpuszczalnych związków kompleksowych

Należy tu m.in. kompleksometria - duża grupa metod opartych na stosowaniu kompleksów metali z organicznymi ligandami oraz, włączana tutaj przez niektórych autorów, tzw. merkurymetria - grupa oznaczeń wykorzystujących tworzenie się słabo zdysocjowanych i trudno rozpuszczalnych związków rtęci(II).

8.2.2 Metody oparte na reakcjach oksydacyjno-redukcyjnych

Metody oparte na miareczkowaniu mianowanymi roztworami utleniaczy obejmuje się wspólną nazwą oksydymetrii. Reduktometria, to natomiast dział skupiający metody, w których stosuje się mianowane roztwory reduktorów.

Do typowych metod oksydymetrycznych należą:

- a. manganometria** - KMnO_4 stosowany jako utleniacz;
- b. cerometria** - wykorzystuje utleniające właściwości $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$;
- c. chromianometria** - w charakterze utleniacza stosuje się $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lub K_2CrO_4 ;
- d. bromianometria** - KBrO_3 stosowany jako utleniacz.

Typową metodą reduktometryczną jest:

- e. tytanometria** - wykorzystująca silne zdolności redukujące związków tytanu trójwartościowego;

Na pograniczu oksydometrii i reduktometrii znajduje się:

f. jodometria - bardzo ważny dział analizy miareczkowej, stosujący zarówno roztwory utleniające - wolnego jodu, czy ewentualnie KIO_3 , jak również reduktorów - głównie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

8.3 Zasady używania biurety

8.3.1 Przygotowanie do miareczkowania

1. Dokładnie umyć biuretę tak, aby woda spływała równomiernie po ściankach, nie pozostawiając kropeł. Skrupulatne przestrzeganie czystości obowiązuje w odniesieniu do wszystkich naczyń miarowych, ponieważ pozostające na ściankach krople roztworu mianowanego mogą być źródłem poważnych błędów przy odmierzaniu objętości.
2. Kran biurety po wysuszeniu należy pokryć cienką warstwą wazeliny. Nasmarowany kran powinien być przezroczysty, a nie matowy.
3. Przemycić biuretę 2-3 razy niewielkimi ilościami roztworu mianowanego, starając się przy tym, aby po każdym przemyciu roztwór wyciekł z biurety możliwie całkowicie. Tym sposobem przeciwdziała się rozcieńczeniu roztworu mianowanego wodą, pozostającą zwykle na ściankach i w końcówce biurety.
4. Umieścić biuretę w statywie w położeniu dokładnie pionowym.
5. Napełnić biuretę nieco powyżej kreski zerowej roztworem mianowanym. Roztwór można wlewać przez poprzednio przepłukany lejek, pamiętając jednak o wyjęciu lejka zaraz po nalaniu roztworu, aby w czasie miareczkowania nie spływały z niego do biurety krople roztworu. Lepiej jednak wlewać roztwór bezpośrednio z butelki, co przy odrobinie ostrożności, nie jest trudne.
6. Całkowicie usunąć powietrze z końcówki biurety, zastępując je roztworem. W biuretach z wężykiem gumowym osiąga się to przez zgięcie wężyka, skierowanie końcówki szklanej w górę i ostrożne otwarcie ściskacza, natomiast w biuretach z kranem, poprzez otwarcie kranu. Pozostawienie w rurce powietrza, które w czasie miareczkowania może się wydostać na zewnątrz, grozi błędem kilku dziesiątych cm^3 przy odczycie objętości.
7. Doprowadzić poziom roztworu w biurecie dokładnie do kreski zerowej, wylewając nadmiar roztworu do podstawionego naczynia. Jeśli na końcu biurety pozostaje jeszcze kropla roztworu, usunąć ją przez dotknięcie ścianki tegoż naczynia.
8. Każde miareczkowanie zaczynać od poziomu zerowego. W ten sposób unika się pomyłek w odczytach objętości oraz zmniejsza się błędy wynikające z niedokładności podziałki.

8.3.2 Miareczkowanie

1. Nie wylewać roztworu z biurety zbyt szybko, ponieważ łatwo zdarzyć się może „przemiareczkowanie”, a przy tym pewna ilość cieczy pozostanie na ściankach biurety, skutkiem czego objętość zużytego roztworu będzie pozornie większa. Roztwór powinien wypływać z biurety kroplami (a nie strumieniem) z jednakową szybkością (3-4 kropel na sekundę).
2. Szybkość wypływu cieczy z biurety oraz objętość kropli zależy od wielkości otworka w końcówce. Aby określić objętość jednej kropli, należy wypuścić z biurety 100 kropeł roztworu i na podstawie zmiany położenia menisku określić ich objętość sumaryczną. Następnie podzielić otrzymaną objętość przez 100 i otrzymuje się objętość jednej kropli.
3. Całość miareczkowania przeprowadzić przy jednorazowym napełnieniu biurety. Nie dopełniać biurety w trakcie miareczkowania.

Uwaga! W trakcie sporządzania roztworów mianowanych naważka analityczna nie musi być równa obliczonej teoretycznie masie substancji potrzebnej do przygotowania roztworu. Do obliczeń stosujemy rzeczywistą (naważoną) masę substancji.

8.4 Acydymetria

8.4.1 Przygotowanie roztworu kwasu solnego

Kwas solny o stężeniu w przybliżeniu $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, sporządza się najczęściej przez rozcieńczenie wodą odpowiedniej ilości kwasu stężonego. Stężony kwas solny ma ciężar właściwy równy $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (najwyższe stężenie HCl spotykane w handlu, $12,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). W celu otrzymania roztworu $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ trzeba go rozcieńczyć około 125-krotnie. Należy więc odmierzyć cylindrem miarowym około 8 cm^3 stężonego kwasu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 1 dm^3 w butelce szklanej

8.4.2 Nastawianie miana kwasu solnego na czteroboran sodu (boraks)

W celu nastawienia miana należy odważyć na wadze analitycznej z dokładnością do $0,0001 \text{ g}$, w naczyniu wagowym, ilość boraksu potrzebnego do przygotowania 250 cm^3 roztworu o stężeniu około $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Naważkę przenieść do kolby miarowej na 250 cm^3 , a następnie nalać wody destylowanej (około $2/3$ objętości kolby). Po rozpuszczeniu czteroboranu sodu roztwór uzupełnić wodą do kreski a następnie dokładnie wymieszać.

Biuretę napełnić roztworem wcześniej przygotowanego kwasu solnego, a do kolby stożkowej pobrać pipetą 10 cm^3 przygotowanego mianowanego roztworu boraksu, rozcieńczyć wodą destylowaną, dodać 2-3 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować do zmiany barwy z żółtej na czerwoną. Miareczkowanie powtarzać do momentu, gdy różnica w ilości zużytego odczynnika miareczkującego pomiędzy poszczególnymi miareczkowaniemiami jest nie większa niż $0,1 \text{ cm}^3$ (miareczkowanie należy przeprowadzić co najmniej trzykrotnie). Obliczyć miano otrzymanego kwasu solnego.

8.4.3 Oznaczanie zawartości wodorotlenku sodu

Otrzymaną w kolbie o pojemności 100 cm^3 próbkę zawierającą NaOH, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Pobrać pipetą 10 cm^3 roztworu, przenieść do kolby stożkowej na 250 cm^3 i dodać 2-3 krople oranżu metylowego oraz pewną ilość wody destylowanej. Miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego do zmiany barwy z żółtej na czerwoną. Miareczkowanie powtórzyć co najmniej trzykrotnie (do momentu, gdy różnica w ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż $0,1 \text{ cm}^3$). Obliczyć masę NaOH w analizowanej próbce.

8.4.4 Oznaczanie zawartości węglanu sodu i wodorotlenku sodu metodą Winklera

Otrzymaną w kolbie o pojemności 100 cm^3 próbkę zawierającą NaOH i Na_2CO_3 uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Pobrać 10 cm^3 roztworu, przenieść do kolby stożkowej na 250 cm^3 , rozcieńczyć wodą destylowaną, dodać kilka kropel oranżu metylowego i miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego do pojawienia się czerwonego zabarwienia. Do drugiej kolby stożkowej na 250 cm^3 odmierzyć taką samą ilość analizowanego roztworu, dodać 10 cm^3 10 % roztworu chlorku baru (lub azotanu(V) baru), rozcieńczyć wodą destylowaną, a następnie całość, wraz z osadem, miareczkować tym samym roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny, aż do zupełnego odbarwienia miareczkowanego roztworu. Miareczkowanie powtórzyć co najmniej trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego w odpowiadających sobie miareczkowaniach nie jest większa niż $0,1 \text{ cm}^3$). W analizowanej próbce podać zawartość NaOH i Na_2CO_3 .

8.4.5 Oznaczanie zawartości węglanu sodu i wodorotlenku sodu metodą Wardera

Otrzymaną w kolbie o pojemności 100 cm^3 próbkę zawierającą NaOH i Na_2CO_3 uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Z tak przygotowanego badanego roztworu pobrać 20 cm^3 i przenieść do kolby stożkowej na 250 cm^3 , rozcieńczyć wodą destylowaną, dodać 3 krople fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego, aż do odbarwienia roztworu. Do odbarwionego roztworu dodać oranżu

metylowego i miareczkować do zmiany barwy na pomarańczową. Miareczkowanie powtórzyć co najmniej trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego w odpowiadających sobie etapach miareczkowania nie jest większa niż $0,1 \text{ cm}^3$). Obliczyć masy NaOH i Na_2CO_3 w badanej próbce.

8.5 Alkalimetria

8.5.1 Przygotowanie roztworu wodorotlenku sodu

Najczęściej stosowana obecnie metoda przyrządzania bezwęglanowych roztworów NaOH opiera się na fakcie, że Na_2CO_3 jest praktycznie nierozpuszczalny w stężonym, $18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworze wodorotlenku sodu. W tym celu w kolbie (250 cm^3) rozpuszcza się 50 g wodorotlenku sodu (cz.d.a.) w równej mu wagowo ilości wody destylowanej (**Uwaga!** Wkraplanie wody prowadzi bardzo ostrożnie - proces jest silnie egzotermiczny). Roztwór ten, tzw. ług Soerensena, przechowuje się w naczyniach z polietylenu, polipropylenu lub szklanych, pokrytych od wewnątrz warstwą parafiny.

W celu przygotowania roztworu o stężeniu ok. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, do butelki o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ pobrać pipetą 3 cm^3 klarownego, nasyconego roztworu wodorotlenku sodu (ługu Soerensena) i dodać ok. $0,5 \text{ dm}^3$ wody destylowanej. Roztwór dokładnie wymieszać.

8.5.2 Nastawianie miana wodorotlenku sodu na kwas szczawiowy

W celu nastawienia miana należy odważyć na wadze analitycznej z dokładnością do $0,0001 \text{ g}$, w naczyniu wagowym, ilość kwasu szczawiowego potrzebnego do przygotowania 500 cm^3 roztworu o stężeniu około $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Naważkę przenieść do kolby miarowej na 500 cm^3 , a następnie nalać wody destylowanej (około $2/3$ objętości kolby). Po rozpuszczeniu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, roztwór uzupełnić wodą do kreski a następnie dokładnie wymieszać.

Biuretę napęlić roztworem wcześniej przygotowanego ługu sodowego, natomiast do kolby stożkowej przenieść pipetą 10 cm^3 przygotowanego mianowanego roztworu kwasu szczawiowego, rozcieńczyć wodą destylowaną, dodać 2-3 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkować do pojawienia się trwałego, różowego zabarwienia. Czynność powtarzać minimum trzykrotnie (do momentu, gdy różnice pomiędzy kolejnymi miareczkowaniemiami nie są większe niż $0,1 \text{ cm}^3$). Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć miano roztworu ługu sodowego. Roztwór wodorotlenku sodu zmienia swoje miano podczas przechowywania, dlatego należy je sprawdzać co jakiś czas.

8.5.3 Oznaczanie zawartości kwasu solnego

Otrzymaną w kolbie o pojemności 100 cm^3 próbkę zawierającą HCl uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Po dokładnym wymieszaniu pobrać pipetą 10 cm^3 roztworu, przenieść do kolby stożkowej o objętości 250 cm^3 , dodać 2-4 kropli roztworu oranżu metylowego, rozcieńczyć wodą destylowaną i miareczkować mianowanym roztworem NaOH do zmiany barwy z czerwonej na żółtą. Miareczkowanie powtórzyć co najmniej trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego w odpowiadających sobie etapach miareczkowania nie jest większa niż $0,1 \text{ cm}^3$). Obliczyć masę HCl w analizowanej próbce.

8.6 Manganometria

8.6.1 Przygotowanie roztworu manganianu(VII) potasu

W celu przygotowania $0,5 \text{ dm}^3$ roztworu KMnO_4 o stężeniu około $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ należy odważyć, na wadze technicznej, około $1,6 \text{ g}$ odczynnika i rozpuścić w ok. $0,5 \text{ dm}^3$ wody destylowanej. Roztwór należy wymieszać i pozostawić w zamkniętej butelce przez kilkanaście dni, po czym przesączyć przez tygiel szklany z dnem o porowatości G-4.

