

Spis treści

CZĘŚĆ I. TEORETYCZNE PODSTAWY CHEMII ANALITYCZNEJ

Rozdział 1. Zagadnienia ogólne	16
1.1. Przedmiot i zadania chemii analitycznej	16
1.1.1. Podstawowe pojęcia z zakresu chemii analitycznej	18
1.2. Podział metod analizy chemicznej	20
1.2.1. Analiza śladowa	21
1.3. Zarys rozwoju chemii analitycznej	22
1.4. Literatura książkowa	25
Rozdział 2. Kinetyka i równowaga reakcji	27
2.1. Mechanizm reakcji — teoria zderzeń aktywnych i stanu przejściowego	27
2.2. Szybkość reakcji	29
2.3. Rzędowość i cząsteczkowość reakcji	30
2.4. Czynniki wpływające na szybkość reakcji	32
2.4.1. Wpływ temperatury	32
2.4.2. Wpływ katalizatora	33
2.4.3. Inne czynniki wpływające na szybkość reakcji	34
2.5. Reakcje odwracalne — prawo działania mas, stała równowagi	35
2.5.1. Wpływ temperatury na stałą równowagi	38
2.6. Reguła przekory i czynniki wpływające na przesunięcie stanu równowagi	39
2.6.1. Wpływ stężenia reagentów	39
2.6.2. Wpływ ciśnienia	41
2.6.3. Wpływ temperatury	42
Rozdział 3. Podstawowe wiadomości o roztworach wodnych	44
3.1. Roztwory i ich rodzaje	44
3.2. Rozpuszczalność i czynniki wpływające na jej wartość	45
3.3. Roztwarzanie	47
3.4. Stężenie roztworów	48
Rozdział 4. Równowagi jonowe w wodnych roztworach elektrolitów	51
4.1. Teorie kwasów i zasad	51
4.2. Dysocjacja elektrolityczna	59
4.3. Słabe elektrolity	62
4.3.1. Stopień i stała dysocjacji słabych elektrolitów	62
4.3.2. Prawo rozcieńczeń Ostwalda	65
4.4. Elektrolity mocne	67

4.4.1.	Aktywność jonowa, siła jonowa	68
4.5.	Iloczyn jonowy wody, pojęcie i skala pH	71
4.6.	Wskaźniki kwasowo-zasadowe	76
4.7.	Roztwory buforowe	88
4.8.	Hydroliza soli	94
4.8.1.	Równowagi hydrolizy	95
4.8.2.	Stała i stopień hydrolizy	96
4.8.3.	Hydroliza nieodwracalna	107
4.9.	Związki amfoteryczne	109
Rozdział 5. Osady w analizie chemicznej		111
5.1.	Mechanizm rozpuszczania substancji stałych	111
5.2.	Iloczyn rozpuszczalności	115
5.2.1.	Termodynamiczne przedstawienie procesu rozpuszczania trudno rozpuszczalnych elektrolitów	116
5.3.	Wytrącanie trudno rozpuszczalnych elektrolitów	121
5.3.1.	Wpływ pH na wytrącanie trudno rozpuszczalnych elektrolitów	122
5.3.2.	Wpływ reakcji kompleksowania na wytrącanie trudno rozpuszczalnych elektrolitów	127
5.3.3.	Wpływ reakcji wytrącania trudno rozpuszczalnych elektrolitów na potencjał układu redoks	127
5.3.4.	Wpływ reakcji redoks na reakcje wytrącania trudno rozpuszczalnych elektrolitów	128
5.4.	Czynniki wpływające na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych elektrolitów	128
5.4.1.	Rozpuszczalność doskonała; wpływ temperatury na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych elektrolitów	129
5.4.2.	Wpływ wspólnego jonu na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych elektrolitów	130
5.4.3.	Wpływ jonów obcych na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych elektrolitów	132
5.4.4.	Wpływ pH na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych soli słabych kwasów	134
5.4.4.1.	Wpływ pH na rozpuszczalność niektórych leków	136
5.4.5.	Wpływ reakcji kompleksowania na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych elektrolitów	137
5.4.6.	Hydroliza soli trudno rozpuszczalnych	138
5.5.	Rodzaje i czystość osadów analitycznych	139
5.5.1.	Rodzaje osadów analitycznych	139
5.5.2.	Czystość osadów analitycznych	143
5.5.3.	Wytrącanie osadów z roztworów homogenicznych	146
Rozdział 6. Procesy oksydacyjno-redukcyjne		148
6.1.	Pojęcie utleniacza i reduktora	148
6.1.1.	Amfotery redoks	150
6.2.	Reguły uzgadniania reakcji redoks	150
6.2.1.	Reakcje dysproporcjonowania	153
6.3.	Potencjał oksydacyjno-redukcyjny	154
6.3.1.	Podwójna warstwa elektryczna	154
6.3.2.	Wzór Nernsta	156
6.3.2.1.	Wpływ pH na potencjał półogniwa redoks	160
6.3.3.	Wpływ wartości potencjału na kierunek reakcji redoks	161

