

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

## **CHEMIA ANALITYCZNA**

Opracowanie: dr Błażej Gierczyk, Wydział Chemii UAM

### **1. WSTĘP**

Od dawna (można przypuszczać, że od początków cywilizacji) człowiek stawał przed problemem określenia składu (zarówno w ujęciu jakościowym jak i ilościowym) obiektów, z którymi spotykał się w swoim życiu. Było to szczególnie istotne w okresie rozwoju handlu, kiedy ocena jakości wymienianych towarów stała się koniecznością. Jednym z pierwszych, zapisanych na kartach historii analitykiem, był z pewnością grecki filozof Archimedes z Syrakuz. Stał on przed problemem oceny, czy wykonana dla władcy korona odlana została z czystego złota, czy też część kruszcu została ukradziona przez złotnika i zastąpiona tańszym srebrem. Również w erze nowożytnej, do XVIII wieku najintensywniej rozwijane były metody analizy materiałów jubilerskich. Późniejszy intensywny rozwój cywilizacji technicznej, w szczególności przemysłu chemicznego, metalurgicznego i spożywczego, wymusił konieczność dokładnej, naukowej oceny jakości surowców, półproduktów i produktów końcowych procesów technologicznych. Spowodowało to opracowanie szeregu fizycznych i chemicznych metod analizy. Obecnie wyróżnić można kilka głównych obszarów działań chemii analitycznej:

- analityka przemysłowa (badanie składu i jakości surowców, śledzenie przebiegu procesu produkcji, kontrola jakości produktu);
- analityka medyczna i weterynaryjna (badanie składu próbek płynów ustrojowych, wydaliny, próbek tkanek w celu określenia stanu organizmu i zdiagnozowania ewentualnych schorzeń);
- analityka środowiska (badanie próbek „środowiskowych” – wody, powietrza, gleby, tkanek roślinnych i zwierzęcych w celu określenia stanu ekosystemów lub ich poszczególnych elementów, głównie pod kątem ich degradacji w efekcie działań człowieka);
- analityka sądowa (badanie próbek zabezpieczonych w postępowaniu kryminalistycznym, np.: wykrywanie przyczyn zatrucia, wykrywanie fałszerstw, wykrywanie przyczyn pożarów, wykrywanie śladów materiałów wybuchowych i narkotyków itd.).

Ponadto analiza chemiczna jest jednym z głównych narzędzi wielu nauk podstawowych i technicznych, takich jak archeologia, historia sztuki, biologia, geologia, astronomia i wiele innych.

Rewolucyjny postęp w analityce ostatnich kilku dekad dotyczy zarówno czułości metod, zwłaszcza instrumentalnych, jak i możliwości oznaczania praktycznie dowolnych pierwiastków i związków nieorganicznych oraz organicznych. Współcześnie rutynowe analizy, na przykład środowiskowe czy toksykologiczne, realizowane są na poziomie  $\mu\text{g}$  oraz  $\text{ng}$ , a więc  $10^{-6}$  do  $10^{-9}$  g, choć osiągnięto jeszcze wyższe czułości oznaczeń. Z drugiej strony, zakres analityki obejmuje nie tylko pierwiastki i proste związki nieorganiczne, ale umożliwia ich specjację, tzn. wykrywanie poszczególnych form pierwiastków (np.: na różnych stopniach utleniania) oraz praktycznie wszystkie związki organiczne, włączając w to niezwykle złożone produkty naturalne i biopolimery. Taki arsenał środków spowodował, że nasza wiedza na temat składu jakościowego i ilościowego dowolnych obiektów jest niemal pełna oraz, że praktycznie nie istnieją jednorodne pod względem składu obiekty - każdy zawiera praktycznie wszystkie występujące w przyrodzie pierwiastki oraz w zależności od rodzaju i pochodzenia wiele związków organicznych – naturalnych jak i antropogennych (np. wykrywane są ślady syntetycznych leków czy narkotyków w wodach). Kluczowa jest zatem nie tyle obecność analizowanego składnika – bowiem występuje on prawie zawsze (choćby w zupełnie śladowych stężeniach) tylko jego ilość, która warunkuje jakość lub bezpieczeństwo analizowanego obiektu. Na przykład zawsze można oznaczyć ślady metali ciężkich w lekach czy wodzie pitnej, ale z punktu widzenia bezpieczeństwa dla człowieka ich niewielka ilość jest bez znaczenia. Krótko mówiąc „wszystko zawiera wszystko”, a interpretacja wyników analizy w zakresie toksykologii oraz ekotoksykologii oraz wyznaczanie dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń winno być realizowane przez doświadczonych toksykologów bądź farmakologów, w oparciu o rzetelną wiedzę popartą eksperymentami i z zachowaniem sceptycyzmu. Niestety współcześnie dosyć często analitycy a za nimi środowiska „wojujących” ekologów wywołują pewien chaos informacyjny i niezdrowe emocje poprzez nagłaśnianie jedynie faktu oznaczenia potencjalnie niebezpiecznej substancji, bez podania wspomnianej wyżej rzeczowej interpretacji – co oznacza to w tym konkretnym przypadku dla zdrowia lub środowiska.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

Chemik analityk staje najczęściej przed koniecznością odpowiedzi na dwa rodzaje pytań: 1) jakie pierwiastki/substancje chemiczne zawiera analizowana próbka oraz 2) jakie są zawartości poszczególnych składników w badanym materiale. Odpowiedzią na pierwsze z pytań zajmuje się analiza jakościowa, na drugie zaś, analiza ilościowa. Współczesna chemia analityczna dysponuje tysiącami procedur pozwalających na rozwiązanie powyższych „zagadek”. Obecnie zwykło się wyróżniać dwie grupy technik analitycznych – pierwszą stanowią tzw. klasyczne metody analizy. Opierają się one na obserwacjach zmiany barwy, pojawienia się lub rozpuszczenia osadu, wydzielania gazu itd. w efekcie reakcji badanej próbki z szeregiem odczynników. Włączane są tu także niektóre metody fizyczne, wykorzystujące pomiar podstawowych właściwości badanego materiału, takich jak temperatura topnienia i wrzenia, rozpuszczalność, współczynnik załamania światła i kilka innych parametrów. Druga grupa to tzw. metody instrumentalne. U ich podstaw leży pomiar szeregu właściwości fizycznych, takich jak przewodnictwo elektryczne, adsorpcja promieniowania elektromagnetycznego, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego i wielu innych, dokonywany przy pomocy skomplikowanej, precyzyjnej aparatury badawczej.

W ramach zajęć z chemii analitycznej będziecie mogli poznać podstawy klasycznych metod analizy związków nieorganicznych, zarówno jakościowej jak i ilościowej.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

## **2. NIEORGANICZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA**

### **2.1 Informacje ogólne**

Jakościowa analiza nieorganiczna opiera się na przeprowadzaniu reakcji badanej próbki z określonym związkami w konkretnych warunkach. W efekcie zachodzących reakcji obecność w badanym materiale konkretnego pierwiastka lub jonu stwierdzana jest na podstawie powstania nowego związku, którego właściwości są znane analitykowi. Na przykład, dodanie do badanej próbki roztworu tiocyjanianu (rodanku) potasu (KSCN) powoduje, przy obecności w analizowanym materiale jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , powstanie krwistoczerwonego zabarwienia, pochodzącego od jonów typu  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$  ( $n = 1-6$ ). Jest to reakcja bardzo **specyficzna** (zachodząca tylko dla jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ), jednoznacznie potwierdzająca obecność związków żelaza(III) w próbce. Reakcję pozwalającą wykryć obecność danego pierwiastka lub jonu nazywamy **reakcją analityczną**, zaś dodawaną podczas wykonywanych prób substancję – **odczynnikiem analitycznym**. Stosowane w laboratorium odczynniki to przeważnie roztwory pojedynczych związków chemicznych.

W praktyce w postępowaniu analitycznym stosuje się zarówno reakcje zachodzące w roztworach jak i w fazie stałej. Wykrycie każdego składnika próbki (**analitu**) powinno być potwierdzone kilkoma różnymi reakcjami analitycznymi. Wyniki analizy są pewne wyłącznie wówczas, jeśli warunki prowadzenia reakcji (temperatura, odczyn roztworu, stężenia) są przestrzegane i zachowana jest należyta staranność pracy, wyrażająca się głównie unikaniem zanieczyszczenia próbki, jak i stosowanych odczynników innymi substancjami.

Podstawowymi pojęciami analizy jakościowej są:

- **selektywność reakcji analitycznej** (odczynnika analitycznego) – odczynnik reaguje, w określonych warunkach, tylko z kilkoma jonami (np.: rozcieńczony kwas solny wytrąca białe osady z roztworów zawierających jony  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ). Odczynnik nieselektywny reaguje z szerokim spektrum jonów – przykładem może być wodny roztwór wodorotlenku sodu wytrącający osady z roztworów zawierających sole większości metali dwu i trójwartościowych.
- **specyficzność reakcji analitycznej** (odczynnika analitycznego) – odczynnik reaguje, w określonych warunkach, wyłącznie z jednym jonem/pierwiastkiem (np.: wodny roztwór skrobi tworzy ciemnoniebieski kompleks w obecności  $\text{I}_2$ ).
- **czułość reakcji analitycznej** – im mniejsze stężenie substancji może być wykryte przy pomocy stosowanej metody analitycznej, tym jest ona czulsza. Miarą czułości metody jest tzw. **stężenie graniczne**, minimalne stężenie analitu (wykrywanej substancji), które wystarcza do zaobserwowania zajścia reakcji i, w efekcie, wykrycia szukanego składnika.

Ponieważ większość związków nieorganicznych to substancje jonowe, analiza jakościowa nieorganiczna obejmuje dwa zagadnienia: analizę kationów i analizę anionów. Na podstawie wyników wykrywania anionów i kationów w próbce można określić, z jakich substancji była ona złożona. W przypadku próbek o charakterze niejonowym (metale i ich stopy, tlenki) konieczne jest najczęściej ich przeprowadzenie w formę jonową na drodze roztwarzania w odpowiednich odczynnikach, np.: kwasach.

### **2.2 Podstawowe techniki stosowane w chemii analitycznej**

#### *OGRZEWANIE*

Ogrzewanie roztworów prowadzi się najczęściej w probówkach (rzadziej, przy konieczności ogrzania dużych objętości roztworu, stosuje się zlewki lub kolby stożkowe). Jeśli próbka nie zawiera składników palnych (np.: rozpuszczalników organicznych) i ogrzewanie nie musi być prowadzone w określonej temperaturze, roztwór ogrzewa się przy pomocy palnika gazowego. Należy pamiętać o skierowaniu wylotu probówki „od siebie” (ale nie w kierunku osoby pracującej obok!!). Probówki nie należy napełniać do więcej niż 1/3 objętości. Podczas ogrzewania zawartość probówki należy mieszać, wykonując delikatne ruchy ręką, aby zapobiec przegrzaniu zawartości. Nie należy ogrzewać dna probówki lecz jej ścianki, około 1 cm powyżej dna. Jeśli konieczne jest kontrolowanie temperatury, roztwór ogrzewa się w tzw. łaźni wodnej, czyli zlewce wypełnionej wodą, ogrzewanej do odpowiedniej temperatury za pomocą maszynki elektrycznej lub palnika gazowego.

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### WYTRĄCANIE I ODDZIELANIE OSADÓW

Pamiętaj, aby do reakcji używać minimalnych ilości roztworu badanego i odczynnika (po kilka kropli). Wprowadzając roztwory do probówki nie opieraj pipety o ścianki naczynia – unikniesz w ten sposób zabrudzenia końcówki pipety, mogącego skutkować zanieczyszczeniem roztworu badanego lub odczynnika w butelce.

Jeśli zachodzi konieczność oddzielenia osadu od roztworu możesz tego dokonać przy pomocy dwóch technik: 1) dekantacji i 2) wirowania.

- 1) Pozostaw probówkę z roztworem i osadem na kilka minut. Gdy osad opadnie na dno naczynia, zlej delikatnie ciecz znad osadu uważając, aby nie wymieszać zawartości, lub usuń roztwór przy pomocy czystej pipety, starając się nie zaciągnąć osadu do pipety.
- 2) Zawartość probówki (roztwór z osadem) przelej do plastikowej probówki wirówkowej. Probówkę umieść w wirówce laboratoryjnej (w celu uruchomienia wirówki zwróć się do prowadzącego zajęcia). Po zakończeniu wirowania zlej delikatnie roztwór znad osadu.

Oddzielony osad należy przemyć, w tym celu do probówki należy wlać ok. 2 cm<sup>3</sup> wody (lub innego, zaleczonego w procedurze analitycznej, czynnika przemysłowego), wymieszać zawartość i powtórzyć procedurę wirowania lub dekantacji.

Jeśli do dalszej analizy potrzebny jest roztwór, należy sprawdzić czy osad został wytrącony w całości – w tym celu do oddzielonego roztworu dodaj kroplę odczynnika strącającego, jeśli osad nadal się wytrąca, procedurę strącania i oddzielania osadu należy powtórzyć.

### 2.3 Analiza jakościowa kationów

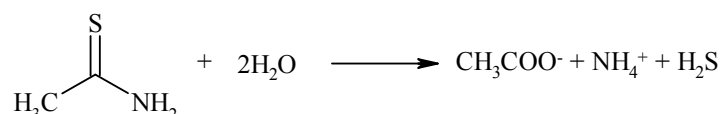
Kationy dzieli się na pięć grup analitycznych w oparciu o strącanie się, w określonych warunkach, nierozpuszczalnych w wodzie chlorków, siarczków (i wodorotlenków) oraz węglanów w reakcjach z odczynnikiem, zwanymi odczynnikiem grupowymi. Podział ten został zaproponowany przez Freseniusa. Przynależność do określonej grupy analitycznej jest oparta na rozpuszczalności (bądź nierozpuszczalności) określonego związku danego kationu, a nie na jego ogólnych właściwościach chemicznych. W przypadku analizy mieszaniny zawierającej kilka kationów 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. Podział 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 ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ );
- II grupa analityczna – obejmuje kationy wytrącające się w formie siarczków z roztworu kwaśnego (0,3 do 3 M HCl) pod wpływem siarkowodoru lub AKT ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ); 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 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ );
- IV grupa analityczna kationów – obejmuje kationy metali II grupy głównej układu okresowego ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), 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,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{NH}_4^+$ ).

Należy pamiętać, że kationy należące do grupy „wcześniejszej” reagują często z odczynnikiem strącającym dla grup kolejnych – niepełne strącenie powoduje więc zanieczyszczenie osadów uzyskanych w kolejnych etapach analizy. Rozdzielenie na poszczególne grupy dokonuje się w oparciu o tak zwany tok analityczny. Stosowany dawniej do strącania kationów grupy II siarkowodor (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  $\text{H}_2\text{S}$  używano wodnego roztworu

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

tego gazu – wody siarkowodorowej która, aczkolwiek wygodniejsza w użyciu, nadal zachowywała niekorzystne właściwości siarkowodoru, była nietrwała i wymagała częstego przygotowywania. Wygodnym reagentem, zastępującym gazowy siarkowodor i jego wodny roztwór okazał się kompleks hydrochinonu z tym gazem. Uzyskany w formie krystalicznej klatrat siarkowodoru nie wydzielal H<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S. Najpopularniejszym z nich jest amid kwasu tiooctowego, zwany tioacetamidem (AKT). Wydziela on siarkowodor 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 M. Należy pamiętać, że jest to związek toksyczny, wykazuje bowiem działanie kancerogenne.



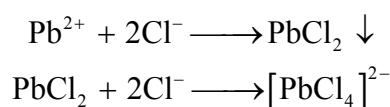
### 2.3.1 I GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

Do I grupy analitycznej kationów zaliczamy: Pb<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> i Ag<sup>+</sup>. Jony te tworzą osady z anionami chlorkowymi. Najtrudniej rozpuszczalny jest chlorek srebra (AgCl), natomiast najlepiej – chlorek ołowiu(II). Stąd też kation Pb<sup>2+</sup>, 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 jest bezbarwna.

#### Ołów – Pb<sup>2+</sup>

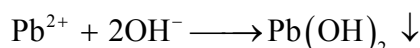
Ołów występuje w związkach na +2 i +4 stopniu utlenienia, przy czym związki ołowiu(IV) są mniej trwałe niż związki ołowiu(II) i w roztworach wodnych praktycznie nie występują, gdyż ulegają szybkiej hydrolizie oraz redukcji. Wodorotlenek ołowiu(II) jest związkiem trwałym, wykazującym właściwości amfoteryczne. 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 (igły) osad chlorku ołowiu:



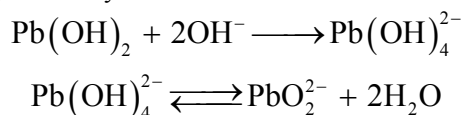
Rozpuszczalność PbCl<sub>2</sub> w wodzie jest dość duża (0,7 g w 100 cm<sup>3</sup>), dlatego z rozcieńczonych roztworów osad może się nie wytrącać. Chlorek ołowiu(II) jest rozpuszczalny w gorącej wodzie (3,34 g w 100 cm<sup>3</sup>). Rozpuszcza się też w stężonym kwasie solnym, tworząc związek kompleksowy. Reakcję należy prowadzić w środowisku kwaśnym lub obojętnym, gdyż w środowisku silnie zasadowym tworzą się rozpuszczalne ołowiany(II), natomiast w obecności amoniaku, hydroksysole. Do reakcji strącania należy użyć rozcieńczony kwas solny, aby uniknąć tworzenia kompleksów.

**2. Wodorotlenek potasu lub sodu** strąca jony Pb<sup>2+</sup> w formie galaretowatego, białego osadu wodorotlenku ołowiu(II):

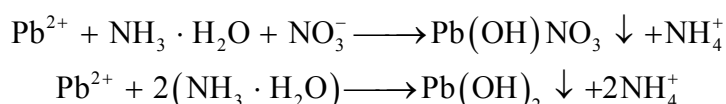


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

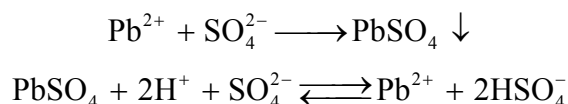
rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika, z wytworzeniem ołowianów(II). Reakcja ta służy do oddzielania  $Pb^{2+}$  od  $Hg_2^{2+}$ , gdyż rtęć nie wykazuje amfoteryczności.



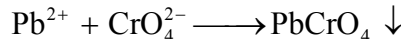
**3. Wodny roztwór amoniaku** strąca z roztworów zawierających jony  $Pb^{2+}$  biały osad hydroksysoli i wodorotlenku ołowiu(II), nierozpuszczalny w nadmiarze amoniaku. W środowisku silnie zasadowym reakcja nie zachodzi.



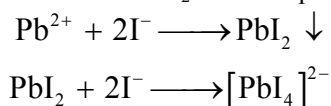
**4. Kwas siarkowy(VI)** powoduje strącanie siarczanu(VI) ołowiu(II) w postaci drobnokrystalicznego, białego osadu. Cechą  $PbSO_4$  jest rozpuszczalność w stężonym kwasie siarkowym(VI), stężonych zasadach i wodnym roztworze octanu amonu. Reakcję strącania należy prowadzić przy pomocy rozcieńzonego kwasu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



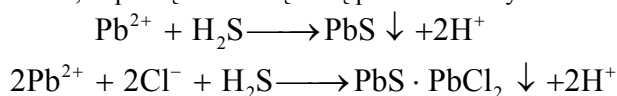
**5. Chromian(VI) potasu** wytrąca z roztworów soli ołowiu(II) żółty osad chromianu(VI) ołowiu(II). Reakcję należy prowadzić w obecności kwasu octowego. Osad jest nierozpuszczalny w stężonym amoniaku, rozpuszcza się natomiast w stężonym  $HNO_3$ .



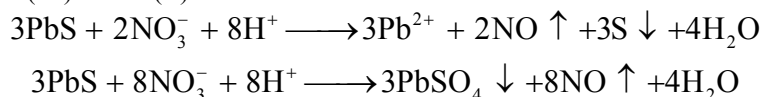
**6. Jodek potasu.** Jony  $I^-$  powodują strącanie żółtego osadu  $PbI_2$  w formie złotych płatków. Ze względu na to, że rozpuszczalność jodku ołowiu(II) w wodzie jest znacznie niższa niż  $PbCl_2$ , dodanie roztworu jodku potasu do roztworu chlorku ołowiu(II) powoduje powstanie osadu  $PbI_2$ . Osad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



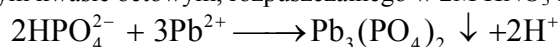
**7. AKT** z roztworu zawierającego jony  $Pb^{2+}$  wytrąca, po ogrzaniu, czarny osad siarczku ołowiu(II). Jeśli w roztworze znajdują się jony chlorkowe, to początkowo strąca się pomarańczowy chlorosiareczek.



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

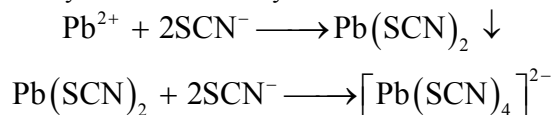


**8. Wodorofosforan(V) sodu** powoduje powstawanie białego osadu fosforanu(V) ołowiu(II), nie rozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie octowym, rozpuszczalnego w 2M  $HNO_3$  i 2M  $NaOH$ .



**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

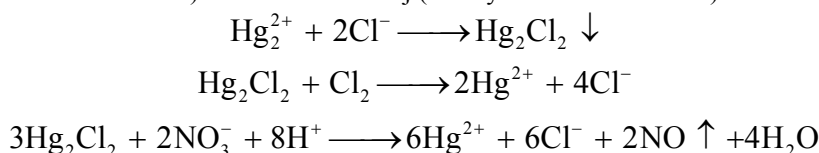
**9. Tiocyjaniany litowców** powodują strącanie białego osadu tiocyjanianu ołowiu(II), rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, kwasie azotowym a także w wodnych roztworach wodorotlenków.



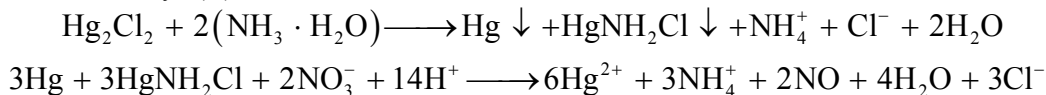
**Rtęć –  $\text{Hg}_2^{2+}$**

W związkach rtęć występuje w formie jedno- lub dwuwartościowej. Kationy rtęci(I) mają postać albo dwudodatniego jonu  $\text{Hg}_2^{2+}$ , albo jednododatniego kationu  $\text{Hg}^+$  (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 chloranu(V) i (VII) oraz azotan(V). Jon  $\text{Hg}_2^{2+}$  należy do II grupy analitycznej anionów, gdyż chlorek rtęci(II), tzw. sublimat, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie.

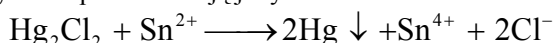
**1. Kwas solny i rozpuszczalne chlorki** powodują wytrącanie białego osadu chlorku dirteci(I) – kalomelu, nierozpuszczalnego w kwasach na zimno, ale rozpuszczalnego w wodzie królewskiej, gorącym  $\text{HNO}_3$ , wodzie chlorowej (wodnym roztworze chloru) i wodzie bromowej (wodnym roztworze bromu).



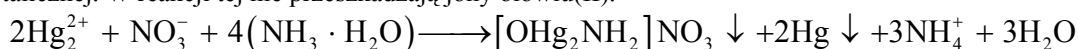
Osad chlorku rtęci(I), pod wpływem amoniaku czernieje na skutek wydzielania się metalicznej rtęci. Powstały w wyniku tej reakcji szary bądź czarny osad, złożony z rtęci i chlorku amidortęci(II) rozpuszcza się w stężonym, gorącym kwasie azotowym(V).



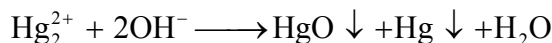
Inną reakcją chlorku rtęci(I) jest redukcja do rtęci metalicznej po potraktowaniu osadu wodnym roztworem chlorku cyny(II). W reakcjach tych nie przeszkadzają jony  $\text{Pb}^{2+}$ .



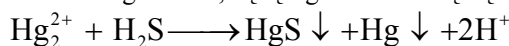
**2. Wodny roztwór amoniaku** powoduje strącanie osadu, złożonego z białego związku amidortęci(II) i czarnej rtęci metalicznej. W reakcji tej nie przeszkadzają jony ołowiu(II).



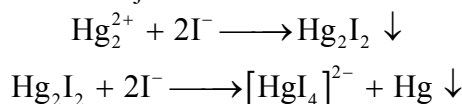
**3. Wodorotlenki litowców** strącają czarny osad, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, składający się z wolnej rtęci i tlenku rtęci(II).



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

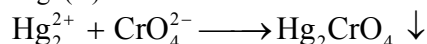


**5. Jodek potasu** powoduje powstawanie zielonożółtego osadu jodku rtęci(I), rozpuszczającego się w nadmiarze rozpuszczalnika i wytworzeniem rtęci metalicznej.

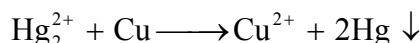


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

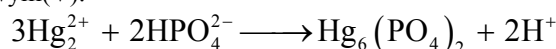
**6. Chromiany(VI) litowców** powodują strącanie się z roztworów soli rtęci(I) brunatnego osadu chromianu(VI) rtęci(I), zmieniającego barwę na czerwoną po zagotowaniu roztworu. Wytrącony osad rozpuszcza się powoli w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V).



**7. Metaliczna miedź.** Jony  $\text{Hg}_2^{2+}$  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.



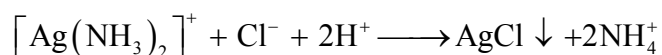
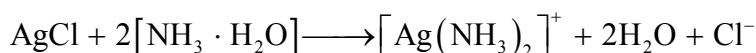
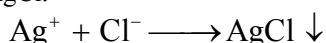
**8. Wodorofosforan(V) sodu** powoduje strącanie białego osadu fosforanu(V) rtęci(I), rozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie azotowym(V).



