



Politechnika
Wroclawska

Podstawy Chemii Nieorganicznej

Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:
CHC012001 I



SUBSTANCJE TRUDNO ROZPUSZCZALNE

(rozpuszczalność substancji jonowych w roztworach wodnych)

Opracowanie: Andrzej T. Kowal, Piotr Drożdżewski

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Podczas rozpuszczania substancji stałej, na przykład związku o budowie jonowej w wodzie, cząsteczki rozpuszczalnika oddziałują na powierzchnię kryształów i odrywają od niej kationy i aniony. Uwolnione jony są natychmiast otaczane ze wszystkich stron przez cząsteczki wody, co utrudnia powtórne połączenie się jonów i ich powrót do kryształu. Rozpuszczanie składa się więc z dwóch procesów: dysocjacji elektrolitycznej i hydratacji przechodzących do roztworu jonów. Pierwszy proces, podczas którego następuje zrywanie wiązań chemicznych w kryształach, jest procesem endotermicznym. Potrzebna do tego energia jest pobierana z drugiego procesu, który jest egzotermiczny, gdyż tworzą się tu wiązania pomiędzy jonami a cząsteczkami wody. Jeżeli ilość energii pochodzącej z hydratacji jest większa niż potrzebna do dysocjacji, to podczas rozpuszczania roztwór się ogrzewa, czyli rozpuszczanie jest egzotermiczne. Jeżeli jest odwrotnie, to roztwór się ochładza, czyli rozpuszczanie jest endotermiczne. Dla większości związków jonowych proces rozpuszczania w wodzie jest endotermiczny, a więc odbywa się z pochłanianiem energii i, zgodnie z regułą przekory Le Chatelier-Browna, rozpuszczalność takich związków rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Rozpuszczalność substancji jonowych, których rozpuszczaniu towarzyszy wydzielanie się ciepła (proces egzotermiczny), maleje wraz ze wzrostem temperatury.

Opisany powyżej proces rozpuszczania jest procesem odwracalnym. Hydratacja nie umożliwia całkowicie powrotu jonów do kryształu – szybkość tego procesu zależy od ilości (stężenia) jonów w roztworze. Jeżeli substancji stałej jest dostatecznie dużo w stosunku do ilości rozpuszczalnika, to po pewnym czasie stężenie jonów osiąga taką wartość dla której szybkość powrotu jonów (rekrytalizacji) staje się równa szybkości rozpuszczania, czyli ustala się stan równowagi pomiędzy tymi przeciwstawnymi procesami. Taki roztwór pozostający w równowadze z kryształami związku (osadem) jest **roztworem nasyconym**. Stężenie roztworu nasyconego substancji, w danej temperaturze, jest nazywane **rozpuszczalnością** substancji w tej temperaturze. Jeżeli w wyniku rozpuszczania związku jonowego cały osad zostanie przeprowadzony do roztworu, a stężenie otrzymanego roztworu jest mniejsze od stężenia roztworu nasyconego, to powstanie **roztwór nienasycony**, z którego można wydzielić ciało stałe przez zatężenie roztworu i/lub zmianę temperatury. Powolne ochładzanie roztworu nasyconego, w którym brakuje zarodków krystalizacji, może doprowadzić do otrzymania **roztworu przesyconego**, w którym stężenie substancji rozpuszczonej jest wyższe od rozpuszczalności związku w danej temperaturze. Taki stan roztworu jest nietrwały (metastabilny) i wprowadzenie do roztworu zarodków krystalizacji (małe kryształki substancji rozpuszczonej lub inne cząstki jak np. szkło, kurz) powoduje gwałtowną krystalizację nadmiaru rozpuszczonego związku.

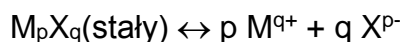
Różnice w rozpuszczalności związków jonowych w wodzie sięgają kilkunastu rzędów wielkości i nie jest możliwe wyznaczenie wyraźnej granicy pomiędzy związkami łatwo i trudno rozpuszczalnymi (porównanie dotyczy tej samej temperatury). Często przyjmuje się umownie, że związki, których rozpuszczalność w temperaturze pokojowej przekracza $0,10 \text{ mol/dm}^3$ można uznać za **łatwo rozpuszczalne**, te których rozpuszczalność mieści się w zakresie $0,10 - 0,0010 \text{ mol/dm}^3$ zalicza się do **umiarkowanie rozpuszczalnych**, natomiast związki o rozpuszczalności poniżej $0,0010 \text{ mol/dm}^3$ uważa się za **trudno rozpuszczalne**.

Analizując rozpuszczalności wielu prostych soli można sformułować pewne ogólne zależności pomiędzy rozpuszczalnością a rodzajem kationu lub anionu:

- Sole zawierające kationy należące do I grupy układu okresowego są łatwo rozpuszczalne – w pozostałych przypadkach rozpuszczalność zależy od anionu.
- Zdecydowana większość chlorków, bromków, jodków i azotanów(V) metali jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (poza halogenkami srebra(I), miedzi (I), ołowiu(II)).
- Siarczany(VI) metali rozpuszczają się dobrze w wodzie, za wyjątkiem siarczanów(VI) ołowiu(II), wapnia(II), strontu(II) i baru(II).
- Węglany, krzemiany i siarczki tworzą z metalami (z wyjątkiem litowców) związki trudno rozpuszczalne.