6.3.4.	Praktyczne zastosowanie wzoru Nernsta	163
6.3.4.1.	Potencjały standardowe a produkty elektrolizy	166
6.3.5.	Równowaga w reakcjach redoks	168
6.3.6.	Potencjał formalny (rzeczywisty)	169
Rozdział 7.	Związki kompleksowe	170
7.1.	Czynniki określające liczbę koordynacyjną	171
7.2.	Rodzaje ligandów i kompleksów	172
7.3.	Metale tworzące związki kompleksowe	175
7.4.	Trwałość związków kompleksowych	176
7.5.	Kompleksy labilne i bierne	179
7.6.	Stale równowagi kompleksowania	180
7.7.	Nomenklatura związków kompleksowych	182
7.8.	Izomeria związków kompleksowych	183
7.8.1.	Izomeria strukturalna	184
7.8.2.	Stereoizomeria	187
7.9.	Izo- i heteropolikwasy	190
7.9.1.	Izopolikwasy	191
7.9.2.	Heteropolikwasy	192
7.10.	Klatraty	193

CZĘŚĆ II. ANALIZA JAKOŚCIOWA

Rozdział 8.	Laboratorium analityczne	196
8.1.	Wypożyczenie pracowni analitycznej	196
8.2.	Woda i odczynniki chemiczne	196
8.3.	Technika pracy analitycznej	198
8.4.	Mycie szkła laboratoryjnego	204
8.5.	Bezpieczeństwo pracy w laboratorium analitycznym	206
Rozdział 9.	Ogólne zagadnienia analizy jakościowej	208
9.1.	Skala analizy jakościowej. Czułość reakcji analitycznych	208
9.2.	Metody analizy jakościowej	211
9.3.	Analityczny podział kationów i anionów. Odczynniki grupowe	211
Rozdział 10.	Analiza kationów	214
10.1.	Pierwsza grupa kationów	214
10.1.1.	Srebro, Ag	214
10.1.2.	Ołów, Pb	218
10.1.3.	Rtęć, Hg	222
10.2.	Druza grupa kationów	227
10.2.1.	Zasady selektywnego rozdzielania siarczków	227
10.2.2.	Podgrupa II A	233
10.2.2.1.	Rtęć, Hg	233
10.2.2.2.	Bismut, Bi	236
10.2.2.3.	Miedź, Cu	238
10.2.2.4.	Kadm, Cd	242
10.2.3.	Podgrupa II B	244
10.2.3.1.	Arsen, As	244
10.2.3.2.	Antymon, Sb	252
10.2.3.3.	Cyna, Sn	255

10.3.	Trzecia grupa kationów	261
10.3.1.	Glin, Al	262
10.3.2.	Chrom, Cr	264
10.3.3.	Żelazo, Fe	266
10.3.4.	Nikiel, Ni	270
10.3.5.	Kobalt, Co	273
10.3.6.	Mangan, Mn	275
10.3.7.	Cynk, Zn	278
10.4.	Czwarta grupa kationów	283
10.4.1.	Bar, Ba	284
10.4.2.	Wapń, Ca	286
10.4.3.	Stront, Sr	288
10.5.	Piąta grupa kationów	291
10.5.1.	Jon amonu, NH_4^+	291
10.5.2.	Potas, K	292
10.5.3.	Sód, Na	294
10.5.4.	Magnez, Mg	295