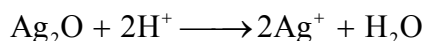
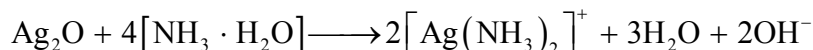
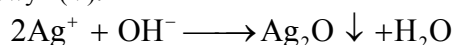
***Srebro –  $\text{Ag}^+$***

W znakomitej większości związków srebro występuje jako kation jednowartościowy. Większość soli srebra(I) to substancje trudno rozpuszczalne, wyjątek stanowią azotan(V), chloran(V), chloran(VII) i fluorek (octan, azotan(III) i siarczan(VI) należą do związków częściowo rozpuszczalnych). W wodnych roztworach rozpuszczalne sole srebra(I) nie ulegają hydrolizie. Większość soli  $\text{Ag}^+$  jest bezbarwnych (wyjątek stanowią czarny siarczek, żółte: bromek, węglan, fosforan(V) i jodek oraz połączenia z „barwnymi” anionami – na przykład chromian(VI)). Związki srebra są wrażliwe na działanie światła – pod jego wpływem ulegają rozkładowi z wydzieleniem metalicznego srebra (czernieją).

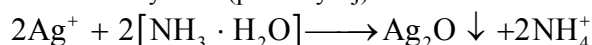
**1. Rozpuszczalne chlorki i kwas solny** powodują wytrącanie białego, serowatego osadu chlorku srebra(I). Osad ten ciemnieje na świetle na skutek rozkładu z wydzieleniem metalicznego srebra. Osad  $\text{AgCl}$  rozpuszcza się dobrze w wodnym roztworze amoniaku. Zakwaszenie tak otrzymanego roztworu kwasem azotowym (V) powoduje ponowne wydzielenie osadu  $\text{AgCl}$ .



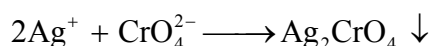
**2. Wodorotlenki litowców** powodują strącenie brunatnego osadu tlenku srebra(I), rozpuszczalnego w wodnym roztworze amoniaku i kwasie azotowym(V).



**3. Wodny roztwór amoniaku** dodawany do roztworu soli srebra powoduje powstawanie brunatnego osadu  $\text{Ag}_2\text{O}$ , rozpuszczalnego w nadmiarze odczynnika (patrz wyżej).



**4. Chromian potasu** powoduje wytrącanie czerwono-brunatnego osadu chromianu srebra(I), rozpuszczalnego w wodnym roztworze amoniaku.

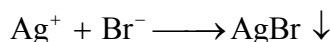


**5. Bromek potasu** powoduje wytrącenie jasnożółtego osadu bromku srebra(I), ciemniejącego na świetle,

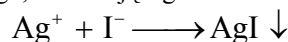


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

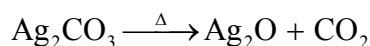
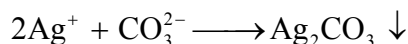
rozpuszczalnego w wodnym roztworze amoniaku.



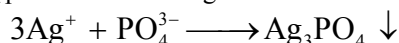
**6. Jodek potasu** powoduje strącenie żółtego, ciemniejącego na świetle, osadu jodku srebra(I).



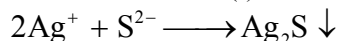
**7. Węglany litowców** powodują wytrącanie żółtego, ciemniejącego podczas ogrzewania (na skutek rozkładu do  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) węglanu srebra(I).



**8. Fosforany(V) litowców** powodują powstawanie żółtego osadu fosforanu(V) srebra(I).



**9. AKT** powoduje wytrącania czarnego osadu siarczku srebra(I).



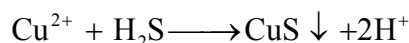
### 2.3.2 II GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

Do II grupy kationów zalicza się  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , które wraz z  $\text{Pb}^{2+}$  tworzą podgrupę IIA oraz  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  i  $\text{Sb}^{5+}$  (podgrupa IIB). Odczynnikiem grupowym jest siarkowodor bądż AKT, strącające w środowisku kwaśnym (0,3 M roztwór HCl) osady siarczków powyższych metali. Siarczki wszystkich metali tej grupy są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, co gwarantuje ich praktycznie ilościowe strącenie z badanego roztworu. 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.

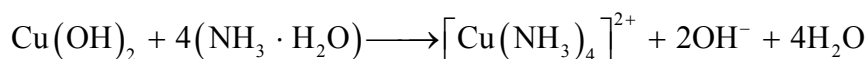
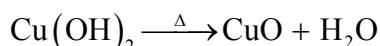
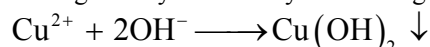
#### *Miedź – $\text{Cu}^{2+}$*

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  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  jest niebieski) a wiele z nich jest dobrze rozpuszczalnych w wodzie (chlorek, bromek, fluorek, 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 nie rozpuszczalny na zimno w rozcieńczonym kwasie solnym i siarkowym(VI). Rozpuszcza się natomiast na gorąco w 2M roztworze kwasu azotowego(V).

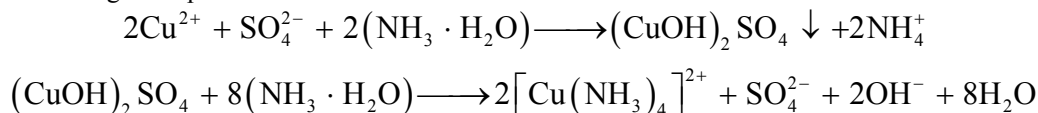


**2. Wodorotlenek sodu lub potasu** powoduje wytrącanie się galaretowatego, niebieskiego osadu wodorotlenku miedzi(II), który podczas ogrzewania czernieje na skutek dehydratacji. Osad wodorotlenku miedzi(II) rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku z wytworzeniem granatowoniebieskiego kompleksu. Osad nie wytrąca się w obecności hydroksykwasów organicznych i sacharydów ze względu na tworzenie kompleksów.

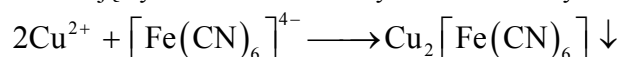


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

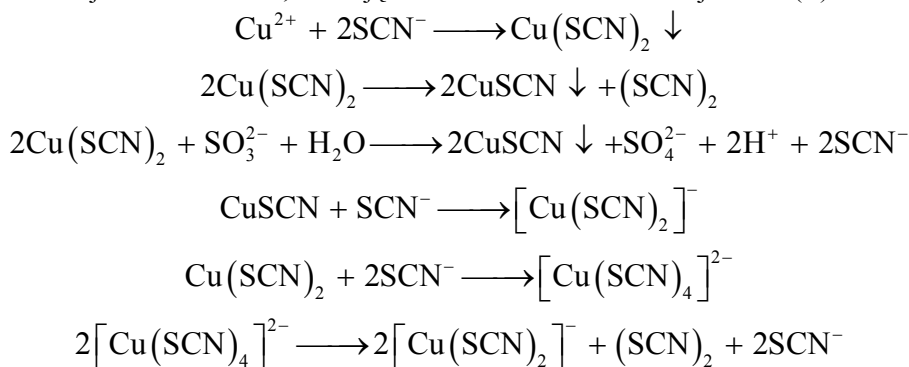
**3. Wodny roztwór amoniaku.** Niewielka ilość wodnego roztworu amoniaku powoduje strącenie zielononiebieskich hydroksysoli, rozpuszczalnych w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem ciemnoniebieskiego kompleksu.



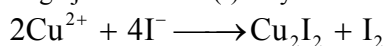
**4. Heksacyjanożelazian(II) potasu** w reakcji z jonami  $\text{Cu}^{2+}$  tworzy brunatny osad heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II). Osad nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, rozpuszcza się natomiast w amoniaku, tworząc niebieski roztwór. Jony żelaza przeszkadzające w reakcji maskuje się fluorkami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



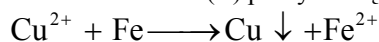
**5. Tiocyjaniany litowców** powodują wytrącanie czarnego tiocyjanianu miedzi(II), przechodzącego powoli (po dodaniu siarczanu(IV)sodu szybko) w biały, trudno rozpuszczalny tiocyjanian miedzi(I). Związek ten rozpuszcza się natomiast w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem jonów kompleksowych. Tak otrzymany roztwór jest bezbarwny. Również tiocyjanian miedzi(II) rozpuszcza się w nadmiarze KSCN (lub  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) z tym, że tak uzyskany roztwór cechuje brunatna barwa, zanikająca z czasem na skutek redukcji miedzi(II) do miedzi(I).



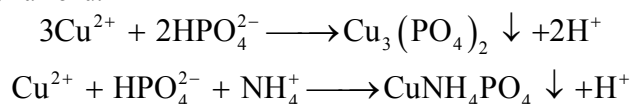
**6. Jodek potasu** powoduje wytrącanie białego jodku miedzi(I) i wydzielenie wolnego jodu



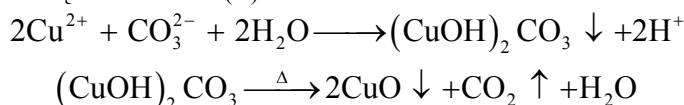
**7. Żelazo.** Drut żelazny, zanurzony w roztworze soli miedzi(II) pokrywa się warstwą miedzi metalicznej.



**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) miedzi(II) i amonu.



**9. Węglan sodu** powoduje strącanie zielononiebieskich hydroksysoli, które podczas ogrzewania zawiesiny czernieją na skutek tworzenia się tlenku miedzi(II)



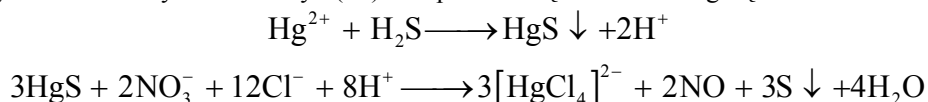
**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

**10. 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.

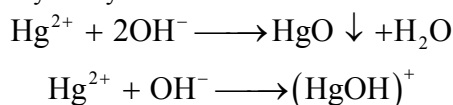
**Rtęć –  $Hg^{2+}$**

Właściwości soli rtęci(I) oraz reakcje charakterystyczne tego kationu omówiono w p. 2.3.1 (analiza kationów I grupy analitycznej). Sole rtęci(II) są trwalsze niż większość soli rtęci(I) – nie ulegają dysproporcjonowaniu. Są przeważnie bezbarwne (wyjątek stanowi jodek i siarczek). Do ważniejszych, rozpuszczalnych związków zawierających jon  $Hg^{2+}$  zalicza się azotan(V), siarczan(VI), chlorek, bromek, fluorek, cyjanek, octan i chloran(VII). Pewną osobliwością jest, iż w roztworach wodnych chlorek, bromek i cyjanek rtęci(II) nie ulega prawie wcale dysocjacji, co jest ewenementem w świecie soli. Rozpuszczalne, dysocjujące sole rtęci(II) ulegają łatwo hydrolizie. Związki rtęci są trujące.

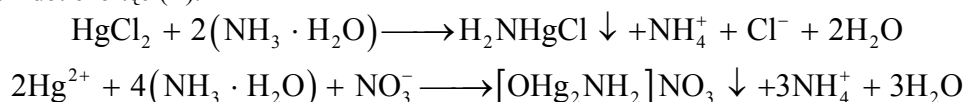
**1. AKT** strąca z roztworów soli rtęci(II) czarny osad siarczku rtęci(II), praktycznie nie rozpuszczalny na zimno w rozcieńczonym kwasie solnym i siarkowym(VI). Rozpuszcza się natomiast na gorąco w wodzie królewskiej.



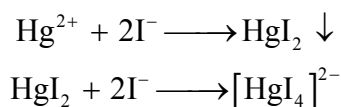
**2. Wodorotlenek sodu lub potasu** powoduje wytrącanie się żółtego osadu tlenku rtęci(II). Przy małym stężeniu zasady tworzą się rozpuszczalne, żółte hydroksysole.



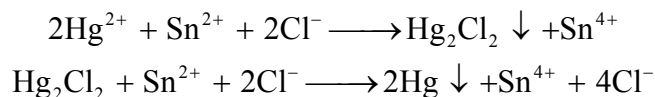
**3. Wodny roztwór amoniaku.** Wodny roztwór amoniaku powoduje wytrącenie, z roztworu zawierającego jony rtęci(II) i aniony chlorkowe, białego osadu chloru amidortęci(II). Pod nieobecność jonów  $Cl^-$  wytrącają się białe sole amidotlenortęci(II).



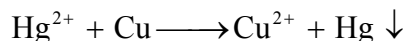
**4. Jodek potasu.** Jony  $I^-$  powodują strącanie czerwonego, krystalicznego osadu  $HgI_2$ . Osad rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika.



**5. Chlorek cyny(II)** powoduje redukcję rtęci i wytrącanie białego osadu  $Hg_2Cl_2$ , który ulega następnie redukcji do rtęci metalicznej.

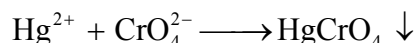


**6. Metaliczna miedź.** Jony  $Hg^{2+}$  są redukowane przez miedź do rtęci metalicznej, osadzającej się na powierzchni  $Cu$  w formie srebrnego nalotu. Do przeprowadzenia reakcji można wykorzystać monetę 1, 2 lub 5 groszową.



**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

7. **Chromiany(VI) litowców** powodują strącanie się z roztworów soli rtęci(II) czerwono-brunatnego osadu chromianu(VI) rtęci(II).



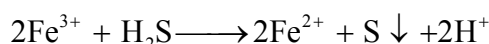
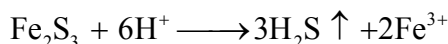
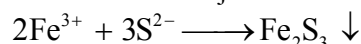
### 2.3.3 III GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW

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  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  (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  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ ). Właściwości amfoteryczne wykazują tylko niektóre z tlenków.

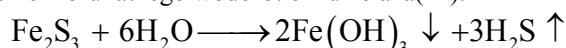
#### *Żelazo – $\text{Fe}^{3+}$*

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  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  i jony  $\text{Fe}^{3+}$  wykazują skłonność do tworzenia kompleksów.

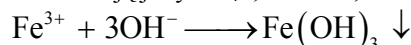
1. **AKT** strąca czarny osad siarczku żelaza(III), rozpuszczalny w kwasach z wytworzeniem siarkowodoru, który redukuje jony  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  z wydzieleniem siarki elementarnej.



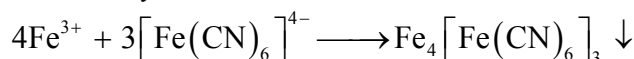
Reakcję strącania należy prowadzić w środowisku słabo zasadowym. Wilgotny siarczek żelaza(III) ulega powolnej hydrolizie, z wydzieleniem brunatnego wodorotlenku żelaza(III).



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  $\text{Cr}^{3+}$ ), ale rozpuszcza się w roztworach kwasu winowego lub cytrynowego z wytworzeniem kompleksów. Reakcji przeszkadzają jony  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  i inne, tworzące kompleksy z kationami  $\text{Fe}^{3+}$ .

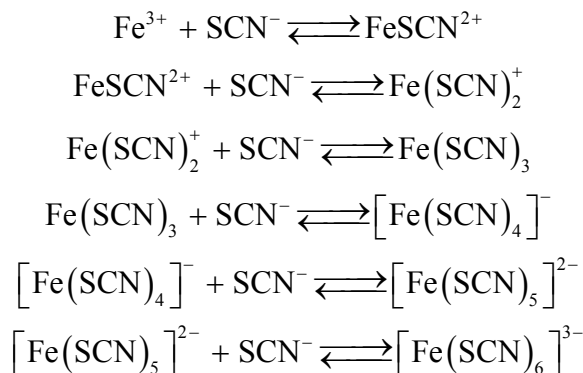


3. **Heksacyjanożelazian(II) potasu** wytrąca z roztworów zawierających jony żelaza(III) ciemnoniebieski osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III), zwany błękitem pruskim. Reakcję należy prowadzić w środowisku kwaśnym. Jony kompleksujące żelazo przeszkadzają w oznaczeniu. Osad jest odporny na działanie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



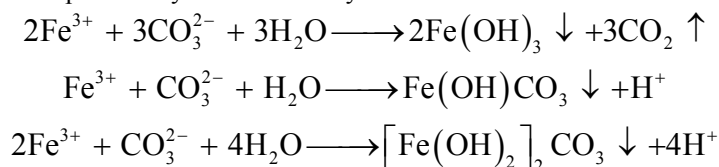
**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

**4. Tioocyaniany amonu lub potasu** tworzą z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  krwistoczerwone kompleksy tioocyanianowe o stechiometrii zależnej od stężenia żelaza w roztworze. Reakcję należy prowadzić w środowisku słabo kwaśnym.

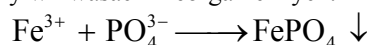


Powstające kompleksy rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, dlatego jeśli barwa roztworu jest maskowana przez obecność innych jonów, do mieszaniny dodajemy kilka  $\text{cm}^3$  1-pentanolu (alkoholu amylowego) lub eteru dietylowego. Po wymieszaniu i rozdzieleniu warstw, faza organiczne (górną), w obecności jonów żelaza jest zabarwiona na czerwono.

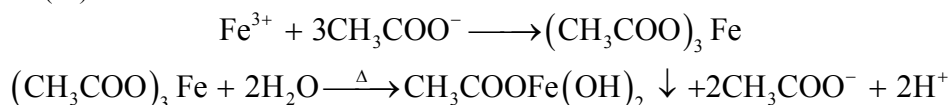
**5. Węglan sodu lub amonu** strąca brunatny osad, będący mieszaniną wodorotlenku i hydroksywęglanów żelaza(III). Osad jest łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach.



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



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

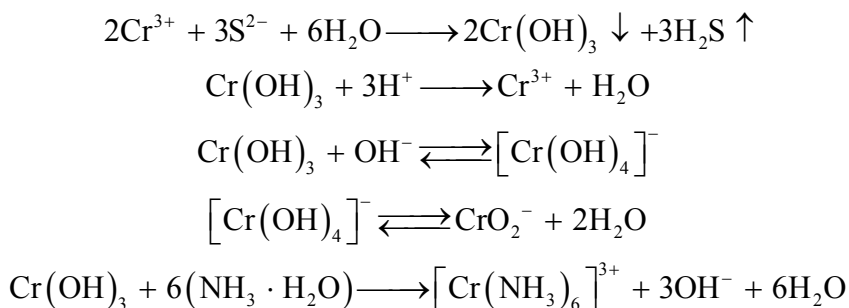


**Chrom –  $\text{Cr}^{3+}$**

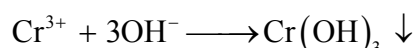
W związkach chrom występuje jako pierwiastek dwu-, trój- bądź sześciowartościowy, przy czym na najwyższym stopniu utlenienia jako anion  $\text{CrO}_4^{2-}$  lub  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ . Związki chromu(II), cechujące się błękitnym zabarwieniem, są nietrwałe i na powietrzu utleniają się do chromu(III). Jony  $\text{Cr}^{3+}$  w roztworach wodnych i solach uwodnionych tworzą hydraty o barwie zielonofioletowej. Związki chromu(III) stosunkowo łatwo tworzą kompleksy.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

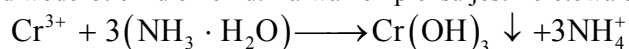
**1. AKT.** Siarczek chromu(III) w środowisku wodnym nie tworzy się na skutek hydrolizy, dlatego po dodaniu AKT do obojętnego roztworu zawierającego jony chromu(III) wytrąca się szarozielony, galaretowaty osad wodorotlenku chromu(III). Osad ten łatwo rozpuszcza się w kwasach, zasadach i w wodnym roztworze amoniaku.



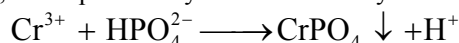
**2. Wodorotlenek sodu lub potasu** powoduje wytrącenie się szarozielonego osadu wodorotlenku chromu(III) o właściwościach opisanych powyżej. Roztwór wodorotlenku chromu(III) w nadmiarze zasady, podczas ogrzewania, rozkłada się z wydzieleniem osadu  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Barwa roztworów zawierających jon  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  jest intensywnie zielona.



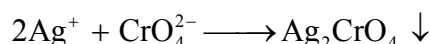
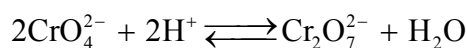
**3. Wodny roztwór amoniaku** strąca z roztworów soli chromu(III) osad wodorotlenku chromu(III), rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (p. wyżej). Z roztworu aminokompleksu chromu(III), podczas ogrzewania, wydziela się osad wodorotlenku chromu. Barwa kompleksu jest fioletowa bądź różowa.



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



**5. Utleniacze.** Sole chromu trójwartościowego łatwo utleniają się do jonów chromianowych(VI) (w środowisku alkalicznym) lub dichromianowych(VI) (w środowisku kwaśnym). Pierwsze z nich mają barwę żółtą, drugie pomarańczową. Najprościej jest utlenianie przeprowadzić za pomocą nadtlenku wodoru w środowisku zasadowym. Do kilku kropeł roztworu badanego dodajemy wodorotlenku sodu do osiągnięcia odczynu zasadowego a następnie wkraplamy kilka kropli 10% wodnego roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Całość ogrzewamy do zaprzestania wydzielania się gazu. Zmiana barwy na żółtą, przechodzącą po zakwaszeniu w pomarańczową świadczy o obecności chromu. Dodatkowo obecność jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  można wykazać, dodając kilka kropli mieszaniny po zakończeniu utleniania do 1  $\text{cm}^3$  wodnego roztworu azotan(V) srebra. W obecności jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  powstaje czerwonobrunatny osad chromianu(VI) srebra.



**Próba chromylowa.** W środowisku kwaśnym utlenianie chromu(III) za pomocą wody utlenionej prowadzi, poprzez dichromiany(VI), do powstania nadtlenku chromu. 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  $\text{NaOH}$ , dodajemy 10% wody utlenionej i ogrzewamy do momentu zaprzestania wydzielania się gazu. Mieszaninę chłodzimy. Jednocześnie w drugiej probówce przygotowujemy mieszaninę 0,5  $\text{cm}^3$  10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,5  $\text{cm}^3$  1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 0,5  $\text{cm}^3$  eteru dietylowego (bądź 1-pentanolu). Mieszając zawartość drugiej probówki, wkraplamy do niej ochłodzoną zawartość probówki

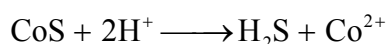
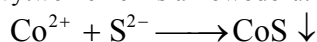
**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

pierwszej. Zabarwienie warstwy organicznej (górnej) na kolor lazurówoniebieski świadczy o obecności jonów chromu(III) w badanym roztworze.

***Kobalt – Co<sup>2+</sup>***

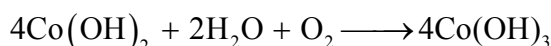
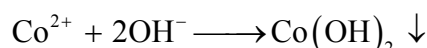
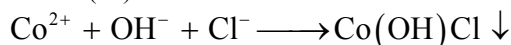
Kobalt w związkach występuje najczęściej na +2, +3 stopniu utlenienia. W roztworach wodnych trwałe są sole Co<sup>2+</sup> i niektóre związki kompleksowe zawierające kobalt na III stopniu utlenienia. Do najważniejszych, rozpuszczalnych soli kobaltu(II) należą: halogenki, siarczan(VI), azotan(V) i octan. W postaci uwodnionej i w roztworach wodnych mają one barwę różową, w stanie bezwodnym – niebieską.

**1. AKT** strąca, z roztworów zasadowych, czarny osad siarczku kobaltu(II), który w stanie świeżym (zaraz po strąceniu) jest rozpuszczalny w kwasach z wytworzeniem siarkowodoru.

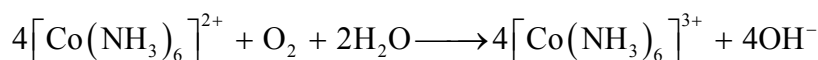
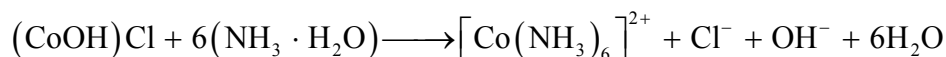
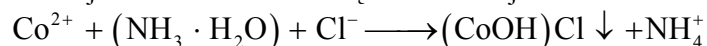


Po pewnym czasie przechodzi on jednak w formę rozpuszczalną jedynie w warunkach silnie utleniających (woda królewska, kwasy z dodatkiem nadtlenu wodoru).

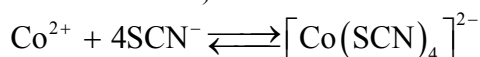
**2. Wodorotlenki litowców** strącają początkowo niebieski osad hydroksosoli. Dalsze dodawanie odczynnika powoduje powstawanie różowego wodorotlenku kobaltu(II), brudnatieńszego w kontakcie z powietrzem na skutek utleniania do wodorotlenku kobaltu(III).



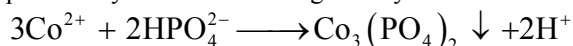
**3. Wodny roztwór amoniaku** powoduje wytracenie niebieskiego osadu hydroksosoli, rozpuszczającego się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem jonu kompleksowego o barwie brudnożółtej. Roztwór, w kontakcie z powietrzem, stopniowo czernieje na skutek tworzenia się w roztworze jonu heksaaminakobaltu(III).



**4. Tiocyjaniany amonu lub potasu** tworzą z jonami Co<sup>2+</sup> lazurówoniebieskie kompleksy tiocyjanianowe. Reakcję należy prowadzić w środowisku słabo kwaśnym lub obojętnym, w obecności rozpuszczalnika organicznego, niemieszającego się z wodą (do którego ekstrahowany jest kompleks; do mieszaniny dodajemy kilka cm<sup>3</sup> 1-pentanolu lub eteru dietylowego, po wymieszaniu i rozdzieleniu warstw, faza organiczna (górną), w obecności jonów kobaltu jest zabarwiona na niebiesko).



**5. Wodorofosforan(V) sodu** strąca fioletowy osad fosforanu(V) kobaltu(II), nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, lecz łatwo rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych.

