

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ І БІОНЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ЯКОСТІ ВОДИ

В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І Ущипівська,

Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

За редакцією професора, доктора хімічних наук В.А. Копілевича

ПОСІБНИК

ВИДАННЯ ДРУГЕ, ВИПРАВЛЕНЕ І ДОПОВНЕНЕ

Київ - 2020

ББК 24.1я73
УДК 546(075.8)

*Рекомендовано Вченою радою
Національного університету біоресурсів і природокористування України
(протокол № 10 від 26 квітня 2017 р.)*

Рецензенти:

Запорожець О.А.

, доктор хімічних наук, професор (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

Калібабчук В. О., доктор хімічних наук, професор (Національний медичний університет імені О.О. Богомольця)

Максін В.І., доктор хімічних наук, професор (Національний університет біоресурсів і природокористування України)

Укладачі: *Копілевич Володимир Абрамович*

Прокопчук Надія Миколаївна

Ущапівська Тетяна Іванівна

Войтенко Лариса Владиславівна

Абарбарчук Леонід Михайлович

Савченко Дмитро Анатолійович

Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» [текст] навчальний посібник / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущапівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко; Під ред. В.А. Копілевича. 2-е вид., випр. і доп. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2020. – 260 с.

Посібник для навчання студентів за спеціальністю «Екологія» включає розділи згідно робочої програми дисципліни «Аналітична хімія». Посібник складається з двох взаємозв'язаних частин, що відносяться до хімічного аналізу - якісного та кількісного. В якісному аналізі студентам пропонується вивчення найважливіших біогенних катіонів та аніонів, принципи і методики встановлення складу речовин. У кількісному аналізі розглянуто ті методи досліджень, які є теоретичною базою екологічного аналізу природних і штучних об'єктів довкілля: ґрунтів, води, агрохімікатів, рослинних матеріалів. Теоретичний матеріал курсу аналітичної хімії подано блочно до окремих розділів посібника.

ББК 24.1я73

УДК 546(075.8)

© В.А. Копілевич, Прокопчук Н.М., Т.І. Ущапівська, Войтенко Л.В., Абарбарчук Л.М., Д.А. Савченко, 2020

© НУБіП України, 2020

ПЕРЕДМОВА

В основу видання цього навчального посібника покладено курси лекцій із аналітичної хімії узгоджено з курсами загальної, неорганічної і біонеорганічної хімії, які автори протягом багатьох років читають студентам факультетів «Агрохімії і ґрунтознавства», «Агрономічного», «Агробіологічного», «Екології та біотехнології», «Екології і сталого розвитку», «Біотехнології», «Плодоовочівництва», «Захисту рослин», «Захисту рослин, екології і біотехнологій», що були у складі Національного аграрного університету України, а нині – Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Для майбутніх фахівців освітньо-кваліфікаційних рівнів «бакалавр» та «магістр» особливе значення має формування розвинутого творчого мислення, одна з ознак якого – уміння вивчати об'єкт, використовуючи теоретичні положення природничих наук, та встановлювати взаємозв'язок між процесами, що протікають в ньому. Для формування наукового мислення у студентів необхідним є системний підхід до викладання та вивчення хімічних дисциплін, базових для вищої школи, які спрямовані на формування підґрунтя розуміння біологічної форми руху матерії, тобто, вчення про життя.

Хімія – це система наукових дисциплін, що мають єдину теоретичну базу. Цим посібником реалізується черговий етап наскрізної освітньої програми з хімічної освіти у ВЗО від загальних теоретичних основ хімії до хімії елементів і аналітичної хімії, хімії навколишнього середовища. При цьому вирішується важлива методична проблема відбору та дозування інформації, а також усунення її дублювання при викладанні споріднених дисциплін із спільною теоретичною базою.

У цьому виданні різні концепції аналітичної хімії вводяться на рівні, який відповідає університетській освітній програмі першого та другого року навчання. Однак їх викладення побудовано так, що передбачає знання загальної, неорганічної і біонеорганічної хімії. При цьому аналітична хімія є інструментом для пізнання складу і елементів будови та властивостей хімічних сполук не лише для хімічних наук, а й для більшості споріднених прикладних наук агробіологічного, зоотехнічного, ветеринарно-медичного, харчового, екологічного, біотехнологічного спрямування.

Покращення засвоєння теоретичного матеріалу, на думку авторів, повинно забезпечувати виконання контрольних завдань, які є складовою частиною посібника.

ВСТУП

Хімія є однією з фундаментальних природничих наук. Вона прямо чи побічно приймає участь у формуванні світогляду людини, що визначає її підхід до оточуючого світу, розуміння його явищ.

За сучасними уявленнями, хімія – це наука про склад, будову, властивості і перетворення природних та штучних речовин, а також явища, що супроводжують ці перетворення.

Іншими словами, хімія вивчає речовини, які за певних умов характеризуються сталими фізичними властивостями (питомою вагою, температурою плавлення чи кипіння, агрегатним станом тощо).

Хімія займає центральне місце серед природничих наук та в суспільному виробництві. Вона поєднує абстрактні фізичні та хімічні уявлення з біологічними та геологічними процесами, явищами живої та неживої природи. Хімічна форма руху матерії – це вища єдність фізичних форм, але вона є нижчою за біологічну. Так, багато хімічних перетворень відбуваються під дією фізичних факторів – тепла, електричного струму, світла тощо. Біологічні ж зміни обумовлені послідовними хімічними реакціями.

Предметом вивчення для хімії є *хімічна форма руху матерії*, під якою розуміють процеси (реакції) розкладу хімічних сполук, їх утворення та взаємодії. Характерною особливістю хімічної форми руху є те, що внаслідок хімічних процесів речовини, молекули, атоми, йони змінюють свій початковий склад і структуру, зазнають перетворень.

Хімія, як система знань, має розвинуту структуру. Каркас хімії створюють основні хімічні дисципліни, що склалися в ХІХ столітті: неорганічна, аналітична, органічна та фізична хімії.

За визначенням у фундаментальному науковому виданні «Химическая энциклопедия (1988, Т.1, с. 292)» *аналітична хімія* – наука про визначення хімічного складу речовин, і в певній мірі, хімічної будови сполук. Аналітична хімія розвиває теоретичні основи хімічного аналізу, розробляє методи визначення компонентів досліджуваних речовин, вирішує задачі аналізу конкретних об'єктів.

В аналітичній хімії розрізняють методи розділення, визначення (виявлення) і гібридні, поєднуючі методи перших двох груп. При цьому методи визначення підрозділяють на *хімічні, фізико-хімічні, фізичні та біологічні* методи аналізу. Іноді методи визначення ділять на хімічні, засновані на хімічних реакціях, фізичні, що базуються на фізичних явищах, і біологічні, що використовують відгук (відклик) організмів на зміни в навколишньому середовищі.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ – ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

§ 1. Предмет і задачі аналітичної хімії

Аналітична хімія – це наука про методи, способи та прийоми дослідження та встановлення якісного і кількісного складу простих та складних хімічних сполук, що є природними або штучними речовинами.

Мета курсу аналітичної хімії – навчити студентів методам і способам визначення хімічного складу речовин.

Аналітична хімія серед хімічних наук посідає одне з визначних місць. В останній час особливо підвищені вимоги до якості матеріалів і продукції промисловості і сільського господарства, до посилення охорони навколишнього середовища, до діагностики захворювань людини й тварин. Аналітична хімія в цьому відношенні стала фундаментальною наукою, яка створює основу для прикладних видів хімічного аналізу: екологічного, технічного, харчового, сільськогосподарського, агрохімічного, ґрунтознавчого, біохімічного, фармацевтичного, токсикологічного, санітарно-хімічного і ін.

Цей посібник написано для навчання спеціальностей з екологічним спрямуванням, де вивчення аналітичної хімії в значній мірі зконцентровано на хімічному аналізі. В цьому випадку окремий курс аналітичної хімії передбачає вивчення двох розділів - методів якісного і кількісного аналізу речовин або їх сумішей, що мають дещо відмінну теоретичну основу.

Спільним для якісного і кількісного аналізу є закономірності проходження хімічних процесів (реакцій), які розглядаються у попередньому курсі «Неорганічна і біонеорганічна хімія» і його можна вважати спільною теоретичною базою аналітичної хімії в цілому. Сюди відносяться теорія основних типів хімічних реакцій, які мають значення в аналізі: кислотно-основних, окисно-відновних, реакцій осадження і комплексоутворення, процесів дисоціації і гідролізу тощо.

Щоб уникнути зайвого повторення окремих теоретичних питань якісного і кількісного аналізу в цьому посібнику їх буде викладено до окремих розділів «Аналітична хімія – хімічний аналіз».

Для покращення методичного викладання аналітичної хімії і засвоєння матеріалу особливе місце відводиться навчальній науково-дослідній роботі студентів – лабораторному експерименту, де студент повинен навчитися ідентифікувати невідому речовину і кількісно встановлювати в ній вміст компонентів і формулу сполуки.

Предметом аналітичної хімії є методи визначення хімічного складу речовин за вмістом елементів, молекул, іонів. Сучасна аналітична хімія на своєму озброєнні має понад 50 різних методів аналізу і дозволяє діагностувати наявність біля 80 хімічних елементів.

Завданнями аналітичної хімії є:

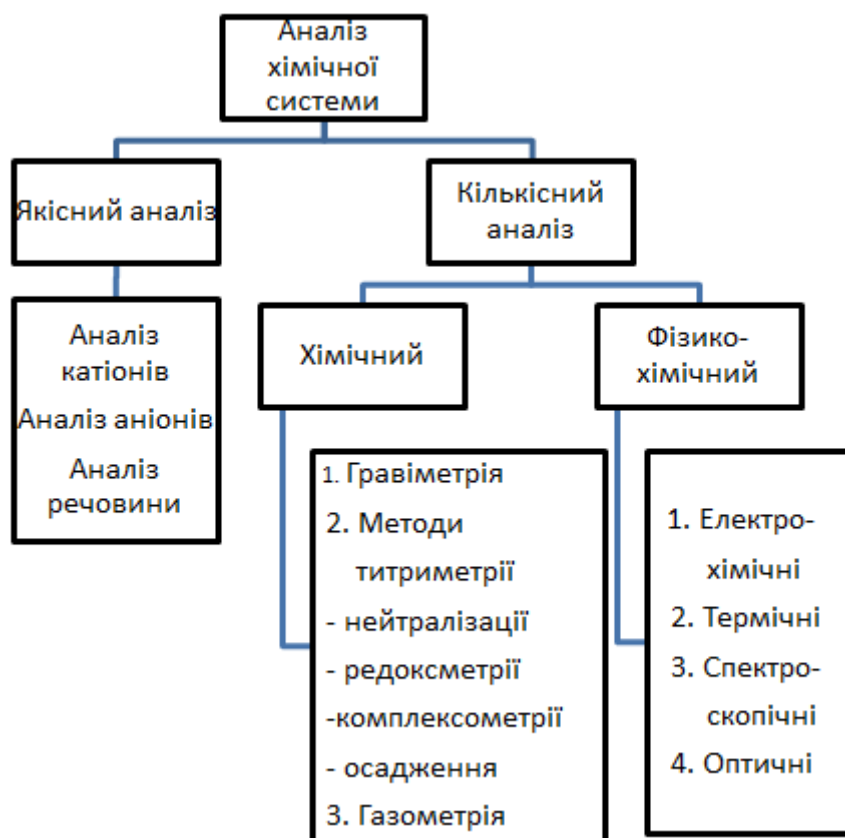
- ✓ теоретичне обґрунтування методів якісного і кількісного аналізу штучних хімічних речовин та природних біогеохімічних об'єктів;

- ✓ розробка методів аналізу відомих та нових речовин (хімічних систем);
- ✓ оцінка точності вимірювання складу простих та складних речовин;
- ✓ визначення складу будь-яких штучних чи природних об'єктів, що містять хімічні компоненти, речовини або інгредієнти.

Якісний аналіз – включає визначення («відкриття») окремих елементів, іонів або сполук, що знаходяться в суміші. Якісний аналіз - це перший і особливо важливий етап у вивченні аналітичної хімії.

Кількісний аналіз – включає визначення кількісного вмісту окремих складових частин в речовині або окремих речовин в зразку, що досліджується (часто виражають у %).

У відповідності з двома основними завданнями, що стоять перед аналітичною хімією – *визначення якісного та кількісного складу речовин*, - вона підрозділяється на такі методи аналізу:



Серед методів аналізу (хімічний, фізико-хімічний, фізичний) одним з найважливіших для фахівців-екологів є хімічний аналіз з метою контролю сировини, готової продукції, атмосфери, води, ґрунтів, добрив, рослин, біологічно важливих речовин (вітамінів, жирів та ін.), отрут, лікарських препаратів тощо. Теоретичну і методичну основу екологічного аналізу складають знання аналітичної хімії, необхідні при вивченні професійно-орієнтованих та спеціальних дисциплін: ґрунтознавство, агрохімія, гідрологія, екологічна безпека, техноекологія, моніторинг довкілля, хімія з основами біогеохімії, нормування антропогенного навантаження на природне

середовище, оцінка впливу на довкілля, екологічний аудит, утилізація і рекуперація відходів, екологічна стандартизація і сертифікація, екологічна токсикологія, управління якістю сільськогосподарської продукції. Без знань аналітичної хімії неможливо правильно поставити екологічний експеримент для виконання курсової та дипломної робіт.

Хімічні методи – основані на хімічних перетвореннях, що протікають у розчинах і приводять до утворення осадів, кольорових сполук або газоподібних речовин, а тому знання неорганічної, біонеорганічної, органічної хімії для їх вивчення є обов'язковими.

Об'єктами аналітичної хімії є штучні та природні хімічні сполуки, серед яких нині налічується :

- ✓ 7 млн. органічних речовин
- ✓ 100 тис. неорганічних речовин
- в т. ч. 1,5 тис. пестицидів
- 4 тис. лікарських та вет. препаратів
- 38 тис. потенційно токсичних речовин
- 50 тис. промислових продуктів або таких, що мають практичне значення
- чисельна група геологічних мінералів та руд, а також такі складні природні об'єкти як ґрунт, вода, повітря, рослини, тварини і продукти їх життєдіяльності.

Однією з важливих задач сучасної аналітичної хімії є визначення чистоти речовини. Розрізняють головний компонент (основу) і домішки, або “сліди” інших речовин. Якщо домішки складають 10^{-1} - 10^{-3} % – говорять про їх “сліди”. Якщо домішки складають 10^{-7} - 10^{-9} % - говорять, що речовина “особливо чиста”.

§ 2. Правила роботи в хімічній лабораторії, техніка безпеки і оформлення лабораторного журналу

Оскільки аналітична хімія (хімічний аналіз) базуються на вивченні хімічних реакцій і їхніх продуктів, то важливим елементом вивчення дисципліни є засвоєння правил виконання хімічної експериментальної роботи.

1. Перед початком роботи в лабораторії слід визначити ціль дослідження, намітити план її реалізації. Теоретична підготовка до лабораторного хімічного експерименту – це частина самостійної домашньої роботи студента. Крім питань з теорії в конспекті повинні бути записані методики проведення дослідів.

2. Робоче місце тримати в чистоті і порядку, строго виконувати правила техніки безпеки. На столі не тримати зайвих речей.
3. Працювати в хімічній лабораторії в захисному халаті.
4. Раціонально організувати роботу. Під час операцій кип'ятіння, упарювання, прожарювання і ін., не витратити даремно час, виконувати іншу підготовчу роботу, вести записи.
5. Процеси нагрівання вести акуратно, не направляти пробірку на себе і товаришів.
6. Не нахилятись обличчям над рідиною, що нагрівається і речовинами, які сплавляються, щоб запобігти потрапляння бризок на обличчя.
7. Під час роботи з центрифугою виконувати правила:
 - а) гнізда центрифуги заповнити пробірками рівномірно, слідкувати, щоб центрифуга була врівноважена, користуватись тільки спеціальними центрифужними пробірками;
 - б) включати прилад тільки при закритій кришці;
 - в) відкривати кришку тільки після повної зупинки центрифуги;
 - г) при одночасному центрифугуванні декількох пробірок гнізда приладу повинні бути пронумеровані;
 - д) не користуватись несправною центрифугою.
8. Реактиви, газ, дистильовану воду, електроенергію використовувати економно.
9. Всі досліді з токсичними, неприємно пахучими і концентрованими речовинами проводити у витяжній шафі.
10. Досліді з легкозаймистими речовинами проводити далі від вогню.
11. Для визначення запаху розчини направляти повітря до себе рухом руки. Токсичні речовини нюхати не можна.
12. Під час користування реактивами дотримуватись правил:
 - а) склянки загального користування тримати закритими і відкривати тільки під час роботи;
 - б) не виймати склянки з реактивами із штативу, виконувати реакції шляхом піднесення пробірок до необхідних склянок ;
 - в) загальний об'єм розчину в пробірці не повинен перевищувати 1/3 її об'єму, сухі солі набирають шпателем або сухою пробіркою в кількості, яка закриває лише дно пробірки ;
 - г) невикористані реактиви не висипати і не виливати в ті ж склянки, з яких вони взяті ;

- д) залишки розчинів, що містять аргентум, гідраргірум, плюмбум, бром, йод виливають в спеціальні зливні склянки у витяжній шафі;
- е) працювати з лугами (подрібнення, приготування сумішей і ін.) потрібно обережно, захищаючи очі захисними окулярами.
13. При опіках полум'ям, кислотами, лугами, отруєнні, попаданні в очі агресивних речовин негайно звернутись до викладача або лаборанта.
- а) уражене кислотою місце промити великою кількістю води, а потім спиртовим розчином таніну або 5% розчином гідрокарбонату натрію;
- б) уражене місце концентрованими лугами спочатку змивають великою кількістю води, розчином таніну або 3% розчином перманганату калію, або 1-2% розчином оцтової кислоти;
- в) при попаданні бризок кислоти або лугу в очі негайно промити уражене око великою кількістю води кімнатної температури, залишки кислоти можна нейтралізувати 3% розчином гідрокарбонату натрію, а лугу – 2% розчином борної кислоти, після чого звернутись до лікаря;
- г) на місце уражене термічним опіком накласти пов'язку змочену спиртовим розчином таніну, або 3% розчином перманганату калію, а потім пов'язку з маззю від опіків.
14. Без дозволу викладача не проводити не заплановані досліди.
15. Розбавлення концентрованих кислот проводять доливанням кислоти у воду, а не навпаки.
16. В хімічній лабораторії заборонено їсти і визначати хімічні речовини на смак.
17. Виконання роботи фіксується в спеціальному зошиті - лабораторному журналі, не допускається записи в інших зошитах і чорновиках. Записи в журналі містять теоретичне обґрунтування експерименту, умови проведення дослідів, рівняння реакцій, результати спостережень.
18. Після закінчення роботи привести в порядок своє робоче місце, відключити обладнання, газ, світло, воду.