8.6.2 Nastawianie miana manganianu(VII) potasu na kwas szczawiowy

Do nastawienia miana roztworu KMnO_4 należy wykorzystać kwas szczawiowy przygotowany do nastawiania miana NaOH w punkcie 8.5.2. Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm^3 przenieść pipetą 20 cm^3 mianowanego roztworu kwasu szczawiowego, dodać 25 cm^3 kwasu siarkowego ($1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), a następnie rozcieńczyć do około 100 cm^3 wodą destylowaną, podgrzać do temperatury $70\text{--}80^\circ\text{C}$ (w wyższej temperaturze następuje rozkład kwasu szczawiowego) i powoli miareczkować roztworem manganianu(VII) potasu, którego miano mamy wyznaczyć. Początkowo należy roztwór KMnO_4 wprowadzać bardzo wolno, po kropli, czekając każdorazowo na zupełne odbarwienie się miareczkowanego roztworu. Zbliżający się koniec miareczkowania można poznać po tym, że zmniejsza się szybkość znikania barwy manganianu(VII). Miareczkowanie należy uznać za skończone, gdy od jednej kropli roztworu KMnO_4 roztwór przybiera barwę różową, utrzymującą się w ciągu minuty. Temperatura w tym momencie nie powinna być niższa od 60°C . Oznaczanie miana KMnO_4 należy wykonać co najmniej 3–4 razy (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż $0,1 \text{ cm}^3$). Obliczyć średnie zużycie odczynnika miareczkującego i stężenie roztworu nadmanganianu potasu. Roztwór manganianu(VI) potasu zmienia swoje miano podczas przechowywania, dlatego należy je sprawdzać co jakiś czas.

8.6.3 Manganometryczne oznaczanie żelaza(II)

Otrzymań w kolbie o pojemności 100 cm^3 próbkę zawierającą Fe^{2+} , uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Następnie pobrać pipetą 10 cm^3 roztworu do kolby stożkowej na 250 cm^3 . Rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 cm^3 , dodać 40 cm^3 H_2SO_4 ($1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i miareczkować mianowanym roztworem KMnO_4 do wystąpienia trwałego różowego zabarwienia. W oparciu o otrzymane wyniki co najmniej trzech miareczkowań, w których różnica odczytów na biurecie nie przekraczała $0,1 \text{ cm}^3$, obliczyć średnie zużycie nadmanganianu potasu, a następnie określić zawartość żelaza(II) w badanej próbce.

8.6.4 Manganometryczne oznaczanie wapnia – wariant A

Otrzymań w kolbie o pojemności 100 cm^3 próbkę zawierającą Ca^{2+} uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Do trzech zlewek o pojemności 250 cm^3 pobrać po 10 cm^3 analitu, rozcieńczyć wodą (do około 50 cm^3) i dodać 5 cm^3 stężonego HCl .

Zawartość zlewki ogrzać prawie do wrzenia i dodać 20 cm^3 mianowanego roztworu kwasu szczawiowego (z punktu 8.5.2). Następnie, intensywnie mieszając roztwór, wprowadzić roztwór amoniaku (10 %) do uzyskania odczynu zasadowego. Strącony osad odsączyć używając lejka z dnem porowatym G4 i przemyć kilka razy małymi porcjami zimnej wody. Zawartość kolby ssawkowej przenieść ilościowo do kolby stożkowej (kolbę ssawkową przemyć małą ilością wody). Do roztworu dodać 40 cm^3 H_2SO_4 ($1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Obecny w roztworze nadmiar kwasu szczawiowego miareczkować w temperaturze 60°C , za pomocą mianowanego KMnO_4 do pojawienia się trwałej barwy. Powyższe czynności wykonać dla zawartości każdej ze zlewek. Obliczyć zawartość jonów wapnia w próbce.

8.6.5 Manganometryczne oznaczanie wapnia – wariant B

Otrzymań w kolbie o pojemności 100 cm^3 próbkę zawierającą Ca^{2+} uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Do trzech zlewek o pojemności 250 cm^3 pobrać po 10 cm^3 analitu, rozcieńczyć wodą (do około 50 cm^3) i dodać 5 cm^3 stężonego HCl .

Zawartość zlewki ogrzać prawie do wrzenia i dodać po 20 cm^3 mianowanego roztworu kwasu szczawiowego (z punktu 8.5.2). Następnie, intensywnie mieszając roztwór, wprowadzić roztwór amoniaku (10 %) do uzyskania odczynu zasadowego. Strącony osad odsączyć używając lejka z dnem porowatym G4 i przemyć kilka razy małymi porcjami 1 % roztworu szczawianu amonu, a następnie zimną wodą. Po opróżnieniu i dokładnym wypłukaniu kolby ssawkowej (oraz opłukaniu zewnętrznej strony nóżki lejka), osad rozpuścić w około 20 % kwasie siarkowym(VI) (przelewając ciepły roztwór kwasu przez lejek, stosując niewielkie podciśnienie). Uzyskany roztwór kwasu szczawiowego miareczkować mianowanym KMnO_4 do pojawienia się trwałego zabarwienia, zachowując temperaturę ok. 60°C . Powyższe czynności wykonać dla zawartości każdej ze zlewek. Obliczyć zawartość jonów wapnia w próbce.

8.7 Jodometria

8.7.1 Przygotowanie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu

W celu sporządzenia około $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworu tiosiarczanu sodu należy odważyć na wadze technicznej $12,5 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i rozpuścić w wodzie destylowanej w butli o pojemności 500 ml . Do roztworu dodać około $0,1 \text{ g}$ węglanu sodu i małą ilość (około 10 mg) jodku rtęci(II). Dodatek węglanu sodu zapobiega rozkładowi tiosiarczanu, które może następować pod wpływem dwutlenku węgla z powietrza, natomiast jodek rtęci działa antybakteryjnie, nie dopuszczając do rozkładu tiosiarczanu(VI) przez mikroorganizmy.

8.7.2 Nastawianie miana tiosiarczanu(VI) sodu na dichromian(VI) potasu

W celu nastawienia miana roztworu tiosiarczanu(VI) sodu należy przygotować trzy dokładne odważki (z dokładnością do $0,0001 \text{ g}$) dichromianu(VI) sodu lub potasu (cz. d. a.), każdą po około $0,1 \text{ g}$. Odważki umieścić w kolbach stożkowych, rozpuścić w około 50 ml wody destylowanej, dodać po 1 g KI oraz 5 ml stężonego HCl. Całość dokładnie wymieszać, przykryć szkiełkiem zegarkowym i pozostawić w ciemności (najlepiej w szafce) na $15\text{-}30$ minut. Wydzielony jod miareczkuje się roztworem tiosiarczanu(VI) sodu. Gdy mieszanina przybierze zabarwienie żółtozielone, należy dodać kilka mililitrów roztworu skrobi i miareczkować dalej, aż do zmiany zabarwienia z niebieskiego na jasnozielony. Następnie, dla każdej naważki, oblicza się stężenie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu. Uzyskane wyniki nie powinny różnić się o więcej niż $0,2 \%$. Roztwór tiosiarczanu(VI) sodu zmienia swoje miano podczas przechowywania, dlatego należy je sprawdzać co jakiś czas.

8.7.3 Jodometryczne oznaczanie miedzi(II)

Otrzymany roztwór zawierający jony miedzi(II) należy rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do objętości 100 ml . Po dokładnym wymieszanu pobrać pipetą 20 ml tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodając ok. 5 ml kwasu siarkowego(VI) ($1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz $1,5\text{-}2 \text{ g}$ stałego KI. Kolbę należy zatkać korkiem szklanym lub przykryć szkiełkiem zegarkowym, roztwór dokładnie wymieszać i odstawić na 10 minut w ciemne miejsce. Następnie miareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem tiosiarczanu(VI) sodu, dodając pod koniec miareczkowania (jasnobrązowe zabarwienie mieszaniny) kilka mililitrów roztworu skrobi. Miareczkowanie kończy się z chwilą zniknięcia niebieskiego zabarwienia. Miareczkowanie należy powtórzyć minimum trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż $0,1 \text{ cm}^3$). Wynik należy podać w przeliczeniu na masę jonów Cu(II) w próbce.

8.7.4 Przygotowanie roztworu jodu

W naczynku wagowym odważyć około $3,2 \text{ g}$ jodu (**Uwaga:** Jod jest pierwiastkiem powodującym korozję, nasypywanie i odsypywanie jodu z naczynka bezwzględnie należy prowadzić poza szalką wagi. Naczynko na wadze stawiać zamknięte. Do odważania jodu używać wagi technicznej – nie analitycznej!). Jod przesypać do szklanej butli, do której należy wprowadzić 25 cm^3 roztworu jodku potasu (40%). Zawartość butelki wymieszać, do rozpuszczenia jodu, następnie dodać ok. 220 cm^3 wody i ponownie wymieszać.

8.7.5 Nastawianie miana roztworu jodu na tiosiarczan(VI) sodu

W kolbie stożkowej umieścić 10 cm^3 roztworu jodu, dodać 50 cm^3 wody i 2 cm^3 HCl (ok. 15%) a następnie miareczkować mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pod koniec miareczkowania (słomkowe zabarwienie mieszaniny) do roztworu wprowadzić kilka mililitrów skrobi i miareczkować dalej, do odbarwienia roztworu. Miareczkowanie należy powtórzyć minimum trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż $0,1 \text{ cm}^3$). Obliczyć miano roztworu jodu.

8.7.6 Jodometryczne oznaczanie metanal (formaldehydu)

Roztwór otrzymany do analizy rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm^3 . W kolbie stożkowej umieścić 5 cm^3 badanego roztworu, dodać 10 cm^3 NaOH ($1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i 50 cm^3 mianowanego roztworu jodu (o stężeniu około $0,05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Tak uzyskaną mieszaninę pozostawić w ciemnym miejscu na 15 minut, uprzednio zamknąwszy lub przykrywszy kolbę, po czym dodać 10 cm^3 H_2SO_4 ($1,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Po kolejnych 2 minutach nadmiar jodu odmiareczkuje się mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pod koniec miareczkowania do mieszaniny dodać roztworu skrobi. Miareczkowanie należy powtórzyć minimum trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż $0,1\text{ cm}^3$). Obliczyć zawartość metanal.

8.8 Kompleksometria

8.8.1 Przygotowanie mianowanego roztworu EDTA

Aby przygotować $0,5\text{ dm}^3$ roztworu EDTA ($0,02\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) należy odważyć w naczynku wagowym około $3,7\text{ g}$ stałego wersenianu disodu z dokładnością do $0,0001\text{ g}$. Odważony odczynnik przenieść do kolby miarowej o pojemności $0,5\text{ dm}^3$, dodać około 300 cm^3 wody destylowanej i po rozpuszczeniu i wymieszaniu kompleksonu uzupełnić kolbę wodą destylowaną do kreski.

8.8.2 Kompleksonometryczne oznaczanie wapnia i magnezu

Przy wykonywaniu oznaczenia potrzebny jest bufor amonowy o $\text{pH} = 10$. Celem jego przygotowania na wadze technicznej należy odważyć $10,8\text{ g}$ NH_4Cl , a następnie rozpuścić związek w zlewce na 400 cm^3 w 40 cm^3 wody destylowanej, dodać 50 cm^3 25 % roztworu amoniaku i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 200 cm^3 .

Roztwór otrzymany do analizy rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm^3 . Oznaczenie przebiega w dwóch etapach.

- Oznaczenie ogólnej zawartości wapnia i magnezu

10 cm^3 roztworu przenieść pipetą do kolby stożkowej o objętości 250 cm^3 , a następnie dodać około 50 cm^3 wody destylowanej, około 25 cm^3 buforu amonowego i szczyptę czerni eriochromowej T. Następnie miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy roztworu z winno-czerwonej na fiołkowo-niebieską. Miareczkowanie należy powtórzyć minimum trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż $0,1\text{ cm}^3$).

- Oznaczenie wapnia

Do kolby stożkowej pobrać 10 cm^3 badanego roztworu, dodać 5 cm^3 roztworu NaOH (20 %) i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 cm^3 . Następnie dodać szczyptę mureksydu i miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z jasnoczerwonej na fioletową. Miareczkowanie należy powtórzyć minimum trzykrotnie (do momentu, gdy różnica ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż $0,1\text{ cm}^3$).

8.8.3 Przygotowanie mianowanego roztworu siarczanu(VI) cynku

Naważkę ZnSO_4 , potrzebną na przygotowanie 250 cm^3 roztworu o stężeniu około $0,05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, odważyć na wadze analitycznej z dokładnością do $0,0001\text{ g}$, przenieść do kolby miarowej o podanej objętości, rozpuścić w małej ilości wody i dopełnić do kreski. Roztwór dokładnie wymieszać.

8.8.4 Kompleksonometryczne oznaczanie glinu i żelaza(III)

Przy wykonywaniu oznaczenia potrzebny jest bufor octanowy o $\text{pH} = 5$. Celem jego przygotowania na wadze technicznej należy odważyć 40 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, a następnie rozpuścić związek w zlewce o pojemności 400 cm^3 w 50 cm^3 wody destylowanej, dodać 2 cm^3 stężonego kwasu octowego i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 100 cm^3 . Bufor red-ox przygotować przez zmieszanie 1 cm^3 roztworu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o stężeniu 1 % z 4 cm^3 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o tym samym stężeniu a następnie rozcieńczenie do objętości 20 cm^3 – mieszanina ta jest nietrwała.