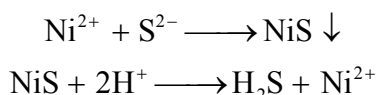


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

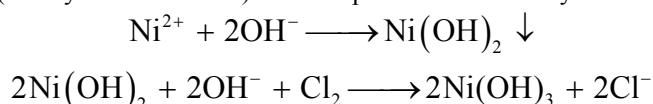
*Nikiel – Ni<sup>2+</sup>*

Pomimo iż nikiel w związkach może występować na różnych stopniach utlenienia, najbardziej trwałe są związki nikiel(II). Najważniejsze, rozpuszczalne w wodzie sole nikiel(II) to halogenki, siarczan(VI), azotan(V) i octan nikiel. W stanie uwodnionym sole nikiel mają barwę zieloną, w stanie bezwodnym – zielonożółtą lub żółtą. Nikiel tworzy szereg jonów kompleksowych.

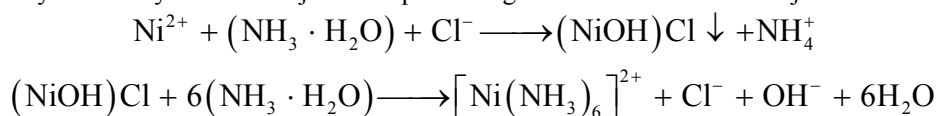
**1. AKT** strąca, z roztworów zasadowych, czarny osad siarczku nikiel(II) który, podobnie jak CoS, w stanie świeżym (zaraz po strączeniu) jest rozpuszczalny w kwasach z wytworzeniem siarkowodoru. Po pewnym czasie przechodzi on jednak w formę rozpuszczalną jedynie w warunkach silnie utleniających (woda królewska, kwasy z dodatkiem nadtlenu wodoru).



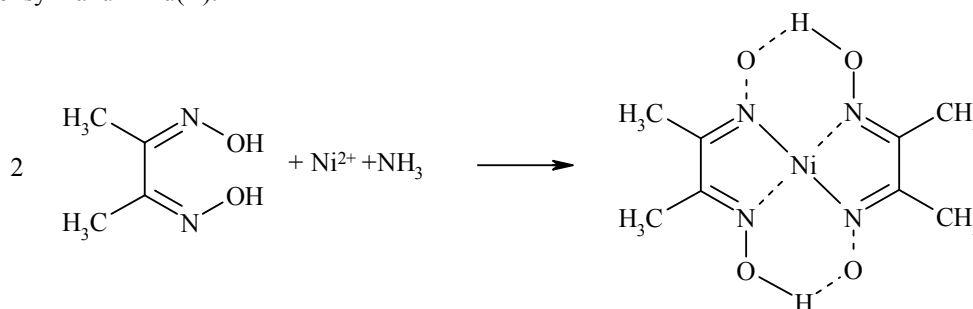
**2. Wodorotlenki litowców** strącają zielony osad wodorotlenku nikiel(II), łatwo rozpuszczalny w kwasach. W obecności wody chlorowej (wodny roztwór chloru) osad ten przechodzi w czarny wodorotlenek nikiel(III).



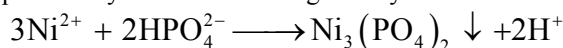
**3. Wodny roztwór amoniaku** powoduje wytrącenie zielonego osadu hydroksosoli, rozpuszczającego się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem jonu kompleksowego o barwie szarofioletowej.



**4. Dimetyloglioksym** wytrąca z amoniakalnego roztworu soli nikiel czerwonoróżowy osad dimetyloglioksymianu nikiel(II).



**5. Wodorofosforan(V) sodu** strąca zielony osad fosforanu(V) nikiel(II), nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, lecz łatwo rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych.



### 2.3.4 IV GRUPA KATIONÓW

Do IV grupy kationów zalicza się jony strącające się w z roztworu, po usunięciu jonów grup I-III, w formie węglanów. Zaliczamy tu Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> i Ra<sup>2+</sup>. 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.

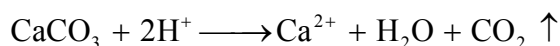
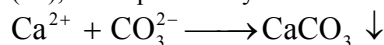


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

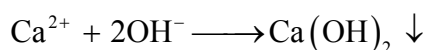
***Wapń – Ca<sup>2+</sup>***

Wapń, występujący wyłącznie jako metal dwudodatni, tworzy bezbarwne sole. Jego tlenek jest tlenkiem o właściwościach zasadowych (wodorotlenek wapnia jest silną zasadą, stosunkowo słabo rozpuszczalną w wodzie).

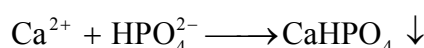
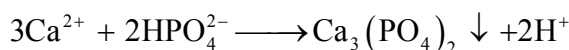
**1. Węglan amonu lub sodu** strąca biały osad węglanu wapnia, rozpuszczalny nawet w rozcieńczonym kwasie octowym z wydzieleniem tlenku węgla(IV), nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.



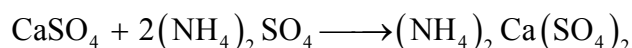
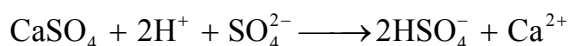
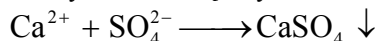
**2. Wodorotlenek sodu lub potasu** strąca, ze stężonych roztworów soli wapnia, biały osad wodorotlenku wapnia, rozpuszczalny w kwasach.



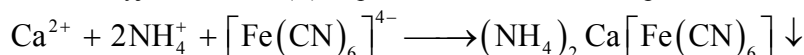
**3. Wodorofosforan(V) sodu** powoduje wytrącanie białego osadu, będącego mieszaniną fosforanu(V) i wodorofosforanu(V) wapnia, rozpuszczalnego w kwasie octowym i kwasach nieorganicznych (za wyjątkiem kwasu siarkowego(VI))



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



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



**6. Lotne sole wapnia**, wprowadzone do płomienia palnika na druciku platynowym powodują zabarwienie płomienia na ceglasty kolor (błęski).

**2.3.5 V GRUPA ANALITYCZNA KATIONÓW**

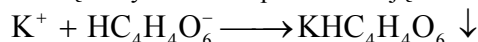
Kationy V grupy analitycznej, do której należą Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup> nie posiadają odczynnika grupowego. Większość soli tych kationów jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Za wyjątkiem magnezu, który jest 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 zasadotwórczymi.

***Potas – K<sup>+</sup>***

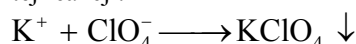
Potas w związkach występuje wyłącznie jako jednowartościowy kation. Większość soli jest doskonale rozpuszczalna w wodzie.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

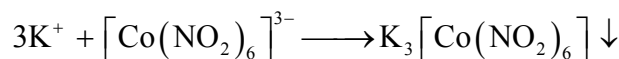
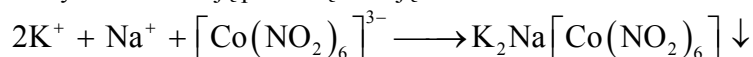
**1. Kwas winowy** powoduje powstawanie drobnokrystalicznego wodorowinianu potasu. Aby przyspieszyć powstawanie osadu, do roztworu badanego dodaje się kilka kropli roztworu octanu sodu i pociera wewnętrzną stroną ścianki probówki bagietką szklaną. Jony amonowe przeszkadzają w reakcji.



**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. Reakcję 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.

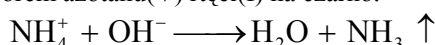


**4. Barwienie płomienia.** Lotne sole potasu, wprowadzone na druciku platynowym do płomienia palnika, barwią płomień na fioletowo - różowy kolor (barwa jest wyraźnie widoczna przez ciemnoniebieskie szkło kobaltowe).

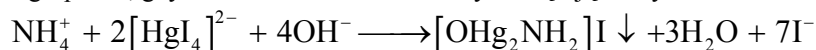
**Amon –  $\text{NH}_4^+$**

Kation amonowy jest jednowartościowym kationem kompleksowym, powstającym w wyniku reakcji cząsteczki amoniaku z kationem wodorowym. Wodne roztwory amoniaku 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  $\text{NH}_3$ . Jon  $\text{NH}_4^+$  nie wchodzi w skład żadnego jonu kompleksowego, natomiast amoniak tworzy kationy kompleksowe z szeregiem metali przejściowych.

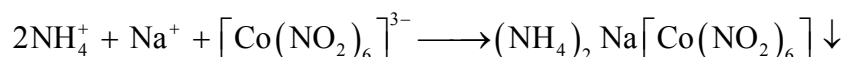
**1. Wodorotlenki litowców** wypierają z roztworów soli amonu gazowy amoniak, wykrywany dzięki charakterystycznemu, drażniącemu zapachowi i zdolności do barwienia zwilżonego papierka wskaźnikowego na niebiesko oraz bibuły zwilżonej roztworem azotanu(V) rtęci(I) na czarno.



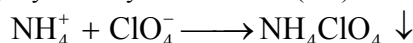
**2. Odczynnik Nesslera.** Zasadowy roztwór tetrajodortęcianu(II) potasu – odczynnik Nesslera, dodany do obojętnego lub zasadowego roztworu zawierającego kationy amonowe wytrąca czerwonobrunatny osad lub, przy małych stężeniach soli amonu, wytwarza żółte zabarwienie. Reakcję można prowadzić wyłącznie pod nieobecność kationów grup I-III, gdyż te w środowisku zasadowym strącają osady.



**3. Heksanitrokobaltan(III) sodu** wytrąca z roztworów zawierających kationy  $\text{NH}_4^+$  żółty osad heksanitrokobaltanu(III) sodu i amonu. Warunki prowadzenia reakcji są takie same jak przy wykrywaniu kationu  $\text{K}^+$ .

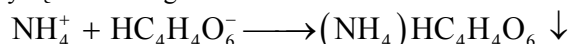


**4. Kwas chlorowy(VII)** strąca biały, krystaliczny osad chloranu(VII) amonu.



**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

5. Kwas winowy powoduje wytrącanie białego osadu wodorowinianu amonu.



## 2.4 Analiza anionów

Spotykane w chemii analitycznej aniony należą zarówno do jonów prostych ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) jak i złożonych ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Do anionów złożonych zalicza się również aniony 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.:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . 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 żółtawych osadów, nierozpuszczalnych w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$ , po dodaniu roztworu  $\text{AgNO}_3$ ; nie dają osadów z  $\text{BaCl}_2 - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$
- II grupa analityczna – aniony strącające osady z roztworem  $\text{AgNO}_3$ , rozpuszczalne w  $\text{HNO}_3$ , niestrącające osadów z  $\text{BaCl}_2 - \text{S}^{2-}$
- III grupa analityczna – białe osady z roztworem  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{BaCl}_2$ , rozpuszczalne w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3 - \text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$
- IV grupa analityczna – aniony strącające barwne osady z  $\text{AgNO}_3$ , rozpuszczalne w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$  oraz białe osady z  $\text{BaCl}_2$ , również rozpuszczalne w kwasie azotowym(V) –  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$
- V grupa anionów – jony niewytrącające osadów z  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{BaCl}_2 - \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  (ostatni z jonów strąca osad  $\text{AgNO}_2$  ze stężonych roztworów)
- VI grupa anionów – nie strącają osadów z rozcieńczonym  $\text{AgNO}_3$ , z  $\text{BaCl}_2$  wytrącają białe osady nierozpuszczalne w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3 - \text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$
- VII grupa anionów – strącają osady z  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{BaCl}_2$ , rozpuszczalne w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$  z wydzieleniem krzemionki –  $\text{SiO}_3^{2-}$

Niektórzy autorzy wprowadzają jeszcze grupę VIII – aniony kwasów organicznych, inni łączą grupy III, IV, VI i VII w jedną.

### 2.4.1 I i II GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

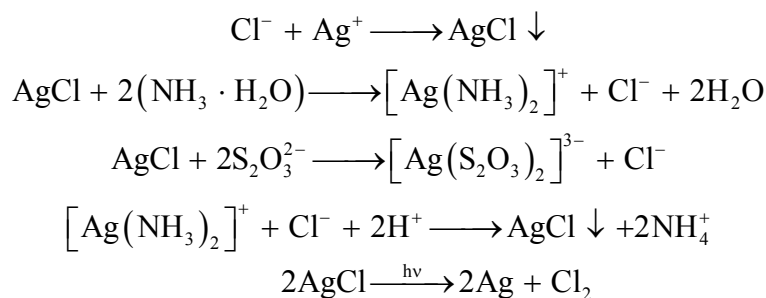
Cechą anionów grup I i II jest tworzenie osadów z jonami  $\text{Ag}^+$ , nierozpuszczalnych w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$ . Chlorki, bromki i tiocyjaniany pochodzą od kwasów mocnych, pozostałe aniony z tych grup wywodzą się z kwasów słabych. Wszystkie aniony grup I i II posiadają właściwości redukujące.

#### *Chlorki – Cl*

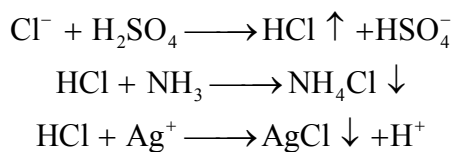
Jon chlorkowy jest anionem mocnego kwasu chlorowodorowego (solnego). Prawie wszystkie chlorki, za wyjątkiem  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{AgCl}$  są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Niską rozpuszczalnością cechują się także niektóre tleno- i hydroksochlorki. Jon  $\text{Cl}^-$  jest bezbarwny.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

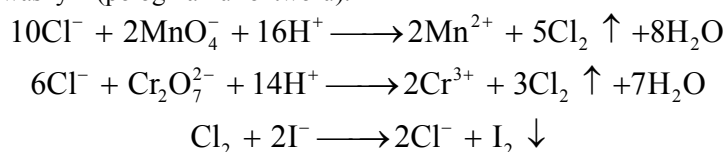
**1. Azotan(V) srebra** strąca biały, serowaty osad chlorku srebra, nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V), lecz rozpuszczający się w wodnym roztworze amoniaku oraz tiosiarczaniu(VI) sodu. Kompleks amoniakalny może zostać rozłożony za pomocą kwasu azotowego(V). W efekcie tej reakcji powtórnie strąca się chlorek srebra. Chlorek srebra, wystawiony na działanie światła, fioletowieje na skutek wydzielania się wolnego srebra.



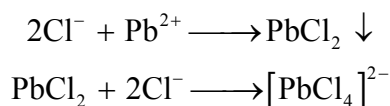
**2. Stężony kwas siarkowy(VI).** Po dodaniu stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do roztworu zawierającego jony chlorkowe, wydziela się gazowy chlorowódz (szybkość jego wydzielania można przyspieszyć ogrzewając próbkę). Gaz ten rozpoznajemy po charakterystycznym, drażniącym zapachu oraz po czerwienieniu wilgotnego papierka wskaźnikowego umieszczonego u wylotu próbówki. Zbliżenie do wylotu naczynia bagietki szklanej zwilżonej wodnym roztworem amoniaku powoduje powstawanie białych dymów. Kropla  $\text{AgNO}_3$ , 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 jodokrobiowego, 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.



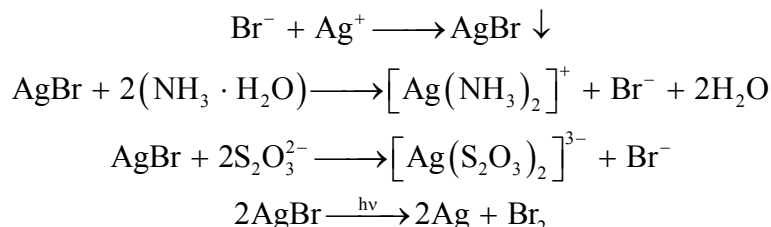
***Bromki – Br<sup>-</sup>***

Jon bromkowy pochodzi od mocnego kwasu bromowodorowego. Większość soli tego kwasu jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (wyjątek stanowią bromki srebra(I), dirtęci(I), ołowiu(II) i miedzi(I)). Jon bromkowy jest bezbarwny, zatem barwne są wyłącznie sole  $\text{Br}^-$  z barwnymi kationami (wyjątek stanowi jasnożółty  $\text{AgBr}$ ).

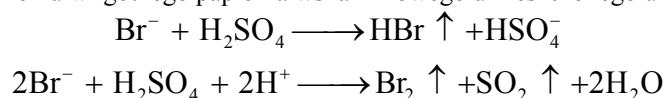
**1. Azotan(V) srebra** strąca jasnożółty, serowaty osad bromku srebra(I), nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V), lecz rozpuszczający się w wodnym roztworze amoniaku oraz tiosiarczaniu(VI) sodu. Kompleks amoniakalny może zostać rozłożony za pomocą kwasu azotowego(V). W efekcie tej reakcji powtórnie strąca się

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

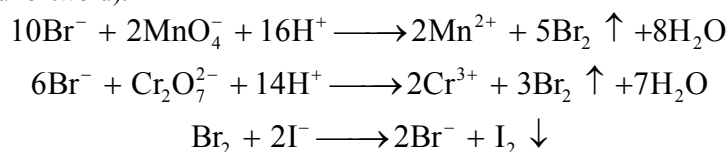
bromek srebra. Bromek srebra, wystawiony na działanie światła, fioletowieje na skutek wydzielania się wolnego srebra.



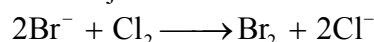
**2. Stężony kwas siarkowy(VI).** Po dodaniu stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do roztworu zawierającego jony bromkowe, wydziela się gazowy bromowodór (szybkość jego wydzielania można przyspieszyć ogrzewając próbkę) oraz opary bromu. Związki te rozpoznajemy po charakterystycznym, drażniącym zapachu, barwie oparów bromu (brunatna) oraz po czerwienieniu wilgotnego papierka wskaźnikowego umieszczonego u wylotu próbówki.



**3. Manganian(VII) potasu** utlenia (najefektywniej w środowisku silnie kwaśnym) jony bromkowe do wolnego bromu, ulatniającego się ze środowiska reakcji. Najlepiej jest roztwór badany zakwasić stężonym kwasem siarkowym(VI). Wydzielający się brom rozpoznajemy po zapachu, brunatnej barwie oparów nad roztworem w próbówce i niebieszczeniu zwilżonego wodą papierka jodoskrobiowego, umieszczonego u wylotu próbówki. Utlenianie można prowadzić także za pomocą dichromianu(VI) potasu w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym (po ogrzaniu roztworu).



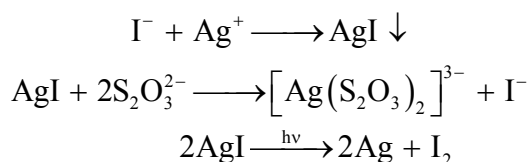
**4. Woda chlorowa** powoduje wyparcie wolnego bromu z bromków. Reakcję prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym, w obecności tetrachlorku węgla (ciecz niemieszająca się z wodą). W obecności bromków warstwa  $\text{CCl}_4$  (dolna) barwi się na żółty lub brązowy kolor. Nadmiar wody chlorowej powoduje utlenianie bromków do bromianów(V) i brak zauważalnych oznak reakcji.



### *Jodki – I*

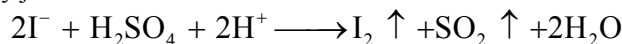
Jon jodkowy jest anionem mocnego kwasu jodowodorowego. Zarówno kwas jak i jego sole posiadają silne właściwości redukujące. Wszystkie jodki, z wyjątkiem  $\text{AgI}$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{BiI}_3$  i  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Większość jodków jest bezbarwna, jednak niektóre, ze względu na polaryzowalność tego dużego anionu, posiada charakterystyczną barwę, mimo iż pochodzą od bezbarwnych kationów ( $\text{AgI}$ ,  $\text{PbI}_2$  – żółte,  $\text{HgI}_2$  – żółty lub czerwony,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  – zielony,  $\text{BiI}_3$  – czerwonożółty do czarnego).

**1. Azotan(V) srebra** strąca żółty, serowaty osad jodku srebra(I), nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V) i amoniaku (odróżnienie od  $\text{Br}^-$ ), rozpuszczający się w tiosiarczanie(VI) sodu. Jodek srebra, wystawiony na działanie światła, fioletowieje na skutek wydzielania się wolnego srebra.

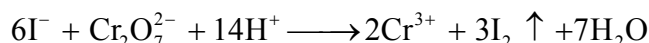
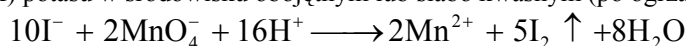


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

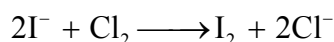
**2. Stężony kwas siarkowy(VI).** Po dodaniu stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do roztworu zawierającego jony jodkowe, wydzielają się fioletowe opary jodu.



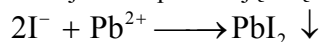
**3. Manganian(VII) potasu** utlenia (najefektywniej w środowisku silnie kwaśnym) jony jodkowe do wolnego jodu, ułatwiającego się ze środowiska reakcji. Najlepiej jest roztwór badany zakwaszyć stężonym kwasem siarkowym(VI). Wydzielający się jod rozpoznajemy po fioletowej barwie oparów i niebieszczeniu paska bibuły zwilżonego roztworem skrobi, umieszczonego u wylotu probówki. Utlenianie można prowadzić także za pomocą dichromianu(VI) potasu w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym (po ogrzaniu roztworu).



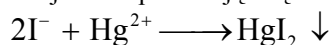
**4. Woda chlorowa** powoduje wyparcie wolnego jodu z jodków. Reakcję prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym, w obecności tetrachloru węgla (ciecz niemieszająca się z wodą). W obecności jodków warstwa  $\text{CCl}_4$  (dolna) barwi się na kolor fioletowy. Nadmiar wody chlorowej powoduje utlenianie jodków do jodanów(V) i brak zauważalnych oznak reakcji.



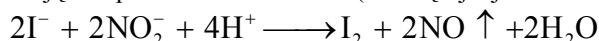
**5. Rozpuszczalne sole ołowiu(II)** w obecności jodków powodują strącanie żółtego osadu jodku ołowiu(II).



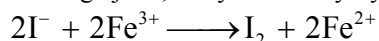
**6. Rozpuszczalne sole rtęci(II)** w obecności jodków powodują strącanie czerwonego osadu jodku rtęci(II).



**7. Azotan(III) sodu w obecności kwasu octowego** powoduje wydzielanie się jodu z jodków. Obecność wolnego  $\text{I}_2$  można wykryć, dodając do próbki roztwór skrobi (tworzącej z jodem czernoniebieski kompleks).



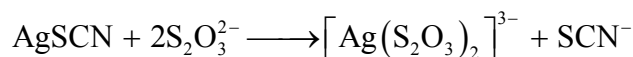
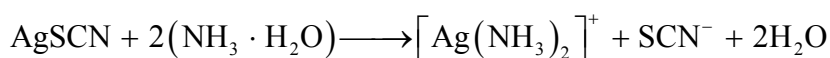
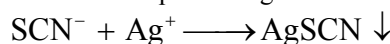
**8. Chlorek żelaza(III)** utlenia jodki do wolnego jodu, który można wykryć roztworem skrobi.



### **Tiocyaniany – $\text{SCN}^-$**

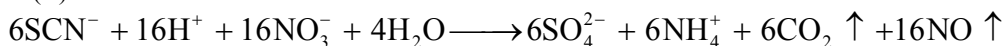
Kwas tiocyjanowy (zwany rodanowodorowym, a jego sole – rodankami) należy do mocnych kwasów, choć łatwo ulega rozkładowi. Tiocyaniany są łatwo rozpuszczalne w wodzie, za wyjątkiem soli srebra, miedzi(I), miedzi(II), ołowiu(II) i dirtęci(I). Kwas tiocyjanowy i jego sole są silnymi reduktorami. Anion  $\text{SCN}^-$  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. Rozpuszcza się także w nadmiarze tiocyjanianów z wytworzeniem anionu kompleksowego.

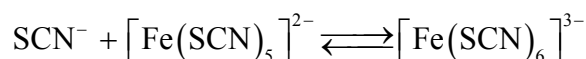
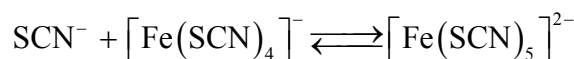
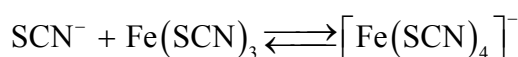
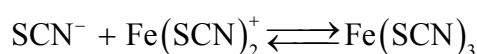
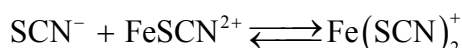
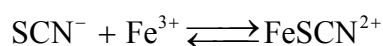


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

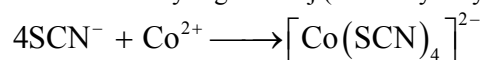
**2. Kwas azotowy(V)**, zarówno rozcieńczony jak i stężony, rozkłada rodanki z wydzieleniem tlenku węgla(IV) i tlenku azotu(II).



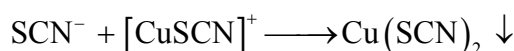
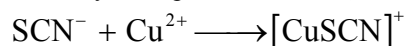
**3. Jony żelaza(III)** tworzą, w środowisku rozcieńczonego kwasu, kompleksy rodankowe o intensywnym, krwistoczerwonym zabarwieniu. Podczas wytrąsania roztworu badanego z  $\text{FeCl}_3$  w obecności rozpuszczalnika organicznego, eteru dietylowego lub 1-pentanolu, kompleksy te przechodzą do fazy organicznej (górnej) zabarwiając ją na czerwono. Należy stosować nadmiar jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , by związać obecne w roztworze aniony maskujące.



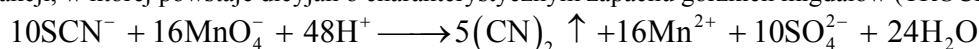
**4. Sole kobaltu(II)**. Azotan(V) kobaltu(II) dodany do zakwaszonego roztworu zawierającego jony  $\text{SCN}^-$  tworzy błękitny kompleks, dający się ekstrahować do fazy organicznej (eter dietylowy lub 1-pentanol) – reakcja Vogla.



**5. Siarczan miedzi(II)**, dodany w niewielkich ilościach do roztworu tiocyjanianów wywołuje zabarwienie szmaragdowozielone. Dalsze dodawanie odczynnika prowadzi do strącenia czarnego tiocyjanianu miedzi(II).