1.1 Iloczyn rozpuszczalności

Równowagę pomiędzy osadem i jonami powstałymi w wyniku rozpuszczenia i dysocjacji trudno rozpuszczalnego związku M_pX_q w jego **roztworze nasyconym** opisuje równanie (uwzględniono jedynie najprostsze postacie jonów, bez hydratacji):



Wyrażenie na stałą równowagi dla tej odwracalnej reakcji ma postać (pominięto stężenie M_pX_q , gdyż jest to substancja w fazie stałej):

$$I_{r_{M_pX_q}} = [M^{q+}]^p [X^{p-}]^q$$

Ponieważ prawa strona powyższego równania jest jedynie **iloczynem jonowym** to lewą stronę nazywa się **iloczynem rozpuszczalności**, którego wartość jest charakterystyczna dla danej soli i zależy jedynie od temperatury. Wartości iloczynów rozpuszczalności podaje się często w postaci logarytmicznej, korzystając z zależności:

$$pIr = -\log_{10} Ir$$

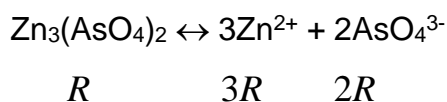
Stężenia jonów M^{q+} i X^{p-} w roztworze nasyconym M_pX_q są określone przez wartość iloczynu rozpuszczalności tej soli i łatwe do powiązania z jej rozpuszczalnością (stężeniem) R [mol/dm^3] w roztworze nasyconym. Na przykład, podczas rozpuszczania fluorku ołowiu(II) zachodzi reakcja:



Jeżeli w 1 dm^3 roztworu nasyconego rozpuściło się R moli PbF_2 to stężenia powstałych jonów wynoszą: $[Pb^{2+}] = R$, $[F^-] = 2R$ a po podstawieniu tych zależności do iloczynu rozpuszczalności otrzymuje się:

$$I_{r_{PbF_2}} = [Pb^{2+}][F^-]^2 = R(2R)^2 = 4R^3 \quad R = \sqrt[3]{\frac{I_{r_{PbF_2}}}{4}}$$

Dla bardziej skomplikowanej soli, np. $Zn_3(AsO_4)_2$, związek pomiędzy rozpuszczalnością R a iloczynem rozpuszczalności Ir jest inny:



$$Ir_{Zn_3(AsO_4)_2} = [Zn^{2+}]^3 [AsO_4^{3-}]^2 = (3R)^3 (2R)^2 = 108R^5 \quad R = \sqrt[5]{\frac{Ir_{Zn_3(AsO_4)_2}}{108}}$$

Z postaci zależności między iloczynem rozpuszczalności i rozpuszczalnością wynika, że rozpuszczalność jest tym mniejsza, im mniejsza jest wartość iloczynu rozpuszczalności związku, ale przy jednakowym typie wzoru chemicznego porównywanych związków.

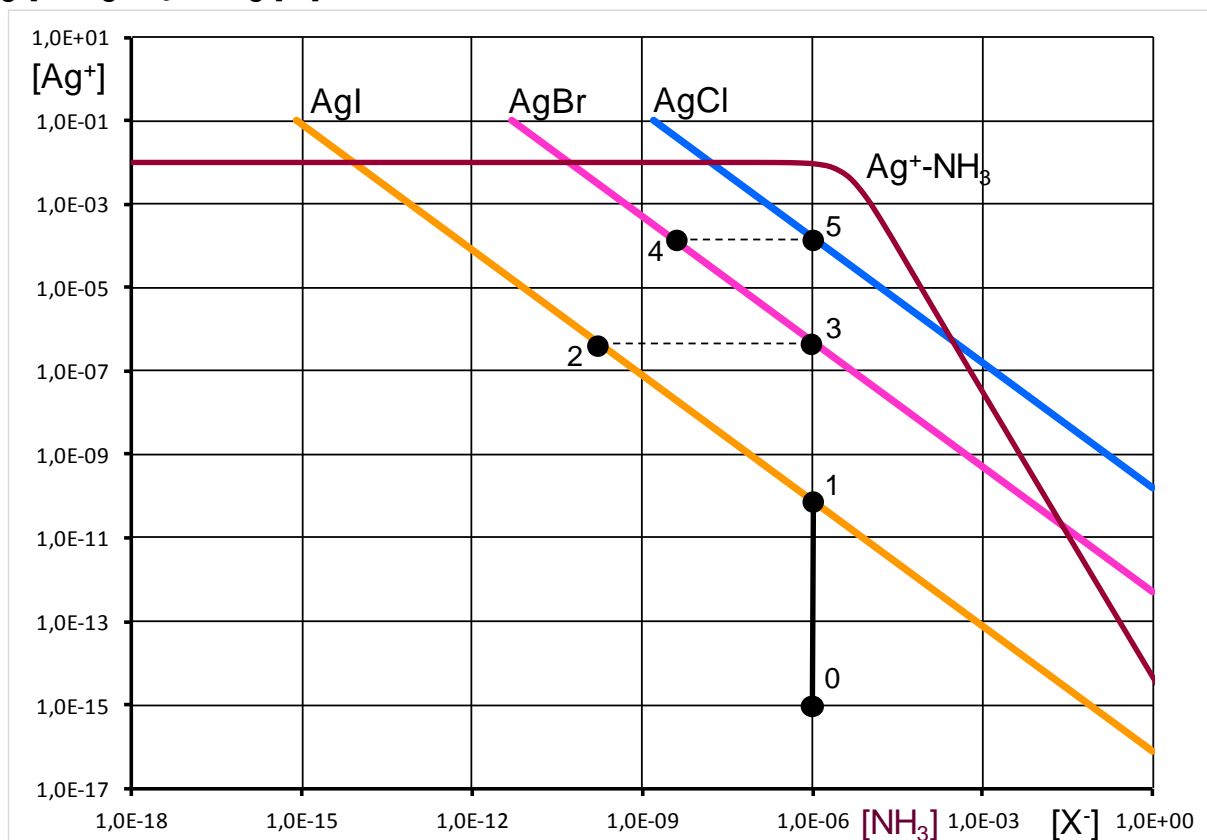
Porównanie iloczynu jonowego Ij substancji trudno rozpuszczalnej z wartością jej iloczynu rozpuszczalności Ir jest stosowane jako **kryterium wytrącania lub rozpuszczania osadu**:

$Ij_{MX} > Ir_{MX}$ – osad wytrąca się

$Ij_{MX} = Ir_{MX}$ – roztwór jest nasycony

$Ij_{MX} < Ir_{MX}$ – osad nie wytrąca się (lub rozpuszcza się)

Powyższe kryterium można zilustrować graficznie tak, jak na Rysunku 1, pokazującym jakie są wymagane stężenia jonów Ag^+ aby przy danym stężeniu jonów halogenkowych $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ był spełniony iloczyn rozpuszczalności dla odpowiedniego halogenku srebra Ir_{AgX} . Każda z narysowanych tam linii reprezentuje zależność $[Ag^+] = Ir_{AgX} / [X^-]$, a dokładniej jej postać logarytmiczną $\log [Ag^+] = \log Ir_{AgX} - \log [X^-]$.