Roztwór otrzymany do analizy rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm^3 . 10 cm^3 roztworu przenieść pipetą do kolby stożkowej o objętości 250 cm^3 , a następnie dodać około 20 cm^3 wody destylowanej i kilka kropel roztworu wskaźnika (alkoholowy roztwór kwasu salicylowego lub sulfosalicylowego). Odczyn tak uzyskanej mieszaniny powinien wynosić między 2 a 3 jednostki pH (sprawdzenia odczynu należy dokonać przy pomocy pH -metru, pamiętając o opłukaniu, po pomiarze, końcówki elektrody wodą destylowaną, celem uniknięcia strat jonów żelaza w próbce – elektrodę należy także opłukać wodą destylowaną przed pomiarem, po wyjęciu z roztworu kondycjonującego; w razie jeśli odczyn nie mieści się w podanych granicach, należy dodać kwasu octowego lub roztworu amoniaku). Następnie, po ogrzaniu mieszaniny do około 40°C miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy roztworu z fioletowej (w przypadku kwasu sulfosalicylowego – malinowej) na żółtą. Pod koniec miareczkowania dodawanie roztworu EDTA należy wykonywać powoli, odczekując ok. 15 s przed dodaniem kolejnej kropli. Zużyta ilość EDTA odpowiada zawartości żelaza(III). Następnie, do mieszaniny należy dodać, przy użyciu biurety, nadmiar roztworu kompleksonu (40 cm^3). Roztwór ogrzewa się do wrzenia a następnie dodaje powoli, intensywnie mieszając, około 10 cm^3 buforu octanowego. Tak uzyskaną mieszaninę gotować 3 minuty. Po ostudzeniu odczyn roztworu powinien wynosić 3-6 (w razie konieczności, należy dodać kwas octowy lub octan sodu). Do zimnej mieszaniny wprowadzić 0,5 cm^3 mieszaniny $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oraz 0,5 cm^3 wskaźnika (0,3 % 3,3'-dimetylnaftydyny w CH_3COOH). Próbkę rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 150 cm^3 a następnie odmiareczkować nadmiar wersenianu za pomocą mianowanego roztworu siarczanu(VI) cynku. Koniec miareczkowania wiąże się ze zmianą barwy z żółtej na jasnorożową (przechodzącą we fioletowo-czerwoną).

8.9 Merkurymetria

8.9.1 Przygotowanie roztworu azotanu(V) rtęci(II)

Naważyć na wadze technicznej 1,7 g azotanu(V) rtęci(II), przenieść do szklanej butelki, dodać 5 cm^3 HNO_3 (2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i 50 cm^3 wody. Po rozpuszczeniu uzupełnić wodą do 250 cm^3 .

8.9.2 Nastawianie miana azotanu(V) rtęci(II) na chlorek sodu

W kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3 rozpuścić około 0,12 g chlorku sodu (odważonego z dokładnością do 0,0001 g), uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Pobrać 10 cm^3 tak uzyskanego roztworu, przenieść do kolby stożkowej o pojemności 250 cm^3 , dodać 5 cm^3 HNO_3 (0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Po dodaniu 1 cm^3 wskaźnika (0,1 % difenylokarbazonu w etanolu) mieszaninę miareczkować roztworem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ do pojawienia się fioletkowiebieskiego zabarwienia. Obliczyć miano roztworu azotanu(V) rtęci(II).

8.9.3 Merkurymetryczne oznaczanie bromków

Analizowany roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 100 cm^3 w kolbie miarowej. Dokładnie wymieszać. Do kolby stożkowej pobrać 20 cm^3 próbki, zakwaszyć dodając 5 cm^3 roztworu HNO_3 o stężeniu 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a następnie dodać 1 cm^3 difenylokarbazonu. Tak uzyskana mieszaninę miareczkować mianowanym roztworem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ do pojawienia się fioletkowiebieskiego zabarwienia. Obliczyć zawartość bromków w próbce.

8.10 Analiza wagowa

8.10.1 Wagowe oznaczanie niklu(II) w postaci dimetyloglioksymianu

Przed przystąpieniem do wagowego oznaczania niklu, należy tygiel szklany z dnem porowatym G4 umieścić w suszarce w temperaturze 120°C, ogrzewać przez 2 godziny, następnie po ochłodzeniu, zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001g. Do pobrania analizy przygotować zlewkę o pojemności 400 cm³. Otrzymaną próbkę zawierającą jony niklu(II) rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 50 cm³ i dodać 2 cm³ kwasu solnego (15 %). Roztwór ogrzać do temperatury około 60°C, po czym wlać 25 cm³ etanolowego roztworu dimetyloglioksymu (1 %). Mieszając zawartość zlewki bagietką szklaną dodawać stężony roztwór amoniaku, aż do uzyskania wyraźnego zapachu mieszaniny. Po strąceniu osadu zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i wstawić na 30 minut do łaźni wodnej o temperaturze 60°C, po czym odsączyć osad, stosując tygiel szklany G4. Osad starannie przemyć gorącą wodą, po czym tygiel wraz z zawartością suszyć do stałej masy w suszarce w temperaturze 110-120°C. Z różnicy mas tygla z osadem i bez osadu, obliczyć masę niklu w otrzymanej analizie.

8.10.2 Wagowe oznaczanie glinu w postaci 8-hydroksychinolinianu

Przed przystąpieniem do wagowego oznaczania, należy tygiel szklany z dnem porowatym G4 umieścić w suszarce w temperaturze 120°C, ogrzewać przez 2 godziny a następnie, po ochłodzeniu, zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001g. Roztwór badany rozcieńczyć w zlewce wodą do 150 cm³ i ogrzać do temperatury około 80°C. Dodać 5 % roztworu 8-hydroksychinoliny (w 1 mol·dm⁻³ kwasie octowym) w niewielkim nadmiarze (w sumie około 20 cm³). Dodawać, powoli mieszając, 15 % roztwór octanu amonowego tak długo, aż zacznie się wytrącać 8-hydroksychinolinian glinu, i ponad to jeszcze 25 cm³. Żółte zabarwienie cieczy nad skoaagulowanym osadem wskazuje na obecność nadmiaru odczynnika strącającego w roztworze. Utrzymywać przykryte szkiełkiem naczynie z wydzielonym osadem, na łaźni wodnej, w temp. 60-70°C w ciągu 1 godziny, po czym odsączyć osad stosując tygiel szklany G4. Przemyć osad gorącą wodą aż do całkowitego odmycia wolnej 8-hydroksychinoliny (przesącz ze słabo kwaśnym roztworem Fe(III) nie powinien dawać ciemnego zabarwienia). Tygiel z osadem suszyć w temp. 130-140°C do stałej masy. Z różnicy mas tygla z osadem i bez osadu, obliczyć masę glinu w otrzymanej analizie.

9 Chromatografia

Chromatografia jest techniką analityczną i preparatywną wykorzystującą rozdzielanie mieszanin substancji na poszczególne składniki, bądź ich grupy (frakcje), dzięki różnicom w zachowaniu się tych składników w układzie dwóch faz, w których jedna nie zmienia swego położenia (faza nieruchoma, stacjonarna), druga zaś porusza się względem pierwszej w określonym kierunku (faza ruchoma, roztwór rozwijający).

9.1 Podział chromatografii zależnie od dominującego mechanizmu procesu rozdziału

Ze względu na dominujący mechanizm rozdziału chromatografię dzieli się na:

a. adsorpcyjną - gdy fazą ruchomą jest ciecz lub gaz, a nieruchomą ciałem stałym o właściwościach adsorbujących i odpowiednim rozdrobnieniu (np.: żel krzemionkowy, tlenek glinowy, węgiel aktywny itp.). Rozdział jest powodowany różnicami współczynników adsorpcji.

b. podziałową - gdy fazą ruchomą jest ciecz lub gaz, a stacjonarną - ciecz zatrzymana na odpowiednim nośniku (bibuła, ziemia okrzemkowa, kulki szklane itp.). Rozdział jest wynikiem różnic współczynników podziału.

c. jonowymienną - gdy fazą ruchomą jest ciecz, a stacjonarną wymienniczką jonową. Rozdział zależy od różnic w sile wiązania składników przez wymienniczkę.

d. żelową - gdy fazą ruchomą jest ciecz, a nieruchomą granulowany, jednorodny spęczniały żel. Rozdział jest powodowany różnicami w zdolnościach dyfundowania substancji do drobin żelu, a więc różnicami w wielkości cząsteczek składników.

9.2 Podział chromatografii w zależności od sposobu przeprowadzania rozdziału

Ze względu na sposób prowadzenia podziału, chromatografię dzieli się na:

a. bibułową - w której fazą nieruchomą jest odpowiednio przygotowana (np.: zaimpregnowana) specjalna bibuła chromatograficzna pocięta na arkusze, paski lub krążki. W pobliżu krawędzi arkusza bądź paska lub środka krążka nanosi się na tzw. punkt startowy (krople badanego roztworu), a następnie powoduje się przepływ fazy ruchomej, co prowadzi do rozdzielania składników mieszaniny (tzw. rozwijanie chromatogramu). Proces odbywa się w odpowiednim szczelnym naczyniu tzw. komorze chromatograficznej. Po zakończeniu rozwijania otrzymuje się plamy (lub pasma) chromatograficzne poszczególnych składników (lub frakcji), które uwidacznia się, np.: przez przeprowadzenie reakcji barwnych (tzw. wywoływanie chromatogramu), obserwację w świetle nadfioletowym itp. Przez porównanie z analogicznie wykonanym chromatogramem mieszaniny substancji wzorcowych identyfikuje się poszczególne składniki, a przez porównanie wielkości intensywności plam uzyskuje się wyniki ilościowe.

b. cienkowarstwową - w której fazę nieruchomą nanosi się w postaci cienkiej równomiernej warstewki na płytkę szklaną, arkusik folii aluminiowej czy tworzywa sztucznego. Dalsze postępowanie jest podobne jak w chromatografii bibułowej.

c. kolumnową - kolumnę (najczęściej szklaną) wypełnia się fazą nieruchomą (adsorbentem, nośnikiem nasyconym ciekłą fazą nieruchomą, jonitem, granulowanym żelem) i na jej szczyt wprowadza badany roztwór, a następnie fazę ruchomą (eluent). Zachodzi rozdzielanie składników, które bądź pozostają w kolumnie (tworząc oddzielne pasma) lub są kolejno wymywane (elucja). W poszczególnych porcjach wycieku (eluatu) przeprowadza się oznaczenia rozdzielanych składników, np.: przez miareczkowanie, pomiar refrakcji itd.

d. gazową - w której fazą ruchomą jest gaz, a faza nieruchoma jest umieszczona w kolumnie. Próbkę (gaz, ciecz) wstrzykuje się przed kolumną do strumienia przepływającego z określoną prędkością i pod określonym ciśnieniem gazu nośnego. Za kolumną znajduje się detektor czuły na zmiany składu gazu, którego sygnały są zapisywane w postaci chromatogramu. Chromatografię gazową wykonuje się w chromatografach gazowych wyposażonych w urządzenia sterujące przepływem gazów, temperaturą pracy, różnego typu detektory itp. W ustalonych warunkach pracy czas wyjścia składnika z kolumny umożliwia jego identyfikację, a powierzchnia piku jest proporcjonalna do jego zawartości. Chromatografia gazowa jest stosowana powszechnie do celów analitycznych (chromatografia gazowa analityczna); do otrzymywania czystych substancji (chromatografia gazowa preparatywna) oraz w badaniach fizykochemicznych.

e. cieczerową - w której fazą ruchomą jest ciecz przepływająca przez kolumnę sposób ciągły i pod ciśnieniem do kilkudziesięciu MPa. Wykonuje się ją w chromatografach cieczerowych działających podobnie jak chromatograf gazowy.

9.3 Oznaczanie całkowitego stężenia soli metodą jonowymienną

Na dno biuretu, przy pomocy pręta szklanego, wsunąć zwitek waty nie ubijając go zbyt mocno. Biureto umieścić w statywie i wlać do niego zawiesinę kationitu w wodzie. Nadmiar wody wypuścić, otwierając zacisk biurety, nie dopuszczając jednocześnie do dostania się powietrza w złożu jonitu. Po sedymentacji ziaren żywicy, czoło złoża powinno znajdować się około 20 cm poniżej górnego otworu biurety. W razie konieczności dolać niewielką ilość zawiesiny. Ciecz w biurecie spuścić do poziomu 2-4 mm powyżej górnej granicy złoża. Tak przygotowana kolumna jest gotowa do użycia.

Do pobrania analizy przygotować zlewkę o pojemności 200 cm³. Badaną próbkę, zawierającą chlorki różnych metali, nanieść na czoło kolumny wypełnionej kationitem w formie wodorowej uważając, aby nie wzburzyć złoża. Zlewkę przepłukać małą ilością wody, roztwór również wprowadzić na kolumnę. Pod wylot biurety podstawić kolbę miarową o pojemności 250 cm³ i ustawić przepływ na 2 cm³/min. Zbierać wyciek z kolumny, przepłukując ją około 200 cm³ wody destylowanej. Wycieki uzupełnić w kolbie miarowej wodą

destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolby pobrać pipetą 20 cm³ zebranego roztworu i oznaczyć zawartość kwasu miareczkując roztwór mianowanym wodorotlenkiem sodu, z zastosowaniem oranżu metylowego jako wskaźnika, do zmiany barwy z czerwonej na żółtą.
Po zakończeniu doświadczenia jonitu nie wyrzucać – umieścić go w zlewce z żywicą do regeneracji.