Розділ I

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

§ 3. Методи якісного аналізу. Хімічний напівмікрометод

Оскільки хімічний аналіз в цілому за своєю суттю – це одержання інформації про склад і будову речовини, то якісний аналіз дає відповідь на питання: що (який компонент, йон, молекула) входить до складу речовини?

Якісний аналіз завжди передує кількісному аналізу. На практиці в якісному аналізі вирішується питання, з яких *аналітів* (компонентів) складається об'єкт аналізу.

Якісний хімічний аналіз базується на перетворенні речовини, що аналізується, на нову сполуку, яка має характерні властивості: колір, кристалічна або аморфна структура, специфічний запах, певний фізичний стан (осад, газоподібна речовина, розчин).

Для проведення реакцій в хімічному аналізі використовують методи макро-, мікро- і напівмікроаналізу. В макрометоді на аналіз беруть 0,5-1 г речовини або 20-50 мл розчинів. В мікрометоді беруть приблизно в 100 разів менше речовини, що аналізується, або розчину. В напівмікрометоді беруть ~50 мг сухої речовини або ~1 мл розчину. Напівмікроаналіз дозволяє зменшити витрати реактивів, прискорити виконання аналізу, зменшити загазованість лабораторії. Акуратна робота дає надійні результати. В даному посібнику якісний аналіз викладається за напівмікрометодом з переважним його виконанням в пробірках .

§ 4. Посуд, обладнання і реактиви в якісному аналізі

Напівмікроаналіз зберігає в основному принципи макроаналізу. Але витрати реактивів при цьому дуже малі, і тому апаратура і техніка роботи тут інша. Замість великих пробірок користуються пробірками об'ємом 2-5 см³, а при одержанні газоподібних продуктів, наприклад, сірководню, вуглекислого газу, замість апарата Кіппа користуються пробірками з газовивідною трубкою.

Хімічний посуд. Частіше всього в якісному аналізі користуються скляним і фарфоровим посудом.

Пробірки конічні і циліндричні (рис. 1, а, б) застосовують для виконання реакцій. Конічні пробірки більш зручні, т. я. у звуженому кінці пробірки можна розглядати зовсім незначний об'єм осаду або забарвленого розчину. Конічні пробірки використовують для розділення твердої і рідкої фаз шляхом центрифугування. Об'єм розчину можна вимірювати за допомогою градуйованих пробірок (рис. 1, в). Відбір (внесення) проби виконують як показано на рис. 1, г. Пробірки для аналізу розміщують в спеціальному *штативі для пробірок* (рис. 2, а, б). Нагрівання суміші (розчину) в пробірках на відкритому вогні проводять за допомогою *пробіркодержачів* (рис. 2, в).

Капілярні піпетки – це скляні трубки довжиною 8-12 см, нижній кінець яких відтягнутий в капіляр. На верхній кінець трубки одягають гумовий ковпачок, або гумову трубку, щільно закриту склянкою кулькою або шматочком

оплавленої палички (рис. 3, а). Натискуванням на резиновий ковпачок піпетку заповнюють розчином. Капілярними піпетками відбирають аліквоту досліджуваного розчину з пробірки при виконанні контрольних задач. Після роботи з кожним розчином піпетку промивають 2-3 рази дистильованою водою. Чисту піпетку не можна тримати просто на столі, її потрібно занурити в стакан з дистильованою водою, або помістити в спеціальному штативі для піпеток (рис. 3, б, в).

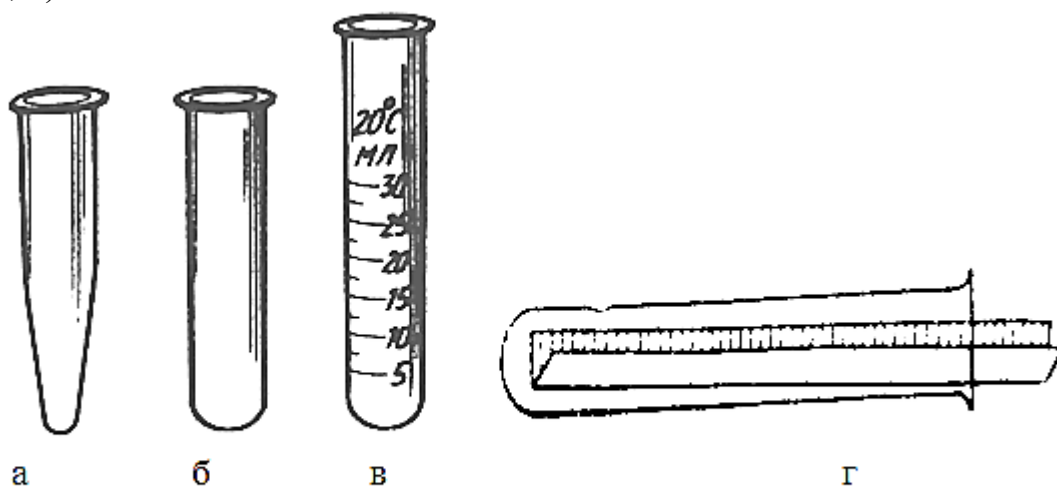


Рис. 1 – Пробірки: а – конічні (для центрифуг); б – циліндричні; в – градуйовані; г – внесення порошкоподібних речовин

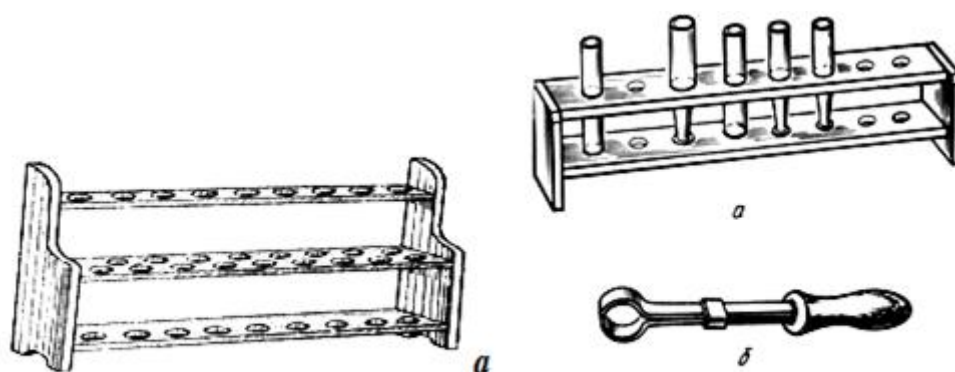


Рис. 2 – Штатив (а) та тримач (б) для пробірок

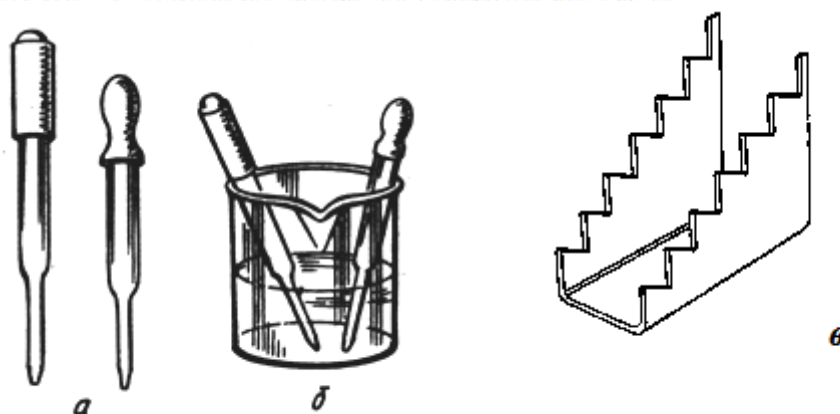


Рис. 3 – Капілярні піпетки (а) та їх зберігання в стакані (б) та штативі (в)

Годинникові і предметні скельця (рис 4, а, б), а також крапельні фарфорові пластинки з поглибленням (рис. 4, в) використовують для проведення крапельних перевірочних реакцій (проба на повноту осадження або повноту промивання); для виконання мікрокристалоскопічних реакцій або кольорових реакцій крапельним методом.

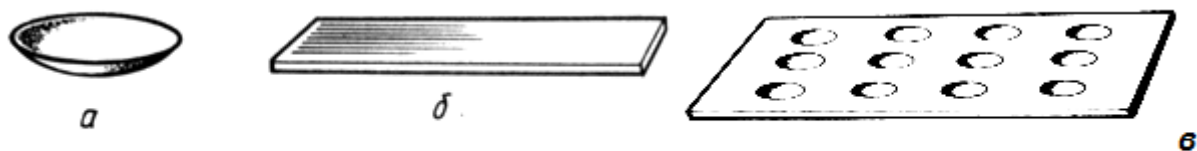


Рис. 4 – Годинникове (а) і предметне (б) скло, фарфорова крапельна пластинка (в)

Стакани і колби (рис. 5, а, б) об'ємом 25-100 (інколи 250) мл використовують в аналізі і виготовлені з хімічно - і термічно стійкого скла. Для зручності переливання розчину стакани мають носик. Колби використовуються конічні або круглі з плоским дном.

Промивалки (рис. 5, в) використовують для промивання осадів дистильованою водою або будь-яким розчином, для змивання осаду з фільтрів і стінок посудин, а також вони служать і для зберігання невеликої кількості дистильованої води.

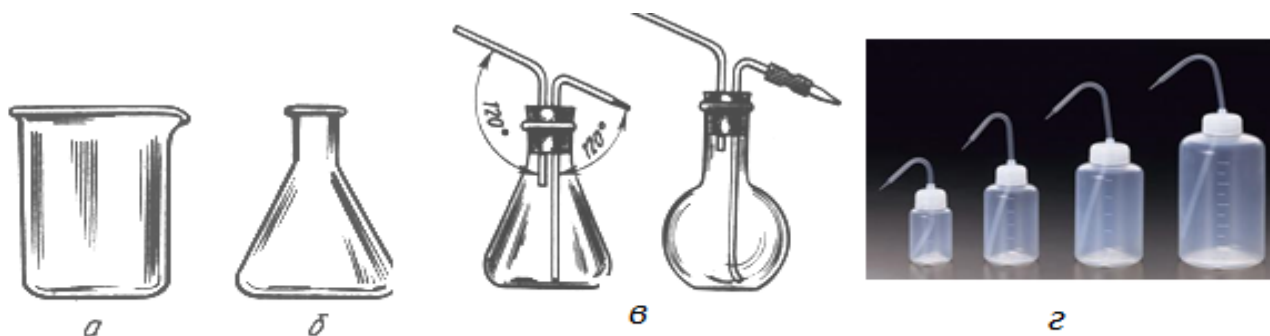


Рис. 5 – Хімічний стакан (а), конічна колба Ерленмейєра (б) і скляні (в) та пластикові (г) промивалки для води

Крапельниці для зберігання концентрованих кислот, лугів, розчину аміаку або розчинів індикаторів і інших реактивів, які витрачаються в аналітичних реакціях по краплям (рис. 6).



Рис. 6 – Крапельниці

Скляні бюкси (рис. 7) в основному використовують для зважування рідин і нестійких на повітрі твердих речовин (негашене вапно, кристалогідрати), а також для зберігання гігроскопічних речовин.

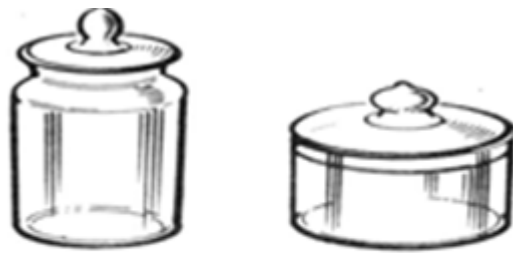


Рис. 7 – Скляні бюкси для зберігання гігроскопічних та нестійких речовин

Лійка (воронка) необхідна в процесі фільтрування для розділення твердої і рідкої фаз, а також для переливання розчину в посуд з вузьким горлом (рис. 8).

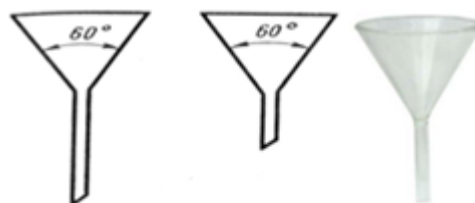


Рис. 8 – Скляна або полімерна лійка (воронка) для фільтрування

Прилад для виділення і виявлення газів (рис. 9, а) можна скласти з двох пробірок, одну з яких закривають корком з газовивідною трубкою. Виявити газ можна також в пробірці з капілярною піпеткою (рис. 9, б).

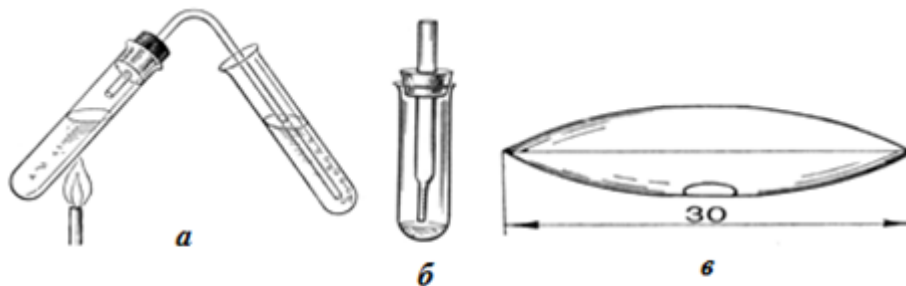


Рис. 9 – Пристосування для виділення та виявлення газів: а – пробірка з газовивідною трубкою; б – пробірка з піпеткою; в – газова камера із часових скельць

При дослідженні газів, які виділяються в реакціях, зручно користуватись газовою камерою – двома годинниковими скельцями, складеними одне до одного, як показано на рис. 9, в. На нижнє скельце наносять краплину досліджуваного розчину і додають реактив; на внутрішню поверхню верхнього скельця наносять краплину реактиву, який реагує з газом із утворенням, наприклад, кольорового осаду. В разі потреби нижнє скельце нагрівають на водяній бані або на полум'ї газового пальника.

Газові пальники відносяться до загальнолабораторного обладнання. Їх випускають двох типів: Бунзена (рис. 10, а) і Теклю (рис. 10, б). Газові пальники утворюють як кіптяве (“холодне”), так і не кіптяве полум'я, що не світиться (“гаряче”). Подається газ через боковий вивід після відкриття

газового крану. В нижній частині пальників є отвори для подачі повітря, які оснащені гвинтами для регулювання. При великому доступі повітря утворюється полум'я, що не світиться, при малому – кіптяве.

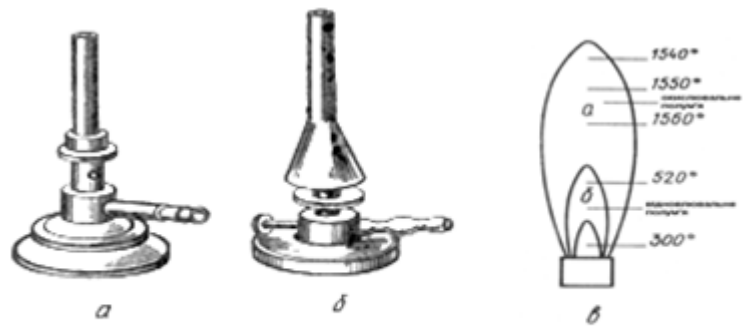


Рис. 10 – Газові пальники Бунзена (а), Теклю (б) та зони температур полум'я (в)

Тринога, азбестована сітка, трикутна підставка (рис. 11) – необхідне обладнання для процесу нагрівання. На тринозі можна розміщувати водяні бані, які нагріваються від газових пальників.