Rysunek 1. Równowagi wytrącania osadów AgI, AgBr i AgCl ($X=Cl^-, Br^-, I^-$) oraz kompleksowania jonów Ag^+ przez amoniak (dla całkowitego stężenia srebra równego 0,01 M). Stężenia podano w skali logarytmicznej

Dla stężeń $[Ag^+]$ i $[X^-]$ odpowiadającym punktom leżącym poniżej danej linii roztwory są nienasycone, a powyżej linii – przesycone. Przy pomocy Rysunku 1 można ustalić kolejność wytrącania się halogenków srebra z roztworu zawierającego mieszaninę jonów X^- o określonych stężeniach, na przykład jednakowych $[X^-] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ tak, jak w punkcie „0” wybranym na Rysunku 1 dla stężenia $[Ag^+] = 1,0 \cdot 10^{-15}$. Przy takich stężeniach roztwór jest nienasycony względem AgI, AgBr i AgCl.

Dodawanie kroplami roztworu $AgNO_3$ powoduje wzrost stężenia jonów srebra(I) (wzdłuż pogrubionej linii pionowej) aż do punktu „1”, w którym iloczyn jonowy $[Ag^+][I^-]$ zacznie być równy iloczynowi rozpuszczalności Ir_{AgI} i rozpocznie się wytrącanie jodku srebra AgI. Od tego momentu, przy dalszym dodawaniu $AgNO_3$, będą się wytrącać kolejne porcje AgI, a stężenia jonów I^- i Ag^+ będą odpowiadać punktom na linii równowagi AgI (pomarańczowej), pomiędzy punktami „1” i „2”. W punkcie „2” stężenie jonów Ag^+ osiągnie wartość dla której spełniona jest równość $[Ag^+][Br^-] = Ir_{AgBr}$ (punkt „3”) i rozpocznie się wytrącanie bromku srebra AgBr. Dalszy przebieg wytrącania AgBr będzie analogiczny jak w przypadku AgI - stężenie jonów Ag^+ dojdzie do punktu „4” i rozpocznie się wytrącanie AgCl (punkt „5”).

2.1 Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu trudno rozpuszczalnego związku jonowego

2.1.1 Siła jonowa roztworu.

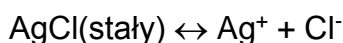
W bardziej dokładnej definicji iloczynu rozpuszczalności używa się aktywności jonów zamiast ich stężeń. Aktywności oblicza się mnożąc stężenia molowe przez odpowiednie współczynniki aktywności f_i . Wpływ siły jonowej na rozpuszczalność osadu wynika z zależności współczynników aktywności jonów f_i od siły jonowej roztworu I [3]:

$$\log f_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I/c^0}}{1 + a \cdot B \sqrt{I/c^0}}$$

gdzie f_i jest współczynnikiem aktywności jonu i , z_i - ładunkiem jonu i , A i B – stałymi empirycznymi, I – siłą jonową roztworu, a – promieniem jonu i , c^0 – stężeniem standardowym [3]. Na przykład, dodanie do nasyconego roztworu chromianu(VI) srebra(I) 1,0 M roztworu azotanu(V) sodu ($NaNO_3$ nie ma jonów wspólnych z osadem Ag_2CrO_4) spowoduje wzrost siły jonowej roztworu, a w konsekwencji zmniejszenie współczynników aktywności jonów w roztworze. Jeżeli wartość iloczynu rozpuszczalności Ag_2CrO_4 ma pozostać stała, to muszą wzrosnąć stężenia jonów Ag^+ i CrO_4^{2-} w roztworze nad osadem, a to może nastąpić jedynie poprzez zwiększenie rozpuszczalności osadu.

2.1.2 Efekt wspólnego jonu.

Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnego związku można zmniejszyć poprzez dodanie do jego roztworu innego elektrolitu, który zwiększy stężenie jednego z jonów substancji trudno rozpuszczalnego. Na przykład dodanie do nasyconego roztworu AgCl niewielkiej liczności NaCl spowoduje obniżenie rozpuszczalności AgCl, zgodnie z regułą przekory dla równowagi:



$$Ir_{AgCl} = [Ag^+] ([Cl^-]_{AgCl} + [Cl^-]_{NaCl})$$

Wzrost stężenia jonów Cl^- w roztworze zmieni chwilowo wartość iloczynu jonowego, który będzie większy od iloczynu rozpuszczalności. Aby przywrócić równość iloczynu jonowego z iloczynem

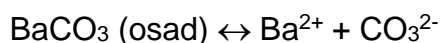
rozpuszczalności, z roztworu musi się wytrącić pewna ilość osadu AgCl, czyli z roztworu odzyska się dodatkową ilość srebra.

Powyższy efekt obserwuje się w przypadku umiarkowanych stężeń dodanego elektrolitu, albowiem wzrost siły jonowej roztworu i towarzysząca mu zmiana współczynników aktywności jonów częściowo kompensuje obniżenie rozpuszczalności osadu.

2.1.3 Hydroliza jonów powstających w wyniku rozpuszczania osadu.

Jeśli jony znajdujące się w stanie równowagi z osadem w roztworze trudno rozpuszczalnego elektrolitu pochodzą od słabego kwasu lub słabej zasady, to ulegają hydrolizie, co zmniejsza ich stężenia. Aby utrzymać odpowiednią wartość iloczynu jonowego (równą I_r) musi rozpuścić się dodatkowa ilość osadu, co jest tożsame ze wzrostem jego rozpuszczalności. Efekt ten jest łatwo zauważalny w przypadku silnie hydrolizujących anionów (np. S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) lub kationów (np. Bi^{3+} , Sb^{3+}).