10 Przykładowe zadania

- 10 ml 1 M roztworu KCl umieszczono w kolbie miarowej i dopełniono do 200 ml. Pobrano 5 ml tego roztworu i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 500 ml, dopełniając wodą do kreski. Zakładając, że gęstości roztworów są równe 1 g/ml, obliczyć:
a/ stężenie molowe i procentowe otrzymanego roztworu,
b/ ile gramów KCl znajduje się w drugiej kolbie miarowej.
- Ile należy wziąć 96% H_2SO_4 ($d = 1,85 \text{ g/ml}$), a ile wody, aby otrzymać 250 ml roztworu o stężeniu 1 mol/litr?
- Obliczyć pH następujących roztworów:
a/ 1 M kwasu octowego ($K = 1,85 \cdot 10^{-5}$)
b/ 0,1 M roztworu NaOH
c/ buforu powstałego przez zmieszanie 100 ml 0,1 M NH_4OH ($K = 1,85 \cdot 10^{-5}$) oraz 50 ml 0,2 M NH_4Cl .
- 18 g stałego KMnO_4 umieszczono w kolbie miarowej i dopełniono do 2000 ml. Pobrano 5 ml tego roztworu i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 500 ml, dopełniając wodą do kreski. Zakładając, że gęstości roztworów są równe 1 g/ml, obliczyć:
a/ stężenie molowe i procentowe otrzymanego roztworu,
b/ ile gramów KMnO_4 znajduje się w drugiej kolbie miarowej.
- Ile należy wziąć 60% HNO_3 ($d = 1,20 \text{ g/ml}$), a ile wody, aby otrzymać 300 ml roztworu o stężeniu 0,2 mol/litr?
- Obliczyć pH następujących roztworów: a/ mieszaniny 100 ml 10% KOH i 100 ml 10% HCl, przy założeniu, że gęstości roztworów są równe 1 g/ml. b/ buforu powstałego przez zmieszanie 100 ml 0,1 M kwasu octowego ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$) oraz 200 ml 0,2 M octanu sodu. O ile zmieni się pH tego roztworu, jeżeli do tej mieszaniny dodamy 150 ml wody?
- 2,54 g CaCl_2 umieszczono w kolbie miarowej i dopełniono do 250 ml. Pobrano 5 ml tego roztworu i rozcieńczono do 1000 ml. Obliczyć stężenie molowe i procentowe otrzymanego roztworu (gęstości przyjmujemy jako równe 1 g/ml).
- Jakie jest pH 0,002 M roztworu kwasu benzooesowego ($K = 6,6 \cdot 10^{-5}$)? O ile jednostek zmieni się ta wartość, jeśli do 100 ml roztworu tego kwasu dodamy 400 ml wody?
- Ile należy wziąć 0,1 m roztworu kwasu octowego, a ile 0,05 M roztworu octanu sodu, aby otrzymać 250 ml roztworu buforowego o $\text{pH} = 5,5$? O ile zmieni się pH tego buforu po dodaniu 0,1 milimola NaOH? ($K_{\text{kwasu octow.}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$)
- 5,85 g roztworu NaCl umieszczono w kolbie i dopełniono do 1000 ml. Z kolby pobrano 1 ml tego roztworu i umieszczono w innej kolbie miarowej, dopełniając ją do 250 ml. Jak będzie stężenie molowe i procentowe końcowego roztworu (gęstości roztworów przyjmujemy za równe 1 g/ml)?
- Zmieszano 200 g 10% HNO_3 ($d = 1,05 \text{ g/ml}$) oraz pewną ilość 5 M HNO_3 ($d = 1,19 \text{ g/ml}$) uzyskując roztwór 20 %. Jaka objętość 5 M kwasu została użyta do sporządzenia tego roztworu?
- Jakie jest pH 0,05 M roztworu HNO_3 ($K = 4,5 \cdot 10^{-4}$)? O ile jednostek zmieni się ta wartość, jeśli ten roztwór rozcieńczymy dwudziestokrotnie?
- Do 500 ml 0,1 M NH_4OH ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) dodano 500 ml 0,05 M HCl.
a/ obliczyć pH otrzymanego roztworu,
b/ o ile zmieni się pH tego roztworu po dodaniu 2 milimoli HCl, a o ile, jeśli dodamy 2 milimole NaOH
- Próbkę metalicznego glinu o masie 1,35g rozтворzono w 50 ml 36% HCl ($d = 1,19 \text{ g/ml}$). Otrzymany roztwór rozcieńczono do 250 ml. Obliczyć stężenie molowe powstałego roztworu związku glinu oraz objętość wydzielonego gazu.

15. Zmieszano 100 ml 10% roztworu NH_4OH ($d = 0,96 \text{ g/ml}$) oraz 250 ml 1 M roztworu NH_4OH ($d = 0,92 \text{ g/ml}$). Obliczyć stężenie procentowe, molowe, oraz gęstość powstałego roztworu.

16. Obliczyć pH następujących roztworów:

- 0,04 M kwasu octowego

- 0,07 M NH_4OH

- roztworu powstałego przez rozcieńczenie 10 ml 0,01 M słabego jednoprotowego kwasu HA ($K = 4,4 \cdot 10^{-6}$) do objętości 25,0 ml.

17. Zmierzono pH pewnego roztworu i uzyskano wartość 5,55. Jakiej jest stężenie molowe tego roztworu, jeżeli substancją rozpuszczoną był:

a/ HNO_3 ($K = 4,5 \cdot 10^{-4}$),

b/ CH_3COOH ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$),

18. Próbkę metalicznego magnezu o masie 2,43 g roztopiono w 50 ml 10% H_2SO_4 ($d = 1,06 \text{ g/ml}$). Otrzymany roztwór rozcieńczono do 150 ml. Obliczyć stężenie molowe powstałego roztworu soli magnezu oraz objętość wydzielonego gazu.

19. Zmieszano 50 ml 10% roztworu KOH ($d = 1,08 \text{ g/ml}$) oraz 100 ml 5 M roztworu KOH. Obliczyć stężenie procentowe, molowe, oraz gęstość powstałego roztworu.

20. Obliczyć pH następujących roztworów:

- 0,02 M HClO $K = 4 \cdot 10^{-8}$

- 0,001 M roztworu aniliny $K = 4 \cdot 10^{-10}$

- roztworu powstałego przez rozcieńczenie 10 ml 0,02 M roztworu słabej zasady BOH ($K = 4,4 \cdot 10^{-6}$) do objętości 250 ml.

21. Zmierzono pH pewnego roztworu i uzyskano wartość 5,79. Jakiej jest stężenie molowe tego roztworu, jeżeli substancją rozpuszczoną był: a/ HCl , b/ HCOOH ($K = 2,2 \cdot 10^{-4}$), c/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K = 6,6 \cdot 10^{-5}$).

22. Jaka objętość 1 M roztworu szczawianu sodu zużyje się do strącenia Ca^{2+} z roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 100 mg węglanu wapnia w kwasie solnym?

23. Jakiej jest stężenie molowe HCl , jeżeli na zmiareczkowanie 0,2345 g Na_2CO_3 zużyto 15 ml tego kwasu?

24. a/ W celu oznaczenia ilości HCl w próbce przygotowano ok. 0,1 M roztwór NaOH . Aby oznaczyć dokładne stężenie NaOH przygotowano odważkę 0,6184 g dwuwodnego kwasu szczawowego $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, którą rozpuszczono w wodzie destylowanej i dopełniono w kolbce miarowej do 100 cm^3 . 10 cm^3 tak przygotowanego roztworu miareczkowano roztworem NaOH uzyskując średni wynik z czterech miareczkowań 8,95 cm^3 . Obliczyć stężenie molowe roztworu NaOH .

b/ Zmianowanym roztworem NaOH miareczkowano 10 cm^3 próbki HCl o nieznannej zawartości otrzymując średni wynik 11,2 cm^3 . Obliczyć ilość mg HCl w badanej próbce.

25. Na zmiareczkowanie 0,2000 g próbki NaCl zużyto 20 ml roztworu AgNO_3 . Jakiej było stężenie molowe roztworu AgNO_3 ?

26. Do roztworu zawierającego Al^{3+} dodano 10 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,2 M. Nadmiar czynnika kompleksującego odmiareczkowano 5 ml 0,1 M roztworu ZnSO_4 . Obliczyć masę glinu w badanej próbce.

27. Ile ml 0,1 M roztworu azotanu srebra zostanie zużyte na zmiareczkowanie chlorków, jeżeli roztwór miareczkowany zawiera 100 mg mieszaniny NaCl i NaNO_3 w stosunku masowym 1:5?

28. Na zmiareczkowanie 0,1000 g próbki NaCl zużyto 15 ml roztworu azotanu srebra. Jakiej jest stężenie molowe tego roztworu?

29. Próbkę zawierającą jony wapnia i magnezu rozcieńczono do objętości 100 ml. Pobrano dwie porcje po 20 ml i miareczkowano jedną z nich wobec czerni eriochromowej T, używając 17,5 ml 0,05 M EDTA. Drugą próbkę miareczkowano wobec mureksydu (oznaczenie wapnia) i zużyto 11,4 ml tego samego roztworu EDTA. Obliczyć zawartość jonów wapnia i magnezu w próbce.

30. Aby nastawić miano roztworu EDTA odważono 0,2434g magnezu, rozpuszczono w HCl i rozcieńczono do 1000 ml. Na zmiareczkowanie 20 ml tak przygotowanego roztworu zużyto 22,2 ml roztworu EDTA. Obliczyć miano EDTA.
31. Obliczyć masę miedzi w próbce, jeśli na zmiareczkowanie jodu wydzielonego z tej próbki zużyto 15 ml 0,1 M roztworu tiosiarczanu sodu.
32. Ile gramów NaCl należy odważyć do wagowego oznaczania chlorków w postaci AgCl, aby masa otrzymanego osadu wynosiła 0,1000 g?
33. Ile ml 0,1M roztworu chlorku baru niezbędne jest do wytrącenia jonów siarczanowych otrzymanych po utlenieniu próbki pirytu (FeS), jeśli wiadomo, że piryt zawierał 49% wagowych siarki?
34. Ile mg każdego z jonów znajduje się w 200 ml nasyconego roztworu fosforanu wapnia?
35. W 100 ml nasyconego roztworu jodanu baru znajduje się 25,7 mg jonów jodanowych. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności tego związku.
36. Obliczyć stężenie molowe wszystkich jonów w nasyconym roztworze $PbCl_2$.
37. Do 100 ml nasyconego roztworu AgCl dodano 0,25 g stałego NaCl. Obliczyć stężenie jonów Ag w powstałym roztworze.
38. Ile gramów substancji zawierającej siarczan sodu i potasu zmieszany w stosunku masowym 1:1 należy odważyć, aby po rozpuszczeniu i wytrąceniu siarczanów osad $BaSO_4$ miał masę 1.0000g?
39. Z mieszaniny chlorku żelaza(III) i chlorku glinu(III) o masie 0,5000g wytrącono mieszaninę wodorotlenków, wyprażono i zważono. łączna masa tlenku glinu(III) i tlenku żelaza(III) wyniosła 0,2500g. Obliczyć skład procentowy mieszaniny chlorków.
40. Próbkę o masie 0,1000g zawierającą chlorek sodu i chlorek potasu rozpuszczono, a następnie wytrącono chlorki używając 15 ml 0,1M $AgNO_3$. Obliczyć skład procentowy mieszaniny wyjściowej.
41. Na zmiareczkowanie próbki zawierające jony Fe^{2+} zużyto 20 ml roztworu $KMnO_4$ o stężeniu $c(1/5 KMnO_4) = 0,1 M$. Obliczyć ilość żelaza w próbce w przeliczeniu na $FeSO_4$?
42. Obliczyć stężenie kwasu solnego, jeśli na zmiareczkowanie próbki boraksu o masie 0,1000g zużyto 11 ml tego kwasu.
43. Jaką objętość 0,1M HCl zużyje się na zmiareczkowanie odważki 15mg CaO ?
44. Odważkę 0,2g dichromianu(VI) potasu rozpuszczono w wodzie, zakwaszono, i dodano nadmiar stałego KI. Wydzielony jod odmiareczkowano wobec wskaźnika skrobiowego roztworem tiosiarczanu sodu używając 25 ml tego roztworu. Obliczyć stężenie molowe roztworu tiosiarczanu.
45. Nastawiano miano roztworu $KMnO_4$ na arsenik. Na zmiareczkowanie próbki 0,2000g As_2O_3 zużyto 20ml tego roztworu. Obliczyć stężenie $KMnO_4$.
46. Próbkę wody utlenionej o masie 10g rozcieńczono do 100ml. 10ml tak przygotowanego roztworu miareczkowano w środowisku kwaśnym roztworem $KMnO_4$, którego 1ml jest równoważny 7,00 mg szczawianu sodu. Otrzymano wynik 15 ml. Jakie jest stężenie procentowe badanej próbki wody utlenionej?
47. Roztwór do analizy zawiera 50mg $CuSO_4$. Ile stałego KI należy dodać do tego roztworu, aby mieć pewność, że wydzielony jod jest chemicznie równoważny ilości jonów miedzi(II) w roztworze?
48. Do roztworu zawierającego siarczany dodano 45 ml 0,02M roztworu $BaCl_2$. Odsączono i przemyto osad. Do przesączu dodano 20ml roztworu EDTA o stężeniu 0,02 M. Nadmiar EDTA miareczkowano wobec czerni eriochromowej T używając 10ml roztworu $MgCl_2$ o stężeniu 0,01M. Obliczyć zawartość siarczanów w analizowanym roztworze.