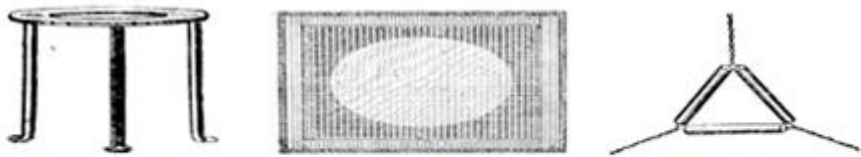


Рис. 11 – Металева тринога, азбестова сітка та трикутник для нагрівання з газовим пальником

В лабораторному хімічному експерименті також широко застосовують водяні (пісочні, масляні) бані з електричним підігрівом (рис. 12).



Рис. 12 – Комбінована водяна, масляна, пісочна бані з електричним нагріванням

До нагрівального обладнання, що може бути задіяне в якісному аналізі, відноситься сушильна шафа (рис. 13), в якій висушують лабораторний посуд або зразки досліджуваних речовин.

Електричну центрифугу (рис. 14) використовують в якісному аналізі, коли при наявності незначних осадів і їх об'ємів розділення не можна проводити фільтруванням, оскільки це пов'язано із великими втратами осаду і розчину.



Рис. 13 – Сушильна шафа

В основі процесу центрифугування покладено прискорення осаджування частинок осаду під дією відцентрової сили, що розвивається від швидкого

обертання центрифуги. Осад швидко збирається на дні пробірки, і розчин над осадом стає прозорим. Центрифуга розрахована на 4-12 пробірок, які вставляють в спеціальні гнізда.



Рис. 14 – Центрифуга лабораторна

В фарфорових чашках, стаканах і тиглях (рис. 15, а, б, в) проводять високотемпературні операції: спалювання фільтрів, прожарювання осадів, упарювання розчинів тощо.

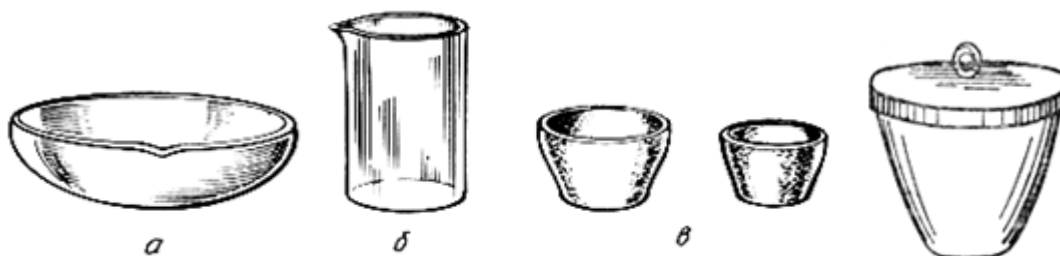


Рис. 15 – Фарфорові чашки (а), стакан (б), тиглі (в)

Для переносу тиглів, фарфорових чашок, тиглів з гарячим розчином чи осадом використовують металічні тигельні щипці з короткими кінцями (рис. 16). Виймають з муфельної печі тиглі за допомогою довгих тигельних щипців (300-400 мм), що мають плоскі, загнуті доверху кінці. Беруть тиглі кінцями щипців за край, не торкаючись осаду. Перед використанням кінці щипців необхідно очистити – прожарити їх на вогні газового пальника або в печі.



Рис. 16 – Тигельні щипці

Для подрібнення аналітичних проб застосовують фарфорові, агатові чи яшмові ступки з пестиками (рис. 17 а).

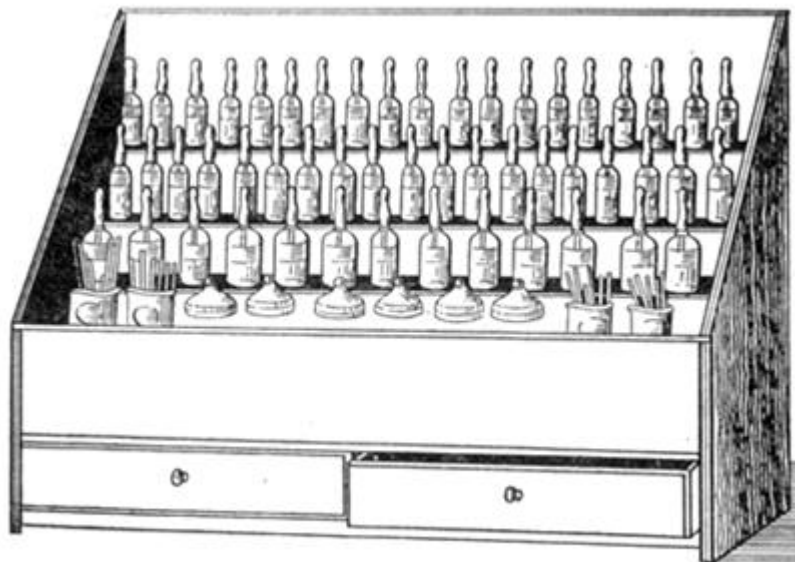


Рис. 17 – Ступки з пестиками і шпатель для роботи з твердими зразками

Відбирають проби твердих зразків за допомогою фарфорової ложки–шпателя або шпателя іншої форми (рис. 17 б).

Оскільки в напівмікроаналізі витрати реактивів незначні, їх зберігають в спеціальному штативі з набором реактивних склянок («штатив-гірка») (рис. 18). Штатив може бути дерев'яний чи пластмасовий, має 3-6 полиць з гніздами під реактивні склянки.

Спеціальні склянки для реактивів у формі флаконів мають об'єм 10-20 см³ і оснащені гумовими пробками, або відшліфованими



ковпачками, через які проходять піпетки (рис. 19). Капіляр піпетки повинен доходити майже до дна склянки. На склянки наклеюють етикетки з формулами реактивів, що в них містяться.

Рис. 18 – Штатив з набором реактивів («штатив-гірка»)



Рис. 19 – Склянки-флакони для реактивів

При роботі не рекомендується виймати склянки із штатива. Реактив набирають піпеткою з певної склянки. Для запобігання забруднень реактивів піпеткою не можна торкатись до стінок пробірки.

Для відмірювання фіксованого об'єму розчину часто в аналізі необхідно користуються дозатором реактивів (рис. 20), розрахованим на певний об'єм.

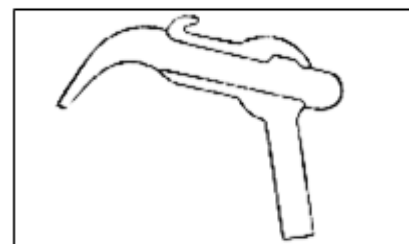


Рис. 20 – Пристосування для дозування розчинів

В аналітичному практикумі велике значення має чистота посуду, оскільки недостатньо чистий посуд є приводом помилок в аналізі. Посуд миють спочатку водопровідною, а потім дистильованою водою. Після використання посуд додатково добре миють гарячим мильним розчином, розчином перманганату калію або розчином хромової суміші. Миючий засіб потрібно вибирати з урахуванням проведених раніше хімічних реакцій в цьому посуді.

Для миття посуду готують такі розчини:

- 1) суміш 15 г тонко змеленого біхромату калію (натрію) і 500 мл концентрованої сірчаної кислоти;
- 2) 100 г біхромату калію (натрію) і 500 мл концентрованої азотної кислоти;
- 3) 4% розчин перманганату натрію (калію). Перед використанням до кожних 100 мл додають 3-5 мл концентрованої сірчаної кислоти.

Якщо ці розчини не змінюють свого забарвлення їх можна використовувати багаторазово, але під час миття цими розчинами не можна користуватись йоржиком. Йоржики (рис. 21 а) застосовують при митті посуду водою, мильним або содовим розчином. Використовують в лабораторії також пристосування для миття і знежирення посуду (рис. 21 б). Чистий посуд висушують на спеціальних дошках для сушіння (рис. 21 в).

В усіх випадках вимитий посуд ретельно відмивають водопровідною, а потім дистильованою водою. Якщо посуд чистий, то після його перевертання вода, яка стікає, вкриває стінки тонкою рівномірною плівкою.

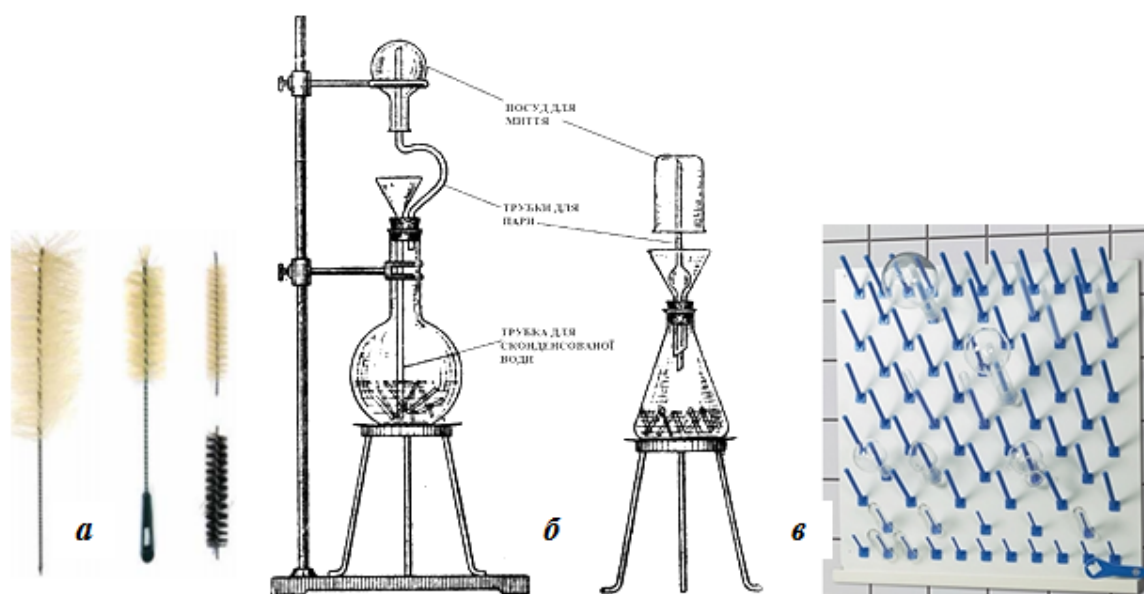


Рис. 21 – Пристосування для миття (а), знежирення (б) і сушіння (в) хімічного посуду: а – йоржі (щітки) для миття; б – знежирення паром води; в – дошка для сушіння вимитого посуду.

Поняття *реактиву* або *реагенту*:

- ✓ Хімічні *реактиви* – це чисті речовини, їх розчини, суміші чи композиції строго регламентованого складу, які застосовують для наукових досліджень та хімічного аналізу;
- ✓ У традиційному уявленні – це хімічні сполуки, склад яких можна виразити формулою;
- ✓ Хімічні реактиви виробляють або готують у формі, яка забезпечує надійність та зручність їх використання.
- ✓ Головними характеристиками реактивів є їх чистота, агрегатний стан, розчинність та стабільність.

Реактиви, що використовуються в якісному аналізі, за рідкісним винятком повинні мати кваліфікацію “чистий для аналізу” (ч.д.а.) або “хімічно чистий” (х.ч.). При цьому в напівмікрометоді аналізу частіше всього застосовують 0,5 н. розчини солей і 2 н. розчини кислот і основ. Всі неорганічні речовини розчиняють в дистильованій воді. Лише деякі реагенти розчиняють в органічних розчинниках. Реактиви, які використовують для проведення аналітичних якісних реакцій, називають ще *реагентами*.

§ 5. Деякі загальні елементи техніки лабораторних операцій

Нагрівання. Виконання багатьох операцій пов'язано з нагріванням розчинів. Нагрівання розчинів можна проводити в пробірках, стаканах, колбах на газових пальниках через азбестову сітку або на водяній бані. Пробірки, що містять розчин з осадом, нагрівають тільки на водяній бані (рис. 12), т. я. при нагріванні на вогні кипіння проходить з поштовхами і суміш може бути викинута з пробірки. Для досягнення температури вищої за 100 °С нагрівання проводять на електроплитах і газових пальниках (рис. 10).

Випарювання і прожарювання. Під час виконання реакцій і аналізів (контрольних задач) іноді потрібно дуже сильно розводити розчини, в яких потім неможливо виявити досліджувані іони. Для зменшення об'єму досліджуваного розчину проводять випарювання у фарфоровому тиглі або чашці (рис. 15) на водяній бані, або, для прискорення, на газовому пальнику через азбестовану сітку (рис. 11). Прожарювання сухого залишку, одержаного після випарювання розчину до сухого стану, проводять нагріванням тигля або чашки на відкритому полум'ї пальника. При випарюванні розчину до сухого стану, перевагу віддають нагріванню на водяній бані, бо нагрівання залишку на газовому пальнику призводить до його розкладу з утворенням оксидів,

більшість з яких нерозчинні у воді і кислотах, а це є причиною невірних результатів.

Осаджування. При осаджуванні утворюються два типу осадів: кристалічні і аморфні, і їх потрібно розрізняти на зір.

Кристалічні осади в процесі осаджування швидко осідають на дно пробірки. При обережному перевертанні пробірки кристали повільно сповзають зі стінок пробірки і відділяються при фільтруванні або центрифугуванні. Тому осаджування частіше ведуть в центрифужних конічних пробірках.

Аморфні осади являють собою пухкі, сироподібні або драглисті осади, у вигляді пластівців та маси, що повільно осаджуються, і які важко піддаються відокремленню і промиванню. Аморфні осади легко утворюють колоїдні розчини.

В якісному аналізі реакції осаджування використовують як для виявлення іонів, так і для їх розділення. Виявлення (відкриття) іонів ведуть із незначної частини розчину, що досліджується.

Осаджування ведуть переважно з гарячих розчинів, бо підвищення температури сприяє укрупненню кристалів і коагуляції колоїдів; також створюють відповідне середовище розчину (кисле, лужне чи нейтральне).

При осаджуванні іонів розчин осаджувача приливають повільно в невеликому надлишку (більше ніж стехіометрично розрахованого), при постійному перемішуванні скляною паличкою. Потім вміст пробірки нагрівають (якщо потрібно) 5-10 хвилин на водяній бані також з метою укрупнення кристалів і коагуляції колоїду.

При роботі з водяною банею потрібно слідкувати, щоб в ній завжди була вода, бо може зіпсуватись баня чи розчин або речовина, які нагрівають.

Центрифугування. Користуючись центрифугою (рис. 14) потрібно:

- застосовувати однакові по формі і об'єму пробірки (центрифужні);
- рівень рідини в пробірці повинен бути нижчим на 10-15 мм краю пробірки для запобігання розбризкування розчину;
- кристалічні осади осаджуються швидше, їх центрифугують 0,5-1,5 хвилин; аморфні осади – 2-3 хвилини;
- при появі стороннього звуку, вібрації або сильного нагрівання, негайно відключають живлення центрифуги;
- відкривати кришку центрифуги дозволяється лише після повної зупинки обертання ротора.

Після центрифугування розчин стає прозорим, осад збирається на дні пробірки. Іноді осад і при тривалому центрифугуванні не осаджується, такі осади відділяють фільтруванням.

Проба на повноту осадження. Щоб зробити висновок про повноту осадження іона, що відділяють, до прозорого розчину над осадом по стінці пробірки обережно приливають 2-3 краплі реактиву-осаджувача. Якщо в місці падіння краплі помутніння розчину не з'являється, це свідчить, що повнота осаджування досягнута. Якщо ж помутніння є, то в пробірку доливають ще близько 0,5 см³ реактиву-осаджувача, перемішують, нагрівають (якщо потрібно) і центрифугують, і потім знову перевіряють повноту осаджування.

Відділення розчину від осаду. Після виконання проби на повноту осадження прозорий центрифугат (розчин) обережно зливають по скляній паличці в іншу пробірку, не змучуючи осад. Такий процес називається *декантацією*. Осад і центрифугат аналізують окремо, якщо це необхідно за ходом аналізу. Відділяти розчин від осаду можна відбором його за допомогою капілярної піпетки, оскільки осад має достатню густину і зосереджений на дні.

Промивання осаду. Для очищення осаду від іонів, які відділяють, і надлишку реактиву-осаджувача його промивають дистильованою водою (або іншою промивною рідиною). Якщо під час промивання водою осад частково переходить в колоїдний розчин, то в дистильовану воду додають відповідний електроліт-коагулятор. Наприклад, осади гідроксидів Fe(OH)₃, Al(OH)₃ промивають 1%-ним розчином нітрату амонію NH₄NO₃ в присутності гідрату аміаку NH₃ · H₂O.

Кристалічні осади достатньо промити 2-3 рази, аморфні – 4-5 разів. При промиванні осаду пробірку тримають під невеликим кутом. Із промивали наливають 3-5 см³ дистильованої води або промивної рідини. Суміш старанно перемішують скляною паличкою і без відстоювання центрифугують. Промивну рідину обережно зливають, і операцію промивання осаду знову повторюють.