Rozdział 11. Analiza anionów

11.1.	Pierwsza grupa anionów	298
11.1.1.	Jon chlorkowy, Cl^-	298
11.1.2.	Jon bromkowy, Br^-	301
11.1.3.	Jon jodkowy, I^-	303
11.1.4.	Jon cyjanowy, CN^-	306
11.1.5.	Jon tiocyjanianowy (rodankowy), SCN^-	309
11.1.6.	Jon heksacyjanożelazianowy(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	311
11.1.7.	Jon heksacyjanożelazianowy(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	313
11.1.8.	Jon chloranowy(I), ClO^-	314
11.2.	Druża grupa anionów	315
11.2.1.	Jon siarczkowy, S^{2-}	316
11.2.2.	Jon octanowy, CH_3COO^-	317
11.2.3.	Jon azotanowy(III), NO_2^-	319
11.3.	Trzecia grupa anionów	322
11.3.1.	Jon węglanowy, CO_3^{2-}	322
11.3.2.	Jon siarczanowy(IV), SO_3^{2-}	323
11.3.3.	Jon szczawianowy, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	325
11.3.4.	Jon winianowy, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	326
11.3.5.	Jon boranowy, BO_2^-	327
11.4.	Czwarta grupa anionów	329
11.4.1.	Jon tiosiarczanowy(VI), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	329
11.4.2.	Jon chromianowy(VI), CrO_4^{2-} ; jon dichromianowy(VI), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	331
11.4.3.	Jon fosforanowy(V), PO_4^{3-}	333
11.4.4.	Jon arsenianowy(V), AsO_4^{3-}	334
11.4.5.	Jon arsenianowy(III), AsO_3^{3-}	335
11.5.	Piąta grupa anionów	337
11.5.1.	Jon azotanowy(V), NO_3^-	337
11.5.2.	Jon chloranowy(V), ClO_3^-	339
11.5.3.	Jon chloranowy(VII), ClO_4^-	341
11.5.4.	Jon manganianowy(VII), MnO_4^-	341
11.6.	Szosta grupa anionów	342
11.6.1.	Jon siarczanowy(VI), SO_4^{2-}	342

11.6.2.	Jon fluorkowy, F^-	343
11.6.3.	Jon heksafluorokrzmianowy, SiF_6^{2-}	345
11.7.	Siódma grupa anionów	345
11.7.1.	Jon krzemianowy, SiO_3^{2-}	345

Rozdział 12. Analiza substancji prostych i mieszanin 347

12.1.	Badanie wstępne substancji stałej	347
12.1.1.	Obserwacje wstępne soli, kwasów, tlenków i wodorotlenków	348
12.1.2.	Obserwacje wstępne metalu lub stopu	353
12.2.	Przeprowadzanie substancji stałej do roztworu	354
12.2.1.	Przeprowadzanie metalu lub stopu metalu do roztworu	354
12.2.2.	Przeprowadzenie soli, kwasów, tlenków i wodorotlenków do roztworu	354
12.3.	Analiza systematyczna mieszanin i substancji stałych	360
12.3.1.	Analiza systematyczna soli, kwasów, tlenków i wodorotlenków	360
12.3.2.	Ustalanie grupy analitycznej kationu i anionu	366
12.3.3.	Reakcje charakterystyczne	368
12.4.	Odczynniki w analizie jakościowej	370
12.5.	Sprzęt laboratoryjny studenta	378

CZĘŚĆ III. ANALIZA ILOŚCIOWA KLASYCZNA

Rozdział 13. Ogólne zagadnienia analizy ilościowej klasycznej 380

13.1.	Podział metod analizy ilościowej	380
13.2.	Pobieranie i roztwarzanie próbek	383
13.2.1.	Pobieranie próbek gazów, cieczy i ciał stałych	383
13.2.2.	Odwaga analityczna	386
13.2.3.	Rozpuszczanie i roztwarzanie próbek nieorganicznych	388
13.2.4.	Roztworzenie próbek organicznych (mineralizacja sucha i mokra)	390
13.2.5.	Inne metody mineralizacji	391
13.2.6.	Metoda specjacji	392
13.2.7.	Dalsze etapy postępowania analitycznego	393

Rozdział 14. Ocena i interpretacja wyników analizy chemicznej 394

14.1.	Przyczyny występowania błędów	395
14.2.	Czułość, dokładność i precyzja metod analitycznych	398
14.3.	Metody wyznaczania i eliminacji błędów systematycznych	400
14.4.	Ocena statystyczna wyników pomiarów	400
14.4.1.	Parametry statystyczne opisujące otrzymane wyniki	402
14.4.2.	Estymacja przedziałowa	403
14.4.3.	Przykład obróbki statystycznej wyników pomiarów	405
14.5.	Przedstawienie wyników analiz	407

Rozdział 15. Analiza wagowa — grawimetria 409

15.1.	Wiadomości ogólne	409
15.2.	Wagi i ważenie	412
15.3.	Osady i ich wytrącanie	414
15.4.	Sączenie i przemywanie osadów	415
15.5.	Suszenie i prażenie osadu	419
15.6.	Przykłady oznaczeń grawimetrycznych	421
15.6.1.	Oznaczanie jonów baru w postaci siarczanu(VI) baru	421
15.6.2.	Oznaczanie jonów żelaza(III) w postaci Fe_2O_3	424