49. Próbkę o masie 0,1000g zawierającą nikiel(II) analizowano oznaczając nikiel wagowo w postaci dimetyloglioksymianu. Otrzymano 0,1234g osadu kompleksu. Obliczyć zawartość procentową niklu w próbce.

50. Student otrzymał do analizy próbkę zawierającą jony magnezu(II). Po przeniesieniu jej do kolby miarowej na 100 cm³ i dopełnieniu wodą destylowaną do kreski pobrał 25 cm³ w ten sposób otrzymanego roztworu i poddał procedurze kompleksometrycznego oznaczania magnezu używając 11,3 cm³ roztworu kompleksonu II o stężeniu 0,005 mol/dm³. Oblicz stężenie jonów magnezowych w otrzymanej przez studenta próbce wiedząc, że jej objętość wynosiła 11,5 cm³.

51. Silny aromat gorczycy i jej przetworów (np.: musztardy) pochodzi od obecnego w nasionach izotiocyanianu allilu. Aby ustalić zawartość tego związku, co jest istotne z punktu widzenia farmakologicznych zastosowań gorczycy, 5,000 g sproszkowanych nasion zalano w kolbie wodą i poddano destylacji z parą wodną. Destylujący olejek zbierano do odbieralnika zawierającego wodę amoniakalną. Do tak uzyskanego roztworu dodano 20 cm³ roztworu azotanu srebra o stężeniu 0,1 M i uzupełniono wodą do objętości 100 cm³. Po 24 godzinach mieszaninę zagotowano, w celu koagulacji wytrąconego siarczku srebra, powstałego w wyniku reakcji jonów Ag⁺ z siarkowodorem tworzącym się podczas hydrolizy izotiocyanianu allilu. Osad odsączono, a z roztworu pobrano 25 cm³ i miareczkowano nadmiar jonów srebrowych za pomocą tioocyanianu amonu o stężeniu 0,052 M wobec siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu jako wskaźnika. Oblicz procentową zawartość farmakologicznie aktywnego składnika nasion wiedząc, że czerwone zabarwienie roztworu pojawiło się po wprowadzeniu 7,0 cm³ rodanku.

52. Pasta do zębów, obok swoich funkcji czyszczących, jest także źródłem fluoru – pierwiastka ważnego dla budowy zdrowych, odpornych na próchnicę zębów. Normy zakładają zawartość jonów F⁻ w paście na poziomie 900-1000 ppm. W celu oznaczenia zawartości jonów fluorkowych w „podejrzanej” paście, 50 g preparatu umieszczono w kolbie, dodano stężonego kwasu siarkowego(VI) i oddestylowano fluorowodór z parą wodną, pochłaniając destylat w 0,1 M roztworze KOH. Po zakończeniu destylacji roztwór w odbieralniku zobojętniono za pomocą HNO₃ i rozcieńczono do objętości 100 cm³. Pobrano 20 cm³ uzyskanej próbki, a następnie miareczkowano 0,0124 M azotanem(V) toru wobec oranżu ksylenowego. Zużyto 33,9 cm³ titranta. Czy badana pasta spełnia wymogi dotyczące zawartości związków fluoru?

53. Aby oznaczyć zawartość siarczanów(VI), pochodzących z siarczanu(VI) glinu dodawanego w celu koagulacji i utrzymania pH na odpowiednim poziomie, w papierze, zmineralizowano próbkę produktu, a pozostały popiół rozpuszczono w stężonym HNO₃. Po przesączeniu, obecne w roztworze jony siarczanowe(VI) wytrącono w formie siarczanu(VI) baru. Osad odsączono, przemyto i rozpuszczono w stężonej wodzie amoniakalnej z dodatkiem 50 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,1002 M. Nadmiar EDTA odmiareczkowano 0,0574 M MgCl₂ wobec czerni solochromowej, używając 28,9 cm³ soli magnezu. Oblicz procentową zawartość siarki w papierze.

54. Związki miedzi są często stosowane jako środki grzybobójcze, na przykład w rolnictwie. Typowymi preparatami miedziowymi, stosowanymi jako fungicydy, są zasadowe węglany miedzi, używane w formie zawiesiny lub pudru. Aby oznaczyć zawartość miedzi w warzywach opryskiwanych fungicydami, 100g pomidorów zmineralizowano a pozostałość rozpuszczono w HNO₃ i rozcieńczono do objętości 100 cm³. 10 cm³ tak uzyskanego roztworu miareczkowano, po zalkalizowaniu amoniakiem, za pomocą roztworu błękitu oksynowego o stężeniu 1*10⁻⁴ M. Trwałe zabarwienie roztworu uzyskano po wprowadzeniu 10,2 cm³ kompleksonu. Oblicz zawartość miedzi w świeżych pomidorach.

UWAGA: Błękit oksynowy – barwnik ftaleinowy zawierający fragment 8-hydroksychinolonowy tworzy z miedzią kompleks o stechiometrii 2:1.

55. Do próbki zanieczyszczonego SrCl₂ o masie 2 g dodano 50 cm³ 0,0525 mol/dm³ AgNO₃. Nadmiarowe jony Ag⁺ oznaczono metodą Volharda używając 6,5 cm³, 0,05 mol/dm³ roztworu charakterystycznego dla tej metody odczynnika. Obliczyć zawartość czystego SrCl₂ w próbce.

56. Stosowana dawniej metoda oznaczania twardości wody opierała się na miareczkowaniu próbki mianowanym roztworem mydła potasowego (najczęściej palmitynianu potasu). Koniec miareczkowania wyznaczano w oparciu o pojawienie się trwałej piany. W celu wykonania oznaczenia 11,8754 g palmitynianu potasu rozpuszczono uzyskując 1 dm³ roztworu. Tak przygotowanym mydłem Clarka miareczkowano 100 cm³ badanej wody. Po wprowadzeniu 32,4 cm³ titranta pojawiła się piana. Podaj zawartość jonów wapnia w badanej próbce.

57. Oznaczanie rtęci przy pomocy miareczkowania EDTA w obecności innych metali jest trudne a dostępne procedury – kłopotliwe. Jednakże kompleksometryczne oznaczanie jonów Hg₂⁺ jest możliwe przy

zastosowaniu techniki selektywnego demaskowania jonów. Aby oznaczyć zawartość rtęci w wypełnionym plombą amalgamatową zębie o masie 1,6284 g sproszkowano go drobno a następnie rozpuszczono w stężonym HNO_3 . Uzyskany roztwór uzupełniono do objętości 100 cm^3 . Pobrano 10 cm^3 próbki, po czym dodano nadmiaru roztworu EDTA. Po wprowadzeniu indykatora (oranżu ksylenowego) nadmiar EDTA zobojętniono poprzez miareczkowanie 0,02 M roztworem siarczanu(VI) cynku. W celu uwolnienia jonów rtęci z kompleksu, dodano nadmiar glutationu (peptyd zawierający siarkę) a powstały EDTA ponownie odmiareczkowano za pomocą roztworu ZnSO_4 o podanym stężeniu. Oblicz zawartość rtęci w zębie, jeśli w drugim miareczkowaniu zużyto 5,42 cm^3 titranta.

58. Jednym z głównych źródeł związków potasu dla średniowiecznych alchemików był popiół pozostały po spaleniu roślin (skąd zresztą pochodzi nazwa tego pierwiastka; „pot-ash” – garnek z popiołem). Aby oznaczyć zawartość potasu w tkankach roślinnych 250 g suchych liści spopielono, a pozostałość rozpuszczono w stężonym kwasie azotowym(V), po czym uzupełniono wodą do objętości 250 cm^3 . Do 2 cm^3 uzyskanego roztworu dodano tetrafenyloboranu sodu, następnie wytrącony osad odsączono i przemyto, a po wysuszeniu rozpuszczono w niewielkiej ilości DMF. Do tak przygotowanej próbki wprowadzono nadmiar kompleksu EDTA z jonami Hg_2^{2+} i doprowadzono pH do wartości 5,0. Po rozcieńczeniu, uwolniony z kompleksu EDTA odmiareczkowano 0,0987 M roztworem azotanu(V) magnezu, stosując czerń eriochromową jako wskaźnik. Oblicz procentową zawartość potasu w badanej roślinie, jeśli zużyto 12,8 cm^3 soli magnezu. UWAGA: W wyniku reakcji jonów rtęci(II) z anionami tetrafenyloboranowymi tworzy się kation fenylortęci(II).

59. Teflon (perfluoroetylen) to tworzywo sztuczne o szczególnych właściwościach fizykochemicznych. Obok teflonu przemysł chemiczny wypuścił na rynek cały szereg polimerów nie całkowicie fluorowanych – tańszych, lecz gorszych od teflonu. Tworzywa te są niejednokrotnie mylone przez użytkowników. Jednymi z najczęściej stosowanych substytutów PFE są poli(fluropropeny) o różnym stopniu fluorowania. Aby ustalić skład pewnego tworzywa tego typu, próbkę materiału o masie 0,2874 g spalono w tlenie, a powstałe gazy pochłonięto w wodzie. Uzyskany roztwór rozcieńczono do objętości 250 cm^3 , pobrano 50 cm^3 i miareczkowano 0,01753 M roztworem AlCl_3 , używając aluminium jako wskaźnika. Zużyto 5,69 cm^3 titranta. Ustal wzór sumaryczny fluoropochodnej propenu, którą poddano polimeryzacji uzyskując badane tworzywo.

60. Kobalt stanowi często zanieczyszczenie soli niklu. Aby oznaczyć zawartość kobaltu(II) w technicznym siarczanie(VI) niklu(II) pobrano 1 g uwodnionej soli i rozpuszczono w kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3 . Pobrano 10 cm^3 uzyskanego roztworu, przeniesiono do kolby stożkowej a następnie dodano 5 cm^3 0,1028 M EDTA. Nadmiar kompleksonu odmiareczkowano za pomocą mianowanego roztworu siarczanu(VI) magnezu ($c = 0,502$ M) wobec czerni eriochromowej T zużywając 2,68 cm^3 titranta. Następnie do mieszaniny dodano 30% roztwór nadtlenu wodoru w celu utlenienia skompleksowanych jonów kobaltu(II) do połączenia EDTA- Co^{3+} . Obecne w roztworze związane z kompleksonem jony niklu(II) zwiazano w formie jonów tetracyjanoniklanowych(II) poprzez dodanie nadmiaru cyjanku potasu. Uwolniony na skutek tego procesu EDTA oznaczono ponownie na drodze miareczkowania za pomocą MgSO_4 o stężeniu 0,0502 M, którego zużyto 7,17 cm^3 . Oblicz procentową zawartość jonów Co^{2+} w bezwodnym siarczanie(VI) niklu(II).

61. Fosfoniany organiczne są istotnym zanieczyszczeniem wody a wiele z nich wykazuje działanie toksyczne (wpływają na gospodarkę jonami wapniowymi w organizmie zwierzęcym). Głównym miejscem wykorzystania, a zarazem źródłem zanieczyszczenia są instalacje grzewcze gdzie stosuje się tę klasę związków jako wyjątkowo skuteczne inhibitory osadzania się kamienia kotłowego i korozji. Proste i tanie metody oznaczania niewielkich ilości fosfonianów stało się zatem wyzwaniem dla chemii analitycznej. Okazało się, iż nadaje się do tego znana od lat, choć niedoceniana metoda kompleksometryczna – torometria. Fosfoniany wykazują zdolność tworzenia trwałych kompleksów z jonami Th^{4+} o stechiometrii zależnej od pH roztworu i obecnych w mieszaninie anionów. Stwierdzono, że przy odczynie mieszczącym się w zakresie 2,5-3,0 i przy stosunkowo niewielkim stężeniu jonów chlorkowych trwale są połączenia typu ThL_4^{4+} . W celu oznaczenia zawartości fosfonianów w ściekach z elektrowni, do 100 cm^3 badanej wody dodano buforu i miareczkowano roztworem ($c = 0,01145$ M) azotanu(V) toru(IV) wobec oranżu ksylenowego jako wskaźnika. Pojawienie się różowego koloru, świadczącego o końcu miareczkowania, nastąpiło po wprowadzeniu 13,7 cm^3 titranta. Oblicz zawartość fosfonianów (wyrażoną w mgP/dm^3) w badanej wodzie.

62. Dolomit jest bardzo popularnym minerałem składającym się głównie z węglanów wapnia i magnezu. Chcąc oznaczyć zawartość tych związków w próbce dolomitu o masie 4 g rozpuszczono ją w kwasie solnym, otrzymaną mieszaninę przesączono odrzucając nierozpuszczalny osad, a przesącz przelano do kolby miarowej na 100 cm^3 i dopełniono wodą destylowaną do kreski. Następnie pobrano dwie próbki o objętości 10 cm^3 każda. Do pierwszej dodano roztworu szczawianu amonu, powstały osad odsączono, wysuszono i spopielono sączek, a następnie poddano prażeniu w temperaturze 900 $^\circ\text{C}$ do stałej masy otrzymując 0,1343 g. W drugiej próbce

oznaczono sumę wapnia i magnezu kompleksonometrycznie, używając 70,1 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,0385 mol/dm³. Oblicz procentowe zawartości węglanów wapnia i magnezu w badanej próbce dolomitu.