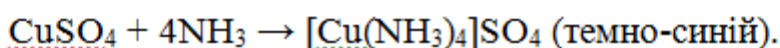
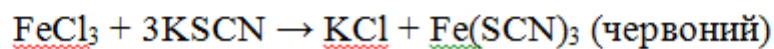
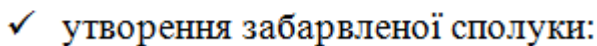
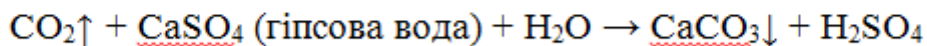
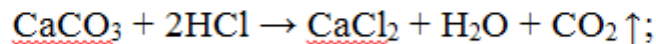
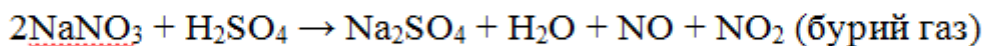
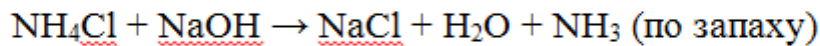
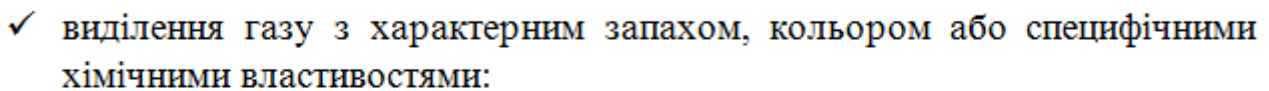
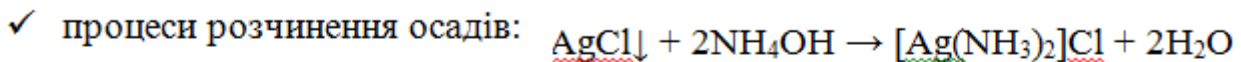
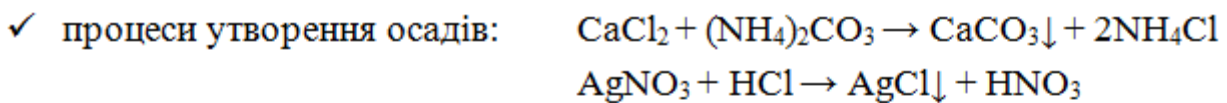
Розчинення осаду. В ході аналізу вже відомо в чому слід розчинити даний осад. Частіше всього осади розчиняють в кислотах (HCl, HNO₃, CH₃COOH). Розчинник наливають в пробірку з осадом піпеткою і обережно перемішують скляною паличкою або обережними круговими рухами пробірки. Якщо осад розчиняється не повністю, додають ще декілька крапель розчинника і пробірку підігрівають на водяній бані або газовому пальнику через азбестову сітку. При нагріванні на газовому пальнику пробірку закріплюють в тримач і отвір її

направляють вперед від себе. Якщо при нагріванні осад розчиняється не повністю, суміш центрифугують. Розчин досліджують, а нерозчинну частину осаду не використовують.

§ 6. Основні поняття якісного аналізу

Аналітичні реакції і способи їх виконання. В хімічному аналізі основним способом визначення складу хімічних сполук є виконання аналітичних реакцій.

Аналітичною може вважатися будь-яка хімічна реакція, яка супроводжується видимим зовнішнім або прихованим ефектами, що можуть бути зафіксовані. Це, наприклад:



Особливе значення для виконання якісного аналізу речовини мають *реакції розділення йонів і характерні реакції* визначення певного йона (*якісні реакції відкриття йона*).

В хімічній лабораторії аналіз звичайно ведуть мокрим шляхом. Реакції *мокрим шляхом* здійснюють при взаємодії розчинів реагентів. При цьому хімічні реактиви і досліджувані речовини можуть бути розчинені у воді, кислотах, лугах, аміаку та органічних розчинниках.

В одержаному розчині визначають наявність тих чи інших йонів - катіонів і аніонів, - які мають назву *аналіти*.

Умови виконання аналітичних якісних реакцій, їх чутливість і специфічність.

Найбільший вплив на проведення аналітичних реакцій мають:

1) кислотність середовища (рН) ; 2) температура ; 3) концентрація іонів, які виявляють.

Так, наприклад, осад, розчинні в кислотах, не утворюються в розчинах, де є надлишок кислоти. Також і осад, розчинні в лугах, не утворюються в лужному середовищі. Якщо осад розчинний і в кислотах, і в лугах, його необхідно одержати в нейтральному середовищі. Важливе значення має застосування буферних сумішей для утримання певного рН середовища:
а) ацетатний буфер $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – інтервал рН = $3,8 \div 5,8$;
б) амонійний буфер $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – інтервал рН = $8,3 \div 10,3$.

Більшість аналітичних реакцій виконують при кімнатній температурі, але деякі потрібно виконувати при нагріванні або охолодженні.

Важливою умовою реакції є достатня концентрація іонів, які виявляють. Слід пам'ятати, що, наприклад, осад утворюється тільки тоді, коли продукту реакцій буде більше, ніж його може міститись в насиченому розчині при даній температурі. Отже, *чим менш розчинний осад утворюється, тим меншою може бути концентрація іона, що виявляють, і аналітичного реагенту.* В цьому випадку говорять про *високочутливу реакцію*. І навпаки, утворення достатньо розчинного у воді осаду потребує збільшення концентрацій іона, що виявляють, і аналітичного реагенту. Такі реакції *малочутливі*. Поняття чутливості реакції відноситься не лише до реакцій осадження, але і до інших, які супроводжуються зоровим (видимим) ефектом.

Кількісно чутливість реакції характеризується :

- 1) відкриваним мінімумом;
- 2) мінімальною концентрацією;
- 3) граничним розведенням;
- 4) граничним відношенням.

Відкриваний мінімум, m – найменша кількість речовини чи іону, які можна виявити аналітичною реакцією в 1 краплі розчину ($\approx 0,03$ мл). Ця величина дуже мала, вимірюється у мікрограмах, тобто у мільйонних частинах грама, що позначають грецькою літерою γ (гамма): $1\gamma = 0,001 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ мг} = 1 \text{ мкг}$ або $1\gamma = 0,000001 \text{ г} = 10^{-6} \text{ г} = 1 \text{ мкг}$

Відкриваний мінімум використовують у взаємозв'язку з показниками граничного розведення або граничної концентрації для характеристики чутливості реакції чи реактиву.

Граничне розведення, h – це відношення вагової кількості іону, що відкривається, до загальної маси розчинника. На практиці це розуміють так, що у мінімальному об'ємі максимально розведеного розчину, що містить 1 г іонів чи речовини, їх можна встановити за допомогою певної аналітичної реакції у одній краплі досліджуваного розчину: $h = 1 : V$, де V – кількість розчинника в г. Наприклад, $h_{K^+(K_2PtCl_6)} = 1:10000$ (у краплі 1 мм³) означає, що при вмісті іону калію 1 г на 10000 мл розчину він може бути визначеним в 1 мм³ розчину (0,001 мл) за допомогою цієї реакції.

Відкриваний мінімум (m) в мкг зв'язаний з граничним розведенням (h) та мінімальним об'ємом проби (V_{min} , мл) наступним співвідношенням:

$$m = \frac{V_{min} \cdot 10^6}{h}; \quad \text{Для } K_2PtCl_6 \quad m = \frac{0,001 \cdot 10^6}{10000} = 0,1 \text{ мкг.}$$

Гранична (мінімальна) концентрація, C_{min} – це найменша концентрація речовини чи іону в розчині, за якої мінімальний об'єм цього розчину ще забезпечує позитивну аналітичну реакцію. Гранична концентрація – величина, яка обернена до граничного розведення: $C_{min} = 1/h$

Тому відкриваний мінімум (m , мкг) зв'язаний з граничною концентрацією (C_{min}) та мінімальним об'ємом (V_{min} , мл) наступним співвідношенням:

$$m = C_{min} \cdot V_{min} \cdot 10^6$$

Для K_2PtCl_6 $C_{min} = 1 : 10000 = 10^{-4}$ г, а тоді $m = 10^{-4} \cdot 10^{-3} \cdot 10^6 = 0,1$ мкг

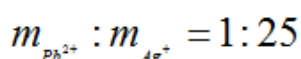
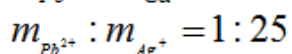
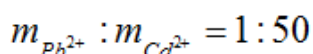
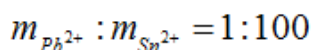
Отже, чутливість аналітичної реакції тим вища, чим більше її граничне розведення і менший її відкриваний мінімум та мінімальна концентрація.

Крім чутливості реакції велике значення має також їх *специфічність*. *Специфічна реакція* на даний іон - це така реакція, яка дозволяє визначити (відкрити) його у присутності будь-яких інших іонів. Наприклад, специфічною є реакція відкриття іонів NH_4^+ дією лугами, I_2 – крохмалем, Fe^{3+} - роданідом амонію або роданідом калію. Ці реакції є *характерними реакціями* (якісними реакціями відкриття). Але строго специфічних реагентів, що використовують в специфічних реакціях, небагато. В більшості випадків на практиці доводиться відокремлювати іони, що заважають аналізу, або шляхом реакцій розділення, або зменшувати вплив сторонніх іонів шляхом "маскування".

Тому ще одним показником чутливості, пов'язаним із специфічністю реакції, є *граничне відношення* – це відношення кількості речовини чи іону, що

відкривається за допомогою певної аналітичної реакції, до кількості сторонніх іонів чи речовин, які при цьому присутні, але ще не заважають реакції. Граничне відношення фактично є межею переходу специфічних реакцій до розряду селективних і навпаки.

Наприклад, реакція відкриття Pb^{2+} за допомогою KI (при наявності в розчині 0,0005 мг/мл Pb^{2+}) специфічна при наступному граничному відношенні:



Дробний і систематичний аналіз.

Дробний аналіз - включає відкриття іонів за допомогою специфічних реакцій в окремих порціях розчину, що аналізують, в будь-якій послідовності. Дробний аналіз використовують агрохімічні, біохімічні і ін. лабораторії у тих випадках, коли склад матеріалу, який аналізують, добре відомий і потрібно лише підтвердити наявність або відсутність деяких домішок.

Оскільки на всі іони не існує специфічних реакцій, використовують *систематичний хід аналізу*, який включає певну послідовність виконання аналітичних реакцій визначення кожного іона тільки після відкриття і видалення іонів, які цьому заважають.

В систематичному ході аналізу крім характерних реакцій (якісних реакцій відкриття) використовують і реакції розділення, маскування за допомогою загальних, групових, і селективних реагентів.

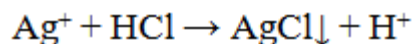
§ 7. Загальні, групові, селективні реакції і реагенти.

Способи розділення, концентрування і маскування іонів.

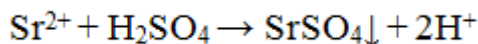
Аналітичні реакції та реагенти, які їх забезпечують, за своєю дією та чутливістю розподіляють на три типи: 1) групові, 2) селективні, 3) специфічні.

Груповими реакціями та реагентами вважаються такі, які характеризуються схожим зовнішнім ефектом при взаємодії певного реагенту (групового) з певною групою іонів, об'єднаних за спільними хімічними властивостями або положенням атомів у періодичній таблиці.

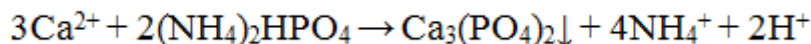
На основі дії групових реагентів проводять аналітичну класифікацію катіонів та аніонів. Наприклад, розчин HCl є груповим реагентом для іонів Ag^+ та Pb^{2+} оскільки осаджує їх із суміші, куди входять всі інші катіони:



Розчин H_2SO_4 може бути груповим реагентом для іонів Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} оскільки осаджує їх із розчину, що містить суміш різних катіонів:

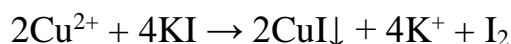
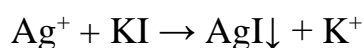
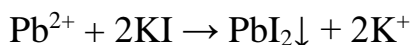


Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ чи Na_2HPO_4 або інших розчинних фосфатів вважається груповим реагентом для всіх дво- та тризарядних катіонів і Ag^+ :



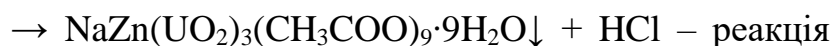
Селективними або *вибірковими* називають такі реакції або реактиви, які дають зовнішній ефект з декількома іонами, схожими за хімічними властивостями. Чим менше таких іонів, тим більша вибірковість реактиву.

Наприклад, дія розчину KI на іони Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} :

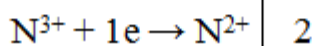
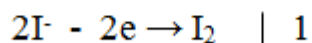
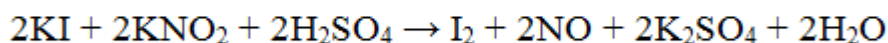
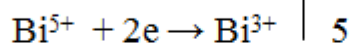
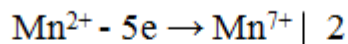
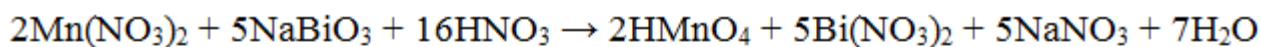


Специфічними називають такі реакції або реагенти, які дозволяють визначати певний іон у присутності будь-яких інших іонів.

Специфічних реакцій мало. Деякі аналітичні реакції можна вважати лише умовно специфічними, тобто такими, що вимагають додаткових операцій для маскуванню окремих іонів в суміші:

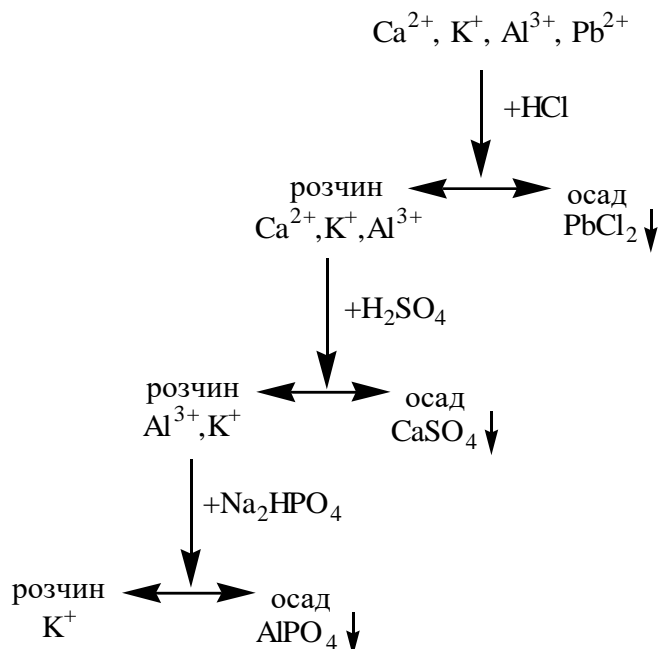


специфічна, якщо концентрація іонів Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} не перевищує концентрацію Na^+ у 20 разів.

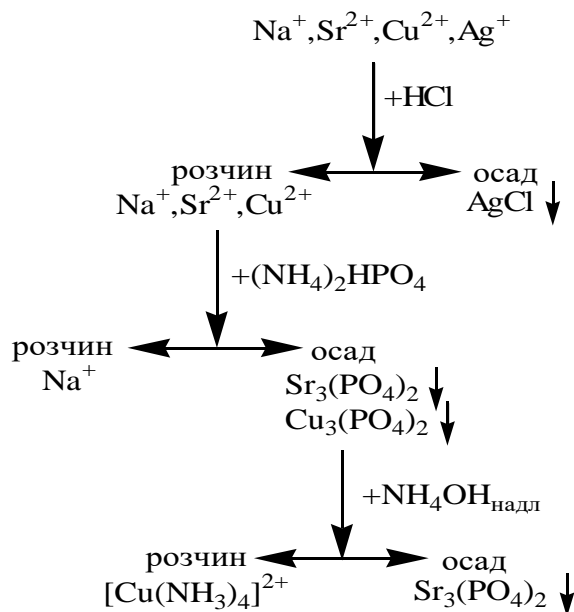


Реакції, за допомогою яких відокремлюють одні іони від інших називаються *реакціями розділення*. Ці ж реакції можуть бути використані для відкриття іонів, тобто являться *характерними* за певних умов. В більшості, реакції розділення є реакціями осаджування. Так, наприклад, катіони Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} можна відокремити від K^+ і Zn^{2+} додаванням H_2SO_4 або розчинних

сульфатів. Реакції розділення повинні задовольняти основній умові: вони повинні практично повністю відокремлювати одні іони від інших. Так наприклад, розділення катіонів Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} можна провести за схемою:



або розділення катіонів Na^+ , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ можна провести за схемою:



Якщо реакції осаджування проводять з багатьма іонами - це *загальні реакції*, в яких використовуються *загальні реагенти*: NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2S , H_2SO_4 і ін. Якщо в реакції осаджується деяка група іонів – це *групові реакції*, в яких використовуються *групові реагенти*. Na_2HPO_4 або $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HCl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2S , NaOH і ін. Якщо в реакції осаджується декілька іонів - це *селективні реакції*, в яких використовуються в якості *селективних реагентів* наприклад $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (на Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+}), K_2CrO_4 (на

Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+) та ін. При певних умовах загальні реагенти можуть працювати як групові.