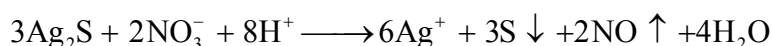
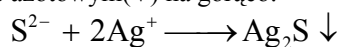
**6. Manganian(VII) potasu**. W środowisku kwaśnym tiocyjaniany powodują odbarwienie roztworu  $\text{KMnO}_4$  w wyniku reakcji, w której powstaje dicyjan o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów (TRUCIZNA!!!).



### *Siarczki – $\text{S}^{2-}$*

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

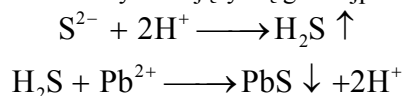
**1. Azotan(V) srebra** strąca czarny osad siarczku srebra, nierozpuszczalny w wodnym roztworze amoniaku i zimnym  $\text{HNO}_3$ , rozpuszczalny w kwasie azotowym(V) na gorąco.



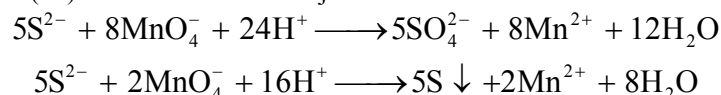
**2. Kwasy nieutleniające**, takie jak kwas solny czy rozcieńczony kwas siarkowy(VI), rozkładają siarczki z wydzieleniem gazowego siarkowodoru, powodującego czernienie bibuły nasączonej roztworem azotanu(V)

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

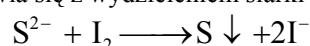
ołowiu(II), umieszczonej u wylotu probówki. Wydzielający się gaz najprościej wykryć powonieniem.



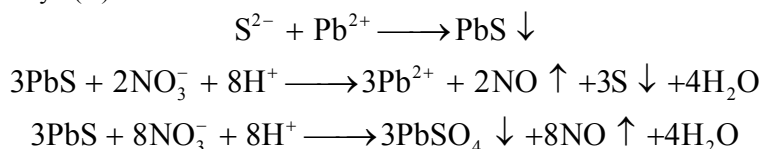
**3. Roztwór manganianu(VII) potasu** w słabo kwaśnym środowisku odbarwia się na skutek utleniania siarczków do siarczanów(VI) lub siarki elementarnej.



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



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



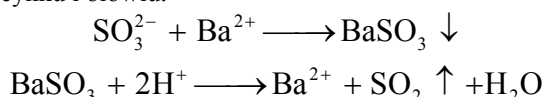
#### 2.4.2 III i IV GRUPA ANIONÓW

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  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 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.

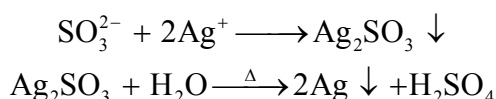
#### *Siarczany(IV) – $\text{SO}_3^{2-}$*

Jon siarczanowy(IV) pochodzi od słabego, nietrwałego i istniejącego jedynie w rozcieńczonych roztworach wodnych, kwasu siarkowego(IV). Sole tego kwasu (za wyjątkiem siarczanów(IV) litowców) są nierozpuszczalne. Zarówno kwas siarkowy(IV) jak i jego sole są silnymi reduktorami, jednakże wobec mocnych reduktorów mogą pełnić rolę utleniaczy. Anion  $\text{SO}_3^{2-}$  jest bezbarwny.

**1. Chlorek baru.** Jony  $\text{Ba}^{2+}$  strącają z wodnych roztworów siarczanów(IV) biały osad siarczanu(IV) baru, rozpuszczający się z łatwością w rozcieńczonych roztworach kwasów (nawet w kwasie octowym), z wydzieleniem tlenku siarki(IV). Biały osad nierozpuszczalnych siarczanów(IV) o podobnych właściwościach strąca się także z solami strontu, cynku i ołowiu.



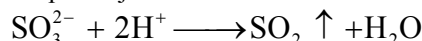
**2. Azotan(V) srebra** strąca biały osad siarczanu(IV) srebra, rozkładający się podczas ogrzewania z wydzieleniem czarnego osadu srebra i kwasu siarkowego(VI). Rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach z wydzieleniem  $\text{SO}_2$ .



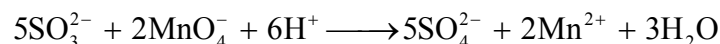


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

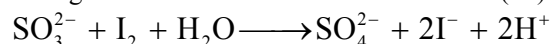
**3. Kwas octowy i inne kwasy** rozkładają jon  $\text{SO}_3^{2-}$  z wydzieleniem gazowego tlenu siarki(IV) o charakterystycznym, duszącym zapachu palonej siarki.



**4. Manganian(VII) potasu** w środowisku słabo kwaśnym utlenia siarczany(IV) do siarczanów(VI), ulegając jednocześnie odbarwieniu.



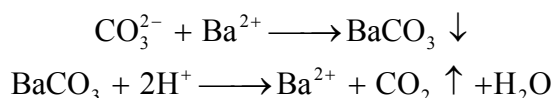
**5. Roztwór jodu** w jodku potasu ulega odbarwieniu w obecności siarczanów(IV).



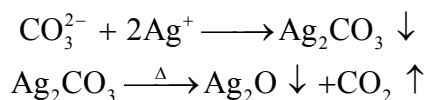
**Węglany –  $\text{CO}_3^{2-}$**

Jon węglanowy pochodzi od bardzo słabego i nietrwałego kwasu węglowego. Spośród soli węglanowych, w wodzie rozpuszczalne są wyłącznie węglany litowców i wodorowęglany berylowców. Jon  $\text{CO}_3^{2-}$  jest anionem bezbarwnym.

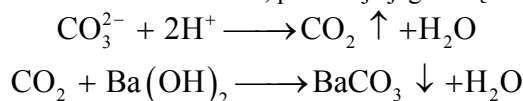
**1. Chlorek baru.** Jony  $\text{Ba}^{2+}$  strącają z wodnych roztworów węglanów biały osad węglanu baru, rozpuszczający się z łatwością w rozcieńczonych roztworach kwasów (nawet w kwasie octowym), z wydzieleniem tlenu węgla(IV).



**2. Azotan(V) srebra** strąca biały osad węglanu srebra, rozkładający się podczas ogrzewania z wydzieleniem brunatnego tlenu srebra i  $\text{CO}_2$ .



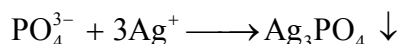
**3. Kwas octowy i inne kwasy** rozkładają jon  $\text{CO}_3^{2-}$  z wydzieleniem gazowego tlenu węgla(IV) który, wprowadzony do wodnego roztworu wodorotlenku baru, powoduje jego zmętnienie.



**Fosforany(V) –  $\text{PO}_4^{3-}$**

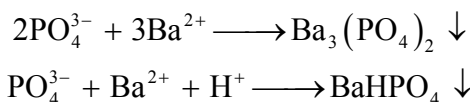
Jon  $\text{PO}_4^{3-}$  jest anionem średnio mocnego, trójprotonowego kwasu fosforowego(V). W wodzie rozpuszczalne są fosforany(V) litowców i diwodorofosforany(V) berylowców. Jon fosforanowy(V) jest bezbarwny.

**1. Azotan(V) srebra** strąca żółty, serowaty osad fosforanu(V) srebra, rozpuszczalny w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$ , 6 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i amoniaku.

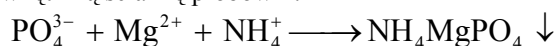


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

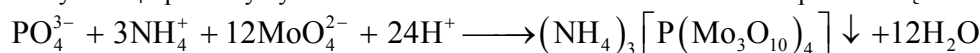
**2. Chlorek baru** strąca w roztworze alkalicznym lub obojętnym, odpowiednio białe osady fosforanu(V) baru lub wodorofosforanu(V) baru.



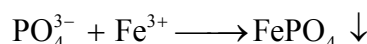
**3. Mieszanina magnezowa.** Roztwór chlorku magnezu, chlorku amonu i amoniaku powoduje wytrącanie białego osadu fosforanu(V) amonu i magnezu, rozpuszczalnego w kwasach. Podczas przeprowadzania reakcji należy pocierać bagietką o wewnętrzną ściankę probówki.



**4. Molibdenian(VI) amonu** w obecności jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  strąca z roztworów zawierających nadmiar stężonego kwasu azotowego(V), żółty osad 12-molibdofosforanu(V) amonu. Reakcji przeszkadzają jony  $\text{Cl}^-$  i  $\text{S}^{2-}$  dlatego, przed dodaniem roztworu molibdenianu(VI) amonu, mieszaninę roztworu badanego z  $\text{HNO}_3$  należy chwilę pogotować. Jony  $\text{MoO}_4^{2-}$  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  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



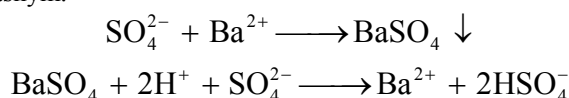
#### 2.4.3 VI GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Do VI grupy analitycznej anionów należą aniony nie tworzące osadów z jonami  $\text{Ag}^+$  (w roztworach rozcieńczonych) lecz strącające osady z jonami baru. Są to aniony kwasów o różnej mocy i różnych właściwościach redoks. Większość soli anionów z tej grupy jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (za wyjątkiem połączeń z berylowcami).

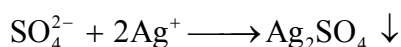
##### *Siarczany(VI) – $\text{SO}_4^{2-}$*

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  $\text{HCl}$  i  $\text{HNO}_3$  nawet podczas ogrzewania, rozpuszcza się natomiast nieznacznie w gorącym, stężonym kwasie siarkowym. Reakcje strącania należy prowadzić w środowisku kwaśnym.

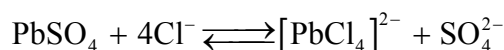
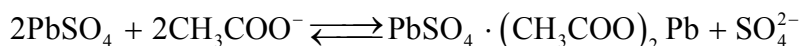
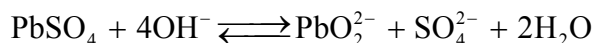
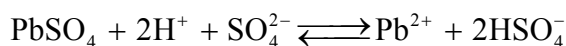
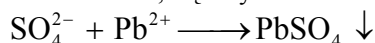


**2. Azotan(V) srebra** strąca, przy dużym stężeniu jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w badanym roztworze, biały, krystaliczny osad siarczanu(VI) srebra.



**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

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 i solnym.



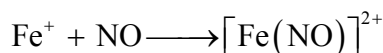
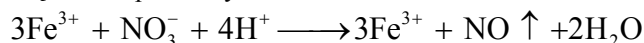
#### 2.4.4 V GRUPA ANALITYCZNA ANIONÓW

Do grupy V zalicza się aniony nie tworzące 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 te jony są różnej mocy i posiadają właściwości utleniające. Praktycznie wszystkie sole anionów tej grupy są rozpuszczalne w wodzie.

#### *Azotany(V) – $NO_3^-$*

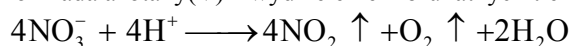
Jon azotanowy(V) wywodzi się z mocnego kwasu azotowego(V). Wszystkie azotany(V) są dobrze rozpuszczalne a jon  $NO_3^-$  jest bezbarwny.

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

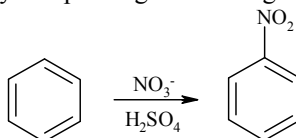


Aby przeprowadzić reakcję do 1 cm<sup>3</sup> roztworu  $FeSO_4$  dodajemy kilka kropli roztworu badanego i wprowadzić, po ściance probówki, 1 cm<sup>3</sup> stężonego  $H_2SO_4$  tak, aby nie wymieszać reagentów. Przy obecności jonów azotanowych(V) na granicy faz powstaje fioletowobrunatna obrączka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

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



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

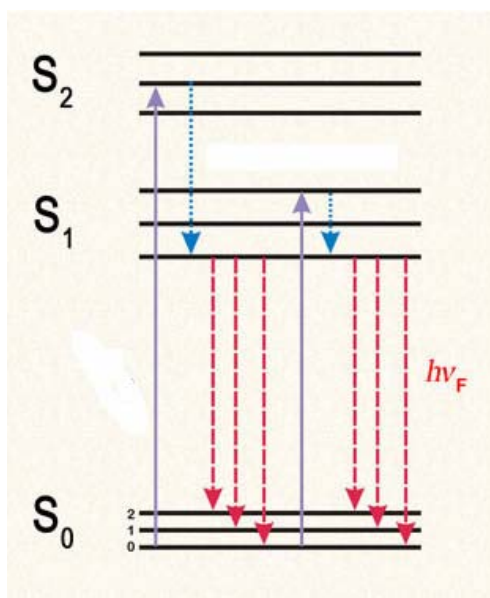


#### 2.4 Analiza płomieniowa (pirochemiczna)

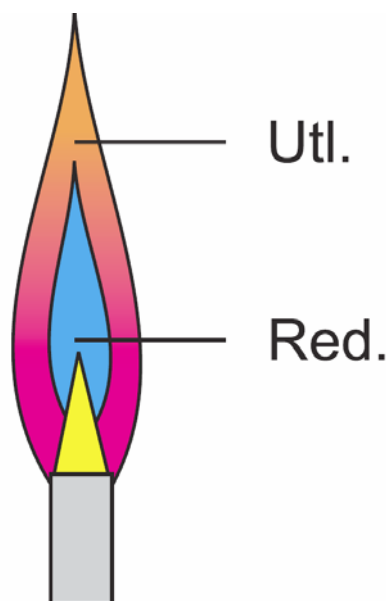
Szereg soli metali, wprowadzonych do płomienia palnika na druciku platynowym powoduje zabarwienie płomienia. Efekt ten jest związany ze zjawiskiem piroluminescencji. Mechanizm tego procesu polega na wzbudzeniu (przeniesieniu) elektronu z zewnętrznej powłoki atomu z poziomu podstawowego (o niższej energii) na poziom wzbudzony (o wyższej energii). Energia potrzebna na wzbudzenie elektronu jest energią cieplną, pochodzącą z płomienia palnika. Atom w stanie wzbudzonym jest indywiduum niestabilnym,

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

stara się oddać nadmiar energii i powrócić do stanu podstawowego. Nadwyżka energii musi zostać oddana do otoczenia – atom wypromieniowuje kwant promieniowania elektromagnetycznego z zakresu odpowiadającego światłu widzialnemu, które obserwujemy jako „barwienie płomienia”. Ponieważ odległość poziomów energetycznych w atomie danego typu jest ściśle określona, wzbudzony atom pierwiastka X wypromieniowuje zawsze światło o tej samej barwie. Uproszczony diagram energetyczny prezentujący omawiane zjawisko przedstawiono poniżej (Rys. 1):



Rys. 1. Diagram energetyczny Jabłońskiego



Rys. 2. Strefy płomienia palnika Bunsena

Temperatura płomienia palnika jest zbyt niska by wzbudzić atomy większości pierwiastków. Zjawisko piroluminescencji obserwuje się wyłącznie dla kationów I, II i III grupy głównej układu okresowego oraz dla miedzi. Obok zastosowań analitycznych, piroluminescencję stosuje się do barwienia fajerwerków. Poniżej zestawiono barwy płomienia po wprowadzeniu soli różnych metali.

czerwony	żółty	zielony	niebieski
<b>Lit (Li)</b> karminowoczerwony	<b>Sód (Na)</b> żółty	<b>Bar (Ba)</b> zielonożółty	<b>Potas (K)</b> jasnofiołkowy
<b>Stront (Sr)</b> karminowoczerwony		<b>Miedź (Cu)</b> zielony (czasem z niebieskim odcieniem)	<b>Rubid (Rb)</b> fioletowy
<b>Wapń (Ca)</b> ceglastoczerwony		<b>Bor (B)</b> zielony (tylko lotne związki boru)	<b>Cez (Cs)</b> fioletowy
<b>Rad (Ra)</b> rubinowoczerwony (b. ciemny)		<b>Tal (Tl)</b> zielononiebieski	<b>Gal (Ga)</b> jasnoniebieski/ jasnofiołkowy
			<b>Ind (In)</b> niebieski (indygo)

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### 2.5 Płomieniowe wykrywanie cyny

Obok metod klasycznej analizy pirochemicznej, polegającej na wprowadzeniu badanej substancji do płomienia palnika i obserwacji jego zabarwienia opracowano kilka procedur specjalnych, stosowanych do płomieniowego wykrywania niektórych pierwiastków. Są one z reguły wysoce specyficzne i bardzo czułe. Jedną z takich technik jest płomieniowe wykrywanie cyny. Opiera się ona na emisji światła podczas rekombinacji rodników Cl<sup>·</sup> powstałych podczas termicznego rozkładu SnCl<sub>2</sub> lub SnCl<sub>4</sub>, zaadsorbowanych na powierzchni szkła. W literaturze często spotyka się błędne wyjaśnienie, tłumaczące obserwowany efekt świetlny utlenianiem cynowodoru (SnH<sub>4</sub>) na powierzchni szkła. Jest to efekt zakorzenionej w podręcznikach błędnej procedury, zakładającej dodawanie do mieszaniny reakcyjnej granulek cynku, zapewniającego wydzielanie wodoru *in statu nascendi* i powstawanie SnH<sub>4</sub> – badania dowiodły że dodawanie Zn jest absolutnie zbędne, co stoi w sprzeczności z „cynowodorowym” wyjaśnieniem zjawiska.

### 2.6 Perła boraksowa i fosforanowa

Szereg kationów nieorganicznych, reaguje ze stopionym tetraboranem sodu (boraksem, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) lub fosforanem(V) sodu i amonu, tworząc barwne szkliwa. Zjawisko to zostało wykorzystane do przeprowadzania identyfikacji substancji stałych (soli, minerałów). Mechanizm działania tej metody analitycznej polega na tworzeniu się barwnych, szklistych boranów lub fosforanów z udziałem wykrywanego kationu. Powstające związki mają często złożoną, niustaloną stechiometrię. Barwa otrzymanego szkliwa jest często różna w przypadku otrzymania go w atmosferze utleniającej i redukującej (różne stopnie utlenienia kationu wbudowanego w szkliwo) oraz na gorąco i na zimno (zjawisko termochromii).

Analizę przeprowadza się najczęściej na druciku platynowym. Oczyszczony, rozgrzany jego koniec umieszcza się w sproszkowanym boraksie (lub fosforanie(V) sodu i amonu) a następnie wprowadza do płomienia. Procedurę powtarza się kilka razy, do otrzymania na końcu drucika perły – szklistej kulki stopionej soli o średnicy ok. 3-4 mm. Tak otrzymaną perlą dotyka się sproszkowanego materiału badanego, uważając aby ilość przyklepiającego się do niej proszku była znikoma. Perlę wprowadza się ponownie do płomienia palnika, do stożka zewnętrznego (warunki utleniające) lub wewnętrznego (warunki redukujące) – patrz Rys. 2. Po stopieniu materiału ocenia się barwę perły na gorąco i na zimno. W tabeli poniżej zestawiono barwy pereł uzyskanych pod obecność wybranych kationów metali.

Pierwiastek	Temperatura	Perła boraksowa		Perła fosforanowa	
		Płomień utleniający	Płomień redukujący	Płomień utleniający	Płomień redukujący
CHROM	gorąca	żółta	zielona	brudnozielona	brudnozielona
	zimna	żółtozielona	bladozielona	bladozielona	bladozielona
URAN	gorąca	pomarańczowa, ciemnożółta	bladozielona	żółta	brudnozielonawa
	zimna	żółta, brunatna	zielonawa	żółtozielonawa	zielona
ŻELAZO	gorąca	żółtoczerwonawa	zielona	brunatna	żółtawa
	zimna	zielona, brunatna	bladozielona	bezbarwna, jasno zielonawa	bezbarwna, jasno brunatnawa
MIEDŹ	gorąca	bladozielona	bezbarwna, zielonawa	zielona	brunatnozielona
	zimna	niebieskozielona	nieprzejrzysta z czerwonym osadem	niebieskozielona	nieprzejrzysta z czerwonym osadem
KOBALT	gorąca	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska
	zimna	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska
NIKIEL	gorąca	fioletowa	nieprzejrzysta	czerwonawa	czerwonawa
	zimna	czerwonawo-brunatna	nieprzejrzysta szara	czerwonożółta, złocista	żółta, złocista, czerwonawa
MANGAN	gorąca	fioletowa	bezbarwna	szerofioletowa	bezbarwna
	zimna	czerwonawo-fioletowa	bezbarwna, różowana	ametystowa	bezbarwna

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### 2.7 Chemia analityczna w służbie kryminalistyki

Chemia analityczna znajduje szerokie zastosowanie w kryminalistyce, w szczególności w:

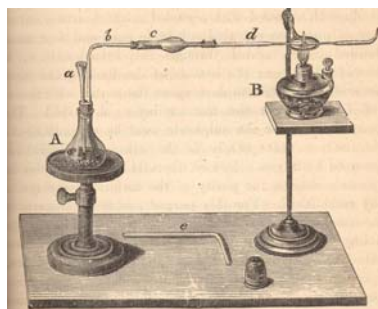
- analizie śladów (próbki gleby, farb, lakierów)
- ustalaniu przyczyn pożarów (poszukiwanie tzw. promotorów ognia)
- wykrywaniu pozostałości materiałów wybuchowych
- analizie porównawczej w wykrywaniu fałszerstw (porównywanie próbek papieru, tuszu, tkanin, preparatów kosmetycznych, paliw)
- badaniu osób podejrzanych o przyjmowanie narkotyków i innych substancji zabronionych oraz osób podejrzanych o popełnienie przestępstw lub wykroczeń pod wpływem alkoholu
- ustalanie przyczyn zatruc

Szczególnie interesujące jest ostatnie zagadnienie. Historia użycia trucizn, zarówno w celach samobójczych, jako metoda wykonywania wyroków czy narzędzie morderstw sięga starożytności. Jednocześnie z rozwojem wiedzy o truciznach zaczęto poszukiwać odtrutek (antidotów) i sposobów wykrywania trucizn oraz przyczyn zatruc. Jakkolwiek, zgodnie z myślą Paracelsusa (1493-1541 r.) „wszystko jest trucizną i nic nią nie jest, wszystko zależy od dawki” w celach zbrodniczych używano przez wieki wąskiego spektrum substancji - arseniku (trójtlenku arsenu), związków antymonu, soli talu i rtęci, cyjanku potasu oraz alkaloidów (w formie czystej lub wyciągów roślinnych): strychniny, nikotyny i akonityny.

Początkowo przyczyny zatrucia określano głównie na podstawie objawów. Pierwsze metody chemiczne dotyczyły wykrywania zatruc arsenikiem. Arsen w próbkach był wykrywany na podstawie tak zwanej „próby kakodylowej” – materiał ogrzewany z octanami wydzieliał intensywny zapach czosnku. Niestety, technika ta była mało czuła i nie wystarczająca do wykrywania arsenu w przypadku wielu zatruc. Pierwszą czułą, stosowaną w toksykologii sądowej przez szereg lat procedurą wykrywania arsenu była tzw. próba Marsha. Pierwsze użycie tej techniki datowane jest na 1832 r. (sprawa Johna Bodle’a, oskarżonego o otrucie ojca). W metodzie tej badana próbka mieszana jest z czystym, rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI) i umieszczana w kolbie. Do mieszaniny wrzucany jest metaliczny cynk. Wydzielający się wodór *in statu nascendi* redukuje arsen do arsenowodoru ( $H_3As$ ), lotnego, trującego związku porywanego wraz ze strumieniem wodoru. Kolbę zaopatruje się w rurkę ze szkła trudnotopliwego z przewężeniem na końcu (patrz rysunek). Wodór u wylotu rurki zapala się. Wykrycia arsenu można dokonać na dwa sposoby:

- parowniczką porcelanową umieszczoną w płomieniu wodoru zawierającego  $H_3As$  pokrywa się ciemnym nalotem metalicznego arsenu
- rurkę szklaną ogrzewa się intensywnie płomieniem palnika, za miejscem ogrzewania na ściankach rurki wydziela się metaliczny arsen w formie tzw. „lustra arsenowego”

Kolejne metody chemiczne opracowano do wykrywania alkaloidów (pierwszą był tzw. test Dragendorffa – pojawianie się czerwonej barwy w wyniku reakcji alkaloidów z odczynnikami zawierającym azotan(V) bizmutu(III) i jodek potasu), białego fosforu (tzw. test Mitscherlicha oparty na chemiluminescencji par fosforu uwolnionych z próbki), poliamin (tzw. „jadów trupich” nie wykazujących właściwości trujących ale świadczących o zatruciu metabolitami *Clostridium botulinum*, test opierał się na reakcjach mikrokryształicznych), cyjanków (tworzenie granatowego błękitu pruskiego w obecności jonów żelaza) i wiele innych. Współcześnie metody analityczne stosowane w toksykologii sądowej opierają się w większości na technikach instrumentalnych.



Rys. 3. Aparat Marsh'a do wykrywania arsenu

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### 3. NIEORGANICZNA ANALIZA ILOŚCIOWA

#### 3.1 Informacje ogólne

Klasyczna analiza ilościowa, opierająca się na przeprowadzaniu, podczas wykonywania oznaczenia, reakcji chemicznych i określaniu zawartości substancji z wykorzystaniem pomiaru podstawowych parametrów fizycznych, takich jak masa czy objętość, podzielona jest na 3 zasadnicze działy:

- **analiza wagowa (grawimetryczna)** – oznaczana substancja (**analit**) wytrącana jest z próbki (**matrycy**) w formie osadu, który jest następnie suszony i ważony; aby metoda dostarczała prawidłowych wyników wytrącanie musi być całkowite (cały obecny w próbce analit musi przechodzić do osadu), osad musi zaś być substancją czystą o dobrze zdefiniowanym składzie. Przykładem metod grawimetrycznych może być oznaczanie siarczanów(VI) w formie siarczanu(VI) baru, żelaza w formie tlenku żelaza(III), niklu w formie dimetyloglioksymianu niklu(II) itd. Jest to jedna z najważniejszych i najdokładniejszych technik klasycznej analizy ilościowej.
- **analiza objętościowa (wolumetryczna, miareczkowa)** – określoną masę lub objętość próbki umieszcza się, w formie roztworu, w naczyniu i poddaje procesowi **miareczkowania**, polegającemu na dodawaniu do kolby roztworu reagenta o ściśle określonym stężeniu w małych, zdefiniowanych porcjach/objętościach (zwanych **miareczkami**). Dodawany roztwór miareczkujący nazywamy **titrantem**. Po dodaniu stechiometrycznej ilości reagenta, zapewniającej całkowite przereagowanie oznaczanego analitu w próbce, następuje zmiana właściwości roztworu – np.: potencjału redoks, pH, stężenia określonego jonu itd. Zmianę tę obserwuje się wizualnie, najczęściej wykorzystując specyficzny **wskaźnik**, np.: fenoloftaleinę przy miareczkowaniu, któremu towarzyszy zmiana pH. Z informacji o stężeniu i objętości zużytego titranta oblicza się zawartość oznaczanej substancji w próbce.
- **gazometryczna analiza objętościowa** – stosowana do analizy składu mieszanin gazowych w oparciu o pomiar zmian objętości próbki gazowej podczas adsorpcji poszczególnych jej składników przez określone reagenty lub do analizy próbek stałych lub ciekłych, dzięki pomiarom objętości wydzielonego podczas reakcji chemicznej gazu (np.: analiza zawartości węglanów w minerałach w oparciu o pomiar objętości CO<sub>2</sub> wydzielonego z próbki skały w reakcji z kwasem).