63. Selektywne maskowanie (lub demaskowanie) jonów jest ważnym narzędziem w analizie materiałów złożonych, zawierających kilka różnych jonów, mogących reagować z titrantem lub innym odczynnikiem stosowanym podczas oznaczenia. Przykładem takiej procedury może być oznaczanie miedzi i żelaza w tej samej próbce metodą miareczkowania jodometrycznego. Aby wykonać oznaczenie, próbkę zawierającą oba metale rozcieńczono do objętości 100 cm³, po czym pobrano 25 cm³ roztworu, do którego dodano następnie znaczny nadmiar fluorku amonu, amoniaku i jodku potasu. Wydzielony jod odmiareczkowano 0,0998 M roztworem Na₂S₂O₃ wobec skrobi jako indykatora. W dalszej kolejności do próbki wprowadzono nadmiar chlorku glinu. Uwolnione z kompleksu fluorkowego jony żelaza(III) przereagowały z anionami jodkowymi, a wydzielony jod odmiareczkowano ponownie roztworem tiosiarczanu(VI) sodu. Wiedząc, że w kolejnych miareczkowaniach zużyto 13,8 cm³ i 9,2 cm² titranta, oblicz zawartość jonów Fe³⁺ i Cu²⁺ w próbce.

64. Podczas miareczkowania alkacymetrycznego za pomocą NaOH w środowisku wodnym kwas fosforowy(V) zachowuje się jak kwas diprotonowy. Po dodaniu rozpuszczalnej soli metalu, tworzącego nierozpuszczalny w wodzie osad fosforanu, zachowuje się jak kwas trójprotonowy. Aby ustalić zawartość fosforanu(V) sodu i fosforanu(V) disodu wchodzących w skład środka do zmiękczenia wody, rozpuszczono 1,8756 g preparatu i uzupełniono wodą do objętości 100 cm³. Następnie pobrano 25 cm³ roztworu, które miareczkowano za pomocą 0,1226 M NaOH wobec mieszaniny fenoloftaleiny i tymoloftaleiny jako wskaźnika, używając 9,56 cm³ zasady. Następnie do tak uzyskanej mieszaniny dodano roztworu chlorku wapnia i kontynuowano miareczkowanie, co wymagało wprowadzenia kolejnych 20,4 cm³ wodorotlenku. Podaj procentową zawartość Na₂HPO₄ i NaH₂PO₄ w preparacie.

65. Wiele pierwiastków przejściowych tworzy związki niestechiometryczne (np.: siarczki). W związkach tych nie jest spełnione prawo stosunków wielokrotnych. 10,0 g niestechiometrycznego siarczku niklu rozpuszczono w kwasie solnym, a powstający gaz wprowadzono do płuczki z roztworem azotanu(V) ołowiu. Wytrącony czarny osad odsączono, wysuszono i zważono, uzyskując 28,3189 g związku. Określ skład siarczku niklu.

66. W starożytności Archimedes wykrył oszustwo dokonane przez złotnika korzystając z odkrytego przez siebie na tę okoliczność prawa wyporu. Obecnie dysponujemy pewniejszymi metodami. W celu oznaczenia zawartości złota i srebra w biżuterii wykonanej przez nieuczciwego złotnika 0,5 g stopu rozpuszczono w wodzie królewskiej a następnie osad chlorku srebra odsączono i wysuszono, uzyskując 0,0873 g soli. Przesącz uzupełniono do objętości 100 cm³. Z tak uzyskanego roztworu pobrano 20 cm³ i ekstrahowano jony tetrachlorozłocianowe(III) eterem dietylowym. Połączone wyciągi eterowe odparowano a pozostałość rozpuszczono w wodzie i dodano buforu. Obecne w roztworze złoto związane w formie kompleksów cyjankowych poprzez dodanie nadmiaru tetracyjanoniklanu(II) potasu. Uwolnione jony Ni²⁺ związane za pomocą 0,01 M roztworu EDTA, którego dodano 35 cm³. Nadmiar wersenianu przeprowadzono w kompleks, wprowadzając do mieszaniny 15 cm³ 0,0128 M MnSO₄. Wolne jony Mn²⁺ zmiareczkowano za pomocą 0,01 M EDTA, którego zużyto 14,2 cm³. Oblicz zawartość Ag i Au w stopie.

67. Zielony malachit i niebieski azuryt są zasadowymi węglanami miedzi. Ustal ich wzory wiedząc, że w wyniku rozpuszczenia 1 g każdego z nich w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V) powstaje odpowiednio 101,3 i 130,0 cm³ gazu. Po odparowaniu obu roztworów i rozpuszczeniu pozostałości w wodzie destylowanej wrzucano do środka po 5,0000 g magnezu. Gdy roztwory odbarwiły się, metal odsączono, wysuszono i zważono. W przypadku malachitu masa osadu wynosiła 5,3547 g natomiast dla azurytu 5,3414 g.

68. W celu oznaczenia zawartości sodu i potasu w surowicy krwi, 10 cm³ odtłuszczonego osocza rozcieńczono do objętości 100 cm³. Pobrano 10 cm³ tego roztworu, a następnie strącono jony Na⁺ i K⁺ w formie octanu uranylowo-cynkowo-sodowego i uranylowo-cynkowo-potasowego. Osad rozpuszczono w wodzie, zalkalizowano i oznaczono zawartość jonów cynku poprzez miareczkowanie 0,01 M roztworem EDTA wobec czerni eriochromowej T, używając 12,8 cm³ titranta. Kolejne 10 cm³ próbki potraktowano nadmiarem heksanitrokobaltanu(III) sodu, a wytrąconą sól potasową, po odsączeniu, rozłożyło kwasem azotowym. Obecne w otrzymanym roztworze jony kobaltu oznaczano miareczkując próbkę za pomocą EDTA (c = 0,01 M) wobec fioletu pirokatechinowego, używając 2,3 cm³ kompleksonu. Podaj zawartość jonów sodu i potasu w 1 dm³ osocza.

69. Woda płynąca z długo nieużywanego kranu ma pomarańczowe zabarwienie wynikające przede wszystkim z zawartości w niej tlenków żelaza pochodzących z rdzewiejących rur. W celu oznaczenia zawartości żelaza w takiej wodzie pobrano próbkę o objętości 10 cm³, odparowano do sucha, a osad rozpuszczono w kwasie solnym.

Następnie przeprowadzono procedurę wagowego oznaczenia żelaza otrzymując po prażeniu 0,6268 g osadu Fe_2O_3 . Oblicz zawartość żelaza w badanej próbce.

70. Pewien student po wykonaniu syntezy bromku cyny(IV) jeszcze przed zważeniem produktu, nieopatrznie upuścił szkiełko zegarkowe z otrzymanym związkim prosto do zlewki zawierającej 5 dm³ wody destylowanej. Aby obliczyć wydajność przeprowadzonej przed chwilą reakcji postanowił pobrać 10 cm³ powstałego przez pomyłkę roztworu i zawartą w nim cynę wytrącił w postaci kwasu cynowego(IV). Otrzymany osad odsączył, po czym wysuszył i spalił sączek, a powstały z kwasu cynowego(IV) osad tlenku cyny(IV) wyprażył do stałej masy otrzymując 0,1882 g. Oblicz ile bromku cyny(IV) otrzymał.

71. Studentka otrzymała od prowadzącego próbkę zawierającą pewną ilość jonów bizmutu(III). W celu oznaczenia zawartości tychże jonów przeniosła roztwór ilościowo do kolbki miarowej na 100 cm³ i dopełniła wodą destylowaną do kreski. Następnie pobrała 25 cm³ otrzymanego roztworu i przeprowadziła procedurę wytrącania tlenochlorku bizmutu(III). Otrzymany osad odsączyła na lejku z dnem porowatym i wysuszyła do stałej masy otrzymując 0,3282 g. Oblicz masę jonów Bi^{3+} w badanej przez studentkę próbce.

72. W sklepach papierniczych można znaleźć ołówki różniące się tzw. twardością. Różny stopień twardości rysików uzyskiwany jest poprzez domieszkowanie grafitu tlenkiem krzemu(IV). W celu zbadania zawartości SiO_2 w rysiku wyjęto go z drewnianej obudowy, dokładnie zwarzono uzyskując masę 0,6274 g, a następnie zmielono, umieszczono w tyglu porcelanowym i wyprażono w temperaturze 1000 °C do stałej masy wynoszącej 0,0149 g. Zakładając, że finalnym produktem prażenia jest czysty SiO_2 oblicz, jaka jest jego procentowa zawartość w rysiku.

73. Pewien popularny na całym świecie napój chłodzący zawiera znaczne ilości kwasu fosforowego(V), co też jest bezpośrednią przyczyną posiadania przez owy produkt spożywczy dobrych właściwości odrdzewiających. Chcąc oznaczyć realną zawartość kwasu w napoju odmierzono go 20 cm³ i wytrącono z niego P_2O_5 w postaci $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$, osad odsączono i wysuszone do stałej masy uzyskując 0,6335 g. Oblicz stężenie kwasu fosforowego(V) w badanym napoju.

74. Ren jest bardzo rzadkim pierwiastkiem szlachetnym dobrze rozpuszczalnym w kwasie azotowym(V). W przemyśle stosowany jest do produkcji włókien żarzeniowych, elektrod spawalniczych oraz termopar. W celu oznaczenia zawartości renu w złożu podziemnym pobrano 10 kg próbki i przeprowadzono ren do roztworu w postaci renianów(VII). Następnie jony ReO_4^- wytrącono ilościowo w postaci renianu(VII) tetrafenyloarsenu(V), osad odsączono na tyglu z dnem porowatym G-3 i wysuszone do stałej masy uzyskując 0,0211 g osadu. Oblicz zawartość metalicznego renu w badanej próbce. Ile ton rudy należy przerobić w celu uzyskania 10 g metalicznego renu o czystości 95%?

75. Żelazo jest ważnym pierwiastkiem niezbędnym do życia, wchodzącym między innymi w skład hemoglobiny. Aby wyznaczyć zawartość żelaza we krwi zdrowego człowieka pobrano 100 cm³ próbki i wyprażono ją w temperaturze 1000 °C do suchej masy, którą stanowił Fe_2O_3 . Osad zważono otrzymując 0,0777 g. Oblicz zawartość żelaza w badanej próbce, oraz ustal ile znajdowało się w niej hemoglobiny wiedząc, że przybliżony wzór hemoglobiny jest następujący: $\text{C}_{2952}\text{H}_{4664}\text{O}_{832}\text{N}_{812}\text{S}_8\text{Fe}_4$.

76. Fluorooctany są wyjątkowo silnymi truciznami, których działanie polega na blokowaniu cyklu Krebsa. Pewne rośliny Australijskie z rodzaju *Gastrolobium*, aby ustrzec swoje tkanki przed zjadaniem ich przez roślinożerców, wykształciły mechanizm obronny polegający na biosyntezie i akumulacji jonów fluorooctanowych w płynie wewnątrzkomórkowym. W celu oznaczenia ich stężenia, 100 g świeżych roślin zmineralizowano i rozpuszczono a następnie do otrzymanego roztworu dodano azotanu(V) wapnia w celu wytrącenia jonów fluorkowych, otrzymując biały osad, który po wysuszeniu do stałej masy ważył 250 mg. Oblicz, ile gramów liści *Gastrolobium* sp. może zjeść człowiek o masie 75 kg, jeśli dawka toksyczna kwasu fluorooctowego wynosi dla niego 1 mg/kg masy ciała a ile uodporniony na jego toksyczne działanie kangur z rodzaju *Bettongia* o masie ciała 1,2 kg, dla którego $\text{LD}_{50} = 115$ mg/kg.

77. Próbkę stopu Al-Mg-Ca o masie 0,5938 g rozpuszczono w kwasie. W otrzymanym roztworze oznaczono glin w postaci Al_2O_3 otrzymując 0,4920 g osadu, a następnie oznaczono magnez w postaci $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ otrzymując 0,9923 g osadu. Oblicz skład procentowy badanego stopu.

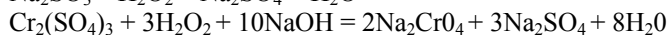
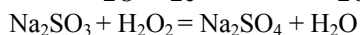
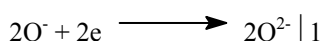
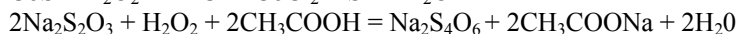
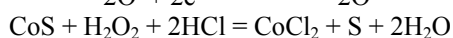
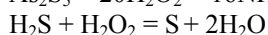
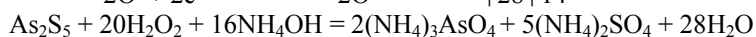
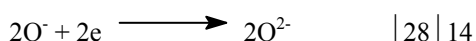
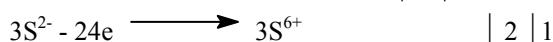
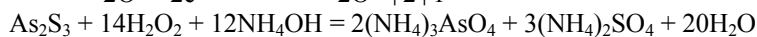
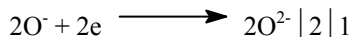
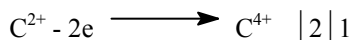
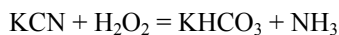
78. Zdarzyło się, iż pracownik fabryki barwników zaginął pewnej nocy bez śladu. Jego żona twierdziła, że wpadł zapewne do kadzi z mieszaniną nitrującą, którą obchodził wielokrotnie w czasie pracy i rozpuścił się przez noc. Ponieważ nikt nie był obecny podczas rzekomego wypadku nie istniała możliwość dowiedzenia przez wdowę po

nim zgonu męża w sposób przekonujący towarzystwo ubezpieczeniowe. Na całe szczęście chemik z laboratorium policyjnego wpadł na następujący pomysł. Pobrał 100 cm³ próbki mieszaniny kwasów z kadzi, do której prawdopodobnie wpadł nieszczęsny małżonek oraz drugą próbkę identycznej, niezanieczyszczonej mieszaniny. Do obu próbek dodał molibdenianu amonu w celu wytracenia obecnych w nich fosforanów w formie fosfomolibdenianu amonu. O odsączeniu, odmyciu i wyprażeniu uzyskał dwie próbki tlenku fosforowo-molibdenowego (Mo₂₄P₂O₇₇), pierwszą o masie 0,3718 g, drugą – 0,0331 g. Wiedząc, iż zbiorniki zawierały po 8240 dm³ mieszaniny kwasów, zaginiony pracownik ważył 73 kg a zawartość fosforu w organizmie zdrowego człowieka wynosi 6300 ppm oblicz, czy istnieje szansa przekonania firmy ubezpieczeniowej do wersji wydarzeń przedstawionych przez wdowę.