Rozważając przykładowo wpływ hydrolizy jonu węglanowego w roztworze nad osadem węglanu baru(II) trzeba zauważyć, że równowagowe stężenie jonów CO_3^{2-} jest określone przez następujące równowagi i wartości ich stałych:



$$I_{r_{BaCO_3}} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$$



$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$



$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

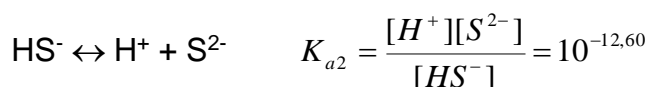
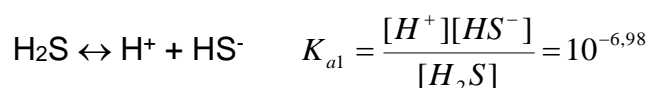
$$\text{oraz } c_{CO_3^{2-}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

gdzie: K_{a1} i K_{a2} są stałymi dysocjacji kwasu węglowego, $c_{CO_3^{2-}}$ całkowitym stężeniem jonów węglanowych, a K_w iloczynem jonowym wody. W takim i podobnych przypadkach, obliczenie rozpuszczalności $BaCO_3$ (na podstawie stężenia jonów Ba^{2+}) z uwzględnieniem hydrolizy będzie znacznie ułatwione jeżeli zmierzy się pH roztworu nad osadem (znane będzie stężenie jonów OH^-) [1,3].

2.1.4 Stężenie jonów wodorowych w roztworach nad osadami trudno rozpuszczalnych związków zawierających aniony pochodzące od słabych kwasów.

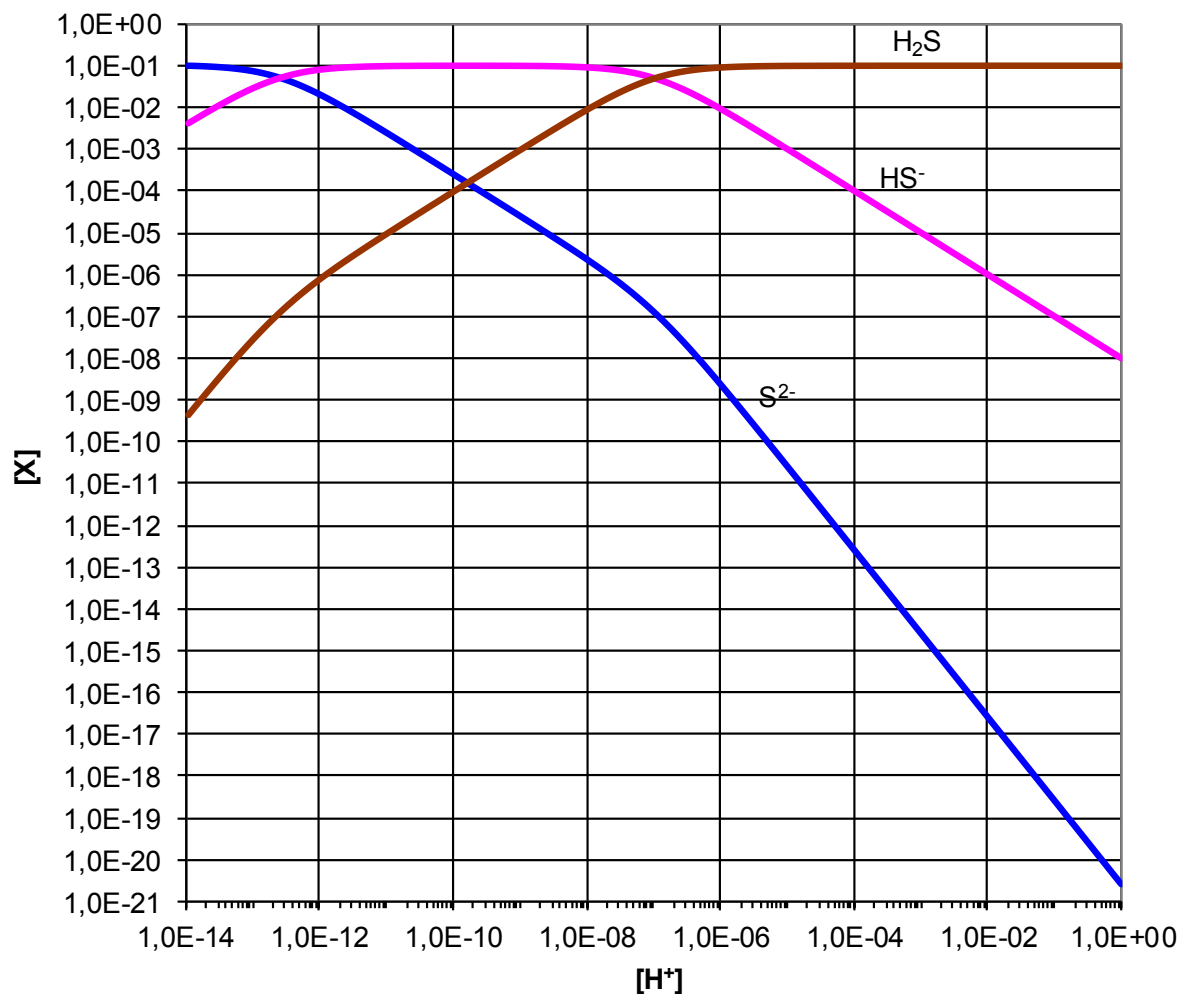
Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków, których aniony wywodzą się od słabych kwasów, zależy od stężenia jonów wodorowych w roztworze, ponieważ położenie stanu równowagi reakcji protonowania (lub dysocjacji) tych cząstek jest zależne od stężenia jonów wodorowych. Zatem poprzez zmianę pH roztworu (dodatek kwasu, zasady lub roztworu buforowego) można wpływać na stężenie jonów decydujących o wytrącaniu osadu.

Na przykład, stężenia jonów S^{2-} , HS^- i cząsteczek siarkowodoru H_2S powiązane są następującymi równowagami:



$$c_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

Stężenia te zmieniają się w bardzo szerokim zakresie wraz ze zmieniającym się stężeniem jonów wodorowych (Rysunek 2).