Особливе значення в реакціях розділення приділяють розчиненню однотипних осадів в кислотах, лугах, солях амонію, аміаку і ін. Так, при відокремленні Ag^+ і Pb^{2+} від інших катіонів хлоридами або HCl подальше їх розділення можна провести реакцією розчинення AgCl в аміаку (PbCl_2 не розчиняється), або PbCl_2 в гарячій дистильованій воді (AgCl не розчиняється).

В аналізі аніонів використовують осаджування солей Ag^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} і ін. Одержані осадки мають різну розчинність в сильних і слабких кислотах, основах, розчинах аміаку і солей амонію.

Використання загальних, групових і селективних реакцій виявилось зручним в аналізі складних сумішей іонів. На цій основі розроблені аналітичні класифікації катіонів і аніонів.

Розділення реагентів на загальні, групові, селективні і специфічні в деякій мірі умовне; можна створити певні умови (температура, рН середовища, конкурентні реакції), щоб підвищити чутливість реакції, і групові, а особливо селективні реагенти, застосовувати як специфічні.

Основним способом підвищення чутливості реакції є *концентрування* речовин шляхом упарювання розчину, екстрагування необхідними розчинниками, співосадженням і іншими способами.

Багато якісних реакцій можуть бути характерними для декількох іонів, що не дозволяє визначити їх у присутності один одного. В такому випадку застосовують способи *маскування* або *видалення іонів, що заважають*, такими методами:

- 1) зв'язування іонів, що заважають, у комплексну сполуку. Частіше всього з цією метою використовують фторидні (Al^{3+} , Fe^{3+}), аміачні (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), ЕДТА (більшість катіонів), тіоціанатні (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) комплекси; Наприклад, для відкриття Co^{2+} в присутності Fe^{3+} потрібно замаскувати Fe^{3+} , т. я. в реакціях відкриття цих іонів застосовують однаковий характерний реагент NH_4SCN . Тому Fe^{3+} переводять у стійкий комплекс додаванням NaF : $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^{-1} \rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$ і виводять його з реакції;
- 2) видалення іонів, що заважають, з розчину в осад;
- 3) екстракція органічними розчинниками проводиться для відокремлення іонів, сполуки яких легко розчинні в органічних розчинниках. Частіше всього екстракцією видаляють іони у вигляді, наприклад, дітізонатних (Co^{2+} , Ni^{2+} ,

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) і ін. комплексів. При цьому використовують органічні розчинники, які не змішуються з водою - бензол, гексан, аміловий спирт, хлороформ, вищі спирти і ін. Наприклад, при відкритті Ni^{2+} диметилгліоксимом з аміаком в суміші катіонів Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} і ін. додають аміловий спирт, або інший органічний розчинник. Так, шар амілового спирту має характерне для Ni^{2+} рожево-червоне забарвлення;

- 4) окислення іонів, які заважають, до вищих ступенів окислення (або їх відновлення). При цьому одержують іони, які не вступають в реакцію з реагентом. Наприклад, маскування іонів Cr^{3+} (окислення до CrO_4^{2-}), Sn^{2+} (окислення до Sn^{4+}), Mn^{2+} (окислення до MnO_4^{1-} або MnO_2) і ін. Окислення звичайно проводять за допомогою H_2O_2 при нагріванні. Відновлення катіонів до елементного стану або нижчих ступенів окислення також має своє застосування. Наприклад, хлорид стануму(II) відновлює Fe^{3+} до Fe^{2+} .

§ 8. Принципи аналітичної класифікації біогенних катіонів

В ході систематичного аналізу іони виділяють із складної суміші не поодинці, а цілими групами, використовуючи відношення іонів до дії деяких реактивів – *групових реагентів*. В одному випадку групові реагенти осаджують іони (наприклад іони Cl^- осаджують Ag^+ , Pb^{2+}), в іншому, навпаки, розчиняють деякі складові частини осаду. Наприклад, $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_{\text{конц}}$ розчиняє фосфати Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і в даному випадку являється підгруповим реагентом.

Зручність застосування групових реагентів полягає в тому, що вони дозволяють розділити складну аналітичну задачу на декілька більш простих. Крім того, якщо груповий реагент не дає осаду з розчином, що аналізується, то це вказує на відсутність цілої групи катіонів.

Існує декілька класифікацій катіонів, в основу яких покладена відмінність у розчинності сполук, що ними утворені. Це дозволяє відокремлювати одні групи від інших відділенням осаду від розчину.

Найбільше поширення набули сульфідна (табл. 1), кислотно-основна (табл. 2) і аміачно-фосфатна (табл. 3) класифікація катіонів на групи.

Розчинність солей і гідроксидів катіонів, що лежить в основі аналітичної класифікації, як і всі інші властивості катіонів, функціонально пов'язана з положенням відповідних елементів у періодичній системі (див. Додаток 1).

Класичною вважається *сульфідна (сірководнева)* класифікація катіонів на групи. Вона логічна, тісно пов'язана з Періодичною системою елементів,

базується на використанні властивостей різних сполук елементів – сульфідів, карбонатів, хлоридів, аміакатів, полісульфідів тощо.

Катіони s-елементів, які мають 2- і 8-електронну конфігурацію зовнішнього шару (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), є слабкими поляризаторами і при взаємодії подібних катіонів з сульфід-іонами не відбувається помітної деформації електронних оболонок. Такі катіони, як правило, не утворюють важкорозчинних у воді сульфідів і відносяться до I та II аналітичних групам. Катіони Ag^+ , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} та інші, що мають багатоелектронні зовнішні шари (18 і 18+2), є сильними поляризаторами і в той же час легко поляризуються самі. При взаємодії подібних катіонів з оболонками сульфід-іонів відбувається сильна поляризація обох іонів і значна деформація їх зовнішніх електронних оболонок. При цьому, як правило, утворюються сульфідні з дуже малою розчинністю.

Теорія та практика сірководневого методу добре відпрацьована, метод характеризується чітким розділенням компонентів та високою чутливістю специфічних реакцій, що використовуються. Метод легко поєднується з дробним та іншими способами аналізу. Однак, недоліками методу є те, що сірководень – *дуже отруйний газ*, який має неприємний запах, тому робота з H_2S потребує доброї вентиляції або спеціально обладнаного приміщення; для одержання газоподібного H_2S потрібна відповідна апаратура, а також *необхідно дотримуватися особливих пересторог*.

Тому частіше користуються змішаною аміачно-фосфатною і кислотно-основною класифікацією катіонів.

Кисотно-основна класифікація катіонів та оснований на ній безсірководневий метод аналізу включає застосування хлороводневої HCl , сульфатної H_2SO_4 кислот, розчину луку NaOH та аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як групових або підгрупових реагентів.

Основними властивостями катіонів у цій класифікації є розчинність їх хлоридів, сульфатів і гідроксидів, а також амфотерність гідроксидів катіонів IV групи і розчинність гідроксидів VI групи у концентрованому аміаку, тобто здатність їх утворювати амінокомплекси. У кислотно-основній системи при поділі на групи можна зустрітися з труднощами, особливо якщо концентрації поділюваних катіонів сильно розрізняються.

Таблиця 1 – Сульфідна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
1	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Відсутній	Відсутні
2	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , (Pb^{2+})	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	Осади (CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3) розчиняються в кислотах, не розчиняються в лугах, розчині амоніаку
3	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	Осади (ZnS , MnS , NiS , CoS , FeS , Fe_2S_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$) розчиняються в кислотах
4	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+}	H_2S (у присутності HCl)	Осади (CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS , SnS_2 , As_2S_3) не розчиняються в кислотах. Сульфід Sb_2S_3 , SnS , SnS_2 , As_2S_3 розчиняються в полісульфіді амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
5	Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$	HCl	Осади (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2) не розчиняються в розведених кислотах

Таблиця 2 – Схема кислотно-основної класифікації катіонів (*n* – нерозчинний, *p* – розчиняється)

Група	Катіони	Груповий реагент	Властивості утворених осадів			
			Розчинність в :			
			H_2O	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	HCl , HNO_3	NaOH
1	NH_4^+ , Na^+ , K^+	немає	-	-	-	-
2	Ag^+ , Pb^{2+}	HCl	<i>n</i> (PbCl_2 <i>p</i> в гарячій H_2O)	<i>p</i> $[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$	<i>n</i>	<i>n</i> <i>p</i> Na_2PbO_2
3	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	H_2SO_4 (розв. 20%)	<i>n</i>	<i>n</i> <i>p</i> $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$	<i>n</i>	<i>n</i>
4	Al^{3+} , Zn^{2+}	NaOH	<i>n</i>	<i>n</i> $[\text{Me}^{n+}(\text{NH}_3)_{2n}]^{n+}$	<i>p</i>	<i>p</i>
5	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	NaOH (надлишок)	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>n</i>
6	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>n</i>	<i>p</i> $[\text{Me}^{n+}(\text{NH}_3)_{2n}]^{n+}$	<i>p</i>	<i>n</i>

Аміачно-фосфатна класифікація катіонів базується на використанні відмінностей в розчинності утворених фосфатів у воді, слабких і сильних кислотах, лугах і водному розчині аміаку. Груповими реагентами використовують: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ або Na_2HPO_4 в присутності аміаку; HCl (табл. 3). Цей метод розділення катіонів на групи включає визначення катіонів: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} .

Таблиця 3 – Схема аміачно-фосфатної класифікації катіонів

Група	Катіони	Груповий реагент	Властивості утворених осадів				
			Розчинність (<i>p</i>) або нерозчинність (<i>н</i>) в :				
			H_2O	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CH_3COOH	HCl , HNO_3	NaOH
1	NH_4^+ , Na^+ , K^+	немає	-	-	-	-	-
2	А Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>н</i>	<i>н</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>н</i>
	Б Fe^{3+} , Al^{3+}				<i>н</i>		
3	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2HPO_4	<i>н</i>	$[\text{Me}^{n+}(\text{NH}_3)_{2n}]^n$, $[\text{Me}^{n+}(\text{NH}_3)_{3n}]^n$	<i>p</i>	<i>p</i>	Na_2ZnO_2
4	Pb^{2+} , Ag^+	HCl	<i>н</i> $(\text{PbCl}_2 \text{ } p$ в гар. $\text{H}_2\text{O})$	<i>н</i> $p [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	<i>н</i>	<i>н</i>	<i>p</i> Na_2PbO_2 <i>н</i>

Серед найважливіших біогенних катіонів агроекологічна практика виділяє такі:

- ✓ макроелементи: NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} ;
- ✓ мікроелементи: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} ;
- ✓ важкі та радіоактивні, токсичні елементи: Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} .

У посібнику на розгляд (вивчення) пропонується 18 найважливіших для живих організмів іонів, перелічених вище.

Аміачно-фосфатний метод аналізу катіонів в методичному плані має ряд переваг, особливо при дослідженні водних розчинів :

- ✓ не потрібно використовувати отруйний і погано пахучий сірководень;
- ✓ відсутність PO_4^{3-} у вихідній суміші (якщо PO_4^{3-} присутній, в нейтральному і лужному середовищі він утворює осад з багатозарядними катіонами);
- ✓ достатньо висока точність і експресність методу.

При вивченні властивостей іонів і характерних реакцій слід звертати увагу на умови їх виконання (кислотність середовища - рН, температура, концентрація іона, відношення осаду до кислот, основ, тобто його розчинність і ін.) Тому при розгляді властивостей катіонів аналітичних груп особлива увага звертається на здатність осадів розчинятись в кислотах і лугах, а також в аміаку. Ці властивості осадів використовують для вибору оптимальних умов проведення характерної реакції.

Отже, студенту пропонується після одержання того чи іншого осаду випробувати його розчинність в кислотах (CH_3COOH , HNO_3 , або HCl , іноді H_2SO_4), в основах (NaOH або KOH), іноді в аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

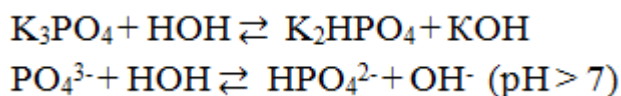
§ 9. Аміачно-фосфатний метод аналізу катіонів.

Перша аналітична група катіонів (NH_4^+ , Na^+ , K^+)

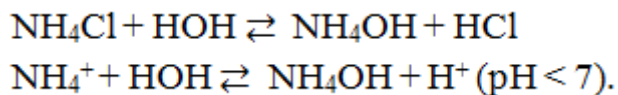
Загальна характеристика катіонів I аналітичної групи. До I аналітичної групи катіонів належать іони лужних металів та йон амонію NH_4^+ . Всі катіони цієї групи одновалентні, а йон амонію за властивостями у сполуках є повним аналогом катіона калію. Особливістю катіонів I аналітичної групи є розчинність у воді більшості їх сполук. Так, наприклад, добре розчинні: фосфати, хлориди, нітрати, сульфати, карбонати, гідроксиди і інші.

Тому катіони I аналітичної групи не можуть бути одночасно осаджені за допомогою якогось одного реактиву, тобто вони не мають групового реагенту, що відрізняє I групу катіонів від усіх інших груп.

Розчини солей, утворених катіонами натрію, калію та слабкими кислотами, мають лужну реакцію внаслідок гідролізу:



Розчини солей амонію і сильних кислот – кислу реакцію:



При нагріванні і прожарюванні солі натрію і калію стійкі, солі амонію – легко розкладаються (особливо амонійні солі летких кислот).

Катіони I аналітичної групи відіграють важливу роль в біохімічних і агрохімічних процесах. Іони K^+ і NH_4^+ необхідні для мінерального живлення рослин і входять до складу найважливіших мінеральних добрив: KNO_3 , K_2SO_4 , KCl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Сполуки Na^+ , K^+ (хлориди, фосфати, гідрокарбонати, складні органічні речовини) являються незамінними складовими частинами тканин і фізіологічних рідин. 0,9% розчин NaCl (фізіологічний розчин) використовують при втраті крові і біологічних дослідженнях. Наявність в природних водах іонів NH_4^+ є ознакою забрудненості вод. Тому, при визначенні якості води, обов'язково роблять пробу на наявність NH_4^+ .

В таблиці 22 наведена дія і умови дії загальних і характерних реактивів, порівняння яких дозволяє використати найкращі з них для відокремлення і відкриття катіонів першої групи із суміші.

За зведеними у таблиці 4 даними можна зробити висновки:

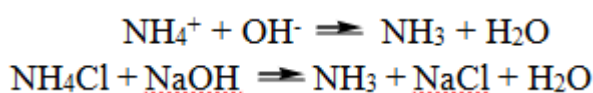
- ✓ при відкритті іонів NH_4^+ реагентами є: NaOH , KOH , Na_2CO_3 (K_2CO_3); при цьому інші катіони першої групи відкриттю NH_4^+ не заважають;
- ✓ відкриттю іонів K^+ заважають іони NH_4^+ , тому із суміші іони NH_4^+ потрібно видаляти шляхом випарювання розчину і послідуєчого прожарювання;
- ✓ відкриттю іонів Na^+ реагентом $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ заважають іони NH_4^+ т. я. у водному розчині в результаті гідролізу солей амонію – реакція кисла;
- ✓ відкриттю іонів Na^+ цинкураніацетатом, катіони I групи не заважають.

Виконання характерних реакції іона NH_4^+ .

1) *Їдкі луги NaOH , KOH* виділяють із солей амонію при нагріванні газоподібний аміак. Реакція високочутлива, специфічна, граничне розведення $h = 1 : 5\ 000\ 000$.

Умови виконання реакції: реакція проводиться при нагріванні.

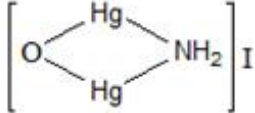
Наприклад:



Хід виконання реакції: До 4 – 5 крапель солі амонію (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і ін.), додають 3 – 4 краплі лугу NaOH або KOH і гріють на водяній бані. За запахом аміаку NH_3 можна виявити NH_4^+ -іон, але краще використовувати лакмусовий папір, змочений дистильованою водою. Смужку лакмусового паперу тримають в парах над пробіркою, не торкаючись стінок пробірки. При забарвленні лакмусового паперу в синій колір (а фенолфталеїнового – в рожевий) – роблять висновок про наявність NH_4^+ , бо газоподібний аміак взаємодіє з водою і створює лужне середовище.