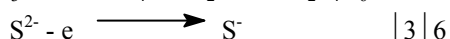
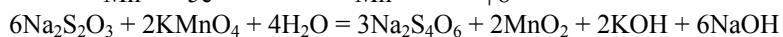
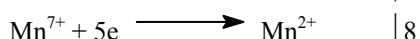
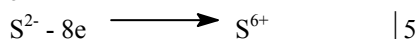
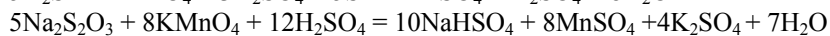
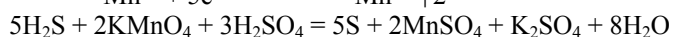
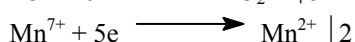
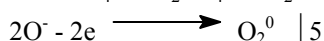
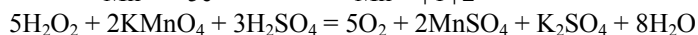
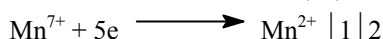
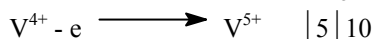
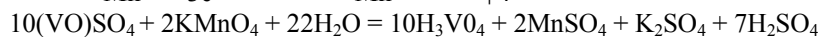
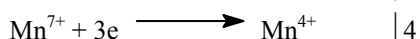
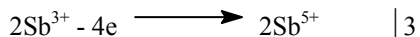
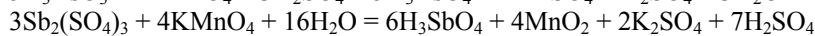
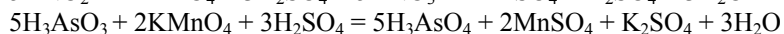
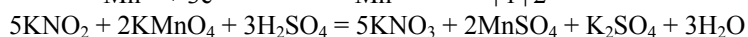
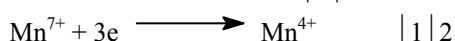
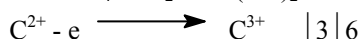
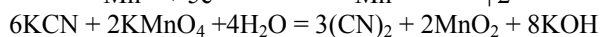
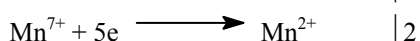
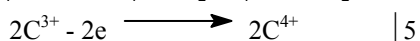
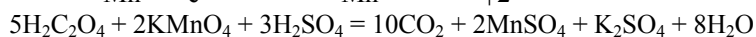
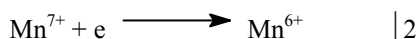
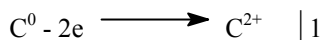
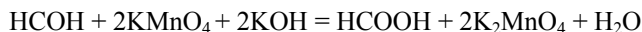
79. Kadm jest częstym zanieczyszczeniem cynku. Ilościowe oznaczenie tych pierwiastków obok siebie jest, ze względu na ich chemiczne podobieństwo, trudne. Jedną z możliwości jest wykorzystanie różnic w rozpuszczalności pewnych połączeń kompleksowych. W celu wyznaczenia zawartości kadmu w handlowym, czystym cynku, 1 g surowca rozpuszczono w kwasie solnym, po czym uzupełniono roztwór wodą do objętości około 100 cm³. Do próbki dodano następnie nadmiar tiomocznika i soli Reinckiego (diaminatetratiocyjanianochromian(III) amonu). Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono, uzyskując 1,0874 mg reineckianu bis(tiomocznik)kadmu(II). Podaj procentową zawartość kadmu w badanym cynku.

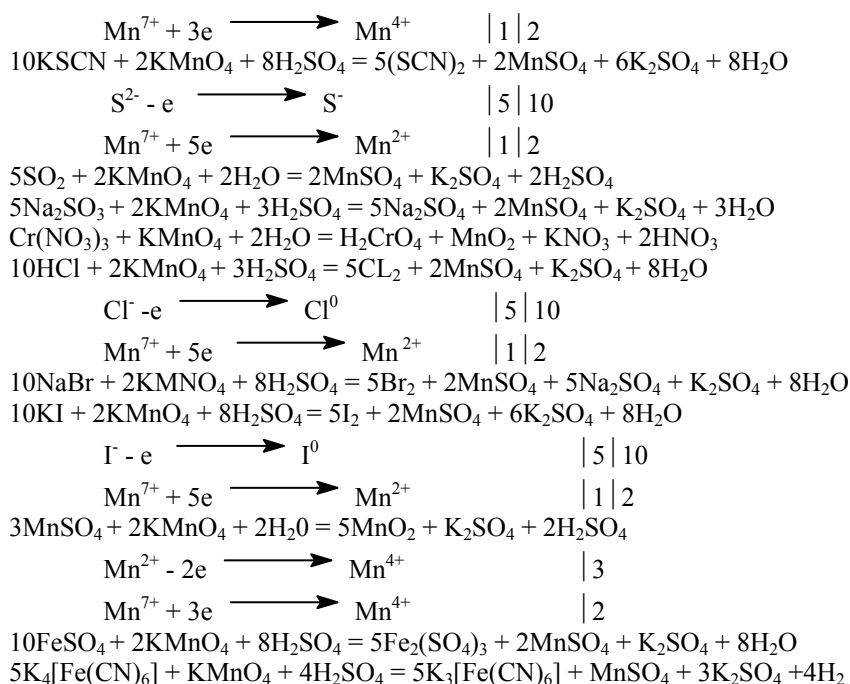
11 Zbiór reakcji red-ox

Właściwości utleniające nadtlenu wodoru

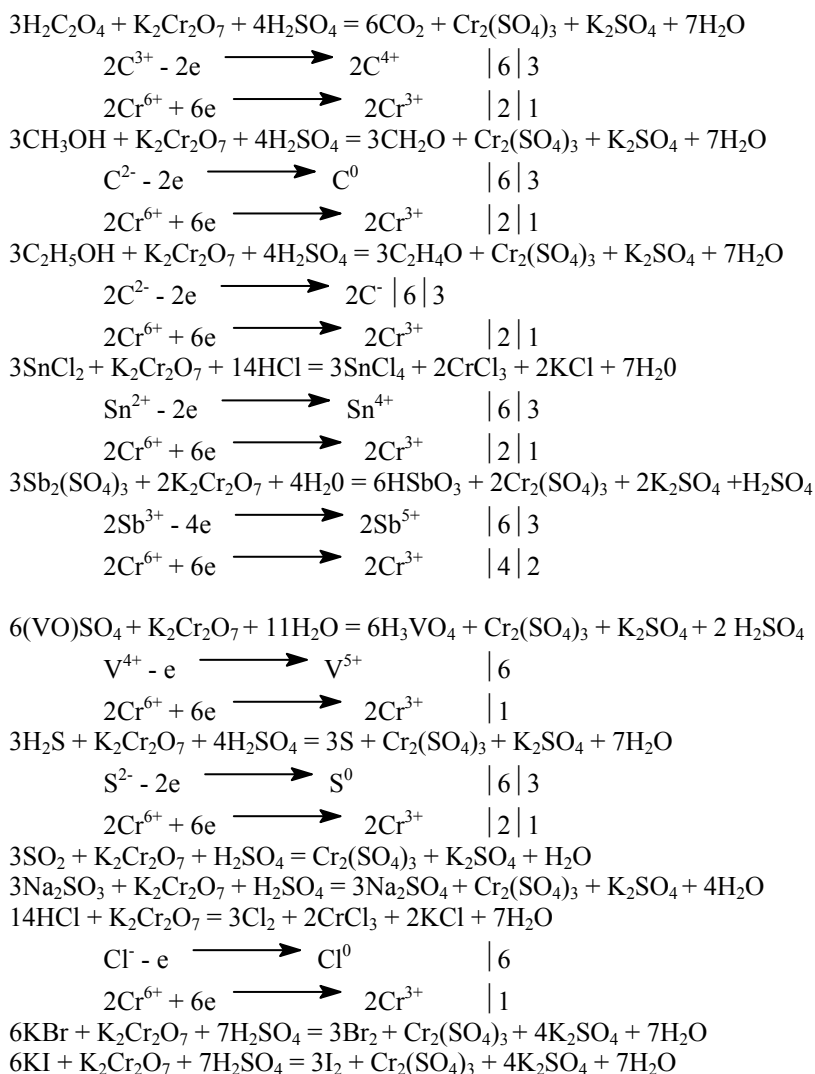


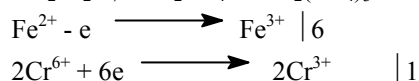
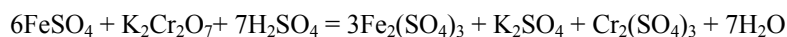
Właściwości utleniające nadmanganianu



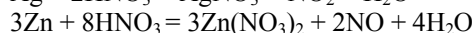
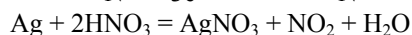
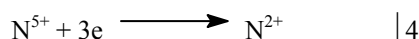
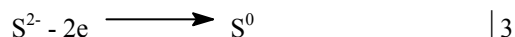
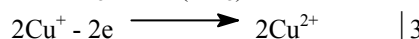
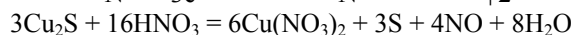
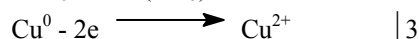
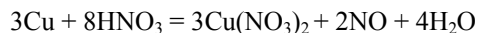


Właściwości utleniające dwuchromianu

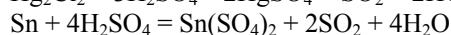
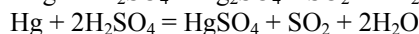
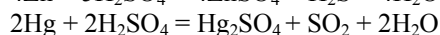
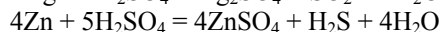
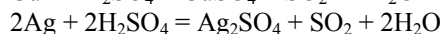




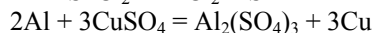
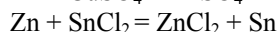
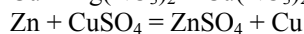
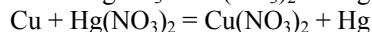
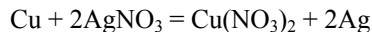
Właściwości kwasu azotowego i azotanów



Właściwości utleniające kwasu siarkowego



Właściwości utleniające jonów metalicznych



Dobrać współczynniki w następujących reakcjach utleniająco - redukujących:

- $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AsH}_3 = \text{As} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} = \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{KBiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HIO}_3 + \text{KCl}$
- $\text{Zn} + \text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Bi} + \text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KOH} + \text{I}_2 = \text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl}$
- $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{Cu} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeS} + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{V}_2\text{S}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

12 Roztwory kwasów i zasad. Tabela rozpuszczalności

Kwas solny HCl

stężony: 38% (12 M) roztwór chlorowodoru w wodzie; $d=1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Kwas siarkowy(VI) H₂SO₄

stężony: 96% (18 M) roztwór w wodzie; $d=1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, t.w. 330⁰C

Kwas azotowy HNO₃

stężony: 68% (15 M) roztwór w wodzie; $d=1,40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, t.w. azeotropu 120⁰C

Kwas chlorowy(VI) HClO₄

stężony: 70% (11 M) roztwór w wodzie; $d=1,60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Kwas fluorowodorowy HF

stężony: 40% (22 M) roztwór fluorowodoru w wodzie; $d=1,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Woda amoniakalna (NH₃*H₂O)

stężony: 25% (13 M) roztwór amoniaku w wodzie; $d=0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Tabela rozpuszczalności

	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	F ⁻	CN ⁻	SCN ⁻	S ²⁻	CH ₃ COO ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	(COO) ₂ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	
Na ⁺																			
K ⁺																			
NH ₄ ⁺																			
Mg ²⁺						C					B	B				B	A		
Ca ²⁺						D					A	B	C	A	A	B	C		
Ba ²⁺						D	A					B	B	D	C	B			A
Al ³⁺	H					A	H		H	H	B	H				C			
Cr ³⁺	H						H		H	H	B	H	A		B	C			
Zn ²⁺							B		C		B	B	B			B	B	B	
Mn ²⁺							B		B		B	B	A			B	D	B	
Co ²⁺							B		C		B	B	B		B	B	D	D	
Fe ²⁺							B		B		B	B	B			B	D	D	
Fe ³⁺	H						B		B	H	B	H	B			C			D
Ag ⁺	A		D	D	D		B	B	C	A	B	B	B	A	C	B	D	D	
Pb ²⁺			B	C	C	B	B	A	C		B	B	B	B	B	B	A	B	
Hg ₂ ²⁺	A		D	D	D		B	B	C	A	B	B	B	A	B	B			
Hg ²⁺			A	A	D				D		B	B	B		C	B	D		
Cu ²⁺						B	B	B	C		B	B	B			B			D
Bi ³⁺	H		H	H	B				C	H	B	H	B	H	B	C	D	D	
Cd ²⁺							B	A	C		B	B	B		B	B	B	B	
Sn ²⁺	H					B			B		B	B	B		B	B	D	D	