W praktyce analitycznej, aby uniknąć przypadkowych błędów, każde oznaczenie ilościowe powtarza się kilkakrotnie i z uzyskanych wyników wyciąga średnią. Metoda stosowana w analizie ilościowej opisana jest przez szereg parametrów, z których najważniejszymi są:

- **dokładność metody** – różnica między wartością średnią uzyskaną w wyniku analiz a rzeczywistą ilością analitu w próbce
- **precyzja metody** – charakteryzuje rozrzut wyników uzyskanych przy wielokrotnym wykonywaniu analizy 1 próbki
- **granica oznaczalności** – najmniejsza ilość analitu w próbce, przy której możliwe jest jego oznaczenie daną metodą

Klasyczne metody analizy ilościowej, aczkolwiek sprawiające wrażenie archaicznych, nadal są często stosowane w praktyce przemysłowej i ochronie środowiska. Wiele **norm** określających sposób oznaczania określonych składników lub wymogi stawiane produktom i półproduktom zakłada wykorzystanie metod klasycznych.

#### 3.2 Analiza objętościowa (miareczkowa)

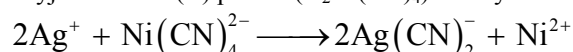
Reakcje stosowane w analizie miareczkowej muszą spełniać kilka warunków: muszą przebiegać szybko, reakcja między analitem a dodawanym odczynnikiem musi przebiegać stechiometrycznie, dodawany odczynnik nie może reagować z innymi niż oznaczany składnikami próbki, musi istnieć metoda pozwalająca na ustalenie **punktu równoważnikowego** miareczkowania czyli punktu, w którym ilość dodanego titranta odpowiada stechiometrycznej ilości analitu. Metody klasycznej analizy objętościowej dzieli się na kilka grup, w oparciu o typ reakcji zachodzących podczas wykonywania oznaczenia:

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

- **metody alkacymetryczne** wykorzystują reakcje typu kwas-zasada (reakcje zobojętniania). W zależności od tego, jaki reagent stosowany jest jako titrant, dzielimy je na dwa typy:
  - **acydymetria** – titrantem jest roztwór kwasu
  - **alkalimetria** – titrantem jest roztwór zasady
- **metody redoksymetryczne** wykorzystują reakcje utleniania-redukcji (reakcje redoks). W zależności od tego, jaki reagent stosowany jest jako titrant, dzielimy je na dwa typy:
  - **reduktometria** – titrant jest roztworem reduktora (np:  $\text{FeSO}_4$  – **ferrometria**,  $\text{TiCl}_3$  – **tytanometria**)
  - **oksydymetria** – titrantem jest roztwór utleniacza (np.:  $\text{KMnO}_4$  – **manganometria**,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – **chromianometria**,  $\text{I}_2$  – **jodometria**)
- **metody precypitometryczne (wytrąceniowe)** wykorzystują reakcje, w których powstają bardzo słabo rozpuszczalne produkty (np.: halogenki srebra przy miareczkowaniu za pomocą  $\text{AgNO}_3$  w **argentometrii**)
- **metody kompleksometryczne** wykorzystują tworzenie bardzo słabo zdysocjowanych kompleksów (połączeń chelatowych w **kompleksonometrii**, niezdisocjowanych halogenków dirtęci(I) w **merkuryometrii**)

W zależności od sposobu prowadzenia miareczkowania, wyróżnia się trzy zasadnicze techniki w analizie miareczkowej:

- **miareczkowanie bezpośrednie** – oznaczany składnik reaguje z reagentem dodawanym z biurety; po wprowadzeniu stechiometrycznej ilości titranta (osiągnięciu punktu równoważnikowego) kończy się miareczkowanie. Przykładem może być oznaczenie zawartości HCl poprzez miareczkowanie za pomocą NaOH – wprowadzenie stechiometrycznej ilości NaOH do roztworu zawierającego HCl i wskaźnik (np.: oranż metylowy) powoduje zobojętnienie kwasu solnego i drastyczną zmianę pH oraz, w konsekwencji, zmianę barwy roztworu, co oznacza koniec miareczkowania.
- **miareczkowanie odwrotne** – jest to tzw. odmiareczkowanie nadmiaru. Do próbki dodaje się (w nadmiarze w stosunku do oznaczanego analitu) znaną ilość reagenta A. Następnie próbkę miareczkuje się kolejnym odczynnikiem B (odmiareczkuje się nadmiar reagenta A). Z różnicy ilości dodanego reagenta A i ilości A która przereagowała z B oblicza się ilość analitu. Na przykład do roztworu zawierającego  $x$  moli jonów chlorkowych dodaje się  $y$  moli azotanu(V) srebra ( $y > x$ ). Część ( $x$  moli)  $\text{AgNO}_3$  przereagowuje z jonami  $\text{Cl}^-$  (powstaje nierozpuszczalny  $\text{AgCl}$ ). Część ( $y-x$  moli) jonów  $\text{Ag}^+$  pozostaje w roztworze. Do roztworu dodaje się kilka kropli  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  jako wskaźnika. Teraz mieszaninę miareczkuje się roztworem tiocyjanianu amonu ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) o znanym stężeniu. W wyniku reakcji powstaje nierozpuszczalny  $\text{AgSCN}$ . Po związaniu wszystkich jonów srebra obecnych w roztworze (po wprowadzeniu  $y-x$  mola  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) jony  $\text{SCN}^-$  reagują z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  co obserwujemy jako zmianę barwy roztworu i kończymy miareczkowanie. Z ilości moli dodanego  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{NH}_4\text{SCN}$  obliczamy zawartość jonów  $\text{Cl}^-$ .
- **miareczkowanie podstawieniowe** – do roztworu zawierającego analit dodajemy nadmiar reagenta A. W wyniku reakcji analitu z A powstaje substancja B, w ilości ściśle zależnej od ilości analitu. Zawartość B oznaczamy na drodze miareczkowania za pomocą odczynnika C. Przykładem może być oznaczenie zawartości srebra. Do roztworu zawierającego  $x$  moli  $\text{Ag}^+$  dodajemy nadmiar stechiometryczny tetracyjanoniklanu(II) potasu ( $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ). W wyniku reakcji:



powstają wolne jony niklu(II). Ilość uwolnionych w tym procesie kationów  $\text{Ni}^{2+}$  ( $x/2$  mola) oznacza się na drodze kompleksometrycznego miareczkowania za pomocą odczynnika zwanego kwasem etylenodiaminotetraoctowym (EDTA) – patrz dalej.

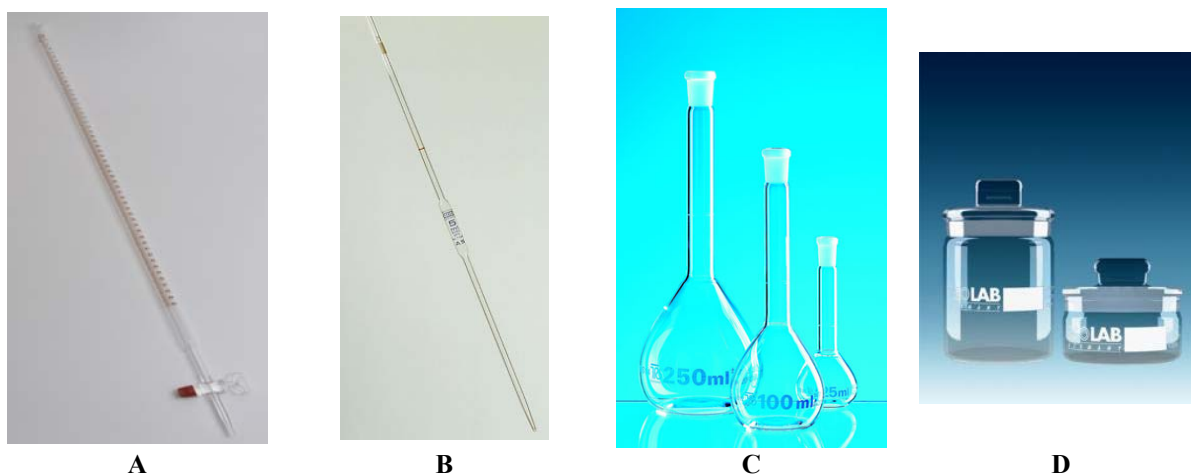
Roztwory odczynników służących do miareczkowania (titrantów) muszą posiadać bardzo dokładnie znane stężenie (**miano**). Nazywamy je **roztworami mianowanymi**. W niektórych przypadkach można je przygotować przez rozpuszczenie ściśle określonej masy związku (tzw. **naważki**) w naczyniu pozwalającym uzyskać ściśle określoną ilość roztworu. Przykładem takich związków są, na przykład kwas etylenodiaminotetraoctowy, azotan(V) srebra, dichromian(VI) potasu. Są one niehigroskopijne i nie ulegają rozkładowi, dlatego pobierając określoną naważkę substancji z opakowania możemy określić ilość moli reagenta użytych po przygotowania roztworu. W innych przypadkach postępowanie takie nie jest możliwe, na przykład stały NaOH podczas



**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

przechowywania pochłania wodę i ditlenek węgla z powietrza, stały manganian(VII) potasu ulega stopniowemu rozkładowi, kwas solny dostępny jest w roztworach o stężeniu znanym tylko w pewnym przybliżeniu itd. Aby przygotować roztwory mianowane tych substancji, sporządza się roztwór o stężeniu które znamy w pewnym przybliżeniu a następnie ustala się jego dokładną wartość poprzez miareczkowanie z wykorzystaniem tzw. **substancji wzorcowej**. Są to związki niehigroskopijne, które można uzyskać w bardzo czystej postaci. Na przykład, w celu uzyskania mianowanego roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu około  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  przygotowuje się próbkę tej soli o masie 3,2 g i rozpuszcza w  $1 \text{ dm}^3$  wody. W kolbie stożkowej umieszcza się naważkę szczawianu sodu ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) o masie około 0,25 g (znanej z dokładnością do 0,1 mg), rozpuszcza w wodzie, zakwasza za pomocą rozcieńczonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i miareczkuje przygotowanym wcześniej roztworem manganianu(VII) potasu. Znając dokładną masę naważki szczawianu sodu i objętość dodanego roztworu  $\text{KMnO}_4$ , potrzebnego na utlenienie jonów szczawianowych, oblicza się dokładne stężenie roztworu titranta.

Miareczkowanie prowadzi się przy użyciu przyrządu zwanego **biuretą** (Rys. 4A). Jest to wyskalowana w jednostkach objętości rurka szklana zaopatrzona w kran. Pozwala ona na powolne dodawanie porcji titranta i dokładny pomiar objętości (w zależności od rozmiarów biurety z dokładnością  $0,01 - 0,1 \text{ cm}^3$ ).



Rys. 4. Podstawowe szkło laboratoryjne stosowane w analizie miareczkowej: **A** – biureta, **B** – pipeta jednomiarowa, **C** – kolby miarowe, **D** – naczynka wagowe

### 3.3 Podstawowe zasady i techniki analizy ilościowej

#### WAŻENIE

Naważki substancji wzorcowych oraz substancji, z których przygotowuje się roztwory mianowane bez nastawiania ich miana sporządza się na wadze analitycznej, z precyzją 0,1 mg (nie trzeba przygotowywać dokładnej naważki wynikającej z obliczeń, np.: 2,5245 g, można zważyć większą lub mniejszą ilość substancji, np.: 2,7666 g, należy tylko zapisać tą wartość i uwzględnić w późniejszych obliczeniach). Substancje pomocnicze lub substancje służące do przygotowania roztworów, które poddaje się później nastawianiu miana odważa się na wadze technicznej (z precyzją 0,1 lub 0,01 g). Ważenie wykonuj wyłącznie w naczynkach wagowych (Rys. 4D), na szkiełkach zegarkowych lub szalkach Petriego. Niedopuszczalne jest ważenie bezpośrednio na szalce wagi lub na kawałku papieru lub bibuły filtracyjnej. Na wadze analitycznej waż wyłącznie w zamkniętych naczynkach wagowych. Przy ważeniu na wadze technicznej możliwe jest dosypywanie substancji do naczynia stojącego na szalce wagi, w przypadku wag analitycznych wszelkie operacje należy wykonywać poza szafką wagi. W wypadku rozsypania substancji na wagę, wyczyść ją dokładnie przy pomocy pędzelka (w przypadku trudności poproś o pomoc prowadzącego). Ważone przedmioty muszą być suche i posiadać temperaturę otoczenia.

Zasady przygotowania naważki substancji wzorcowej (lub substancji z której przygotowuje się roztwór mianowany, którego miana nie nastawia się w trakcie postępowania analitycznego):

1. Na szalce wagi technicznej umieść suche i czyste naczynko wagowe. Wytaruj wagę.
2. Do naczynka wsyp wynikającą z obliczeń naważkę substancji ( $\pm 20\%$ ).

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

3. Zważ zamknięte naczynko z substancją na wadze analitycznej (pamiętaj aby wytarować pustą wagę), zapisz masę naczynka z substancją.
4. Przesyp substancję do kolby (nie wypłukuj i nie wyskrobuj resztek substancji, które przylegają do ścianek naczynka wagowego). Zważ ponownie zamknięte naczynko na TEJ SAMEJ wadze analitycznej. Zapisz jego masę. Z różnicy oblicz, ile gramów substancji wyspałeś do kolby.

### ODMIERZANIE OBJĘTOŚCI

Naczynia miarowe różnią się precyzją i dokładnością pomiaru. Przygotowanie roztworów mianowanych wykonuj wyłącznie w kolbach miarowych (Rys. 4C). Pozostałe roztwory (roztwory pomocnicze, roztwory przeznaczone do mianowania) przygotowuj w szklanych butelkach z korkiem doszlifowanym lub w zlewkach. Do odmierzania określonej objętości próbki i roztworów mianowanych używaj wyłącznie pipet jednomiarowych (Rys. 4B), pozostałe roztwory możesz odmierzać przy pomocy innych, mniej dokładnych, naczyń miarowych. Pamiętaj, aby pipety którymi odmierzasz roztwory mianowane i roztwór próbki były czyste i suche (woda na ściankach pipety rozcieńczy roztwór i zmieni wynik oznaczenia). Jeśli ścianki pipety są wilgotne, możesz do pipety naciągnąć odmierzanego roztworu i następnie wylać zawartość. Tak przepłukaną pipetę możesz użyć do dalszej pracy.

### ZASADY UZYWANIA BIURETY

**UWAŻAJ: Biureta, będąca precyzyjnym sprzętem miarowym, jest dość kosztowna (kilkaset złotych) – pracuj z nią ostrożnie aby uniknąć uszkodzenia.**

1. Czystą biuretę umieść pionowo w statywie (jeśli biureta wisi krzywo, spionuj ją podkładając kawałek papieru), około 30 cm nad powierzchnią stołu. Uważaj, aby zaciskając szczęki łapy do biuret nie skręcić ich zbyt mocno (co może spowodować pęknięcie biurety) ani zbyt delikatnie (biureta może wypaść podczas używania). Jeśli jesteś praworęczny, skieruj uchwyt kranu biurety w prawo, jeśli leworęczny – w lewo.
2. Napelnij biuretę roztworem, otwórz kran i wylej zawartość – przepłukanie biurety zapewni usunięcie wody i zanieczyszczeń z jej ścianek.
3. Zakręć kran i ponownie napelnij biuretę, otwórz kran i odczekaj aż strumień cieczy wypchnie pęcherzyki powietrza z końcówki biurety.
4. Dopelnij biuretę, odkręć delikatnie kran i doprowadź poziom cieczy do kreski „0” (poziom cieczy określa jej DOLNY menisk – rys. 5A). Jeśli u wylotu biurety wisi kropla roztworu, usuń ją kawałkiem bibuły.
5. Podstaw kolbę z próbką, uchwyc ją prawą ręką, kran biurety trzymaj lewą ręką (odwrotnie, jeśli jesteś leworęczny). Dłoń powinna obejmować kran. Na jego uchwycie powinny spoczywać palec wskazujący i kciuk.
6. Mieszając roztwór w kolbie okrężnymi ruchami dodawaj roztwór z biurety kroplami, gdy zauważysz zmianę barwy, zamknij kran i odczytaj poziom cieczy w biurecie.

### UWAGI:

- aby wyraźniej widzieć zmianę barwy w kolbie, podłóż pod nią kartkę białego papieru;
- każde miareczkowanie zaczynaj od poziomu „0” (uzupełniaj poziom cieczy po każdym miareczkowaniu);
- po pierwszym miareczkowaniu, gdy już znasz objętość roztworu potrzebnego na osiągnięcie punktu końcowego, nie musisz dodawać całej objętości roztworu po kropli, np.: jeśli w pierwszym miareczkowaniu zmiana barwy nastąpiła po wprowadzeniu 15,5 cm<sup>3</sup>, przy miareczkowaniu drugiej próbki możesz szybko wprowadzić 14 cm<sup>3</sup> i, po wymieszaniu zawartości kolby, kolejne porcje titranta dodawać kroplami;
- odczytanie poziomu cieczy dokonaj mając menisk na wysokości oczu – unikniesz w ten sposób tzw. błędu paralaksy (rys. 5B).

### ZASADY PIPETOWANIA

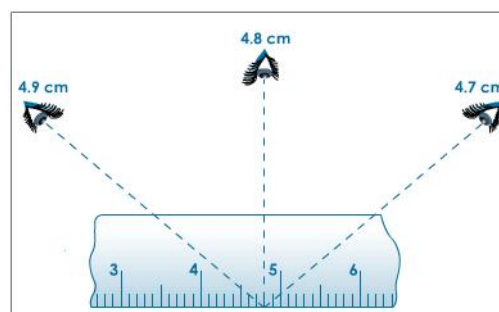
1. Do naciągania cieczy do pipety używaj gruszki lub pompki do pipet. **Nie pipetuj ustami!!!**
2. Pipeta powinna być czysta i sucha – jeśli nie jest, przepłucz ją pipetowanym roztworem.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

3. Pompkę zakładaj na pipetę delikatnie, nie wciskaj jej głęboko, tylko tak, aby uzyskać szczelne połączenie.
4. Zaciągnij ciecz powyżej kreski oznaczającej pożądaną objętość cieczy, zdejmij pompkę i zatkaaj wylot pipety palcem wskazującym (pipetę trzymaj między palcami serdecznym i środkowym a kciukiem). Dopuszczając powietrze doprowadź menisk dolny cieczy do potrzebnego poziomu.
5. Przenieś pipetę do naczynia w którym ma być umieszczony roztwór, wpuść powietrze do pipety, nie wydmuchuj zawartości – pipety są kalibrowane na swobodny wypływ. Ostatnie krople z końca pipety można usunąć dotykając nim ścianek naczynia.



A



B

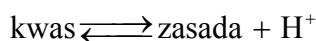
Rys. 5. **A** – menisk cieczy w biurecie, **B** – błąd paralaksy

### 3.4 Alkacymetria

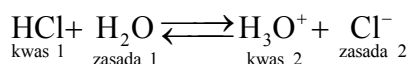
Alkacymetria jest działem analizy miareczkowej, wykorzystującym właściwości kwasowo-zasadowe związków i reakcje zobojętniania. W zależności od tego, czy czynnikiem miareczkującym jest kwas czy zasada wyróżniamy acydymetrię i alkalimetrię.

#### 3.4.1 Teorie kwasowo-zasadowe

Aby wytłumaczyć mechanizm procesów zachodzących podczas oznaczeń alkacymetrycznych, konieczne jest zrozumienie pojęć **kwas** i **zasada**. Istnieje kilka teorii kwasowo-zasadowych. Najstarsza, **teoria Arrheniusa**, definiuje kwas jako substancję, odszczepiającą w środowisku wodnym jon  $H^+$ , zasadę natomiast jako związek odszczepiający jon  $OH^-$ . Produktami reakcji kwasu z zasadą w teorii Arrheniusa są zawsze sól i woda. Teoria ta nie tłumaczy reakcji zachodzących w środowisku niewodnym. **Teoria Brönsteda (teoria protolityczna)** definiuje kwas jako związek będący donorem protonu (jonu  $H^+$ ), zaś zasadę jako akceptor protonu. W konsekwencji w wyniku dysocjacji każdego kwasu powstaje **sprzężona z nim zasada** i jon  $H^+$ , natomiast każda zasada po związaniu protonu staje się **sprzężonym z nią kwasem**.



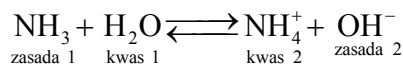
Na przykład kwas octowy ( $CH_3COOH$ ) jest w teorii Brönsteda tzw. kwasem cząsteczkowym. Podczas dysocjacji odszczepia jon  $H^+$  i tworzy sprzężoną z nim zasadę (jon  $CH_3COO^-$ ), tzw. zasadę anionową. Z kolei zasada cząsteczkowa jaką jest amoniak ( $NH_3$ ) może przyłączyć proton tworząc jon  $NH_4^+$ , będący według tej teorii kwasem (tzw. kwasem kationowym). W konsekwencji, w teorii Brönsteda, reakcja oddawania protonu (dysocjacji kwasu) możliwa jest tylko w obecności zasady. W roztworach wodnych funkcję tę pełnią cząsteczki wody, przyłączające jon  $H^+$  z wytworzeniem sprzężonego do wody kwasu – jonu hydroniowego  $H_3O^+$ .



Reakcja wymiany protonu (tzw. **reakcja protolizy**) musi zachodzić z udziałem dwóch sprzężonych par kwas/zasada (w powyższym przykładzie  $HCl/Cl^-$  i  $H_2O/H_3O^+$ ). Niektóre związki mogą wykazywać zarówno

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

właściwości kwasu jak i zasady – mówimy wówczas że mają charakter **amfoteryczny**, przykładem jest woda, która w reakcji z amoniakiem zachowuje się jak kwas:



Reakcjami protolizy są zarówno reakcje zobojętniania, jak i reakcje dysocjacji kwasów i zasad (w tym przypadku funkcję donora/akceptora protonu pełni rozpuszczalnik). Reakcjami protolizy są także procesy hydrolizy soli, polegające na reakcji wymiany jonu  $\text{H}^+$  między rozpuszczalnikiem (wodą) a jonem/jonami powstałym w wyniku dysocjacji soli (dysocjacja soli nie jest reakcją protolizy). Im mocniejszy jest kwas (im chętniej oddaje proton) tym słabsza jest sprzężona z nim zasada. Im zasada silniejsza (chętniej wiąże proton) tym słabszy jest sprzężony z nią kwas. Moc kwasu/zasady określa tzw. stała dysocjacji. Dla powyższych przykładów możemy zapisać wyrażenia na stałą równowagi:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

Ponieważ stężenie niezdisocjowanych cząsteczek wody jest stałe i wynosi  $55,4 \text{ mol/dm}^3$  powyższe równania można uprościć, wprowadzając nowe wielkości zwane **stałymi dysocjacji kwasowej**.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$

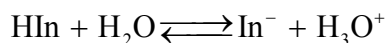
$$K_a = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

W świetle teorii protolitycznej w wodnych roztworach mocnych kwasów (np.: HCl) dominującą formą kwasową jest jon hydroniowy ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), w roztworach kwasów słabych (np.:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) – niezdisocjowane cząsteczki kwasu. Analogicznie, w roztworach mocnych zasad (np.: NaOH) dominującą formą zasadową jest jon hydroksylowy ( $\text{OH}^-$ ), zaś w roztworach zasad słabych (np.:  $\text{NH}_3$ ) – niesprotonowana cząsteczka zasady. Reakcja zobojętniania polega na reakcji dominujących form kwasu i zasady z wytworzeniem cząsteczki wody (za wyjątkiem przypadku reakcji słabego kwasu i słabej zasady).

### 3.4.2 Wskaźniki kwasowo-zasadowe

Wskaźniki kwasowo-zasadowe to związki (barwniki) organiczne, zmieniające barwę wraz ze zmianą pH roztworu. Zmiana barwy następuje w określonym zakresie pH (np.: fenoloftaleina zmienia barwę przy pH roztworu wynoszącym około 9,0 jednostki). Mechanizm działania wskaźników tłumaczy dwie teorie: Ostwalda i Hantzsch.

Autor pierwszej z teorii założył, iż wskaźniki kwasowo-zasadowe to słabe kwasy lub zasady organiczne, w przypadku których forma niezdisocjowana ma inną barwę niż jonowa. Na przykład, wskaźnik kwasowy (HIn) dysocjuje w środowisku wodnym z wytworzeniem sprzężonej zasady anionowej:

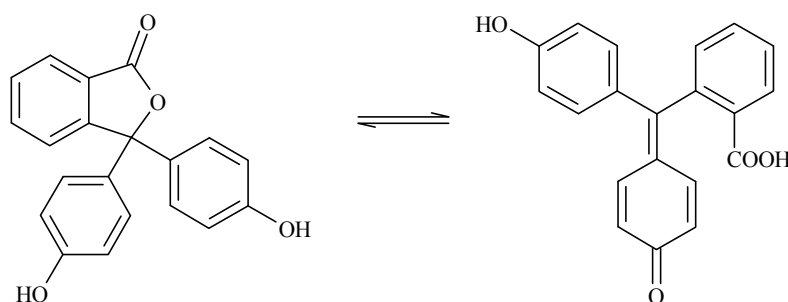


Przy miareczkowaniu roztworu zasadowego za pomocą kwasu, przy użyciu wskaźnika o charakterze kwasu, na początku w roztworze dominuje forma  $\text{In}^-$ . Wzrost stężenia jonów wodorowych, związany z dodawaniem kwasu,

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

powoduje przesunięcie równowagi w lewo, czemu towarzyszy pojawienie się barwy charakterystycznej dla postaci niedysocjowanej HIn.