Rysunek 2. Krzywe równowagi w nasyconym roztworze H₂S w zależności od stężenia jonów wodorowych (X=H₂S, HS⁻, S²⁻). Stężenie całkowite siarkowodoru c_a = 0,10 mol/dm³. Stężenia jonów i cząsteczek podano w skali logarytmicznej

Podczas wytrącania trudno rozpuszczalnych siarczków metali poprzez dostarczanie siarkowodoru do roztworów ich soli, najważniejsze jest stężenie jonów siarczkowych S²⁻, którego wartość ustala się dobierając odpowiednie pH roztworu. Jeżeli roztwór zostanie nasycony siarkowodorem to, w temperaturze pokojowej, jego całkowite (analityczne) stężenie wynosi około 0,1 mol/dm³. W roztworach **kwaśnych**, dysocjacja siarkowodoru jest mocno cofnięta i przyjmuje się, że [H₂S] = 0,1 mol/dm³. W takich przypadkach można skorzystać z ogólnej stałej dysocjacji siarkowodoru:

$$K_{H_2S} = K_{a1}K_{a2} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-19,58}$$

Mnożąc stronami powyższe równanie przez [H₂S] otrzymuje się **iloczyn jonowy siarkowodoru** (obliczony dla stałych dysocjacji H₂S pK_{a1} = 6,98 pK_{a2} = 12,6):

$$I_{J_{H_2S}} = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-21}$$

Jeżeli wytrąca się siarczki z roztworów **obojętnych** i **zasadowych**, to podczas wyznaczania stężenia jonów siarczkowych S²⁻ należy uwzględnić stężenie jonów wodorosiarczkowych HS⁻, co znacznie komplikuje obliczenia – można się wtedy posłużyć Rysunkiem 2.

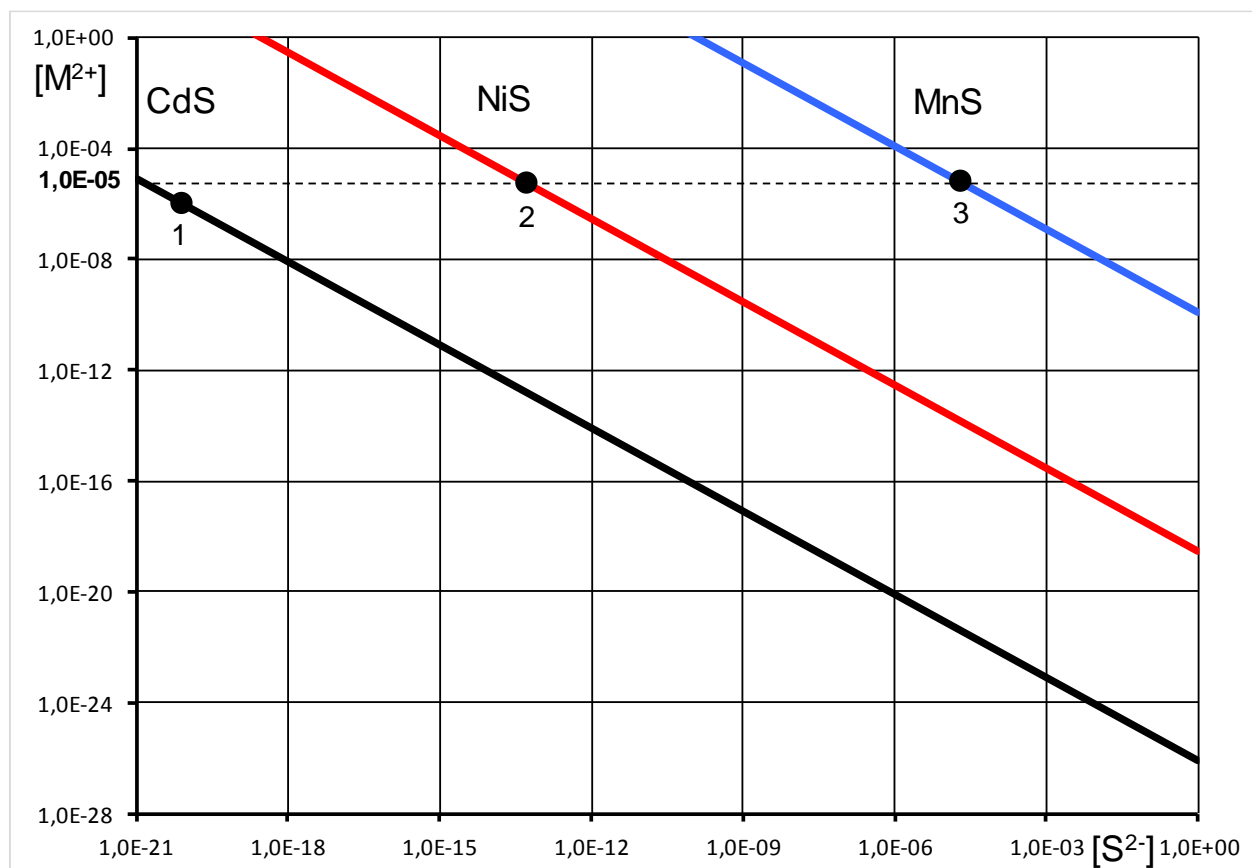
Zależność stężenia jonów siarczkowych od pH roztworu jest wykorzystywana do rozdzielania kationów różnych metali poprzez selektywne wytrącanie ich trudno rozpuszczalnych siarczków. Rozdział tym sposobem zostanie dokładniej przedstawiony na przykładzie mieszaniny jonów Cd^{2+} , Ni^{2+} i Mn^{2+} , o stężeniach równych $0,010 \text{ mol/dm}^3$. Krzywe równowagi wytrącania siarczków tych metali przedstawiono na Rysunku 3.

W chemii analitycznej przyjmuje się, że całkowite wydzielenie danego jonu w postaci wytrąconego osadu jest wtedy, gdy stężenie jonu nad osadem nie przekracza wartości 10^{-5} mol/dm^3 . Inaczej mówiąc, inne jony nie powinny przechodzić do osadu zanim stężenie danego (wydzielanego) jonu nie zmniejszy się do wartości 10^{-5} mol/dm^3 . Ta wartość będzie podstawą dalszych rozważań.