A – trudno rozpuszczalny w wodzie

B – nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w kwasach organicznych i nieorganicznych

C – nierozpuszczalny w wodzie i kwasach organicznych, rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych

D – nierozpuszczalny w wodzie i kwasach

H – związek ulega hydrolizie

brak oznaczenia oznacza dobrą rozpuszczalność

SPIS TREŚCI

1 Regulamin pracowni z chemii analitycznej.....	3
2 Praca i bezpieczeństwo pracy w laboratorium chemicznym	4
2.1 Zasady pracy w laboratorium chemicznym.....	4
2.1.1 Przed przystąpieniem do pracy.....	4
2.1.2 W czasie wykonywania ćwiczenia	4
2.1.3 Po zakończeniu ćwiczenia	4
2.2 Postępowanie w razie wypadku.....	4
2.2.1 Pożary, wybuchy, oparzenia termiczne	5
2.2.2 Oparzenia chemiczne i zatrucia oraz sposoby udzielania pierwszej pomocy	5
2.2.3 Porażenie prądem elektrycznym.....	7
2.2.4 Skaleczenia	7
2.2.5 Krótkotrwała utrata przytomności	7
2.2.6 Nagłe zatrzymanie czynności serca, krążenia i oddychania	7
2.2.7 Wyposażenie apteczki laboratoryjnej	7
2.3 Praca z odczynnikami chemicznymi, oznaczenia w laboratorium chemicznym	8
2.3.1 Ogólne zasady obowiązujące przy pracy z chemikaliami	8
2.3.2 Gospodarowanie niebezpiecznymi substancjami chemicznymi	9
2.3.2.1 Normy czystości odczynników chemicznych	9
2.3.2.2 Oznakowanie i opakowania substancji	10
2.3.2.3 Symbole zagrożeń - piktogramy	11
2.3.2.4 Symbole literowe R i S	12
2.3.2.5 Oznaczenia stosowane w opisach toksyczności substancji chemicznych.....	16
2.3.2.6 Oznaczenia instalacji	16
2.3.2.7 Oznaczenia na gaśnicach	16
2.3.3 Podstawowe zasady postępowania z odpadami w laboratoriach chemicznych	17
2.3.3.1 Rodzaje gromadzonych odpadów chemicznych i ich oznakowanie	17
2.4 Sprzęt laboratoryjny	18
2.4.1 Waga laboratoryjna.....	18
2.4.2 Sprzęt porcelanowy	28
2.4.3 Sprzęt metalowy	29
2.4.4 Sprzęt elektryczny	32
3 Sposoby wyrażania zawartości składników w mieszaninach i roztworach.....	34
4 Podstawowe wiadomości z chemii analitycznej	35
4.1 Chemia analityczna	35
4.2 Analiza chemiczna	35
4.2.1 Podział analizy chemicznej	35
4.3 Analityka i jej podział	36
4.3.1 Podział analityki	36
4.4 Podstawowe czynności w analizie chemicznej	36
4.4.1 Przygotowanie próbki i jej wstępna ocena	37
4.5 Osady w analizie chemicznej	37
4.5.1 Strącanie osadów	37
4.5.2 Rodzaje osadów	38
4.5.3 Współstrącanie	38
4.5.4 Krystalizacja	39
4.5.5 Sposoby oddzielania osadów od roztworu.....	39
4.5.5.1 Odwirowywanie.....	39
4.5.5.2 Sączenie zwykłe.....	40
4.5.5.3 Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem.....	40
4.5.5.4 Dekantacja	40
4.5.5.5 Sączenie gorącego roztworu	41
4.5.6 Przenoszenie osadu na sączek	41
4.5.7 Przemywanie osadów	41
4.5.8 Suszenie i prażenie osadów	41
5 Oznaczanie kationów	42
5.1 I grupa analityczna kationów	43
5.1.1 Ołów – Pb ²⁺	43
5.1.2 Rteć(I) – Hg ₂ ²⁺	45

5.1.3 Schemat analizy wybranych kationów I grupy	47
5.2 II grupa analityczna kationów	48
5.2.1 Miedź – Cu ²⁺	48
5.2.2 Bizmut – Bi ³⁺	50
5.2.3 Kadm – Cd ²⁺	52
5.2.4 Cyna(II) – Sn ²⁺	53
5.2.5 Antymon(III) – Sb ³⁺	54
5.2.6 Schemat analizy wybranych kationów II grupy	56
5.2.6.1 Schemat analizy wybranych kationów podgrupy IIA	57
5.2.6.2 Schemat analizy wybranych kationów podgrupy IIB	58
5.3 III grupa analityczna kationów	59
5.3.1 Mangan – Mn ²⁺	59
5.3.2 Żelazo – Fe ³⁺	61
5.3.3 Chrom – Cr ³⁺	63
5.3.4 Glin – Al ³⁺	64
5.3.5 Cynk – Zn ²⁺	65
5.3.6 Kobalt – Co ²⁺	67
5.3.7 Nikiel – Ni ²⁺	69
5.3.8 Schemat analizy wybranych kationów III grupy	71
5.4 IV grupa analityczna kationów	73
5.4.1 Wapń – Ca ²⁺	73
5.4.2 Stront – Sr ²⁺	74
5.4.3 Bar – Ba ²⁺	75
5.4.4 Schemat analizy wybranych kationów IV grupy	77
5.5 V grupa analityczna kationów	78
5.5.1 Potas – K ⁺	78
5.5.2 Amon – NH ₄ ⁺	78
5.5.3 Magnez – Mg ²⁺	79
5.5.4 Schemat analizy kationów V grupy	81
6 Analiza anionów	82
6.1 I i II grupa analityczna anionów	83
6.1.1 Chlorki – Cl ⁻	83
6.1.2 Bromki – Br ⁻	84
6.1.3 Jodki – I ⁻	85
6.1.4 Tiocyjaniany – SCN ⁻	86
6.1.5 Heksacyjanożelaziany(II) – Fe(CN) ₆ ⁴⁻	87
6.1.6 Heksacyjanożelaziany(III) – Fe(CN) ₆ ³⁻	88
6.1.7 Siarczki – S ²⁻	89
6.2 III i IV grupa analityczna anionów	91
6.2.1 Szczawiany – C ₂ O ₄ ²⁻	91
6.2.2 Siarczany(IV) – SO ₃ ²⁻	92
6.2.3 Węglany – CO ₃ ²⁻	93
6.2.4 Fosforany(V) – PO ₄ ³⁻	94
6.2.5 Tiosiarczany(VI) – S ₂ O ₃ ²⁻	95
6.2.6 Chromiany(VI) i dichromiany(VI) – CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻	96
6.3 VI grupa analityczna anionów	98
6.3.1 Siarczany(VI) – SO ₄ ²⁻	98
6.3.2 Fluorki – F ⁻	99
6.4 V i VIII grupa analityczna anionów	101
6.4.1 Azotan(III) – NO ₂ ⁻	101
6.4.2 Azotany(V) – NO ₃ ⁻	102
6.4.3 Octany – CH ₃ COO ⁻	102
6.5 Analiza systematyczna anionów	104
6.5.1 Schemat analizy anionów wg Bunsena	104
6.5.1.1 Próby wstępne wg Bunsena	104
6.5.1.2 Analiza systematyczna wg Bunsena	105
6.5.2 Schemat analizy anionów wg Miłobędzkiego	107
6.5.2.1 Próby wstępne wg Miłobędzkiego	107
6.5.2.2 Analiza systematyczna anionów wg Miłobędzkiego	108
6.5.2.2.1 Analiza anionów I grupy wg Miłobędzkiego	109

6.5.2.2.2	Analiza anionów II grupy wg Miłobędzkiego.....	109
6.5.2.2.3	Analiza anionów III grupy wg Miłobędzkiego	110
6.5.2.2.4	Analiza anionów IV grupy	110
6.5.3	Schemat analizy anionów wg Jacymirskiego	111
6.5.3.1	Próby wstępne wg Jacymirskiego	111
6.5.3.2	Analiza anionów I grupy wg Jacymirskiego	112
6.5.3.3	Analiza anionów II grupy wg Jacymirskiego	113
6.5.3.4	Analiza anionów III grupy wg Jacymirskiego	114
6.5.3.5	Analiza anionów IV grupy wg Jacymirskiego	114
6.5.3.6	Analiza anionów V grupy wg Jacymirskiego	114
7	Analiza jakościowa substancji stałych.....	115
7.1	Ocena jednorodności	115
7.2	Ocena barwy.....	115
7.3	Ocena zapachu.....	116
7.4	Barwienie płomienia	116
7.5	Zmiany przy ogrzewaniu i prażeniu	116
7.6	Zachowanie się substancji podczas stapiania z wodorofosforanem(V) sodu lub czteroboranem sodu (boraksem).....	117
7.7	Badanie rozpuszczalności.....	118
7.7.1	Rozpuszczanie w wodzie	119
7.7.2	Rozpuszczanie w środowisku kwasów	119
7.7.3	Rozpuszczanie w środowisku zasadowym	120
7.7.4	Rozpuszczanie w środowisku utleniającym	120
7.8	Stapianie	120
7.8.1	Stapianie z węglanami	120
7.8.2	Stapianie z wodorotlenkiem sodu lub wodorosiarczanem(VI) potasu.....	121
7.9	Inne metody analizy jakościowej ciał stałych	121
8	Analiza ilościowa	122
8.1	Analiza miareczkowa	122
8.2	Podział metod analizy miareczkowej	122
8.2.1	Metody oparte na łączeniu się jonów	122
8.2.2	Metody oparte na reakcjach oksydacyjno-redukcyjnych	122
8.3	Zasady używania biurety.....	123
8.3.1	Przygotowanie do miareczkowania	123
8.3.2	Miareczkowanie	123
8.4	Acydymetria	124
8.4.1	Przygotowanie roztworu kwasu solnego	124
8.4.2	Nastawianie miana kwasu solnego na czteroboran sodu (boraks).....	124
8.4.3	Oznaczanie zawartości wodorotlenku sodu.....	124
8.4.4	Oznaczanie zawartości węglanu sodu i wodorotlenku sodu metodą Winklera	124
8.4.5	Oznaczanie zawartości węglanu sodu i wodorotlenku sodu metodą Wardera.....	124
8.5	Alkalimetria.....	125
8.5.1	Przygotowanie roztworu wodorotlenku sodu	125
8.5.2	Nastawianie miana wodorotlenku sodu na kwas szczawiowy.....	125
8.5.3	Oznaczanie zawartości kwasu solnego	125
8.6	Manganometria.....	125
8.6.1	Przygotowanie roztworu manganianu(VII) potasu	125
8.6.2	Nastawianie miana manganianu(VII) potasu na kwas szczawiowy	126
8.6.3	Manganometryczne oznaczanie żelaza(II).....	126
8.6.4	Manganometryczne oznaczanie wapnia – wariant A.....	126
8.6.5	Manganometryczne oznaczanie wapnia – wariant B.....	126
8.7	Jodometria	127
8.7.1	Przygotowanie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu	127
8.7.2	Nastawianie miana tiosiarczanu(VI) sodu na dichromian(VI) potasu	127
8.7.3	Jodometryczne oznaczanie miedzi(II)	127
8.7.4	Przygotowanie roztworu jodu.....	127
8.7.5	Nastawianie miana roztworu jodu na tiosiarczan(VI) sodu	127
8.7.6	Jodometryczne oznaczanie metanal (formaldehydu).....	128
8.8	Kompleksometria	128
8.8.1	Przygotowanie mianowanego roztworu EDTA	128

8.8.2 Kompleksonometryczne oznaczanie wapnia i magnezu.....	128
8.8.3 Przygotowanie mianowanego roztworu siarczanu(VI) cynku	128
8.8.4 Kompleksonometryczne oznaczanie glinu i żelaza(III).....	129
8.9 Merkurymetria.....	129
8.9.1 Przygotowanie roztworu azotanu(V) rtęci(II).....	129
8.9.2 Nastawianie miana azotanu(V) rtęci(II) na chlorek sodu	129
8.9.3 Merkurymetryczne oznaczanie bromków	129
8.10 Analiza wagowa	130
8.10.1 Wagowe oznaczanie niklu(II) w postaci dimetylogliksymianu	130
8.10.2 Wagowe oznaczanie glinu w postaci 8-hydroksychinolinianu	130
9 Chromatografia.....	130
9.1 Podział chromatografii zależnie od dominującego mechanizmu procesu rozdziału	130
9.2 Podział chromatografii w zależności od sposobu przeprowadzania rozdziału	131
9.3 Oznaczanie całkowitego stężenia soli metodą jonowymienną	131
10 Przykładowe zadania	133
11 Zbiór reakcji red-ox.....	141
12 Roztwory kwasów i zasad. Tabela rozpuszczalności.....	144