Teoria Hantzsch, tłumacząca zmianę barwy większej ilości substancji niż teoria Ostwalda, opiera się na założeniu, iż cząsteczki wskaźnika występują w różnych formach tautomerycznych, różniących się barwą. Procentowy udział tych form zależy od pH roztworu. Tautomeria to rodzaj izomerii (zjawiska występowania związków o różnej strukturze ale takich samych wzorach sumarycznych). Tautomery to pary izomerów różniących się obecnymi w cząsteczce grupami funkcyjnymi, przechodzących jedno w drugie (pozostających w równowadze) - przykładem tautomerów są etanal ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) i etenol ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$ ). Wskaźnikiem którego działanie dobrze tłumaczy teoria Hantzsch jest fenoloftaleina:



Bezbarwna forma laktonowa (po lewej stronie) dominuje w środowisku kwaśnym, barwna forma chinoidowa (po prawej stronie) przeważa w środowisku zasadowym.

Wskaźniki dzielimy na jednobarwne (tylko jedna z form jest barwna, np.: fenoloftaleina) i dwubarwne (obie formy mają barwę, np.: oranż metylowy). Wskaźnik dobiera się w zależności od pH przy którym następuje zobojętnienie analitu przez titrant (patrz dalej) – różne wskaźniki zmieniają barwę przy różnym pH. Właściwości kilku najważniejszych wskaźników zebrano w tabeli:

Wskaźnik	Barwa w środowisku		Przedział pH w którym następuje zmiana barwy
	kwaśnym	zasadowym	
Błękit tymolowy	czerwona	żółta	1,2-2,8
Oranż metylowy	czerwona	żółtopomarańczowa	3,1-4,4
Zieleń bromokrezolowa	żółta	niebieska	3,8-5,4
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2-6,2
Lakmus	czerwona	niebieska	5,0-8,0
Błękit tymolowy	żółta	niebieska	8,0-9,6
Fenoloftaleina	bezbarwna	czerwonofioletowa	8,0-9,8

### 3.4.3 Krzywa miareczkowania alkacymetrycznego

Wykonując miareczkowania alkacymetryczne, spotykamy się najczęściej z jedną z 3 poniższych sytuacji:

- miareczkowanie mocnego kwasu roztworem mocnej zasady (np.: HCl za pomocą NaOH) lub odwrotnie;
- miareczkowanie słabego kwasu roztworem mocnej zasady (np.:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  za pomocą NaOH);
- miareczkowanie słabej zasady roztworem mocnego kwasu (np.:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  za pomocą HCl).

Nie wykonuje się w zasadzie miareczkowań w układach słaby kwas/słaba zasada.

Przebieg miareczkowania można przedstawić graficznie w formie krzywej prezentującej zależność pH od ilości dodanego titranta. Na krzywej można wyróżnić 3 obszary (etapy miareczkowania). W pierwszym mamy do czynienia z nadmiarem analitu, w trzecim – z nadmiarem titranta. W drugim odcinku krzywej ilości moli obu reagentów są takie same. Jakkolwiek krzywe miareczkowania dla wszystkich podanych wyżej przypadków są podobne, występują między nimi pewne istotne różnice.

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### A. *Krzywa miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą*

Rozważmy przypadek miareczkowania 100 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1 M za pomocą 0,1 M roztworu NaOH.

W punkcie początkowym pH roztworu wynosi 1 (obliczamy je ze stężenia jonów wodorowych dla całkowicie zdysocjowanego roztworu HCl;  $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = 0,1$  zatem  $\text{pH} = -\log(0,1) = 1$ ). Dodawanie kolejnych porcji NaOH powoduje, z jednej strony, zobojętnianie kwasu solnego (spadek stężenia jonów  $\text{H}^+$ ) i, z drugiej strony, rozcieńczanie roztworu (a więc również spadek  $c(\text{H}^+)$ ). Na przykład, po dodaniu 20 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH w roztworze będzie obecne:  $n_0(\text{H}^+) - n_D(\text{OH}^-) = (0,1 \text{ dm}^3 \cdot 0,1 \text{ M}) - (0,02 \text{ dm}^3 \cdot 0,1 \text{ M}) = 0,008$  mola jonów  $\text{H}^+$  ( $n_0(\text{H}^+)$  – początkowa ilość moli jonów  $\text{H}^+$ ,  $n_D(\text{OH}^-)$  – ilość moli dodanego NaOH). Objętość roztworu wynosi wówczas 120 cm<sup>3</sup>, stężenie jonów  $\text{H}^+$ :  $0,008/0,12 = 0,067 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1,18$ .

W punkcie równoważnikowym ilość dodanej zasady jest równa ilości moli kwasu w próbce. pH roztworu wynosi wówczas 7 (w roztworze obecna jest tylko woda i sól mocnego kwasu i mocnej zasady – nie wpływająca na pH). Sumaryczna objętość roztworu wynosi wówczas 200 cm<sup>3</sup>.

W trzecim etapie miareczkowania w roztworze obecny jest nadmiar jonów  $\text{OH}^-$ . Jeśli do próbki dodamy 120 cm<sup>3</sup> NaOH (20 cm<sup>3</sup> powyżej objętości wynikającej ze stechiometrii reakcji) ilość moli wolnych jonów  $\text{OH}^-$  wynosi:  $n_D(\text{OH}^-) - n_0(\text{H}^+) = (0,12 \text{ dm}^3 \cdot 0,1 \text{ M}) - (0,1 \text{ dm}^3 \cdot 0,1 \text{ M}) = 0,002$  mola jonów  $\text{OH}^-$ , sumaryczna objętość: 220 cm<sup>3</sup>. Możemy zatem obliczyć pH – wynosi ono 11,96.

Schematyczny przebieg krzywej miareczkowania przedstawiono na rys. 6A. Jak widać, w okolicach punktu 100% zobojętnienia następuje gwałtowny skok krzywej (zwany skokiem krzywej miareczkowania), a punkt równoważnikowy przypada na  $\text{pH} = 7$ .

### B. *Krzywa miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą*

Rozważmy przypadek miareczkowania 100 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu octowego (0,1 M) za pomocą 0,1 M roztworu NaOH.

Kwas octowy jest kwasem słabym. pH w początkowym punkcie miareczkowania możemy obliczyć jedynie uwzględniając niecałkowitą dysocjację kwasu (w oparciu o wartość stałej dysocjacji). Obliczeń można dokonać wykorzystując prawo rozcieńczeń Ostwalda. Wynosi ono 2,87 jednostki pH. Zainteresowanych metodyką obliczeń odsyłamy do podręczników chemii ogólnej lub analitycznej. Dodawanie kolejnych porcji NaOH powoduje powstawanie octanu sodu. Do osiągnięcia punktu równoważnikowego (wprowadzenia stechiometrycznej ilości NaOH) w roztworze obecny jest także kwas octowy. Układ zawierający słaby kwas i sól tego kwasu z mocną zasadą to tzw. roztwór buforowy – wykazuje od odmiennie zmiany pH niż układ zawierający mocny kwas i sól mocnego kwasu z mocną zasadą. Sposoby obliczania pH roztworów buforowych możecie również znaleźć w podręcznikach chemii ogólnej.

W punkcie równoważnikowym ilość moli dodanej zasady jest równa ilości moli kwasu w próbce. W rozważanym przypadku mamy wówczas do czynienia z wodnym roztworem octanu sodu. Związek ten, będąc solą słabego kwasu i mocnej zasady, ulega w roztworach wodnych hydrolizie. Roztwór ten wykazuje więc odczyn zasadowy. pH w punkcie równoważnikowym jest, w tym wypadku, większe od 7.

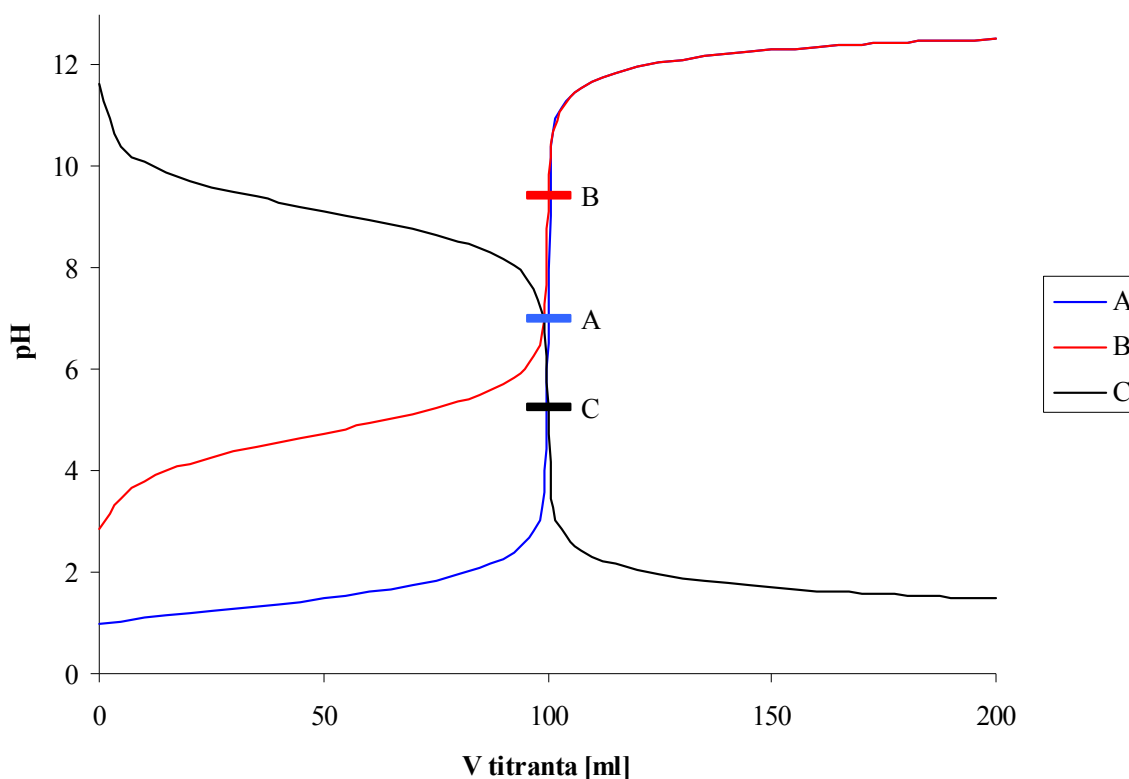
W trzecim etapie miareczkowania w roztworze obecny jest NaOH i octan sodu. Sól nie wpływa w znaczący sposób na odczyn roztworu – pH możemy obliczyć analogicznie jak dla układu mocny kwas/mocna zasada.

Schematyczny przebieg krzywej miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą prezentuje rysunek 6B. Jak widać, w okolicach punktu 100% zobojętnienia skok krzywej jest początkowo mniej wyraźny niż we wcześniejszym przykładzie, a punkt równoważnikowy przypada na  $\text{pH} > 7$ .

### C. *Krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem*

Analiza tego przypadku jest podobna do przypadku nr 2, z tym że początkowy odcinek krzywej leży w zakresie  $\text{pH} > 7$ . W punkcie równoważnikowym mamy do czynienia z wodnym roztworem soli słabej zasady i mocnego kwasu. Sole takie również ulegają hydrolizie, z tym że pH ich roztworów jest mniejsze niż 7. Schematyczny przebieg krzywej miareczkowania 100 cm<sup>3</sup> roztworu amoniaku o stężeniu 0,1 M za pomocą 0,1 M HCl przedstawiono na rys. 6C.

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*



Rys. 6. Krzywe miareczkowania: **A** 100 cm<sup>3</sup> 0,1 M HCl za pomocą 0,1 M NaOH; **B** 100 cm<sup>3</sup> 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH (pK<sub>a</sub> = 4,75) za pomocą 0,1 M NaOH; **C** 0,1 M NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (pK<sub>b</sub> = 4,85) za pomocą 0,1 M HCl; zaznaczono punkty równoważnikowe miareczkowań

### 3.4.4 Zasady doboru wskaźnika

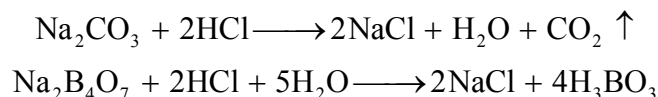
Jak wspomniano wcześniej (p. 3.4.2) różne wskaźniki zmieniają barwę przy różnych wartościach pH. Dobór wskaźnika należy przeprowadzić tak, aby oczekiwany punkt równoważnikowy miareczkowania leżał w zakresie zmiany barwy wskaźnika. Dla przykładu, punkt równoważnikowy miareczkowania 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH za pomocą 0,1 M NaOH przypada przy 8,7 jednostki pH. Leży on zatem w zakresie zmiany barwy fenoloftaleiny. Przeprowadzenie miareczkowania z użyciem tego wskaźnika gwarantuje, że **punkt końcowy** miareczkowania (punkt w którym miareczkowany układ zmienia barwę) będzie leżał blisko punktu równoważnikowego. Wykonanie tego samego oznaczenia wobec błękitu tymolowego doprowadzi do zmiany barwy (a więc przerwania miareczkowania) przed całkowitym zobojętnieniem kwasu. Uzyskany wynik odbiegałby od wartości rzeczywistej.

### 3.4.5 Roztwory stosowane w alkacymetrii, substancje wzorcowe

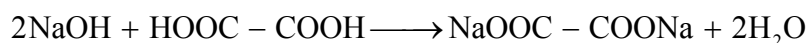
Do miareczkowań alkacymetrycznych stosuje się najczęściej mianowane roztwory kwasu solnego (acydymetria) i wodorotlenku sodu (alkalimetria). Obu roztworów nie da się przygotować rozpuszczając naważkę substancji w wodzie. Wodorotlenek sodu jest związkem higroskopijnym i wylapującym CO<sub>2</sub> z powietrza, przygotowanie roztworu z naważki powodowałoby, że jego stężenie było by niższe niż obliczone, ponadto zawierałby on pewną ilość Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> przeszkadzającego w niektórych oznaczeniach. Kwas solny jest cieczą, sprzedawaną w formie roztworów o stężeniu znanym z pewnym przybliżeniem. Również w tym wypadku rozpuszczenie naważki substancji nie pozwoliłoby na przygotowanie roztworu o dokładnie znanym stężeniu. Z tego powodu w praktyce analitycznej stosuje się roztwory HCl i NaOH poddane mianowaniu z

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

wykorzystaniem odpowiednich substancji wzorcowych. Do nastawiania miana HCl używa się najczęściej naważek bezwodnego węglanu sodu lub czteroboranu sodu (boraksu). Obie substancje mogą być uzyskane w formie czystej i reagują z kwasem solnym w sposób stechiometryczny – są zatem substancjami wzorcowymi w acydymetrii. Reakcje zachodzące podczas nastawiania miana HCl przebiegają według poniższych równań:



Do ustalania stężenia roztworów NaOH używa się najczęściej diwodnego kwasu szczawowego (kwasu etanodiowego). Aby uniknąć obecności  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w roztworze wodorotlenku, wstępnie przygotowuje się NaOH o stężeniu około 50 % (jest to tzw. ług Sorensena). W tak stężonym roztworze wodorotlenku sodu węglan sodu, obecny w stałym NaOH, nie rozpuszcza się i wytrąca się w formie drobnego osadu. Po opadnięciu na dno osadu, klarowny roztwór używa się do przygotowania titranta, rozcieńczając go w odpowiednich proporcjach wodą pozbawioną  $\text{CO}_2$ . Podczas nastawiania miana NaOH za pomocą kwasu szczawowego zachodzi reakcja:

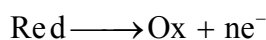


### 3.5 Redoksymetria

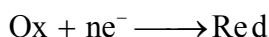
Redoksymetria jest działem analizy miareczkowej, opierającej się na reakcjach utleniania-redukcji. W zależności od tego, czy titrant jest utleniaczem czy reduktorem, wyróżniamy dwie gałęzie tej klasy metod analitycznych – oksydymetrię i reduktymetrię. W praktyce do analiz używany jest cały szereg odczynników. Najważniejszymi metodami redoksymetrycznymi są (w nawiasie podano odczynnik stosowany w miareczkowaniu): manganometria ( $\text{KMnO}_4$ ), chromianometria ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), cerometria ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ), jodometria ( $\text{I}_2$ ), ferrometria ( $\text{FeSO}_4$ ), tytanometria ( $\text{TiCl}_3$ ), bromianometria ( $\text{BrO}_3^-$ ), askorbinometria (kwas askorbinowy) i wiele innych.

#### 3.5.1 Reakcje utleniania-redukcji, potencjał redoks

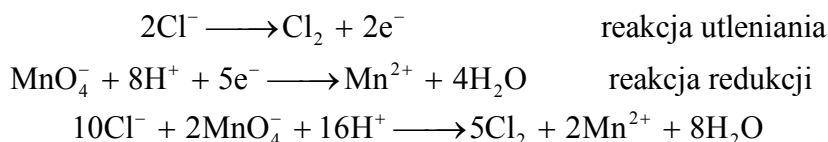
Reakcją **redoks** nazywamy proces chemiczny zachodzący z wymianą elektronów pomiędzy reagentami. Na reakcję redoks składają się dwa procesy: **reakcja utleniania** i **reakcja redukcji**. Reakcja utleniania to proces polegający na oddawaniu elektronów przez atom (podwyższaniu stopnia utlenienia). Reakcji utleniania ulega **reduktor** (Red) przechodząc w formę utlenioną:



Analogicznie, reakcją redukcji nazywamy proces związany z pobieraniem elektronów (obniżaniem stopnia utlenienia) przez atom. Reakcji redukcji ulega substancja nazywana **utleniaczem** (Ox) przechodząc w formę zredukowaną:



Procesy te nie mogą zachodzić niezależnie. Parę forma utleniona/forma zredukowana, zawierającą ten sam atom na różnych stopniach utlenienia, nazywamy **układem redoks** (np.:  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ). Reakcję zachodzącą w konkretnym układzie redoks nazywamy **reakcją półówkową**, na reakcję utleniania-redukcji składają się z minimum dwie reakcje półówkowe:





## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Aktywność układu redoks definiuje wartość nazwana **potencjałem redoks**. Jest on zdefiniowany jako potencjał elektrody platynowej zanurzonej w roztworze, który zawiera składniki danego układu redoks, zmierzony względem tzw. **standardowej elektrody wodorowej**. Potencjał redoks obliczyć można korzystając z **wzoru Nernsta**:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

gdzie:  $E_0$  to **potencjał standardowy układu redoks**,  $R$  – stała gazowa ( $8,314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ ),  $T$  – temperatura (w kelwinach),  $n$  – liczba elektronów biorących udział w reakcji (wymienianych między składnikami pary redoks),  $F$  – stała Faradaya ( $96490 \text{ C}$ ),  $a_{Ox}$  i  $a_{Red}$  – **aktywności** form utlenionej i zredukowanej układu redoks (wartości te, wyrażane w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , są zależne od stężeń, dla rozcieńczonych roztworów można przyjąć, że są równe stężeniom poszczególnych form). Potencjał normalny układu to potencjał redoks układu zawierającego parę redoks, w którym aktywności obu składników pary redoks wynoszą  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zmierzony w warunkach standardowych ( $T = 298 \text{ K}$ ). Wartości potencjałów normalnych setek układów redoks zostały wyznaczone eksperymentalnie i są dostępne w formie tabelaryzowanej w wielu opracowaniach.

Znajomość potencjałów redoks dla dwóch układów redoks pozwala przewidzieć kierunek reakcji, na przykład, rozważając dwa układy redoks A i B, dla których  $E_A > E_B$ , można przewidzieć, że postać utleniona z układu A będzie utleniać postać zredukowaną z układu B.

### 3.5.2 Wskaźniki redoks

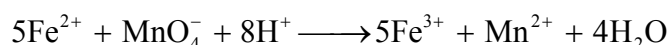
W miareczkowaniach redoksymetrycznych, podobnie jak w przypadku innych typów miareczkowań, konieczne jest znalezienie metody wyznaczania punktu końcowego miareczkowania. W przypadku szeregu metod stwierdzenie końca miareczkowania nie wymaga użycia dodatkowych odczynników. Podczas analiz manganometrycznych (titrantem jest intensywnie zabarwiony manganian(VII) potasu) po przekroczeniu punktu równoważnikowego (przereagowaniu całego analitu obecnego w próbce) w roztworze pojawia się nadmiar jonów  $\text{MnO}_4^-$ , nadających mu charakterystyczne zabarwienie. Również metody jodometryczne, w przypadku których w roztworze obecny jest (zależnie od rodzaju wykonywanego oznaczenia - przed lub po osiągnięciu punktu równoważnikowego) wolny jod, substancja intensywnie zabarwiona, nie jest konieczne stosowanie wskaźnika (jednakże, w celu wyraźniejszej zmiany barwy, do próbki dodaje się często wodny roztwór skrobi tworzącej z nadmiarem  $\text{I}_2$  granatowoczarny kompleks).

Wiele innych oznaczeń wymaga jednak zastosowanie tzw. **wskaźników redoks**. Są to związki (najczęściej organiczne) w przypadku których forma zredukowana ma barwę inną niż forma utleniona. Rozważmy ich działanie na przykładzie miareczkowania oksydymetrycznego. W próbce znajduje się reduktor i wskaźnik (w postaci zredukowanej  $\text{In}_{Red}$ ). Do roztworu dodaje się porcjami roztworu utleniacza. Wskaźnik dobiera się tak, aby był on utleniany po całkowitym utlenieniu analitu. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego titrant utlenia wskaźnik (powstaje postać utleniona  $\text{In}_{Ox}$ ) i następuje zmiana barwy.

### 3.5.3 Krzywa miareczkowania redoks

Podobnie jak w przypadku oznaczeń alkacymetrycznych, w miareczkowaniu redoksymetrycznym wyróżnić można trzy etapy: w pierwszym ilość analitu jest stechiometrycznie większa od ilości dodanego titranta, w drugim – w punkcie równoważnikowym, ilość analitu jest stechiometrycznie równa ilości dodanego reagenta, w trzecim w próbce znajduje się stechiometryczny nadmiar titranta.

Rozważmy przykład miareczkowania  $100 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego jony  $\text{Fe}^{2+}$  za pomocą roztworu  $\text{KMnO}_4$  w środowisku kwasu siarkowego(VI). Przyjmijmy że aktywności są równe stężeniom. Stężenie miareczkowanego roztworu  $\text{Fe}^{2+}$  wynosi  $0,1 \text{ M}$ , stężenie titranta  $0,02 \text{ M}$ . Przyjmijmy że stężenie jonów  $\text{H}^+$  w czasie całego miareczkowania jest stałe i wynosi  $1 \text{ M}$ . Reakcja przebiega według równania:



**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

zaś potencjały standardowe:  $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,75 \text{ V}$ ,  $E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V}$ .

Na początku miareczkowania w roztworze znajdują się wyłącznie jony  $\text{Fe}^{2+}$ . Obliczamy potencjał układu z wzoru Nernsta (zamieniając logarytm naturalny na dziesiętny i obliczając wartość członu  $RT/F$  dla  $25^\circ\text{C}$  możemy w liczniku wyrażenia wpisać wartość 0,059):

$$E = 0,75 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Ponieważ istotny jest stosunek stężeń jonów, w obliczeniach nie trzeba uwzględniać zmiany objętości. Dodawanie kolejnych porcji manganianu(VII) potasu powoduje zmniejszanie się stężenia jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , a wzrost stężenia  $\text{Fe}^{3+}$ . W miareczkowaniu redoksymetrycznym możemy przyjąć całkowite przereagowanie titranta z analitem (nie uwzględniamy równowagowych stężeń jonów  $\text{MnO}_4^-$ ).

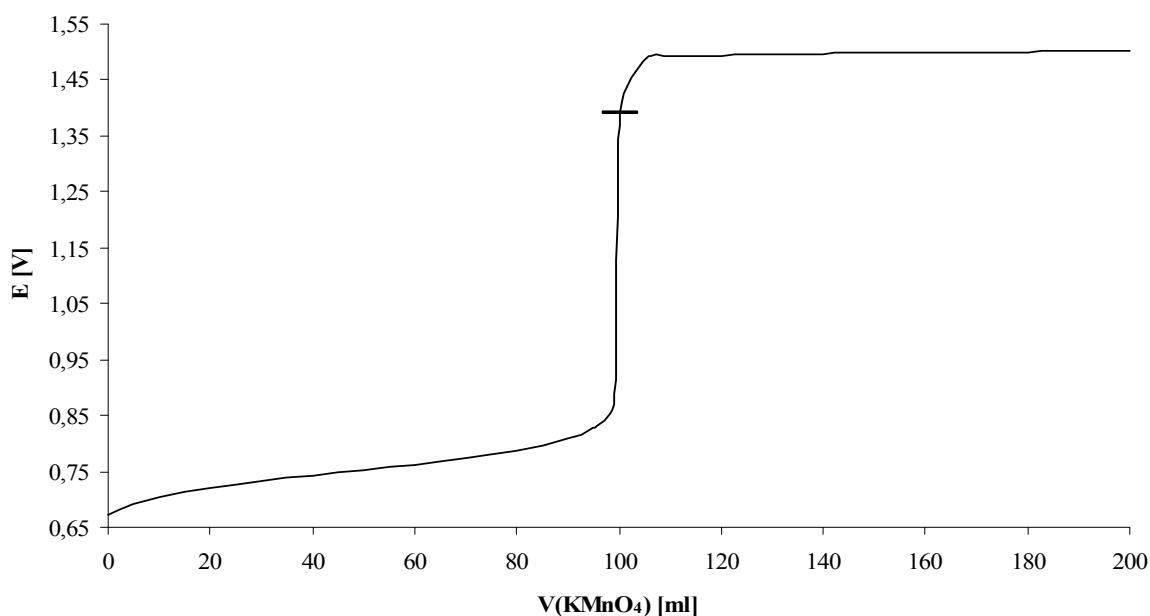
W punkcie równoważnikowym następuje zrównanie potencjałów obu układów redoks. Zainteresowanych sposobem obliczania wartości potencjału w tym układzie, odsyłamy do podręczników chemii analitycznej lub fizycznej.