Z Rysunku 3 wynika, że selektywne wytrącanie siarczków rozważanych metali powinno się rozpocząć od nasycania siarkowodorem roztworu silnie kwaśnego. Na przykład, dla stężenia jonów S^{2-} równego około $10^{-20} \text{ mol/dm}^3$ jony Ni^{2+} jeszcze nie będą tworzyć siarczku, natomiast jony Cd^{2+} zostaną już całkowicie wytrącone, a w roztworze pozostanie ich około 10^{-6} mol/dm^3 (Rysunek 3, punkt 1), a więc mniej niż wymagana wartość 10^{-5} mol/dm^3 . Z Rysunku 2 można odczytać, że rozważane stężenie $[\text{S}^{2-}] = 10^{-20} \text{ mol/dm}^3$ można uzyskać zakwaszając roztwór do $\text{pH}=0,5$.

Aby zaczął się wytrącać NiS , a stężenia jonów Ni^{2+} osiągnęło wymaganą wartość 10^{-5} mol/dm^3 , stężenie jonów S^{2-} trzeba podwyższyć do około $10^{-13} \text{ mol/dm}^3$ (Rysunek 3, punkt 2), co wymaga podwyższenia pH do około 4 (Rysunek 2).

Analogicznie jak dla NiS , z Rysunku 3 można odczytać, że do wytrącenia MnS potrzebne jest stężenie jonów S^{2-} równe około $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (Rysunek 3, punkt 3), które występuje w roztworze zasadowym o pH około 9 (Rysunek 2).



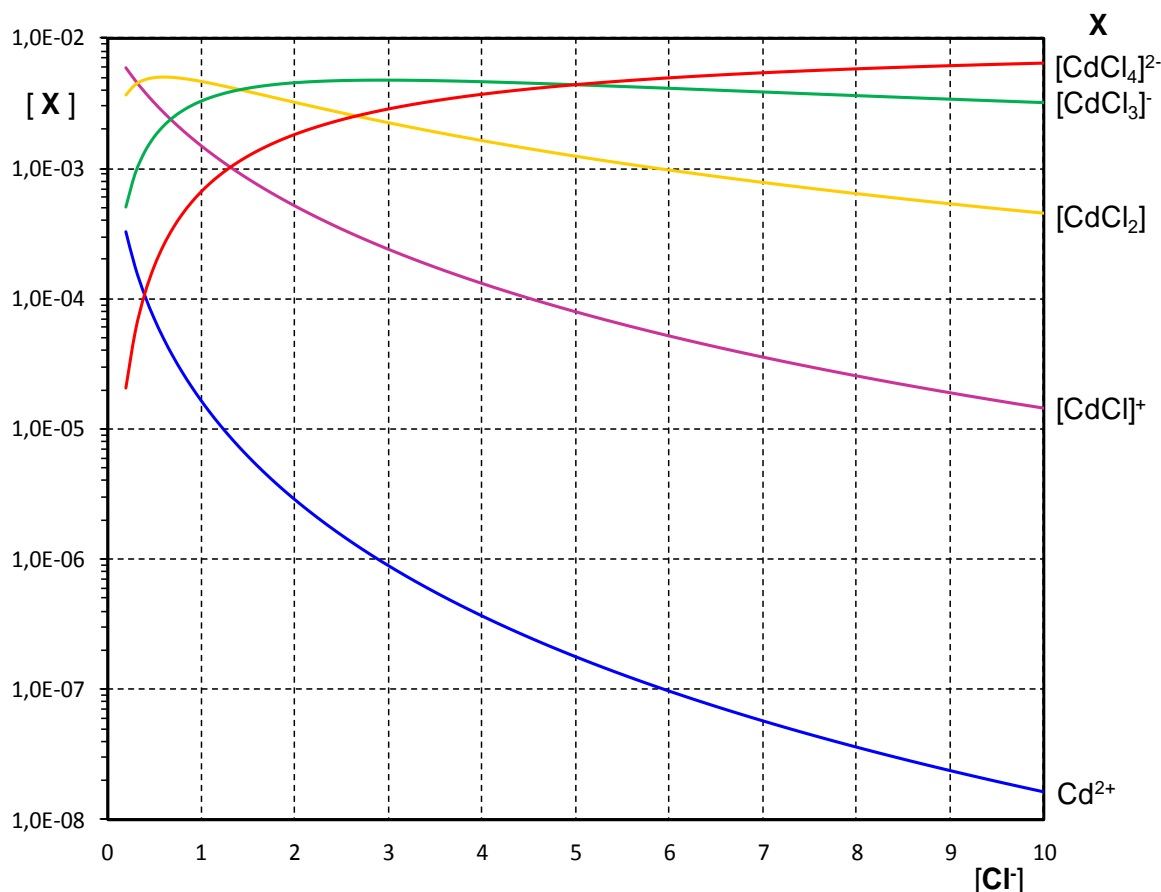
Rysunek 3. Krzywe równowagi wytrącania siarczków CuS , NiS i MnS . Stężenia jonów podano w skali logarytmicznej, a linie równowagi są prostymi o równaniu $[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] = I_{r_{\text{MS}}}$

2.1.5 Tworzenie związków kompleksowych

Tworzenie związków kompleksowych przez kationy metalu w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego elektrolitu prowadzi często do zwiększenia rozpuszczalności osadu. Efekt taki jest zależny od wartości stałych równowagi konkurencyjnych procesów: tworzenia związków kompleksowych i wytrącania trudno rozpuszczalnego osadu, a także stężenia jonów metalu oraz stężenia wolnego ligandu w roztworze nad osadem. Kompleksowanie jonów metalu w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego związku bywa wykorzystywane do selektywnego rozpuszczania osadów (np. osady AgCl, AgBr i AgI w roztworze amoniaku) lub zapobiegania wytrącaniu się osadów (np. maskowanie jonów, z użyciem jonów F^- , Cl^- , CN^- , $C_2O_4^{2-}$ lub EDTA jako ligandów).