Таблиця 4 – Огляд реакцій на катіони I аналітичної групи

Реагенти	К а т і о н и		
	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺
1. Загальні <i>KOH (NaOH)</i> (при кип'ятінні)	NH ₃	-	-
<i>Na₂CO₃ (K₂CO₃)</i> (при кип'ятінні)	NH ₃	-	-
2. Характерні <i>реактив Несслера -</i> <i>K₂[HgI₄] + KOH</i> (заважають Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ та ін)	 червоно-бурий осад	-	-
<i>Na₃[Co(NO₂)₆] – гекса-</i> <i>нітрокобальтат (III)</i> <i>натрію</i>	(NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] жовтий осад	K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] жовтий осад	-
<i>Na₃[Co(NO₂)₆] + HCl</i>	H ₃ [Co(NO ₂) ₆] розчин	H ₃ [Co(NO ₂) ₆] розчин	-
<i>Na₃[Co(NO₂)₆] +</i> <i>NaOH</i>	Co(OH) ₃ бурий осад	Co(OH) ₃ бурий осад	-
<i>NaHC₄H₄O₆ -</i> <i>гідротартат натрію</i> (при охолодженні, помішуючи)	NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆ білий кристалічний	KHC ₄ H ₄ O ₆ білий кристалічний	-
<i>NaHC₄H₄O₆ + HCl</i>	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ розчин	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ розчин	-
<i>NaHC₄H₄O₆ + NaOH</i>	NH ₄ NaC ₄ H ₄ O ₆ розчин	KNaC ₄ H ₄ O ₆ розчин	-
<i>K[Sb(OH)₆] - гексагід-</i> <i>роксостибіат калію</i>	HSbO ₃ білий аморфний	-	Na[Sb(OH) ₆] білий кристалічний
<i>K[Sb(OH)₆] + NH₃ · H₂O</i>	HSbO ₃ білий аморфний	-	HSbO ₃ білий аморфний
<i>K[Sb(OH)₆] + HCl</i>	HSbO ₃ білий аморфний	-	HSbO ₃ білий аморфний
<i>K[Sb(OH)₆] + KOH</i>	-	-	Na ₃ SbO ₄ розчин
<i>Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₉</i> <i>цинкураніацетат</i>	-	-	NaZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ 9H ₂ O жовто-зелений осад

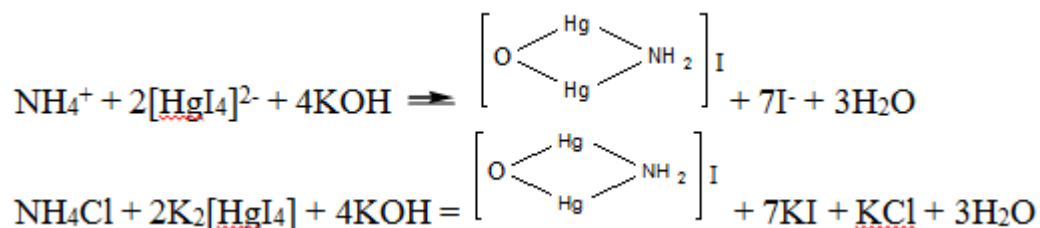
2) *Реактив Несслера - K₂[HgI₄] + KOH* утворює з розчинами солей амонію характерний червоно–бурий осад. Реакція високочутлива (граничне розведення $h = 1 : 10000000$), застосовується для відкриття слідових кількостей NH₄⁺, особливо при аналізі питної води на наявність NH₄⁺.

Умови виконання реакції :

- мала концентрація йону амонію (або надлишок реактиву Несслера);

- відсутність багатозарядних катіонів, наприклад: Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} та ін., що утворюють забарвлені осади з лугами.

Наприклад :



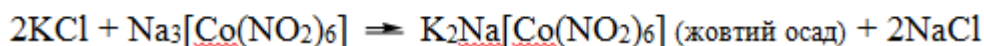
Хід виконання реакції : До 3 – 4 крапель розбавленого розчину солі амонію (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та ін.) додають 4 – 5 крапель реактиву Несслера. Спостерігають утворення червоно–бурого осаду йодиду оксодимеркурамонію. В разі наявності лише слідових кількостей іонів NH_4^+ розчин лише забарвлюється в жовтий або оранжевий колір.

Виконання характерних реакцій іона K^+ .

1) Гексанітрокобальтат(III) натрію $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ виділяє K^+ з розчинів його солей у вигляді жовтого кристалічного осаду подвійної солі калію і натрію. Реакція достатньо чутлива (граничне розведення $h = 1 : 13000$)

Умови виконання реакції : $\text{pH} = 4 - 7$; відсутність NH_4^+ .

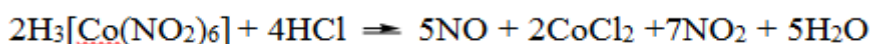
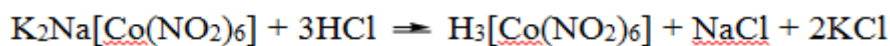
Наприклад : $2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \Rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (жовтий осад)



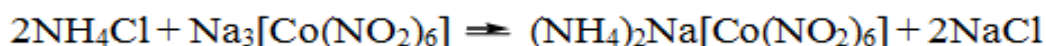
Хід виконання реакції : До 3–5 крапель розчину солі K^+ (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 та ін.), додають 3-4 краплі реагенту $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Утворюється жовтий кристалічний осад.

Перевірка умов виконання реакції :

- ✓ $\text{pH} = 4-5$ (оцтовокисле середовище). Осад $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ не розчиняється.
- ✓ $\text{pH} = 1-3$ (сильнокисле середовище). Утворюється нестійка кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, характерне жовте забарвлення відсутнє:



- ✓ $\text{pH} = 8 - 12$ (лужне середовище). Реагент $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в лужному середовищі розкладається з утворенням темно–бурого аморфного осаду $\text{Co}(\text{OH})_3$:
- ✓ присутність NH_4^+ заважає виконанню реакції, так як при цьому також випадає жовтий, кристалічний осад:



2) Гідротартрат натрію $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ виділяє з розчинів солей іони K^+ у вигляді білого дрібнокристалічного осаду гідротартрату калію. Реакція малочутлива (граничне розведення $h = 1 : 1000$).

Умови виконання реакції : рН = 4 – 7; відсутність NH_4^+ ; охолодження; створення центрів кристалізації (потиранням паличкою); достатня концентрація іонів K^+ і реагенту.

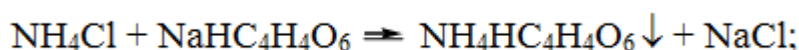
Наприклад : $\text{K}^+ + \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- \rightleftharpoons \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ білий кристалічний осад



Хід виконання реакції : До 4 – 5 крапель розчину солі K^+ додають таку ж кількість реагенту $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, потирають скляною паличкою стінки пробірки при охолодженні (пробірку тримають під струменем холодної води). Утворюється білий кристалічний осад.

Перевірка умов виконання реакції :

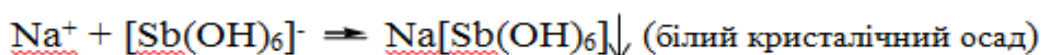
- ✓ рН = 4 – 5 (оцтовокисле середовище). Оцтова кислота слабкіша за винну кислоту і не розчиняє осад $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$;
- ✓ рН = 1 – 3 (сильнокисле середовище). Сильні кислоти розчиняють осад $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, т.я. утворюється розчинна винна (винно-кам'яна) кислота: $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{KCl}$;
- ✓ рН = 8 – 12 (лужне середовище). Луги NaOH , (KOH) , розчиняють осад $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, т.я. утворюються розчинні середні солі $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тартрат калію), або $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (сегнетова сіль);
- ✓ присутність іонів NH_4^+ заважає проведенню реакції, т.я. утворюється також малорозчинний білий осад $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:



- ✓ підвищення температури; розчинність осаду помітно зростає при нагріванні;
- ✓ недостатня концентрація іонів K^+ : з розбавлених розчинів осад $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не утворюється (осад помітно розчиняється навіть в холодній воді).

Виконання характерних реакцій іона Na^+ .

1) Гексагідроксостибіат калію $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ виділяє з розчинів солей Na^+ білий кристалічний осад гексагідроксостибіату натрію $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Реакція не досить чутлива (граничне розведення $h = 1 : 3300$).



Умови виконання реакції : рН = 7; відсутність іонів NH_4^+ ; охолодження ; створення центрів кристалізації (потиранням паличкою); достатня концентрація іонів Na^+ і реагенту.

Хід виконання реакції : До 3 – 5 крапель нейтрального, або слабколужного розчину, що досліджується, солі NaCl (Na_2SO_4 , NaNO_3 або ін.) додають 2 – 3 краплі розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ і потирають стінки пробірки скляною паличкою при охолодженні. Випадання білого кристалічного осаду свідчить про наявність іонів Na^+ .

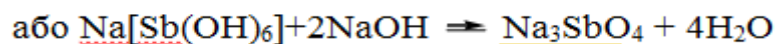
Перевірка умов виконання реакції :

- ✓ рН = 1 – 3 (сильнокисле середовище): в кислому середовищі реагент $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ розкладається, в результаті чого утворюється білий аморфний осад метасурм'яної кислоти HSbO_3 :



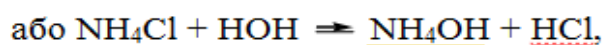
Тому, кислі розчини спочатку нейтралізують лугом KOH , або K_2CO_3 ;

- ✓ рН = 9 – 12 (сильнолужне середовище): осад $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ розчиняється з утворенням середньої солі Na_3SbO_4 :



Тому, лужний розчин перед аналізом нейтралізують слабкою кислотою, за звичай оцтовою;

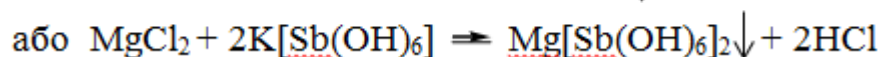
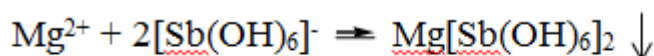
- ✓ присутність іонів NH_4^+ заважає визначенню Na^+ , бо солі амонію (NH_4Cl , NH_4NO_3 та ін.) у водних розчинах підлягають гідролізу, створюючи кисле середовище:



тоді у кислому середовищі іде розкладання реагенту $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ з утворенням метасурм'яної кислоти.

Тому, відкривати іон Na^+ цією реакцією можна тільки після відкриття NH_4^+ і видалення його шляхом випарювання розчину і прожарювання солі.

- ✓ Іони Mg^{2+} також заважають виявленню Na^+ , оскільки утворюють з реагентом $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ білий кристалічний осад гексагідроксостибіату магнію:

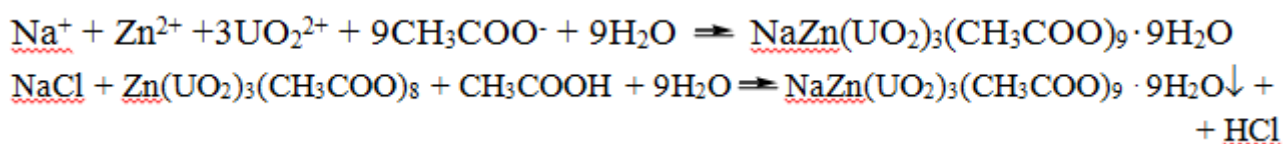


Цей осад помилково можна прийняти за $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Тому, перед визначенням іона Na^+ потрібно видалити іон Mg^{2+} ;

- ✓ нагрівання підсилює розчинність $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, тому краще охолоджувати пробірку під проточною холодною водою;
- ✓ розбавлення аналізованого розчину і зменшення концентрації іонів Na^+ не дає позитивної реакції, осад $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ не утворюється. Тому, дуже розбавлені розчини концентрують шляхом випаровування.

2) *Цинкуранілацетат* $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ у нейтральному розчині утворює з солями Na^+ зеленувато-жовтий кристалічний осад натрій-цинк-ураніл-ацетату $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Реакція дуже чутлива (граничне розведення $h = 1 : 1000000$); специфічна - іони Na^+ можна визначити у присутності великого надлишку (20 кратному) інших іонів : NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} та ін.

Умови виконання реакції : $\text{pH} = 4 - 7$ (оцтовокисле середовище); створення центрів кристалізації (потиранням паличкою).



Хід виконання реакції : До 4 – 5 крапель розчину солі NaCl (Na_2SO_4 , NaNO_3) додають 7 – 9 крапель реагенту і потирають стінки пробірки скляною паличкою. У присутності іонів Na^+ випадає зеленувато-жовтий осад. Цю реакцію можна виконувати на предметному склі (з меншою кількістю реагентів – 1 – 2 краплі). В разі присутності у пробі великих кількостей іонів K^+ - аналізований розчин перед дослідженням розбавляють в 2 – 3 рази дистильованою водою.

§ 10. Друга аналітична група катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+})

Загальна характеристика II аналітичної групи. За аміачно-фосфатною класифікацією до групи входять, крім лужноземельних металів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} та магній, ще катіони *d-елементів* Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , а також *p-елемент* Al^{3+} .

Спільним для катіонів елементів II групи є те, у воді розчинні їхні хлориди, броміди, нітрати, нітроти, ацетати. Сульфати магнію, мангану, феруму (II і III), алюмінію також розчинні, а сульфати Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} - нерозчинні у воді.

Розчинність гідроксидів лужноземельних металів збільшується в порядку збільшення заряду ядра від кальцію до барію. Гідроксид алюмінію має

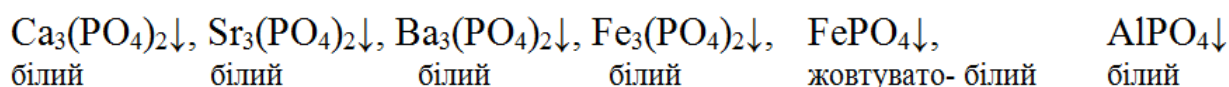
амфотерний характер, тобто розчиняється і в кислотах, і в лугах. Гідроксиди Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} - нерозчинні у воді.

Карбонати всіх катіонів II групи нерозчинні у воді. Деякі мають велику схильність до гідролізу, внаслідок чого переходять в гідроксиди, якщо розчинність останніх менша за розчинність карбонатів. Так, солі Fe^{3+} , Al^{3+} утворюють при взаємодії з карбонатом натрію не карбонати, а відповідні гідроксиди.

Частина катіонів другої групи є активними комплексоутворювачами (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+}). Дія основних реагентів на катіони II групи наведена в табл. 5.

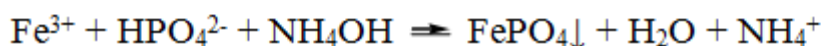
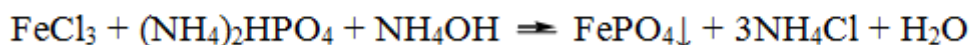
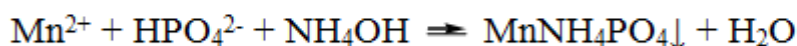
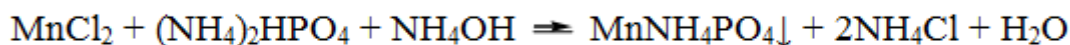
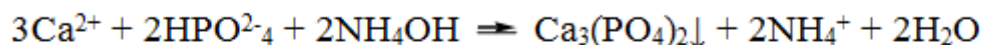
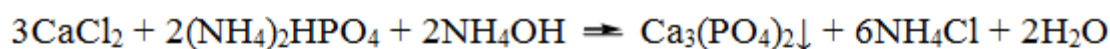
Дія групового реагенту на катіони II аналітичної групи.

Груповим реагентом на II групу катіонів є $(NH_4)_2HPO_4$ в присутності NH_4OH . При $pH \approx 9$ ($NH_4OH + NH_4Cl$) іони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} осаджуються груповим реагентом у вигляді середніх солей:



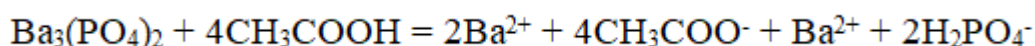
а іони Mg^{2+} , Mn^{2+} - у вигляді подвійних солей: $MgNH_4PO_4 \downarrow$, $MnNH_4PO_4$
білий білий

Наприклад:



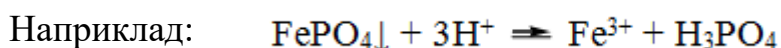
На відміну від фосфатів III аналітичної групи, всі одержані осадки не розчиняються в надлишку NH_4OH . По розчинності фосфатів в оцтовій кислоті, катіони II аналітичної групи підрозділяють на дві підгрупи:

- ✓ фосфати ПА-підгрупи катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) – розчинні в оцтовій кислоті.

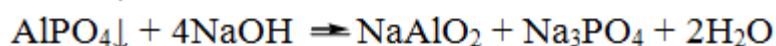
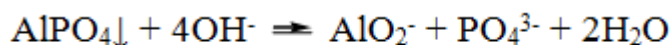


- ✓ фосфати ПВ-підгрупи катіонів (Fe^{3+} , Al^{3+}) – не розчинні в оцтовій кислоті.

Фосфати обох підгруп розчиняються в мінеральних кислотах.



Фосфат алюмінію, завдяки амфотерності алюмінію, розчиняється і в лугах:

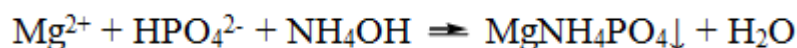


Хід виконання реакцій : До 8-10 крапель розчину $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ додати 4-5 крапель NH_4OH , 7-9 крапель NH_4Cl і 5-8 крапель розчину солі відповідного катіону. Випадає осад. Перевірити розчинність одержаного осаду в NH_4OH , HCl , CH_3COOH і NaOH . Для цього осад розділити на 5 пробірок і в кожному з чотирьох додати відповідний розчинник.

Написати рівняння реакцій в молекулярному, іонному та скороченому іонному вигляді, а також порівняти свої спостереження з даними табл. 5.