15.6.3.	Oznaczanie zawartości wody	426
15.6.4.	Oznaczanie jonów magnezu w postaci $Mg_2P_2O_7$	427
15.7.	Przykłady oznaczeń grawimetrycznych rozdzielczych	430
15.7.1.	Oznaczanie jonów magnezu obok jonów wapnia	430
15.7.2.	Oznaczanie jonów glinu obok jonów żelaza(III)	433
15.7.3.	Oznaczanie jonów miedzi(II) obok jonów żelaza(III)	435
15.7.4.	Oznaczanie jonów żelaza(III) obok jonów siarczanowych(VI)	436

Rozdział 16. Analiza objętościowa (miareczkowa). Część ogólna 441

16.1.	Zasada oznaczania i ogólna charakterystyka analizy objętościowej	441
16.2.	Klasyfikacja metod objętościowych	442
16.2.1.	Podział według typu zachodzącej reakcji i związku będącego titrantem	442
16.2.1.1.	Krzywa miareczkowania	444
16.2.2.	Podział według sposobu prowadzenia oznaczania miareczkowego	446
16.2.3.	Podział w zależności od sposobu wyznaczania punktu końcowego	447
16.3.	Technika analizy miareczkowej	447
16.3.1.	Naczynia miarowe	447
16.3.1.1.	Kolby miarowe	448
16.3.1.2.	Pipety miarowe. Pipety automatyczne	449
16.3.1.3.	Biurety	452
16.3.1.4.	Wykonanie miareczkowania	454
16.3.2.	Roztwory mianowane	457
16.3.3.	Przygotowanie i ustalenie miana titrantów	458
16.3.4.	Obliczanie zawartości substancji oznaczanej	463
16.4.	Błędy w analizie objętościowej	464

Rozdział 17. Alkacymetria 466

17.1.	Zasada oznaczania	466
17.2.	Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego	466
17.2.1.	Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą	467
17.2.2.	Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą	470
17.2.3.	Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem	473
17.2.4.	Miareczkowanie wieloprotonowych kwasów i zasad	475
17.2.5.	Wnioski dotyczące krzywych miareczkowania alkacymetrycznego	478
17.3.	Dobór wskaźników pH w alkacymetrii	480
17.4.	Acydymetria	481
17.4.1.	Roztwory mianowane używane w acydymetrii	481
17.4.1.1.	Przygotowanie i mianowanie kwasu solnego	482
17.4.2.	Przykłady oznaczeń acydymetrycznych	485
17.4.2.1.	Oznaczanie wodorotlenku sodu	485
17.4.2.2.	Oznaczanie węglanu sodu obok wodorotlenku sodu (metoda Wardera)	485
17.4.2.3.	Oznaczanie węglanu sodu obok wodorotlenku sodu (metoda Winklera)	488
17.4.2.4.	Oznaczanie mieszaniny węglanu sodu i wodorowęglanu sodu	489
17.4.2.5.	Oznaczanie twardości węglanowej wody	490
17.5.	Alkalimetria	491
17.5.1.	Roztwory mianowane stosowane w alkalimetrii	491
17.5.1.1.	Przygotowanie i mianowanie roztworu wodorotlenku sodu	491
17.5.2.	Przykłady oznaczeń alkalimetrycznych	495
17.5.2.1.	Oznaczanie kwasu solnego	495
17.5.2.2.	Oznaczanie kwasu octowego	495
17.5.2.3.	Oznaczanie kwasu solnego i fosforowego(V) obok siebie	496
17.5.2.4.	Oznaczanie soli amonu metodą destylacyjną	497