W ostatnim etapie miareczkowania potencjał zależy tylko od stosunku stężeń jonów  $\text{MnO}_4^-$  i  $\text{Mn}^{2+}$ . Obliczamy go z wzoru:

$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Stężenie jonów  $\text{Mn}^{2+}$  pozostaje stałe (wszystkie obecne w roztworze jony manganu(II) pochodzą z redukcji jonów manganianowych(VII) jonami żelaza(II), zmienia się natomiast stężenie jonów  $\text{MnO}_4^-$  na skutek dodawania kolejnych porcji titranta).

Wykres przedstawiający krzywą miareczkowania dla powyższego przykładu zaprezentowano na rys. 7. Na krzywej zaznaczono punkt równoważnikowy. Wskaźnik redoks dobiera się tak, aby jego potencjał normalny był zbliżony do wartości punktu równoważnikowego przeprowadzanego miareczkowania.

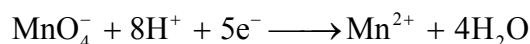


Rys. 7. Krzywa miareczkowania redoksymetrycznego  $100 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$  roztworu  $\text{FeSO}_4$  za pomocą  $0,02 \text{ M}$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  w środowisku  $1 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; znacznik oznacza położenie punktu równoważnikowego.

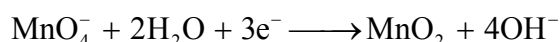
## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### 3.5.4 Manganometria

Manganometria jest działem oksydymetrii, wykorzystującym utleniające właściwości roztworów manganianu(VII) potasu. Miareczkowania przeprowadza się najczęściej w środowisku kwaśnym (roztwór kwasu siarkowego(VI)). Oznaczeniu towarzyszy reakcja redukcji jonów manganianowych:



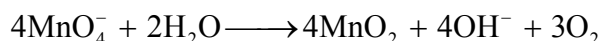
Sporadycznie wykonuje się także miareczkowania w środowisku obojętnym, zachodzi wtedy reakcja:



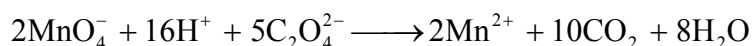
Manganian(VII) potasu jest silnym utleniaczem, reaguje z większością reduktorów organicznych i nieorganicznych. Metodę bezpośredniego miareczkowania manganometrycznego stosuje się między innymi do oznaczania żelaza(II), manganu(II), arsenu(III), antymonu(III), szczawianów, azotanów(III), nadtlenków. Pośrednie metody manganometryczne stosuje się w szeregu innych analiz, na przykład do oznaczania wapnia(II) (po wytrąceniu w formie szczawianu wapnia), wanadu i chromu w stali itd.

Intensywna barwa roztworów manganianu(VII) potasu powoduje, iż w czasie oznaczeń nie jest potrzebne stosowanie wskaźników – koniec miareczkowania rozpoznaje się po pojawieniu się różowej barwy pochodzącej od nadmiaru jonów manganianowych(VII).

Manganianu(VII) potasu nie da się przygotować w formie czystej (kryształy zawierają zawsze pewną ilość związków manganu(IV)). Ponadto po rozpuszczeniu w wodzie roztwór zmienia swoje stężenie na skutek utleniania zanieczyszczeń organicznych obecnych w rozpuszczalniku oraz powolnego utleniania wody, zachodzącego według równania:



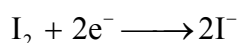
Trudności te uniemożliwiają przygotowanie mianowanego roztworu  $\text{KMnO}_4$  „z nawózki”, utrudniają także jego przechowywanie. Konieczne jest nastawianie miana roztworu manganianu(VII) potasu po jego przygotowaniu i okresowo, podczas jego przechowywania. Do ustalania dokładnego stężenia roztworu wykorzystuje się najczęściej reakcję utleniania jonów szczawianowych w środowisku kwaśnym – substancją wzorcową stosowaną w tym celu jest kwas szczawowy lub szczawian sodu.



Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze (około  $70^\circ\text{C}$ , wyższa powoduje rozkład szczawianów). Odbarwienie pierwszych kropli titranta następuje powoli. Proces ten przyspiesza w miarę postępu miareczkowania – jest to tzw. zjawisko autokatalizy (katalizatorem reakcji jonów  $\text{MnO}_4^-$  z jonami  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  są jony  $\text{Mn}^{2+}$ , będące jednocześnie produktem reakcji).

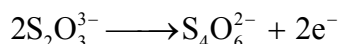
### 3.5.5 Jodometria

Drugim ważnym działem redoksymetrii jest jodometria. Oznaczanie substancji w tej metodzie polega na miareczkowaniu mianowanym roztworem jodu (redukcja  $\text{I}_2$  do jodków – oznaczanie reduktorów) bądź odmiareczkowaniu jodu wydzielonego z roztworu jodku potasu (oznaczanie utleniaczy). Jest zatem jodometria metodą zarówno oksydymetryczną jak i reduktometryczną. Reakcją leżącą u podstaw jodometrii jest proces:

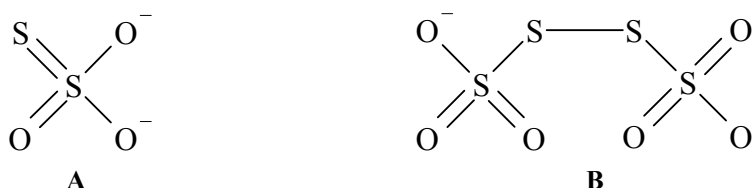


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii* – zwiększenie liczby absolwentów kierunku *CHEMIA* na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu**

W przypadku technik wymagających odmiareczkowania jodu (nadmiaru dodanego do próbki lub jodu wydzielonego w wyniku utleniania jonów jodkowych), jako titranta stosuje się tiosiarczan(VI) sodu:



Struktury (w formie uproszczonych wzorów kreskowych) jonów  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (tiosiarczanowego(VI)) i  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (tetratationianowego) przedstawiono na rys. 8. Pierwszy z nich zawiera jeden atom siarki na +6 i jeden na -2 stopniu utlenienia, drugi zaś, dwa na +6 i dwa na -1 stopniu utlenienia.



Rys. 8. Uproszczona struktura jonów **A**: tiosiarczanowego(VI) i **B**: tetratationianowego

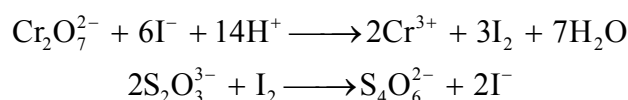
Metody jodometryczne podzielić można na dwie zasadnicze grupy:

- oznaczanie substancji o potencjale utleniającym niższym od potencjału układu  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ . W tym przypadku roztwór miareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem jodu (miareczkowanie bezpośrednie) lub dodaje nadmiar mianowanego roztworu  $\text{I}_2$  i jego nieprzereagowaną część odmiareczkuje za pomocą mianowanego roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (miareczkowanie odwrotne). Z analizów zaliczanych do tej grupy należy wymienić jony:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{SCN}^-$  oraz metanal.
- oznaczanie substancji o potencjale utleniającym wyższym niż potencjału układu  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ . W tym wypadku do próbki dodaje się nadmiaru roztworu jodku potasu, a wydzielony jod miareczkuje się za pomocą mianowanego roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Metodą tą można oznaczać zawartość  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (i inne nadtlentki),  $\text{ClO}^-$  oraz, pośrednio, jony tworzące nierozpuszczalne sole z chromianami(VI).

Miareczkowanie jodometryczne prowadzi się bez dodatku wskaźnika (wolny jod nadaje intensywną barwę próbkom) lub w obecności skrobi (tworzącej z  $\text{I}_2$  granatowoczarny kompleks, ułatwiający zauważenie końca miareczkowania).

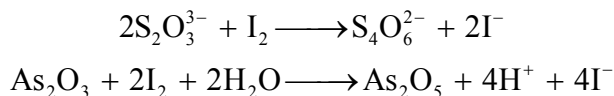
Przygotowanie roztworów mianowanych stosowanych w jodometrii (roztwór  $\text{I}_2$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) wymaga najczęściej nastawiania miana. Jod dostępny w handlu zanieczyszczony jest niewielkimi ilościami innych halogenów oraz produktów utleniania – aby przygotować roztwór mianowany  $\text{I}_2$  nie wymagający nastawiania miana, konieczne było by użycie jodu dwukrotnie sublimowanego przed użyciem (ponadto lotność jodu utrudnia jego ważenie) – łatwiej jest przeprowadzić dodatkowe miareczkowania z udziałem substancji wzorcowej. Stały tiosiarczan(VI) sodu jest nietrwały (ulega dehydratacji i rozkładowi pod wpływem  $\text{CO}_2$  z powietrza). Konieczne jest zatem mianowanie także roztworów  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Mianowanie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu wykonuje się, miareczkując jod uwolniony, w środowisku kwaśnym, z mieszaniny nadmiaru jodku potasu i naważki substancji wzorcowej, będącej silnym utleniaczem – jest nią najczęściej stały  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Zachodzące reakcje można zapisać w postaci równań:



Ponieważ jod jest trudno rozpuszczalny w wodzie, aby przygotować roztwór o żądanym stężeniu do wody dodaje się stałego jodku potasu. W reakcji  $\text{I}_2$  z KI powstaje  $\text{KI}_3$  (zawierający jony  $\text{I}_3^-$ ), reagujący podczas miareczkowań jak jod. Miano roztworów jodu ustala się, stosując jako substancje wzorcowe stały arsenik (tlenek arsenu(III)) lub mianowany wcześniej roztwór tiosiarczanu(VI) sodu. Zachodzące reakcje przebiegają zgodnie z równaniami:

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***



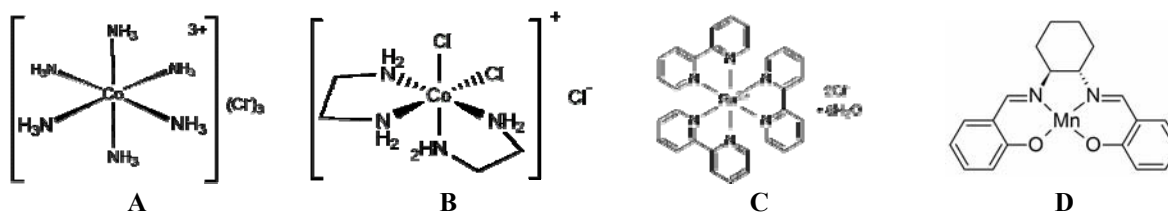
Roztwory  $\text{I}_2$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  są nietrwałe – podczas przechowywania zmieniają swoje stężenie.

### 3.6 Kompleksometria

Jednym z najważniejszych działów analizy miareczkowej jest grupa technik wykorzystujących reakcje tworzenia się kompleksów (związków kompleksowych), a w szczególności jej gałąź zwana **kompleksonometrią** w której jako ligandów używa się tzw. czynników kompleksonów.

#### 3.6.1 Wiadomości wstępne

Kompleksem (związkiem kompleksowym) nazywamy połączenie złożone z dwóch zasadniczych elementów – **atomu centralnego** i **ligandu (ligandów)**. Wiązanie pomiędzy tymi dwoma komponentami nazywane jest **wiązaniem koordynacyjnym**. Tworzący je ligand jest donorem, zaś atom centralny, akceptorem pary elektronów. Na schematach wiązanie koordynacyjne zaznacza się strzałką o grocie skierowanym od liganda do atomu centralnego. Jeśli ligand nie jest atomem lecz cząsteczką, wchodzący w jej skład atom, tworzący wiązanie koordynacyjne z atomem centralnym jest nazywany **atomem donorowym**. Atomem centralnym nazywamy atom lub jon będący centrum koordynacji (wiązący ligandy) – jest to najczęściej atom metalu. Znamy kompleksy w których atom centralny jest atomem obojętnym (np.:  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ) lub jonem (np.:  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ ). Również ligand może być obojętną cząsteczką ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  itd.) lub jonem ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Połączenie kompleksowe (kompleks) może być zarówno obojętne (np.: wspomniany wyżej kompleks palladu) lub naładowane (np.:  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ). W drugim przypadku mówimy o **jonie kompleksowym**. Atom centralny wraz ze związanymi z nim ligandami nazywamy **wewnętrzną sferą koordynacyjną** (zapisując wzory związków kompleksowych umieszczamy ją w nawiasie kwadratowym). Przeciwny związane elektrostycznie z joniem kompleksowym, równoważące jego ładunek, nazywamy **zewnątrzną sferą koordynacyjną**. Jon kompleksowy wraz z przeciwnymi nazywamy często **solą (kwasem, zasadą) kompleksową** (np.:  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Ilość wiązań koordynacyjnych tworzonych w kompleksie przez atom centralny nazywamy **liczbą koordynacyjną**. Wartość ta jest często charakterystyczna dla danego atomu lub jonu. Struktura przestrzenna związku kompleksowego jest zależna od symetrii orbitali atomu centralnego w danym połączeniu. Dla jednego atomu/jonu może być ona różna w różnych kompleksach (o symetrii orbitali atomu centralnego decydują w znacznym stopniu ligandy). Ligandy zajmujące jedno miejsce w wewnętrznej sferze koordynacyjnej nazywamy **ligandami jednofunkcyjnymi**, zaś takie których cząsteczką tworzy kilka wiązań koordynacyjnych z atomem centralnym – **ligandami wielofunkcyjnymi (chelatowymi, wielokleszczowymi)**. Przykładem ligandów należących do pierwszej grupy mogą być  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$ , do grupy drugiej:  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $^-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  itd. Przykłady związków kompleksowych o różnej strukturze i z różnymi ligandami przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Przykładowe struktury związków kompleksowych: **A** – kompleks z ligandami jednokleszczowymi, **B** – kompleks z ligandami jedno- i dwukleszczowymi, **C** – kompleks z ligandami dwukleszczowymi (kompleks chelatowy), **D** – chelat wewnętrzny

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

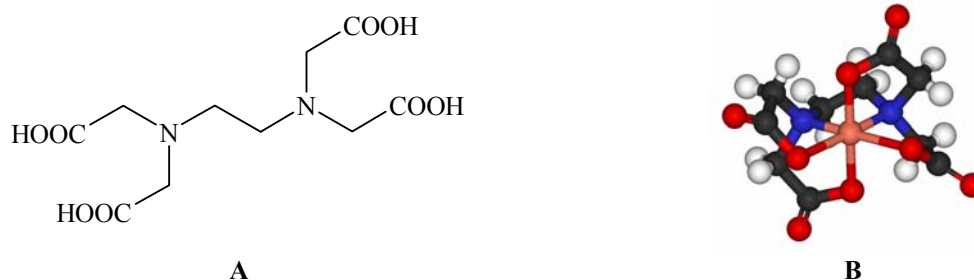
**3.6.2 Kompleksy chelatowe, kompleksy**

Podstawą metod kompleksometrycznych jest powstawanie kompleksów z ligandami wielokleszczowymi – **kompleksów chelatowych**. Są one tworzone przez cząsteczki, które zawierają więcej niż jeden atom donorowy i których geometria umożliwia utworzenie więcej niż jednego wiązania koordynacyjnego z jednym atomem centralnym (np.: kwas 1,2-benzenodikarboksylowy może tworzyć dwa wiązania koordynacyjne z jednym jonem metalu, kwas 1,4-benzenodikarboksylowy ze względu na geometrię cząsteczki – nie). Ligandy tworzące dwa wiązania koordynacyjne z atomem centralnym nazywamy dwukleszczowymi, tworzące trzy wiązania – trójkleszczowymi itd. Ligandami wielokleszczowymi w przeważającej większości są związki organiczne.

Powstaniu kompleksu chelatowego towarzyszy zamknięcie pierścienia w skład którego wchodzi atom centralny, atomy donorowe i fragment cząsteczki liganda je rozdzielający. Stwierdzono, że kompleksy chelatowe są trwalsze niż kompleksy z ligandami jednokleszczowymi o podobnej strukturze (np.: kompleks jonu  $\text{Co}^{2+}$  z 6 cząsteczkami metyloaminy –  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  jest mniej trwały niż kompleks tego kationu z 3 cząsteczkami 1,2-diaminoetanu –  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Zjawisko to nazywamy **efektem chelatowym**. U jego podstaw leżą głównie efekty entropowe i statystyczne. Spotkaniu się w jednym miejscu jonu i 6 cząsteczek liganda towarzyszy większy wzrost uporządkowania układu (spadek entropii) niż w przypadku jonu i 3 cząsteczek; również z punktu widzenia statystyki jest to mniej prawdopodobne.

Jeśli ligand chelatowy posiada ładunek, który równoważy ładunek atomu centralnego mówimy o tzw. **chelacie wewnętrznym** (rys. 9D). O utworzeniu chelatu wewnętrznego decyduje obecność w cząsteczce liganda dwóch rodzajów grup funkcyjnych: grup kwasowych (solutwórczych):  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  itd. oraz grup koordynujących:  $-\text{O}-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$  itd.

W chemii analitycznej, a w szczególności w analizie miareczkowej, najistotniejsze znaczenie mają ligandy chelatowe o charakterze kwasów aminopolikarboksylowych. Posiadają one w swoich cząsteczkach kwasowe (solutwórcze) grupy karboksylowe ( $-\text{COOH}$ ) i koordynujące grupy aminowe. Związki te nazywane są **kompleksonami**. Najważniejszym przedstawicielem kompleksonów jest **kwas etylenodiaminotetraoctowy** (zwany też **kwadem wersenowym**), określane skrótem **EDTA**, oraz jego sól disodowa (również często oznaczana jako EDTA). Wzór tego związku przedstawiono na rys. 11A.



Rys. 11. Wzór kwasu etylenodiaminotetraoctowego (A) i jego kompleksu z jonem  $\text{Cu}^{2+}$  (B).

Kwas wersenowy jest kwasem czterokarboksylowym (posiada 4 grupy solotwórcze). W skład jego cząsteczki wchodzi także dwie zdolne do tworzenia wiązań koordynacyjnych trzeciorzędowe grupy aminowe. Związek ten może tworzyć do 6 wiązań z atomem centralnym, jest więc ligandem sześciokleszczowym. Przykładową strukturę kompleksu EDTA z jonem o liczbie koordynacyjnej 6 przedstawiono na rys. 11B.

W zapisie równań reakcji stosuje się często skróty: kwas etylenodiaminotetraoctowy  $\text{H}_4\text{Y}$ , sól disodowa tego kwasu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , aniony:  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$ ,  $\text{Y}^{4-}$ , kompleksy – np.:  $\text{CuY}^{2-}$  itd.

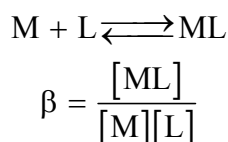
Kwas wersenowy i jego sól disodowa są odczynnikami które można uzyskać w czystej postaci – roztwór mianowany można przygotować z naważki substancji, bez potrzeby późniejszego nastawiania miana. Dział kompleksometrii wykorzystujący EDTA (i inne kompleksy) nazywamy **kompleksonometrią (chelatometrią)**. Metoda ta, stosując miareczkowania bezpośrednie, pozwala oznaczyć większość metali, występujących w roztworach wodnych w formie kationów. Kolejne jony metali oraz szereg niemetalu (w formie anionów) oznaczyć można stosując kompleksometryczne miareczkowania pośrednie. Kompleksy EDTA z metalami mają zawsze stechiometrię 1:1 (jeden jon metalu na 1 anion kwasu wersenowego), wyjątek stanowi kompleks EDTA z jonem uranowym ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) który ma stechiometrię 1:2 (1 jon uranowy, dwa aniony kwasu wersenowego).

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

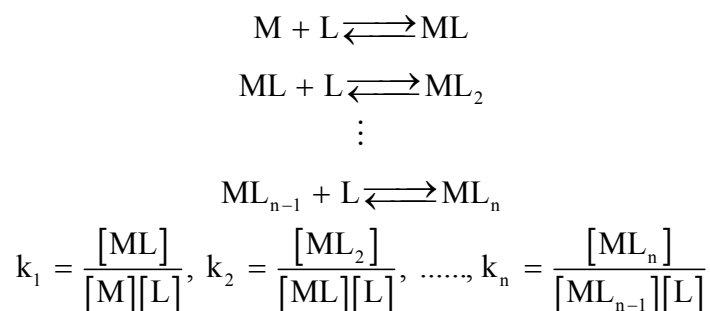
### 3.6.3 Trwałość kompleksów

Na trwałość kompleksów wpływa szereg czynników: struktura liganda, charakter jonu centralnego, pH roztworu, temperatura, stężenie roztworu i wiele innych parametrów.

Miarą trwałości kompleksu jest parametr zwany **stałą trwałości kompleksu**. Dla reakcji tworzenia kompleksu o stechiometrii 1:1 (1 atom centralny, 1 ligand) wyrażenie na stałą trwałości ma postać:



Odwrotnością stałej trwałości jest tzw. **stała nietrwałości kompleksu** ( $K = \beta^{-1}$ ). W tablicach wartości stałych trwałości lub nietrwałości podaje się często jako **wykładniki** czyli logarytmy dziesiętne tych wartości, pomnożone przez -1. Dla układu, w którym tworzą się kompleksy o różnej stechiometrii (1:1, 1:2, ..., 1:n) podajemy tzw. **kolejne (stopniowe) stałe trwałości**, np.:



Iloczyn stopniowych stałych trwałości nazywamy **skumulowaną, pełną bądź całkowitą stałą trwałości**.

Trwałość kompleksów jonów metali z EDTA silnie zależy od ich wartościowości. Najtrwalsze są połączenia jonów trój- i czterowartościowych ( $Th^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), najsłabsze – dwu- i jednowartościowych ( $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). Na trwałość kompleksów duży wpływ ma pH roztworu. W miarę spadku wartości pH (zakwaszania środowiska) pierwsze ulegają rozpadowi kompleksy z metalami dwuwartościowymi (są one trwałe jedynie w środowisku słabo kwaśnym i zasadowym), przy pH wynoszącym 1-2 zaczynają się rozpadać kompleksy z jonami  $M^{3+}$ , natomiast kompleksy z kationami  $M^{4+}$  są trwałe nawet przy  $pH < 1$ . Zmieniając odczyn roztworu możemy zatem oznaczać różne jony w mieszaninie.

Wykorzystując wartości stałych trwałości można wykreślić krzywe miareczkowania kompleksometrycznego, przedstawiające zależność wykładnika stężenia wolnych jonów metalu w roztworze ( $pM = -\log[M]$ ) od ilości dodanego kompleksonu. Osoby zainteresowane odsyłamy do podręczników chemii analitycznej.

### 3.6.4 Wskaźniki stosowane w kompleksometrii

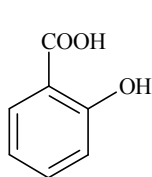
W kompleksometrii stosowana jest szeroka gama wskaźników. Dzieli się je na dwie zasadnicze klasy: **wskaźniki redoks** i **metalowskaźniki**. Mechanizm działania wskaźników redoks omówiono w rozdziale 3.5.2. Ich zastosowanie w kompleksometrii, w najprostszym przypadku, jest związane z wpływem tworzenia kompleksów na potencjał redoks układu. Podczas miareczkowania roztworu zawierającego jony  $Fe^{3+}$  w punkcie równoważnikowym, gdy praktycznie brak już w układzie wolnych jonów żelaza(III) (wszystkie są związane w kompleks z EDTA) następuje gwałtowny spadek potencjału układu  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , co powoduje zmianę barwy dodanego wcześniej wskaźnika redoks.



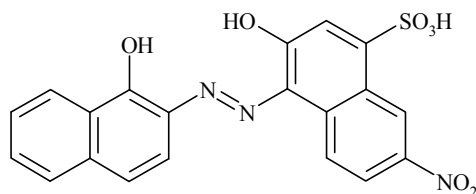
**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

Metalowskażniki dzielimy na trzy grupy:

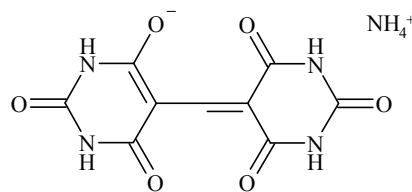
- bezbarwne związki organiczne, tworzące z metalami barwne kompleksy; przykładem może być kwas salicylowy (rys. 12A), tworzący z żelazem(III) fioletowy kompleks;
- związki tworzące osady z jonami metali; przykładem mogą być jony szczawianowe, tworzące zmętnienie w obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ;
- barwniki organiczne, tworzące kompleksy z jonami metali – barwa cząsteczki zawierającej jon metalu jest inna niż wolnego barwnika; przykładami mogą być czerń eriochromowa T czy mureksyd, tworzące kompleksy z szeregiem jonów metali (rys. 12B,C). Barwniki z tej grupy nazywamy **wskaźnikami metalochromowymi**.



**A**



**B**



**C**

Rys. 12. Wybrane metalowskażniki: **A** – kwas salicylowy, **B** – czerń eriochromowa T, **C** - mureksyd





Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

## OPIS ĆWICZENIA 1.1 – NIEORGANICZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA

W trakcie ćwiczeń Twoim zadaniem jest wykonanie identyfikacji otrzymanych od prowadzącego zajęcia próbek. Mogą one zawierać:

- kationy:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$   
- aniony:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$

Do analizy możesz otrzymać roztwór soli sodowej któregoś z powyższych anionów, azotanu(V) któregoś z powyższych kationów lub sól zawierającą jeden z powyższych kationów i jeden z powyższych anionów (próbkę soli otrzymasz w formie stałej). Jeśli do analizy otrzymasz próbkę roztworu, prowadzący poinformuje cię, czy Twoim zadaniem jest identyfikacja anionu czy kationu.