Виконання характерних реакцій іону Mg^{2+} .

1) *Гідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$* при $\text{pH} \approx 9$ ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) осаджує із розчинів солей Mg^{2+} білий кристалічний осад MgNH_4PO_4 , тобто якісною реакцією на Mg^{2+} є дія групового реагенту при відсутності інших катіонів II і III групи:



Наприклад: $\text{MgSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Хід виконання реакції: Див. дію групового реагенту на катіони II групи.

Mg^{2+} відкривають в останню чергу, при відсутності всіх інших катіонів. Реакція відкриття не дуже чутлива - відкриваний мінімум $m = 3$ мкг, граничне розведення $h = 10$ мл/г.

Виконання характерних реакцій іону Ca^{2+} .

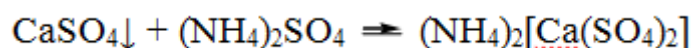
1) *Сірчана кислота або розчинні сульфати* в присутності ацетону осаджують білий осад CaSO_4 з концентрованих розчинів солей кальцію:



Наприклад: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$

Реакція чутлива - відкриваний мінімум $m = 0,04$ мкг.

Осад CaSO_4 добре розчиняється в концентрованому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ внаслідок утворення комплексної солі $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



Ця властивість Ca^{2+} використовується для видалення із суміші і визначення Sr^{2+} у вигляді SrSO_4 , який нерозчинний у $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

Хід виконання реакції: До 3-4 крапель концентрованого розчину солі Ca^{2+} додати 1-2 краплі Na_2SO_4 . Звернути увагу на одержаний осад і записати свої спостереження.

Таблиця 5 – Огляд реакцій катіонів другої аналітичної групи

Реагенти	<u>Ca</u> ²⁺	<u>Sr</u> ²⁺	<u>Ba</u> ²⁺	<u>Mg</u> ²⁺	<u>Mn</u> ²⁺	<u>Fe</u> ²⁺	<u>Fe</u> ³⁺	<u>Al</u> ³⁺
<i>Для групового реагенту</i>								
(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH	<u>Ca₃(PO₄)₂↓</u> білий	<u>Sr₃(PO₄)₂↓</u> білий	<u>Ba₃(PO₄)₂↓</u> білий	<u>MgNH₄PO₄↓</u> білий	<u>MnNH₄PO₄↓</u> білий	<u>Fe₃(PO₄)₂↓</u> білий	<u>FePO₄↓</u> жовто-білий	<u>AlPO₄↓</u> білий
+ NH ₄ OH надлишок	–	–	–	–	–	–	–	–
+ CH ₃ COOH	<u>Ca(CH₃COO)₂</u>	<u>Sr(CH₃COO)₂</u>	<u>Ba(CH₃COO)₂</u>	<u>Mg(CH₃COO)₂</u>	<u>Mn(CH₃COO)₂</u>	<u>Fe(CH₃COO)₂</u>	–	–
<i>Для загальних реагентів</i>								
NaOH				<u>Mg(OH)₂↓</u> білий	<u>Mn(OH)₂↓</u> білий	<u>Fe(OH)₂↓</u> сіро-зелений + [O] + H ₂ O → <u>Fe(OH)₃↓</u> бурий	<u>Fe(OH)₃↓</u> бурий	<u>Al(OH)₃↓</u> білий
+ надлишок	–	–	–	–	–	–	–	<u>NaAlO₂</u>
NH ₄ OH	–	–	–	<u>Mg(OH)₂↓</u> білий	<u>Mn(OH)₂↓</u> білий	<u>Fe(OH)₂↓</u> білий	<u>Fe(OH)₃↓</u> бурий	<u>Al(OH)₃↓</u> білий
(NH ₄) ₂ CO ₃ або Na ₂ CO ₃	<u>CaCO₃↓</u> білий	<u>SrCO₃↓</u> білий	<u>BaCO₃↓</u> білий	<u>(MgOH)₂CO₃↓</u> білий	<u>MnCO₃↓</u> білий	<u>FeCO₃↓</u> білий + [O] + H ₂ O → <u>Fe(OH)₃↓</u> бурий	<u>Fe(OH)₃</u> бурий	<u>Al(OH)₃</u> білий
H ₂ SO ₄ або розчинні сульфати	<u>CaSO₄ ↓</u> білий	<u>SrSO₄↓</u> білий	<u>BaSO₄↓</u> білий	–	–	–	–	–
+ (NH ₄) ₂ SO ₄ насичений	(NH ₄) ₂ [<u>Ca(SO₄)₂</u>] безбарвний	–	–	–	–	–	–	–

Реагенти	<u>Ca</u> ²⁺	<u>Sr</u> ²⁺	<u>Ba</u> ²⁺	<u>Mg</u> ²⁺	<u>Mn</u> ²⁺	<u>Fe</u> ²⁺	<u>Fe</u> ³⁺	<u>Al</u> ³⁺
Для характерних реагентів								
H ₂ SO ₄ (розчинні сульфати) в ацетоні	<u>CaSO₄</u> ↓ <i>білий</i>	<u>SrSO₄</u> ↓ <i>білий</i>	<u>BaSO₄</u> ↓ <i>білий</i>	–	–	–	–	–
+ (NH ₄) ₂ SO ₄ насичений	(NH ₄) ₂ [<u>Ca(SO₄)₂</u>] <i>безбарвний</i>	–	–	–	–	–	–	–
<u>CaSO₄·2H₂O</u> (насичений розчин)	–	<u>SrSO₄</u> ↓* <i>білий (при нагріванні)</i>	<u>BaSO₄</u> ↓ <i>білий</i>	–	–	–	–	–
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	<u>CaC₂O₄</u> ↓* <i>білий</i>	<u>SrC₂O₄</u> ↓ <i>білий</i>	<u>BaC₂O₄</u> ↓ <i>білий</i>	<u>MgC₂O₄</u> <i>осадження не повне</i>	<u>MnC₂O₄</u> ↓ <i>білий</i>	–	–	–
<u>K₂CrO₄</u> + <u>CH₃COOH</u>	–	–	<u>BaCrO₄</u> ↓* <i>жовтий</i>	–	–	–	–	–
<u>K₂Cr₂O₇</u> + <u>CH₃COONa</u>	–	–	<u>BaCrO₄</u> ↓* <i>жовтий</i>	–	–	–	–	–
<u>NaBiO₃</u> + <u>HNO₃</u>	–	–	–	–	<u>HMnO₄</u> * <i>малиново- фіалковий</i>	–	–	–
<u>PbO₂</u> + <u>HNO₃</u>	–	–	–	–	<u>HMnO₄</u> * <i>малиново- фіалковий</i>	–	–	–
H ₂ O ₂ + буферна суміш (NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	–	–	–	–	<u>MnO₂</u> ↓ <i>бурий</i>	<u>Fe(OH)₃</u> ↓ <i>бурий</i>	<u>Fe(OH)₃</u> ↓ <i>бурий</i>	–

Реагенти	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + NaOH	$\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CH})_6]_2$ червоуватий розчин	–	–	–	$\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ бурий $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ світло- коричневий	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ темно-синій * $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ білий + $[\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ бурий	$\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ бурий $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ бурий	–
Диметил- глюксим $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (реактив Чугаєва) + NH_4OH	–	–	–	–	–	$\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ рожево- червоний розчин	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ бурий	–
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{CaK}\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ білий	$\text{SrK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ білий	$\text{BaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ білий	$\text{SMgK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ білий	$\text{MnK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ білий	$\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ білий + $[\text{O}] \rightarrow$ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$ синій	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$ темносиній*	не реагує
NH_4SCN або KSCN	–	–	–	–	–	–	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ криваво- червоний*	–
$\text{CH}_3\text{COONa} +$ $t^\circ\text{C}$	–	–	–	–	–	–	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ бурий осад*	білий осад

* - може бути використана як характерна реакція катіону

« – » - реакція не відбувається або не супроводжується видимим зовнішнім ефектом

При розділенні і відкритті іонів Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} із їхньої суміші використовують властивості розчинів солей Ca^{2+} не утворювати каламуті з гіпсовою водою (насичений водний розчин $CaSO_4$) на відміну від Ba^{2+} і Sr^{2+} .

2) Оксалат амонію $(NH_4)_2C_2O_4$ утворює з іонами Ca^{2+} білий кристалічний осад CaC_2O_4 :

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CaC_2O_4 \downarrow$$

Наприклад: $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightleftharpoons CaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$

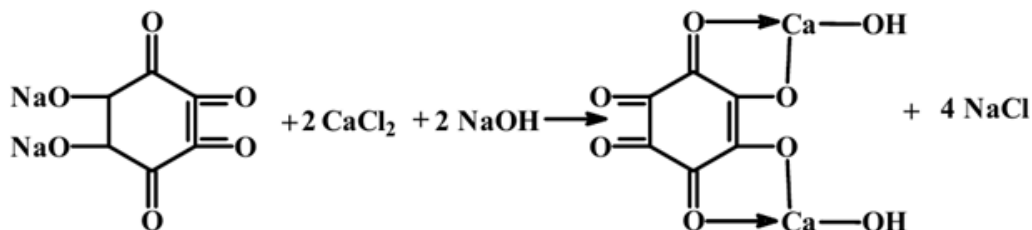
Осад добре розчиняється у мінеральних кислотах, але не розчиняється у оцтовій кислоті:

$$CaC_2O_4 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2C_2O_4$$


Хід виконання реакції: До 3-4 крапель розчину солі Ca^{2+} додати 2-3 краплі розчину оксалату амонію, нагріти. Перевірити розчинність осаду в мінеральних кислотах та оцтовій кислоті.

Заважають визначенню Ca^{2+} наявність в пробі Mn^{2+} , Ba^{2+} і Sr^{2+} , які дають з оксалатом амонію аналогічні осади. Цю реакцію використовують при визначенні Ca^{2+} в присутності лише катіонів I групи.

3) Натрію родизанат утворює з іонами Ca^{2+} осад фіалкового кольору:



Реакція чутлива - відкриваний мінімум $m = 1$ мкг.

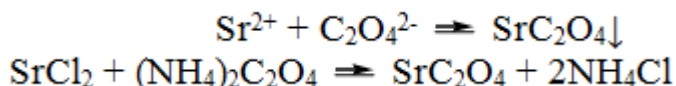
Хід виконання реакції: У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі $CaCl_2$, додають декілька крапель $NaOH$ і стільки ж краплин розчину натрію родизанату. Спостерігають утворення фіалкового осаду кальцію родизанату.

Цією реакцією Ca^{2+} може бути визначеним у присутності Sr^{2+} , Ba^{2+} , які з натрій родизанатом у кислому середовищі не взаємодіють.

Виконання характерних реакцій іону Sr^{2+} .

1) H_2SO_4 або розчинні сульфати дають з іонами Sr^{2+} білий осад $SrSO_4$:

Наприклад:



Осад практично не розчинний в кислотах.

Хід виконання реакції: До 2-3 крапель розчину солі Sr^{2+} додати 2-3 краплі концентрованого розчину $(NH_4)_2SO_4$ і підігріти. Записати свої спостереження.

Відкриттю Sr^{2+} заважає наявність Ba^{2+} , а тому його попередньо відкривають і видаляють. Наявність Ca^{2+} не заважає визначенню Sr^{2+} при дії

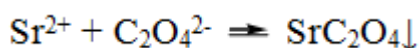
концентрованої розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, тому що Ca^{2+} утворює розчинну сполуку $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

2) *Гіпсова вода* (насичений водний розчин CaSO_4) утворює з іонами Sr^{2+} осад (каламуть) SrSO_4 . Гіпс, хоч і малорозчинна сполука ($\text{ДР} = 6,1 \cdot 10^{-5}$), але більш розчинна, ніж SrSO_4 ($\text{ДР} = 2,8 \cdot 10^{-7}$). Тому концентрація SO_4^{2-} в насиченому розчині CaSO_4 достатня, щоб був перевищений коефіцієнт розчинності SrSO_4 . Відкриваний мінімум $m = 100$ мкг/мл.

Хід виконання реакції : До 2-3 крапель розчину солі Sr^{2+} додати 2-3 краплі насиченого розчину CaSO_4 . Суміш підігріти. Звернути увагу на отриманий осад.

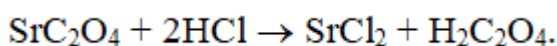
Наявність в розчині Ba^{2+} заважає відкриттю Sr^{2+} , тому що Ba^{2+} з гіпсовою водою також дає каламуть BaSO_4 ($\text{ДР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

3) *Оксалат амонію* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ утворює з іонами Sr^{2+} білий осад SrC_2O_4 :



Наприклад: $\text{SrCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{SrC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

Осад добре розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в оцтовій кислоті: $\text{SrC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



Хід виконання реакції : До 3-5 крапель розчину солі Sr^{2+} додати 2-3 краплі розчину оксалату амонію, нагріти. Перевірити розчинність осаду в мінеральних кислотах та оцтовій кислоті.

Визначенню Sr^{2+} цією реакцією заважає наявність Ca^{2+} і Ba^{2+} в пробі, які дають з оксалатом амонію такі ж самі осади.

Виконання характерних реакцій іона Ba^{2+} .

1) H_2SO_4 і її розчинні солі осаджують із розчинів іони Ba^{2+} у вигляді дрібнокристалічного осаду BaSO_4 : $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$

Наприклад: $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$.

Осад BaSO_4 не розчиняється ні в сильних, ні в слабких кислотах, ні в лугах.

Чутливість реакції висока - відкриваний мінімум $m = 0,4$ мкг, граничне розведення $h = 1,25 \cdot 10^5$ мл/г.

Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі Ba^{2+} додати 2-3 краплі розчину Na_2SO_4 . Одержаний осад розділити на 2 пробірки і перевірити розчинність в HCl і CH_3COOH .

Наявність Ca^{2+} , Sr^{2+} заважають визначенню Ba^{2+} цією реакцією, тому що вони також утворюють з розчинними сульфатами білі осади.

Насичений розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ осаджує Ba^{2+} , Sr^{2+} , але не осаджує Ca^{2+} , тому що утворюється розчинна сполука $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

2) *Гіпсова вода* (насичений розчин CaSO_4) на холоді із розчинів солей Ba^{2+} осаджує білий осад BaSO_4 : $\text{BaCl}_2 + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{CaCl}_2$.

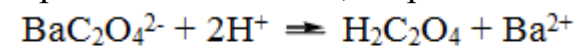
Відкриваний мінімум $m = 10$ мкг/мл.

Виконання реакції: До 3-4 крапель розчину солі Ba^{2+} додати 3-4 краплі гіпсової води. Звернути увагу на осад, який зразу ж випадає. Ca^{2+} не заважає проходженню цієї реакції, тому що не утворює осаду з гіпсовою водою, а Sr^{2+} утворює незначну каламуть і то лише при нагріванні.

3) *Оксалат амонію* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаджує із розчинів солей Ba^{2+} білий кристалічний осад BaC_2O_4 . Чутливість реакції невисока (граничне розведення $h = 1 : 2000$): $\text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow$

Наприклад: $\text{BaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{BaC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

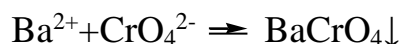
Осад розчиняється в мінеральних кислотах (HCl , HNO_3), не розчиняється в холодному 2н. розчині CH_3COOH , а при сильному нагріванні розчиняється і в CH_3COOH :



Хід виконання реакції: До 5-6 крапель розчину солі Ba^{2+} додати 2-3 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Одержаний осад розділити на 2 пробірки і перевірити розчинність в HCl , холодній CH_3COOH і при кипінні.

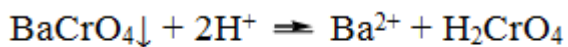
Визначенню Ba^{2+} заважають іони Ca^{2+} , Sr^{2+} і Mn^{2+} .

4) *Хромат калію* K_2CrO_4 осаджує із розчинів солей Ba^{2+} жовтий осад BaCrO_4 :



Наприклад: $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{KCl}$

Осад добре розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в оцтовій кислоті:



Хід виконання реакції: До 3-5 крапель розчину солі Ba^{2+} додати 3-4 краплі 2н. розчину K_2CrO_4 . Одержаний осад розділити на дві пробірки і перевірити розчинність в HCl (HNO_3) і оцтовій кислоті.

При $\text{pH} = 3-5$ в оцтовокислому середовищі Sr^{2+} не заважає визначенню Ba^{2+} , тому що SrCrO_4 розчиняється в CH_3COOH . Ca^{2+} також не заважає визначенню Ba^{2+} , тому що CaCrO_4 розчиняється навіть у воді.

5) *Дихромат калію* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ осаджує із розчинів солей Ba^{2+} жовтий осад BaCrO_4 . Реакція специфічна і використовується для розділення суміші катіонів

Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (відділення Ba^{2+}): $2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{H}^+$

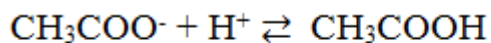
Наприклад: $2\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$

Реакція достатньо чутлива - відкриваний мінімум $m = 10$ мкг, граничне розведення $h = 1,4 \cdot 10^4$ мл/г.