17.5.2.5.	Oznaczanie soli amonu metodą formalinową	499
17.5.2.6.	Oznaczanie azotu w związkach organicznych (metodą Kjeldahla)	500
17.6.	Miareczkowanie alkacymetryczne w środowisku niewodnym	500
17.6.1.	Wiadomości ogólne	500
17.6.2.	Klasyfikacja rozpuszczalników niewodnych	501
17.6.2.1.	Rozpuszczalniki różnicujące	504
17.6.3.	Acydymetria w środowisku niewodnym	505
17.6.4.	Alkalimetria w środowisku niewodnym	507
Rozdział 18.	Redoksymetria	509
18.1.	Wiadomości ogólne	509
18.1.1.	Szybkość reakcji redoks	510
18.1.2.	Krzywe miareczkowania redoksymetrycznego	512
18.1.3.	Wskaźniki w redoksymetrii	515
18.2.	Manganianometria	518
18.2.1.	Przygotowanie i właściwości roztworu manganianu(VII) potasu	519
18.2.2.	Mianowanie roztworu manganianu(VII) potasu	520
18.2.3.	Przykłady oznaczeń manganianometrycznych	522
18.2.3.1.	Oznaczanie żelaza(II)	522
18.2.3.2.	Oznaczanie manganu(II) obok żelaza(III) metodą Volharda i Wolffa	525
18.2.3.3.	Oznaczanie ditlenku diwodoru (nadtlenku wodoru)	526
18.2.3.4.	Inne oznaczenia manganianometryczne	527
18.3.	Jodometria	528
18.3.1.	Przygotowanie wskaźnika skrobiowego	530
18.3.2.	Przygotowanie roztworu jodu	530
18.3.3.	Mianowanie roztworu jodu	532
18.3.4.	Roztwór tiosiarczanu(VI) sodu	533
18.3.5.	Mianowanie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu	534
18.3.6.	Przykłady oznaczeń jodometrycznych	538
18.3.6.1.	Oznaczanie miedzi(II)	538
18.3.6.2.	Oznaczanie tritlenku diarsenu (arszeniku)	539
18.3.6.3.	Oznaczanie ditlenku diwodoru	540
18.3.6.4.	Oznaczanie dichromianu(VI) potasu	541
18.3.6.5.	Oznaczanie kwasu askorbinowego	541
18.3.6.6.	Inne oznaczenia jodometryczne	542
18.4.	Chromianometria	544
18.5.	Cerometria	545
18.5.1.	Mianowanie roztworu siarczanu(VI) ceru(IV)	546
18.5.2.	Przykłady oznaczeń cerometrycznych	547
18.6.	Bromianometria	547
18.7.	Tytanometria	549
Rozdział 19.	Miareczkowe metody wytrąceniowe (precypitometria)	552
19.1.	Ogólna charakterystyka metody	552
19.2.	Krzywe miareczkowania wytrąceniowego	553
19.3.	Argentometria	557
19.3.1.	Roztwory mianowane stosowane w argentometrii	557
19.3.1.1.	Mianowany roztwór azotanu(V) srebra(I)	557
19.3.1.2.	Mianowany roztwór tiocyjanianu amonu	558
19.3.2.	Przykłady oznaczeń argentometrycznych	560
19.3.2.1.	Oznaczanie chlorków metodą Mohra	560
19.3.2.2.	Oznaczanie chlorków metodą Volharda	562

19.3.2.3.	Oznaczanie chlorków metodą Fajansa–Hassela	565
19.3.3.	Inne oznaczenia argentometryczne	572
19.3.3.1.	Oznaczanie jonów srebra metodą Volharda	572
19.3.3.2.	Oznaczanie tiocyjanianów	572
19.3.3.3.	Oznaczanie cyjanków	573
19.4.	Oznaczenia merkurometryczne	574
19.4.1.	Oznaczanie chlorków i bromków	574
19.4.2.	Oznaczanie tiocyjanianów	574
19.5.	Inne oznaczenia wytrąceniowe	574
19.5.1.	Oznaczanie jonów cynku	574
19.5.2.	Oznaczanie jonów baru	576
19.5.3.	Oznaczanie jonów manganu(II)	577
19.5.4.	Oznaczanie fosforanów(V)	577
19.5.5.	Oznaczanie siarczanów(VI)	577

Rozdział 20. Kompleksometria 578

20.1.	Wiadomości ogólne	578
20.2.	Kompleksometria	578
20.2.1.	Kompleksy i ich rodzaje	578
20.2.2.	Właściwości połączeń EDTA z jonami metali	580
20.2.3.	Typy miareczkowań kompleksometrycznych	582
20.2.4.	Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego	584
20.2.5.	Wskaźniki stosowane w kompleksometrii	587
20.2.5.1.	Metalowskaźniki	587
20.2.5.2.	Wskaźniki redoks	594
20.2.6.	Roztwory mianowane wersenianu disodu	595
20.2.7.	Przykłady oznaczeń kompleksometrycznych	596
20.2.7.1.	Oznaczanie jonów cynku	596
20.2.7.2.	Oznaczanie jonów bizmutu(III) w preparatach farmaceutycznych	597
20.2.8.	Zasady kompleksometrycznego oznaczania jonów metali w ich miesza- ninach	597
20.2.9.	Przykłady kompleksometrycznego oznaczania mieszanin jonów metali	598
20.2.9.1.	Oznaczanie jonów wapnia obok jonów magnezu	598
20.2.9.2.	Oznaczanie jonów żelaza(III) obok jonów glinu	599

Rozdział 21. Zadania rachunkowe 601

21.1.	Podstawy chemii analitycznej	601
21.2.	Analiza wagowa	610
21.3.	Analiza objętościowa	613

Skorowidz 619