Wpływ stężenia amoniaku na rozpuszczalność osadów AgCl, AgBr i AgI zilustrowano dodatkowo na Rysunku 1. Krzywe oznaczone wzorami halogenków srebra(I) opisują równowagi $AgX(\text{osad}) \leftrightarrow Ag^+ + X^-$ ($Ir_{AgX} = [Ag^+][X^-]$), podczas gdy krzywa opisana symbolem Ag^+-NH_3 przedstawia stężenie jonów srebra(I) w równowadze z amoniakiem i kationami aminosrebra(I) i diaminasrebra(I). Z wykresu na Rysunku 1 wynika, że osad AgI jest nierozpuszczalny w roztworze amoniaku (krzywa równowagi $AgI(\text{osad}) \leftrightarrow Ag^+ + I^-$ przebiega poniżej krzywej odpowiadającej stężeniu $[Ag^+]$ w równowadze z NH_3), lecz osady AgBr i AgCl można przeprowadzić do roztworu, stosując odpowiednio stężony roztwór amoniaku (w obszarach, gdzie krzywe równowagi $AgBr(\text{osad}) \leftrightarrow Ag^+ + Br^-$ i $AgCl(\text{osad}) \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ przebiegają powyżej linii Ag^+).

Przykładem maskowania jonów metali podczas wytrącania ich trudno rozpuszczalnych osadów może być przeprowadzenie jonów Cd^{2+} w kompleksy chlorkowe typu $[CdCl_n]^{(2-n)+}$ ($n = 1 - 4$). Jak wynika z Rysunku 4, stosując duże stężenia anionów Cl^- , można znacznie obniżyć stężenie kationów Cd^{2+} zapobiegając wytrącaniu się np. siarczku tego metalu.



Rysunek 4. Stężenia jonów Cd^{2+} i ich kompleksów chlorkowych w zależności od stężenia anionów Cl^- (dla stężenia całkowitego kadmu równego 0,010 M)

2. LITERATURA

1. J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa”, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
2. T. Lipiec, Z. Szał, „Chemia analityczna z podstawami analizy instrumentalnej”, PZWL, 1980 i późniejsze.
3. A. Jabłoński, T. Palewski, L. Pawlak, W. Walkowiak, B. Wróbel, B. Ziółek i W. Żyrnicki, „Obliczenia w chemii nieorganicznej”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997, 1998, 2002.

3. PYTANIA KONTROLNE:

1. Na czym polega różnica pomiędzy roztworem przesyconym, nasyconym i nienasyconym?
2. Napisz równania iloczynów rozpuszczalności następujących związków: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Ag_2CO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
3. Oblicz stężenie jonów srebra(I) w nasyconym roztworze Ag_2CrO_4 ($I_r = 1,3 \cdot 10^{-12}$).
4. Jakie jest stężenie molowe (rozpuszczalność) AgBr w jego nasyconym roztworze, jeżeli ($I_{r\text{AgBr}} = 5,2 \cdot 10^{-13}$)?
5. Jaka jest rozpuszczalność Ag_3AsO_4 ($I_r = 1,0 \cdot 10^{-22}$)?
6. Który z osadów jest trudniej rozpuszczalny: Ag_3AsO_4 ($I_r = 1,0 \cdot 10^{-22}$), czy AgCl ($I_r = 1,8 \cdot 10^{-10}$)?
7. Jaka minimalna objętość wody jest potrzebna do rozpuszczenia w temperaturze pokojowej 0,279 g ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mola) PbCl_2 ? ($I_r = 1,6 \cdot 10^{-5}$)
8. Oszacować w jakiej objętości wody rozpuści się 1 miligram HgS (przyjąć: $I_{r\text{HgS}} = 4,0 \cdot 10^{-52}$, $M_{\text{HgS}} = 232,6$ g/mol)
9. Do 50,0 cm^3 0,010 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dodano 50 cm^3 $1,0 \cdot 10^{-4}$ M NaF . Czy wytrąci się osad CaF_2 ($I_r = 4,0 \cdot 10^{-11}$) ?
10. Jaką masę chlorku sodu należy dodać do 100 cm^3 0,10 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, aby pojawił się osad chlorku ołowiu(II) ($I_r = 1,6 \cdot 10^{-5}$) ?
11. Czy z 10 cm^3 roztworu nasyconego względem AgCl można wytrącić osad AgBr przez dodanie 0,119 mg KBr ? ($I_{r\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ $I_{r\text{AgBr}} = 5,2 \cdot 10^{-13}$)
12. Jakie powinno być minimalne stężenie jonów I^- aby wytrącić osad PbI_2 ($I_r = 7,1 \cdot 10^{-9}$) z nasyconego roztworu PbCl_2 ? ($I_r = 1,6 \cdot 10^{-5}$).
13. Wyjaśnić za pomocą równań reakcji chemicznych wpływ dodatku stężonego roztworu amoniaku, na rozpuszczalność chlorku srebra(I).
14. Do roztworu 0,010 M względem jonów Ag^+ i jonów Ba^{2+} dodawano po kropli 1,0 M K_2CrO_4 . Który z osadów, Ag_2CrO_4 ($I_r = 1,3 \cdot 10^{-12}$), czy BaCrO_4 ($I_r = 1,2 \cdot 10^{-10}$) zacznie wytrącać się jako pierwszy?

4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ

Doświadczenie 1. Kolejność wytrącania osadów

Odczynniki: 0,10 M chlorek sodu (NaCl); 0,10 M azotan srebra (AgNO₃); 0,25 M chromian potasu (K₂CrO₄)

W doświadczeniu otrzymuje się trudnorozpuszczalne sole srebra(I), które wytracają się z roztworu jako biały osad chlorku srebra(I) i czerwono-brunatny osad chromianu(VI) srebra(I).

Wykonanie:

Do probówki odmierzyć 1 cm³ 0,10 M roztworu NaCl, a następnie dodać 1 (**dokładnie**) kroplę 0,25 M roztworu chromianu(VI) potasu. Wymieszać zawartość probówki i dodawać po kropli 0,10 M roztwór AgNO₃ (mieszając roztwór w probówce po dodaniu każdej kropli), aż do pojawienia się trwałych kolorów charakterystycznych dla chlorku i chromianu srebra(I).