Aby zidentyfikować otrzymaną substancję zacznij od oceny organoleptycznej próbki:

- powąchaj próbkę, wiele soli ulega w niewielkim stopniu rozkładowi nawet w formie stałej – zapach może wskazać na obecność takich anionów jak  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$
- ocień barwę próbki, wiele soli jest barwnych (sole kobaltu – różowe; miedzi – zielone lub niebieskawe; chromu – zielone lub zielonofioletowe; niklu – zielone; żelaza – żółtobrazowe)

W przypadku jeśli otrzymałeś substancję stałą sprawdź jej rozpuszczalność w wodzie. W tym celu umieść kilka kryształków w probówce i dodaj kilka kropli wody. Jeśli substancja ulega rozpuszczeniu, umieść otrzymaną próbkę stałą w zlewce i dodaj około 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, w ten sposób uzyskasz roztwór do dalszych badań. Pamiętaj o pozostawieniu pewnej ilości substancji w formie stałej – może się przydać do pewnych reakcji. Jeśli substancja nie rozpuszcza się w wodzie zapytaj prowadzącego o dalszy sposób postępowania.

Pierwszym etapem analizy powinno być wykonanie prób z odczynnikami grupowymi, zarówno dla anionów jak i dla kationów. Po ustaleniu do których grup analitycznych należą składniki badanej substancji zidentyfikuj anion i kation w oparciu o reakcje charakterystyczne. Opis reakcji charakterystycznych dla poszczególnych kationów i anionów zawarto w p. 2.3 i 2.4 opracowania teoretycznego.

Pamiętaj, że w opracowaniu nie podano wszystkich możliwych reakcji, posiłkuj się również tabelą rozpuszczalności, w wątpliwych wypadkach skonsultuj się z prowadzącym zajęcia.

### SPOSÓB WYKONANIA REAKCJI GRUPOWYCH

#### Kationy:

- do 1 cm<sup>3</sup> roztworu dodaj kilka kropli 2 M kwasu solnego, jeśli wytrąci się biały osad masz do czynienia z kationem I grupy analitycznej; jeśli osad się nie wytrąci, wykonaj próbę z kolejnego punktu
- do 1 cm<sup>3</sup> roztworu dodaj kilka kropli 2 M HCl (możesz wykorzystać próbkę z p. 1) i kilka kropli roztworu AKT, mieszaninę ogrzewaj na łaźni wodnej przez kilka minut; jeśli wytrąci się osad masz do czynienia z kationem II grupy analitycznej; jeśli osad się nie wytrąci, wykonaj próbę z kolejnego punktu
- do 1 cm<sup>3</sup> roztworu dodaj kroplę fenoloftaleiny, kilka kropli 2 M chlorku amonu a następnie wprowadzaj kroplami 1 M roztwór amoniaku, do pojawienia się słabo różowego zabarwienia; do uzyskanej mieszaniny dodaj kilka kropli roztworu AKT, mieszaninę ogrzewaj na łaźni wodnej przez kilka minut; jeśli wytrąci się osad masz do czynienia z kationem III grupy analitycznej; jeśli osad się nie wytrąci, wykonaj próbę z kolejnego punktu
- do 1 cm<sup>3</sup> roztworu dodaj kilka kropli 2 M roztworu amoniaku i kilka kropli roztworu węglanu amonu; jeśli wytrąci się biały osad masz do czynienia z kationem IV grupy analitycznej; jeśli osad się nie wytrąci, twoja próbka zawiera kation V grupy analitycznej

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### Aniony:

Przygotuj dwie probówki zawierające po 1 cm<sup>3</sup> badanego roztworu, do probówki numer 1 dodaj kilka kropli 0,1 M AgNO<sub>3</sub>, do probówki numer 2 kilka kropli 0,5 M roztworu Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; zaobserwuj zmiany:

- jeśli osad nie wytrącił się w żadnej z probówek, masz do czynienia z anionem z V grupy analitycznej;
- jeśli osad strącił się wyłącznie w probówce numer 1 masz do czynienia z anionem z I lub II grupy analitycznej;
- jeśli osady strąciły się w obu probówkach masz do czynienia z anionem z III, IV lub VI grupy analitycznej – ogrzej probówkę nr 1 w płomieniu palnika, jeśli osad się rozpuści, anion należy do grupy VI, jeśli nie – do grupy III lub IV.

## OPIS ĆWICZENIA 1.2 – ANALIZA PIROCHEMICZNA

Analizę pirochemiczną (płomieniową) przeprowadza się przy użyciu drucika platynowego. W celu przeprowadzenia ćwiczenia potrzebujesz:

- drucik platynowy
- palnik gazowy
- małą zlewkę ze stężonym HCl (około 10 cm<sup>3</sup>)
- małą zlewkę z wodą destylowaną
- fiołki z substancjami wzorcowymi
- próbkę analizowaną
- szkiełko kobaltowe (płytkę szklaną wytworzona ze szkła zabarwionego przy pomocy jonów kobaltu na ciemnoniebieski kolor)

Pamiętaj aby nie dotykać końca drucika platynowego palcami – sól zawarty w pocie będzie dawał pozytywny, fałszywy wynik analizy. Platyna jest metalem bardzo miękkim, nie dotykaj drucikiem ścianek naczynia, nie staraj się nim rozkruszyć grudek substancji – unikniesz w ten sposób pogięcia drucika. Substancję badaną (stałą lub ciekłą) nanoś tylko na końcówkę drucika platynowego (ostatnie kilka mm). Nie wprowadzaj do płomienia palnika miejsca łączenia Pt ze szkłem – może to spowodować uszkodzenie połączenia.

Aby przeprowadzić analizę:

- zapal palnik gazowy
- umieść koniec drucika platynowego w płomieniu palnika, jeśli płomień palnika barwi się, zanurz koniec drutu na chwilę w HCl i ponownie wprowadź do płomienia, celem jego wyżarzenia; procedurę powtarzaj aż do momentu gdy płomień przestanie się barwić (słabe żółte zabarwienie może pochodzić od jonów sodu obecnych w kwasie i wodzie destylowanej)
- zwilż koniec drucika kwasem solnym lub wodą a następnie dotknij nim grudki substancji wzorcowej, do końcówki powinno się przykleić kilka kryształów
- wprowadź końcówkę drutu do płomienia, zaobserwuj barwę (w przypadku analizy soli potasu, rubidu i cezu zaobserwuj płomień dwukrotnie – gołym okiem i przez płytkę ze szkła kobaltowego, które odfiltrowuje żółte promieniowanie emitowane przez jony Na<sup>+</sup>)
- po każdym kationie oczyść drucik przez kilkakrotne wyżarzenie, zwilżanie wodą i kwasem solnym, oczyszczanie prowadź do momentu aż końcówka, wprowadzona do płomienia, nie spowoduje jego zabarwienia
- **DBAJ O TO ABY NIE ZANIECZYŚCIĆ SUBSTANCJI WZORCOWYCH** – będą z nich korzystał inni uczestnicy zajęć
- podobnie jak w przypadku substancji wzorcowych, wprowadź do płomienia na oczyszczonym druciku próbkę badaną (w wypadku substancji stałych - zwilżoną kwasem solnym), zidentyfikuj pierwiastek obecny w próbce.

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

## OPIS ĆWICZENIA 1.4 – PŁOMIENIOWE WYKRYWANIE ZWIĄZKÓW CYNY

W wąskiej zlewce lub parownicze umieść około 40 cm<sup>3</sup> 1 M roztworu kwasu solnego i dodaj kilka kropli roztworu badanego. W zlewce umieść probówkę wypełnioną zimną wodą i mieszaj nią zawartość naczynia. Po kilkudziesięciu sekundach umieść probówkę w nieświecącej części płomienia palnika gazowego. W obecności cyny zaobserwujesz jasnoniebieskie światło pełzające po ściankach probówki. Użycie kwasu bromowodorowego zamiast HCl powoduje pojawienie się zielonych błysków.

## OPIS ĆWICZENIA 1.5 – ANALIZA SUBSTANCJI STAŁYCH PRZY POMOCY PERŁY BORAKSOWEJ LUB FOSFORANOWEJ

Analizę przy pomocy pereł: boraksowej i fosforanowej przeprowadza się przy użyciu drucika platynowego. W celu przeprowadzenia ćwiczenia potrzebujesz:

- drucik platynowy
- palnik gazowy
- małą zlewkę ze stężonym HCl (około 10 cm<sup>3</sup>)
- małą zlewkę z wodą destylowaną
- sproszkowany boraks
- sproszkowany fosforan(V) sodu
- próbkę analizowaną

Platyna jest metalem bardzo miękkim, nie dotykaj drucikiem ścianek naczynia, nie staraj się nim rozkruszyć grudek substancji – unikniesz w ten sposób pocięcia drucika. Materiał do przygotowania szkliwa (boraks, fosforan(V) sodu i amonu) oraz substancję badaną nanosź tylko na końcówkę drucika platynowego (ostatnie kilka mm). Nie przygotowywuj pereł większych niż 3-4 mm. Nie wprowadzaj do płomienia palnika miejsca łączenia Pt ze szkłem – może to spowodować uszkodzenie połączenia.

Aby przeprowadzić analizę:

- zapal palnik gazowy
- umieść koniec drucika platynowego w płomieniu palnika i rozgrzej go do czerwoności, rozgrzany koniec umieść w sproszkowanym boraksie (lub fosforanie(V) sodu i amonu) i ponownie umieść w płomieniu, operację powtarzaj do momentu uzyskania kropli szkliwa o średnicy 3-4 mm
- dotknij kroplą sproszkowanej próbki; uważaj, aby ilość przyklepiającej się substancji była minimalna – zbyt duża ilość substancji powoduje czarne zabarwienie stopu i uniemożliwia analizę; prawidłowa ilość odpowiada objętości 1/5 ziarna maku
- wprowadź końcówkę drutu do płomienia, w zależności od przeprowadzanej próby do płomienia utleniającego (górnego stożek) lub redukującego (dolny stożek) (strefy utleniająca i redukująca płomienia zostały pokazane na rysunku w p. 2.5)
- po kilkudziesięciu sekundach wyjmij perłę z płomienia i oceń jej barwę na gorąco i na zimno
- po każdym kationie oczyść drucik przez kilkakrotne wyżarzanie, zwilżanie wodą i kwasem solnym, oczyszczanie prowadź do momentu, aż końcówka będzie pozbawiona resztek poprzedniej perły
- na podstawie uzyskanych danych zidentyfikuj pierwiastek obecny w próbce

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

## OPIS ĆWICZENIA 1.6 – KLASYCZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA W TOKSYKOLOGII MEDYCZNEJ

### Próba Marsh'a

#### **ZWIĄZKI As SĄ SILNIE TRUJĄCE - EKSPERYMENT WYKONUJ POD DYGESTORIUM**

W kolbie ssawkowej o pojemności 100-150 cm<sup>3</sup> umieść badaną próbkę i kilka-kilkanaście granulek cynku. W szyjce kolby osadź wkraplacz wypełniony 10-20% roztworem kwasu siarkowego(VI). Króciec kolby połącz z rurką szklaną długości 30 cm, zagiętą na końcu pod kątem prostym i zwężoną (patrz Rys. 3). Do kolby zacznij wkraplać roztwór kwasu. Odczekaj kilka minut aby wodór wyparł powietrze z aparatury. Następnie na koniec rurki załóż kawałek cienkiego węża i wydzielający się gaz zbierz w probówce w waniencie hydraulicznej. Wykonaj próbę na mieszaninę piorunującą – jeśli gaz w probówce spala się gwałtownie, odczekaj kolejne kilka minut i powtórz próbę. Gdy zbierający się wodór nie będzie już zawierał powietrza zdejmij wężyk i zapal gaz u wylotu rurki. W płomieniu wodoru umieść kawałek szkliwionej porcelany (np.: dno parownicy). W wypadku obecności As pojawia się ciemna plama. Następnie zacznij ogrzewać rurkę w połowie jej długości za pomocą palnika gazowego. Jeśli próbka zawierała arsen, za miejscem ogrzewania pojawi się lustrzana warstwa metalicznego arsenu, powstałego w wyniku termicznej dysocjacji arsenowodoru.

### Test Mitscherlicha

W kolbie okrągłodennej umieść około 250 cm<sup>3</sup> wody i mały kawałek białego fosforu (wielkości ziarna ryżu). W szyi kolby umieść chłodnicę powietrzną (może to być chłodnica Liebiga nie podłączona do źródła wody chłodzącej). Do mieszaniny wrzuć kawałek szamotki lub sito molekularne aby uniknąć przegrzania cieczy. Ogrzej mieszaninę do wrzenia i obserwuj aparaturę w zaciemnionym pomieszczeniu. O obecności białego fosforu świadczy niebieskawa chemiluminescencja obserwowana wewnątrz chłodnicy.

#### **UWAGA: Biały fosfor jest silnie trujący i samozapalny – powoduje ciężkie oparzenia!!!**

*„Kiedym miał w onym czasie nieco ognia mego w mych rękach i kiedym nic więcej nie czynił, jak tylko dął weń powietrzem z własnych mych płuc, ogień ów zapalił się nareszcie – niechaj Bóg sam będzie mi świadkiem! Skóra na mym ręku ogorzała na twardo, niczym kamień, tak że dziatki moje łzy lały i rzekły same, że to, co ujrzały, straszliwym zaiste było widokiem.”*

**Henning Brand (odkrywca białego fosforu)  
(30 kwietnia 1679)**

*cytat za „Niezwykły świat chemii” H.W. Roesky, K. Möckel*

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

## OPIS ĆWICZENIA 2.1 – ALKALIMETRYCZNE OZNACZANIE KWASU OCTOWEGO W ZALEWIE Z OGÓRKÓW KONSERWOWYCH

Jedną z szeregu metod konserwowania żywności, stosowaną od wieków, jest marynowanie – proces wykorzystujący efekt hamowania rozwoju niebezpiecznych dla człowieka mikroorganizmów oraz inhibowania chemicznych procesów „psucia się” żywności przez ocet – wodny roztwór kwasu octowego. Normy określają maksymalną zawartość tego związku w produktach spożywczych. Jedną z prostszych metod, pozwalającą ustalić zawartość kwasu octowego w próbce, jest miareczkowanie alkalimetryczne.

1. Pobierz pipetą wielomiarową 3 cm<sup>3</sup> stężonego, 50% roztworu wodorotlenku sodu (ługu Sorensena), ciecz przenieś do butelki szklanej o pojemności 0,5 dm<sup>3</sup> i dolej 500 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zawartość butelki dokładnie wymieszaj. Uzyskany roztwór ma stężenie około 0,1 M.
2. Umocuj biuretę w statywie, przepłucz ją wodą destylowaną i przygotowanym roztworem NaOH, następnie napełnij biuretę roztworem i ustal poziom „0”, sprawdź czy w dolnej części biurety nie ma pęcherzyków powietrza.
3. W dwóch kolbach stożkowych (250-300 cm<sup>3</sup>) przygotuj dwie naważki diwodnego kwasu szczawiowego o masie około 0,1 g (z precyzją 0,1 mg – zasady przygotowywania naważek patrz p. 3.3; zapisz masę przygotowanych naważek!), do obu naczyń dodaj po około 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i kilka kropli roztworu fenoloftaleiny.
4. Miareczkuj roztwory w kolbach za pomocą titranta (NaOH) do pojawienia się jasnorożowego zabarwienia. Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
5. Oblicz stężenie molowe NaOH uzyskane w każdym z miareczkowań, wyciągnij wartość średnią.
6. Umyj kolby stożkowe, odmierz do każdej 10 cm<sup>3</sup> zalewy z ogórków konserwowych, dodaj po około 50 cm<sup>3</sup> wody i kilka kropli błękitu bromotymolowego.
7. Miareczkuj zawartość kolb za pomocą zmianowanego wcześniej roztworu zasady do zmiany barwy na niebieskawą. Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
8. Zapisz równania zachodzących reakcji. Oblicz stężenie molowe i procentowe kwasu octowego w badanej próbce, przyjmij że zalewa ma gęstość około 1,02 g/cm<sup>3</sup>.

## OPIS ĆWICZENIA 2.2 – KOMPLEKSONOMETRYCZNE OZNACZANIE TWARDOŚCI WODY

Wody powierzchniowe i podziemne zawierają liczne rozpuszczone sole mineralne i składniki organiczne. Pod pojęciem **twardości wody** rozumiemy własność wody niepozbawionej rozpuszczonych składników, przyczyniającą się do szeregu niekorzystnych, z użytkowego punktu widzenia, zachowań. Do najważniejszych wad wody twardej należą: tworzenie się tzw. „kamienia kotłowego” podczas ogrzewania i odparowywania wody twardej, hamowanie działania detergentów anionowych (m. in. mydeł), niekorzystny wpływ na wzrost roślin, pozostawianie osadów na czyszczonych powierzchniach i wiele innych. Głównymi składnikami odpowiedzialnymi za twardość wody są sole wapnia i magnezu, głównie węglany, wodorowęglany, chlorki, siarczany(VI) i krzemiany tych kationów (wyróżnia się w konsekwencji tak zwaną twardość wapniową i twardość magnezową oraz, wg. innej klasyfikacji, twardość węglanową i niewęglanową). Oznaczanie twardości jest jedną z najważniejszych procedur w ocenie jakości wody.

1. Umieść biuretę w statywie, przemyj ją wodą i mianowanym roztworem EDTA (roztwór ten został wcześniej przygotowany – poproś o niego prowadzącego zajęcia, dowiedz się jakie jest stężenie tego roztworu). Napełnij biuretę roztworem i ustal poziom „0”. Upewnij się, czy w dolnej części biurety nie zebrały się pęcherzyki powietrza.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

2. W 2 kolbach stożkowych umieść po 100 cm<sup>3</sup> badanej wody (wodę odmierz przy pomocy pipety jednomiarowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> lub za pomocą kolby miarowej), dodaj 5 cm<sup>3</sup> 20 % (6M) roztworu NaOH i szczyptę wskaźnika – mureksydu (w formie mieszaniny z NaCl).
3. Miareczkuj próbkę za pomocą roztworu EDTA do zmiany barwy z jasnoczerwonej na fioletową. Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
4. Umyj kolby, umieść w nich ponownie po 100 cm<sup>3</sup> wody, dodaj po 25 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego (roztwór zapewniający stałe pH podczas analizy) o pH 10 i szczyptę wskaźnika – czerni eriochromowej T (w formie mieszaniny z NaCl).
5. Miareczkuj próbkę za pomocą roztworu EDTA do zmiany barwy z winnoczerwonej na fioletowoniebieską. Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
6. Oblicz zawartość jonów Mg<sup>2+</sup> i Ca<sup>2+</sup> w badanej próbce. W miareczkowaniu wobec mureksydu reakcji z EDTA ulega wyłącznie wapń, w miareczkowaniu wobec czerni eriochromowej T – oba jony. Pamiętaj, że EDTA reaguje z jonami metali w stechiometrii 1:1.
7. Oblicz sumaryczną ilość moli Mg<sup>2+</sup> i Ca<sup>2+</sup> w 1 dm<sup>3</sup> badanej wody. Przelicz sumaryczną ilość moli obu jonów na mg tlenku wapnia (w obliczeniach traktuje się jony magnezu obecnych w próbce jako jony wapnia, ponieważ z praktycznego punktu widzenia nie ma różnicy we wpływie twardości wapniowej i magnezowej na przydatność wody w procesach technicznych). Uzyskana wartość, podzielona przez 10 daje tzw. twardość wody wyrażoną w stopniach niemieckich (°N).

## **OPIS ĆWICZENIA 2.3 – MANGANOMETRYCZNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI NADTLENKU WODORU W WODZIE UTLENIONEJ**

Na rynku dostępny jest szereg preparatów o właściwościach bakteriobójczych, przeznaczonych do zastosowań medycznych. Jednym z najważniejszych jest woda utleniona – wodny roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 3%. Działanie dezynfekcyjne polega na uwalnianiu, podczas rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aktywnych rodników tlenowych, uszkadzających komórki bakteryjne. Nadtlenek wodoru, zarówno w stanie czystym jak i w roztworach, rozkłada się – proces ten jest przyspieszany przez kationy metali przejściowych, w obecności zasad, substancji organicznych a także pod wpływem światła i wielu innych czynników. Długie przechowywanie wody utlenionej powoduje więc obniżenie jej skuteczności. Opracowano szereg technik pozwalających ustalić stężenie nadtlenu wodoru w jego roztworach i produktach go zawierających. Jedną z możliwości wykonania takiej analizy jest miareczkowanie manganometryczne.

1. Roztwór manganianu(VII) potasu o stężeniu około 0,02M został przygotowany wcześniej. Umieść biuretę w statywie i przepłucz za pomocą wody a następnie otrzymanym od prowadzącego roztworem manganianu(VII) potasu. Napełnij biuretę roztworem i ustal poziom „0”. Upewnij się, czy w dolnej części biurety nie zebrały się pęcherzyki powietrza.
2. W dwóch kolbach stożkowych (250-300 cm<sup>3</sup>) przygotuj dwie naważki diwodnego kwasu szczawiowego o masie około 0,1 g (z precyzją 0,1 mg – zasady przygotowywania naważek patrz p. 3.3; zapisz masę przygotowanych naważek!), do obu naczyń dodaj po około 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 10 cm<sup>3</sup> 1,5 M roztworu kwasu siarkowego(VI). Roztwór ogrzej na maszynie elektrycznej do około 70°C.
3. Przygotowany roztwór substancji wzorcowej miareczkuj za pomocą roztworu KMnO<sub>4</sub> do pojawienia się trwałego, jasnorożowego zabarwienia – początkowo proces odbarwiania się titranta może przebiegać powoli. Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
4. Oblicz stężenie molowe KMnO<sub>4</sub> uzyskane w każdym z miareczkowań, wyciągnij wartość średnią.
5. Pobierz pipetą 10 cm<sup>3</sup> wody utlenionej i przenieś do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Rozcieńcz próbkę wodą destylowaną „do kreski”. Zawartość kolby dokładnie wymieszaj.
6. Umyj kolby stożkowe. Umyj pipetę jednomiarową. Odmierz do każdej z kolb po 10 cm<sup>3</sup> próbki, dodaj po około 50 cm<sup>3</sup> wody i 10 cm<sup>3</sup> 1,5 M roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

7. Próbki miareczkuj w temperaturze pokojowej za pomocą roztworu  $\text{KMnO}_4$  do pojawienia się jasnoróżowej barwy. Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
8. Zapisz równania zachodzących reakcji. Oblicz stężenie molowe i procentowe nadtlenu wodoru w wodzie utlenionej (gęstość wody utlenionej przyjmij za równą  $1,01 \text{ g/cm}^3$ ).

## **OPIS ĆWICZENIA 2.4 – JODOMETRYCZNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARCZANÓW(IV) W WINIE**

Obok szeregu tradycyjnych metod konserwacji żywności (kiszzenie, marynowanie, solenie, suszenie, pasteryzacja), intensywny rozwój przemysłu spożywczego i chemii żywności spowodował wprowadzenie licznych nowych, skutecznych technik przedłużania trwałości produktów spożywczych. Jedną z nich jest konserwacja przy użyciu szeregu substancji chemicznych, zwanych konserwantami. Do najważniejszych związków z tej grupy należą nieorganiczne połączenia siarki(IV) – ditlenek siarki, siarczany(IV), wodorosiarczany(IV) i pirosiarczany(IV). Są stosowane głównie w przetwórstwie owocowo-warzywnym, do konserwacji dżemów, marmolad, kompotów, soków, win, suszonych i kandyzowanych owoców i warzyw oraz wielu innych produktów. Jedną z najprostszych i najstarszych technik pozwalających ustalić zawartość ditlenku siarki i jego pochodnych w produktach spożywczych jest miareczkowanie jodometryczne. Metoda ta opiera się na reakcji utleniania związków siarki(IV) do pochodnych siarki(VI) z jednoczesną redukcją jodu do jonów jodkowych. Ditlenek siarki i siarczany(IV) występują w przetworach owocowych w dwóch formach – w postaci wolnej oraz związane z grupami karbonylowymi aldehydów i ketonów obecnych w produkcie. Zawartość wolnego  $\text{SO}_2$  (i siarczanów(IV)) oznacza się przez bezpośrednie miareczkowanie próbki za pomocą  $\text{I}_2$ . Następnie do próbki dodaje się roztworu  $\text{NaOH}$  (do odczynu zasadowego), czeka kilka-kilkanaście minut (w tym czasie zachodzi hydroliza organicznych połączeń związków siarki(IV)), ponownie zakwasza środowisko reakcji i znów miareczkuje za pomocą jodu.

1. Mianowany roztwór jodu o stężeniu  $0,005 \text{ M}$  został przygotowany wcześniej. Umieść biuretę w statywie i przepłucz za pomocą wody a następnie otrzymanym od prowadzącego roztworem jodu. Napełnij biuretę roztworem i ustal poziom „0”. Upewnij się, czy w dolnej części biurety nie zebrały się pęcherzyki powietrza.
2. Do dwóch kolb stożkowych odmierz po  $50 \text{ cm}^3$  wina (za pomocą pipety jednomiarowej). Dodaj  $5 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu  $2 \text{ M}$  i dodaj po  $1-2 \text{ cm}^3$  roztworu skrobi jako wskaźnika.
3. Przeprowadź miareczkowanie próbek za pomocą roztworu jodu. Titrant wprowadzaj do momentu pojawienia się niebieskiego zabarwienia pochodzącego od kompleksu jodu ze skrobią. Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
4. Do obu kolb dodaj po  $15-20 \text{ ml}$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $4 \text{ M}$  (sprawdź pH roztworu za pomocą papierka wskaźnikowego – odczyn powinien być zasadowy). Zamknij kolby korkiem i pozostaw na  $10 \text{ minut}$ . Następnie dodaj około  $20 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2 \text{ M}$ ) – sprawdź pH, odczyn roztworu powinien być kwaśny. Ponownie dodaj  $1-2 \text{ cm}^3$  skrobi.
5. Mieszanie w kolbach ponownie zmiareczkuj za pomocą roztworu  $\text{I}_2$ . Po zmiareczkowaniu zawartości pierwszej kolby dopełnij biuretę „do kreski”. Pamiętaj aby zapisać wyniki pomiarów.
6. Zapisz równanie reakcji. Oblicz zawartość wolnego  $\text{SO}_2$  w winie oraz  $\text{SO}_2$  „całkowitego” (w  $\text{mg/l}$ ).