Opracowanie wyników:

- Napisać reakcje wytrącania osadów chlorku srebra(I) i chromianu(VI) srebra(I) (zapis jonowy).
- Na podstawie zaobserwowanej kolejności wytrącania osadów określić dla którego z osadów iloczyn rozpuszczalności został przekroczony jako pierwszy.
- Obliczyć stężenie jonów chlorkowych w roztworze po dodaniu stechiometrycznej względem NaCl liczności AgNO₃ (AgCl: $I_r = 1,8 \cdot 10^{-10}$).
- Obliczyć stężenie jonów chromianowych(VI) konieczne do wytrącenia osadu chromianu(VI) srebra(I) ($I_r = 1,3 \cdot 10^{-12}$) w chwili, gdy do roztworu chlorku sodu dodano stechiometryczną względem początkowej liczności NaCl licznosc azotanu(V) srebra(I).

Doświadczenie 2. Wpływ stężenia jonów siarczkowych S²⁻

na wytrącanie siarczków metali

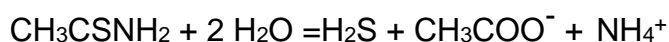
Odczynniki: 0,10 M siarczan kadmu(II) (CdSO₄); 0,10 M siarczan manganu(II) (MnSO₄); 2,0 M kwas solny (HCl); 6,0 M wodny roztwór amoniaku (NH₃·H₂O); 3,0 M chlorek amonu (NH₄Cl); 0,50 M roztwór amidu kwasu tiooctowego (CH₃CSNH₂, AKT), uniwersalne papierki wskaźnikowe.

a) wpływ stężenia jonów S²⁻ na wytrącanie siarczków metali

Wykonanie:

Do trzech probówek zawierających po 2 cm³ wody odmierzyć: do pierwszej - 10 kropli 0,10 M roztworu siarczanu(VI) kadmu(II); do drugiej i trzeciej – po 10 kropli roztworu siarczanu(VI) manganu(II). Do probówek „1” i „2” dodać po 2 krople 2,0 M HCl, zaś do „3” - 5 kropli 3,0 M NH₄Cl i tyle 6,0 M NH₃·H₂O, aby roztwór był wyraźnie zasadowy wobec papierka wskaźnikowego. Do wszystkich probówek dodać po 1,0 cm³ 0,50 M AKT i umieścić je we wrzącej łaźni wodnej (**pod wyciągiem !**) na około 10 minut.

Reakcja rozkładu amidu kwasu tiooctowego (AKT):



Opracowanie wyników:

- Zaobserwować barwę i postać wydzielonych osadów (siarczek kadmu(II) ma barwę żółtą, podczas gdy siarczek manganu(II) – jasno-beżową „cielistą”) i napisać równania odpowiednich reakcji.
- Wyjaśnić (jakościowo) brak osadu w jednej z probówek.
- Określić minimalne pH konieczne do całkowitego wytrącenia jonów Cd^{2+} i Mn^{2+} w postaci osadów CdS i MnS przy założeniu, że całkowite stężenie siarkowodoru w roztworze wynosi $0,10 \text{ mol/dm}^3$, a stężenia jonów Cd^{2+} i Mn^{2+} w roztworze nad osadem są równe $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. (Stałe dysocjacji H_2S : $\text{pK}_{a1} = 6,90$ $\text{pK}_{a2} = 13,48$; $I_{\text{CdS}} = 7,9 \cdot 10^{-27}$ $I_{\text{MnS}} = 2,5 \cdot 10^{-10}$).
W przypadku CdS skorzystać z **iloczynu jonowego siarkowodoru** (obliczonego dla wyżej podanych stałych dysocjacji), a w przypadku MnS wartość pH odczytać z Rysunku 2. Obliczenia umieścić w sprawozdaniu.

Doświadczenie 3. Wpływ formy i stężenia jonów metali na wytrącanie ich siarczków

Odczynniki: 0,10 M siarczan kadmu(II) (CdSO_4); 0,50 M arsenian(III) sodu (NaAsO_2); nasycony roztwór chlorku magnezu(II) (MgCl_2); 2,0 M kwas solny (HCl); 0,50 M roztwór amidu kwasu tiooctowego (CH_3CSNH_2 , AKT).

Wykonanie:

1. Wytrącanie siarczku arsenu z roztworu arsenianu(III) sodu.

Do probówki zawierającej 2 cm^3 wody odmierzyć 5 kropli 0,50 M roztworu arsenianu(III) sodu, dodać $1,0 \text{ cm}^3$ 0,50 M AKT i umieścić probówkę we wrzącej łaźni wodnej (**pod wyciągiem !**) na około 10 minut. Po upływie tego czasu do roztworu w probówce dodać 5 kropli 2,0 M HCl i pozostawić probówkę w łaźni wodnej aż do pojawienia się żółtego osadu As_2S_3 .

Wytrącenie osadu siarczku arsenu(III) wymaga obecności w roztworze jonów As^{3+} , które powstają z arsenianu(III) pod wpływem mocnego kwasu.

2. Wytrącanie siarczku kadmu w środowisku kwaśnym, w obecności MgCl_2

Do probówki odmierzyć: $1,0 \text{ cm}^3$ nasyconego roztworu chlorku magnezu(II), 5 kropli 0,10 M roztworu siarczanu(VI) kadmu(II), 5 kropli 2,0 M HCl oraz $1,0 \text{ cm}^3$ 0,50 M AKT. Probówkę umieścić we wrzącej łaźni wodnej (**pod wyciągiem !**) na około 10 minut. Po upływie tego czasu roztwór w probówce rozcieńczyć wodą 2-3 krotnie, pozostawiając probówkę w łaźni wodnej jeszcze przez 2-3 minuty.

Opracowanie wyników:

- Zaobserwować barwę i postać wydzielonego osadu i porównać je z wynikiem otrzymanym w probówce „1” w doświadczeniu 1. Wyjaśnić (jakościowo) brak osadu w probówce przed rozcieńczeniem roztworu wodą, biorąc pod uwagę fakt, że kationy kadmu(II) tworzą w obecności jonów chlorkowych związki kompleksowe typu $[\text{CdCl}_n]^{(2-n)+}$ ($n = 1..4$). Oszacować minimalne stężenie jonów chlorkowych, przy którym nie wytrąci się jeszcze osad CdS posłużyć się Rysunkami 2 i 4.