BaCrO_4 добре розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється в оцтовій кислоті. Осад випадає у вигляді BaCrO_4 , а не BaCr_2O_7 . Це пояснюється тим, що у водних розчинах хроматів і дихроматів існує рівновага :



При підвищенні концентрації іонів H^+ рівновага зміщується в сторону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Але BaCrO_4 настільки погано розчиняється, що концентрація CrO_4^{2-} в оцтовокислому середовищі достатня для його осадження. Для повноти осадження BaCrO_4 необхідно зменшити концентрацію іонів H^+ . Для цього додають розчин ацетату натрію, який зв'язує іони H^+ :



Таким чином, замість сильної кислоти утворюється слабка оцтова кислота, в якій BaCrO_4 не розчиняється.

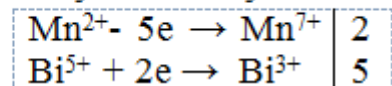
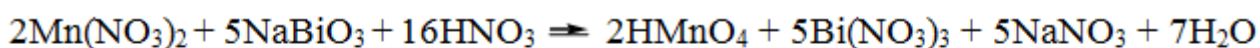
Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі Ba^{2+} додати 1 краплю CH_3COONa і 2-3 краплі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Одержаний осад розділити на дві пробірки і перевірити розчинність в HCl (HNO_3) і CH_3COOH .

Іони Sr^{2+} і Ca^{2+} не заважають визначенню Ba^{2+} за допомогою цієї реакції.

Виконання характерних реакцій іона Mn^{2+} .

Іон Mn^{2+} в кислому середовищі легко окислюється до іона MnO_4^- сильними окислювачами, такими як NaBiO_3 , PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ тощо (див. Додаток 2). Процес окислення супроводжується зміною кольору розчину. Майже безбарвні розчини солей Mn^{2+} , окислюючись до MnO_4^- забарвлюються в малиново-фіолетовий колір.

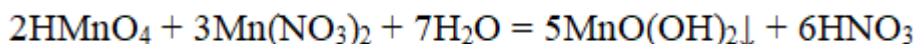
1) *Вісмутат натрію NaBiO_3* в присутності HNO_3 окислює Mn^{2+} до MnO_4^- :



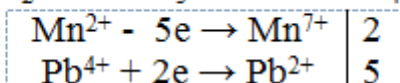
Реакція специфічна, відкриваний мінімум $m = 0,1$ мкг/мл.

Хід виконання реакції : До 1-2 крапель розчину солі Mn^{2+} ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ або MnSO_4) додати трошки твердого NaBiO_3 і 2-3 мл 2н. HNO_3 . Звернути увагу на колір розчину.

Відкриттю Mn^{2+} заважають наявність Cl^- , Br^- , I^- , тому що вони відновники і можуть окислюватися іоном MnO_4^- , що призводить до обезбарвлення розчину. Для виконання реакції потрібно брати дуже мало розчину солі Mn^{2+} , тому що надлишок її відновлює MnO_4^- до $MnO(OH)_2$ чорного кольору :



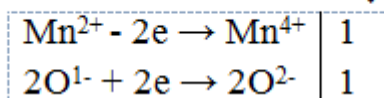
2) Диоксид свинцю PbO_2 , в присутності концентрованого розчину HNO_3 , також окислює Mn^{2+} до MnO_4^- :



Хід виконання реакції : До 1-2 крапель розчину солі Mn^{2+} ($Mn(NO_3)_2$ або $MnSO_4$) додати трошки порошку PbO_2 і 10-15 крапель концентрованої HNO_3 . Суміш збавтати і нагріти до кипіння, прокип'ятити 1-2 хвилини. Після охолодження додати 5-6 крапель води. Наявність малиново-фіолетового кольору розчину свідчить про те, що в розчині були іони Mn^{2+} .

На відміну від попередньої реакції потрібно користуватися концентрованою HNO_3 і суміш підігрівати до кипіння. Інші умови ті ж самі.

3) Пероксид водню H_2O_2 в лужному середовищі окислює Mn^{2+} до Mn^{4+} (осад H_2MnO_3 або MnO_2 чорного кольору) :



Реакція досить чутлива - відкриваний мінімум $m = 0,1$ мкг/мл.

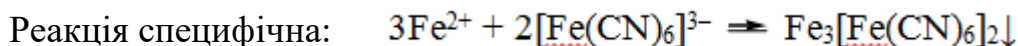
Хід виконання реакції : До 2-3 крапель розчину солі Mn^{2+} додати 2-3 краплі 2н. NH_4OH і 3-4 краплі 3% розчину H_2O_2 . Суміш нагріти на водяній бані. Зафіксувати свої спостереження.

Окислення Mn^{2+} до Mn^{4+} може проходити і в кислому середовищі, але тоді необхідно використовувати сильні окисники ($KClO_3$).

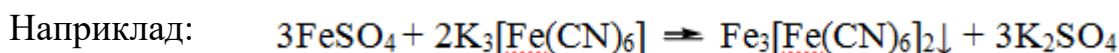
Цю реакцію використовують для відділення Mn^{2+} від інших катіонів в ході систематичного аналізу їх суміші.

Виконання характерних реакцій іона Fe^{2+} .

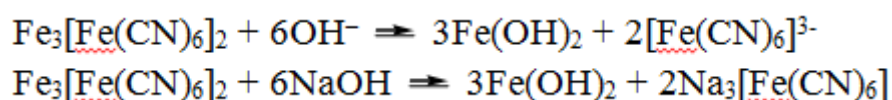
1) Гексаціаноферат(III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ - червона кров'яна сіль дає з іонами Fe^{2+} в кислому середовищі темно-синій осад $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ – “турнбулеву синь”.



Чутливість реакції - відкриваний мінімум $m = 0,05$ мкг.



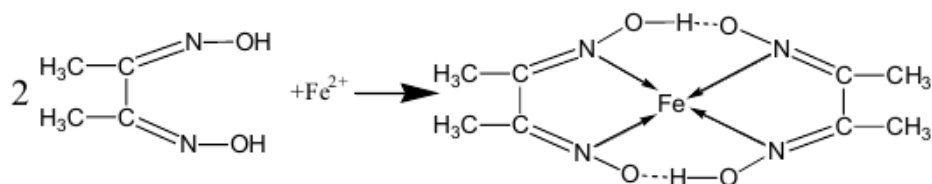
Осад не розчиняється в кислотах, але розкладається лугами. При цьому утворюється гідроксид заліза(II):



Хід виконання реакції: До 2-3 крапель розчину солі заліза(II) додати 1 краплю 2н. HCl і 1-2 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Спостерігати утворення темно-синього осаду, де колір є характерною специфічною ознакою реакції. Перевірити дію лугів на осад.

Fe^{3+} з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не дає темно-синього осаду, тому не заважає відкриттю Fe^{2+} . Присутність окислювачів, які окислюють Fe^{2+} в Fe^{3+} або відновників, які відновлюють $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ заважають виконанню цієї реакції, тому що Fe^{2+} з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дає білий осад $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який окислюється киснем повітря в $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2) Диметилглюксим (реактив Чугасва) з іонами Fe^{2+} в аміачному розчині (рН \approx 8) утворює розчинну комплексну сполуку - диметилглюксимат Fe(II) рожево-червоного кольору (див. табл. 5) :



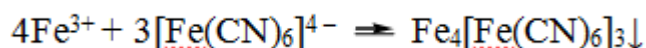
Чутливість реакції - відкриваний мінімум $m = 2$ мкг/мл.

Хід виконання реакції: До 2-3 крапель розчину солі Fe^{2+} додати 2-3 краплі NH_4OH і 2-3 краплі спиртового розчину диметилглюксиму. Спостерігати за кольором утвореного розчину.

Наявність Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} заважають визначенню Fe^{2+} і навпаки, тому що з диметилглюксимом Ni^{2+} утворює також осад рожево-червоного кольору. При необхідності Ni^{2+} зв'язують в комплексну сполуку $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ дією KCN. В присутності Fe^{3+} і Cu^{2+} реакцію проводять, з додаванням винної кислоти, щоб запобігти утворенню $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в аміачному розчині.

Виконання характерних реакцій іона Fe^{3+} .

1) Гексаціаноферат(II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - жовта кров'яна сіль – утворює з іонами Fe^{3+} в кислому середовищі темно-синій осад $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ - “берлінську лазур”. Реакція специфічна і дуже чутлива (граничне розведення $h = 1 : 10^6$), використовується для “відкриття” катіону Fe^{3+} :



Наприклад: $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\downarrow + 12\text{KCl}$.

Осад не розчиняється в кислотах, але розкладається лугами. При цьому утворюється гідроксид заліза(III) :



Хід виконання реакції: До 2-3 крапель розчинної солі заліза(III) додати 1 краплю 2н. HCl і 1-2 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Випадає темно-синій осад. Перевірити дію лугів на осад.

Осадженню заважає надлишок $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який частково розчиняє берлінську лазур, переводить її в колоїдний розчин.

Проведенню реакції заважають окислювачі, які окислюють $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і відновники, які відновлюють Fe^{3+} до Fe^{2+} . В присутності оксалатів осад не випадає, а з'являється тільки синє забарвлення.

2) Роданід амонію (або калію) NH_4SCN або KSCN утворює з іоном Fe^{3+} ряд забарвлених у червоно-бурий колір розчинних комплексних сполук: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $[\text{FeSCN}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Реакція специфічна дуже чутлива (відкриваний мінімум $m = 0,25$ мкг), особливо в присутності органічних розчинників, наприклад, ізоамілового спирту, використовується для "відкриття" катіону Fe^{3+} .

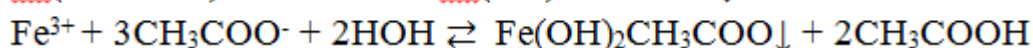
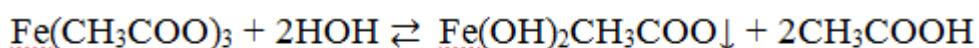
Наприклад, $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{SCN} = \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$

Хід виконання реакції: До 2-3 крапель розчину солі заліза (III) додати 1 краплю 2н. HCl і 2-3 краплі NH_4SCN або KSCN . З'являється криваво-червоне забарвлення розчину.

Реакції заважають фториди, фосфати, тартрати і оксалати, які зв'язують Fe^{3+} в комплекс. Заважають іони Co^{2+} , які утворюють з NH_4SCN міцні комплекси, а також окисники (KMnO_4 , KNO_2 , H_2O_2 та інші), які руйнують роданід-іон.

3) Ацетат натрію CH_3COONa дає з іонами Fe^{3+} розчин темно-червоного кольору: $3\text{CH}_3\text{COONa} + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{NaCl}$

При розбавленні водою і кип'ятінні $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ підлягає гідролізу, при цьому випадає осад оснóвної солі ацетату заліза(III) червоно-бурого кольору:



Хід виконання реакції : До 2-3 крапель розчину солі Fe^{3+} додати 3-4 краплі ацетату натрію. Звернути увагу на колір розчину. Далі до суміші додати 10-15 крапель дистильованої води і підігріти на водяній бані. Випадає осад.

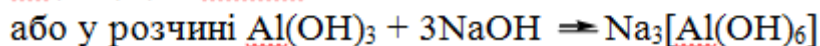
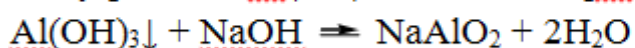
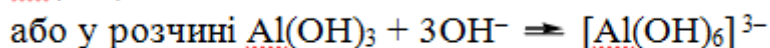
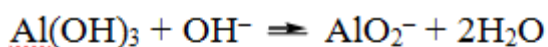
Іон Fe^{3+} при нагріванні і за наявності надлишку ацетату можна повністю осадити і видалити.

Виконання характерних реакцій іона Al^{3+} .

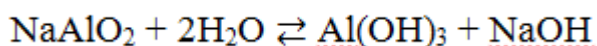
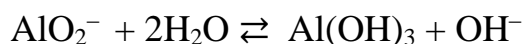
1) *Луги (NaOH або KOH)* виділяють із розчинів солей Al^{3+} білий аморфний осад $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ця реакція використовується для виокремлення із суміші та “відкриття” катіону Al^{3+} : $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$.

Наприклад, $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$

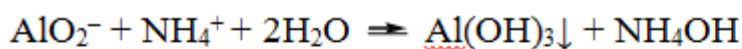
В надлишку лугів $\text{Al}(\text{OH})_3$ розчиняється з утворенням алюмінатів:



Алюмінати, як солі слабких кислот, підлягають гідролізу у водних розчинах:



Рівновага зміщується вправо або вліво в залежності від концентрації іонів H^+ і OH^- в розчині, тобто від рН розчину. Якщо до алюмінату додати сухий NH_4Cl , або його насичений розчин, то останній реагує з їдким натром: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH}$. При утворенні NH_4OH замість NaOH рН розчину зменшується до 7-8, тобто рівновага зміщується вправо і знову випадає осад $\text{Al}(\text{OH})_3$. Цьому сприяє підігрівання розчину. В загальному вигляді реакція гідролізу алюмінату в присутності NH_4Cl має вигляд:

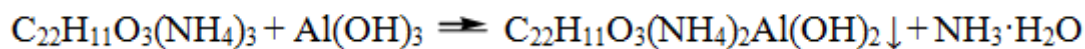


Хід виконання реакції : До 4-5 крапель розчину солі Al^{3+} додати 1-2 краплі 2н. розчину NaOH до утворення осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$, а далі додати надлишок цього ж лугу до розчинення осаду. До одержаного алюмінату додати 2-3 мл дистильованої води і NH_4Cl (кристали) до утворення насиченого розчину. Суміш підігріти на водяній бані. Утворюється аморфний осад $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Заважає проходженню реакції наявність Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , які з NH_4OH утворюють осад. Повинні бути відсутні винна, лимонна, щавлева кислота,

гліцерин, які утворюють стійкі комплексні сполуки з Al^{3+} , типу $H_3[Al(C_4H_4O_6)_3]$, $H_3[Al(C_2O_4)_3]$ та інші.

2) *Алюмінон* ($C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$) - амонійна сіль ауриINTRикарбонової кислоти – утворює з Al^{3+} внутрішньокмплексну сіль червоного кольору:



Реакція дуже чутлива, відкриваний мінімум $m = 0,1$ мкг/мл.

Хід виконання реакції : До 3-5 крапель розчину солі Al^{3+} додати 2-3 краплі 2н. розчину CH_3COOH і 3-5 крапель 0,1% розчину алюмініона. Суміш нагріти на водяній бані, перемішати, додати до неї 2н. розчин NH_4OH до лужної реакції (проба на лакмус) і 2-3 краплі 2н. розчину $(NH_4)_2CO_3$. Випадає осад червоного кольору.

Проведенню реакції заважають Fe^{3+} , Cu^{2+} , які з алюмініоном утворюють забарвлені сполуки.

§ 11. Третя аналітична група катіонів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

Загальна характеристика III аналітичної групи. За аміачно-фосфатною класифікацією до групи входять катіони *d-елементів* четвертого періоду, що й визначає їхні типові хімічні властивості і утворюваних ними сполук – оксидів, гідроксидів, солей.

Так, більшість сполук катіонів III групи малорозчинні у воді. Нерозчинні у воді сульфідн, карбонати, оксалати, фосфати, арсенати, силікати, гексаціаноферати (II і III), хромати, а також йодид міді(I).

Також не розчинні у воді гідроксиди і оксиди Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . $Zn(OH)_2$ має амфотерні властивості - може розчинятися і в кислотах і в лугах.

Розчинними у воді є хлориди (крім $CuCl$), нітрати, ацетати, сульфати.

Більшість сполук катіонів III аналітичної групи забарвлені: солі купруму(II), кобальту, нікелю, всі сульфідн, за виключенням ZnS - білого кольору.

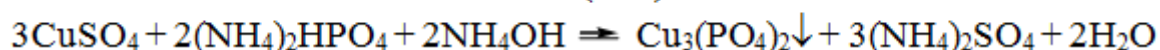
Катіони III аналітичної групи є добрими кмплексоутворювачами і на цій властивості будують їхнє відкриття.

Дія групового реагенту на катіони Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

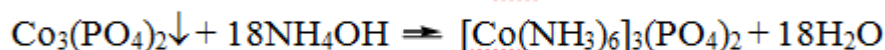
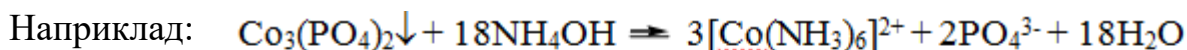
Груповим реагентом III аналітичної групи катіонів є $(NH_4)_2HPO_4$, який при рН ~ 8 (буферна суміш NH_4OH + NH_4Cl) із розчинів солей осаджує осадн:

$Cu_3(PO_4)_2 \downarrow$,	$Zn_3(PO_4)_2 \downarrow$,	$Co_3(PO_4)_2 \downarrow$,	$Ni_3(PO_4)_2 \downarrow$
блакитний	білий	фіалковий	зеленуватий

Наприклад,

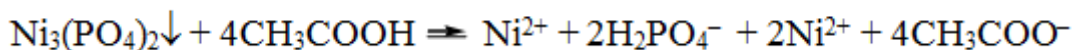
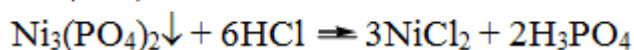
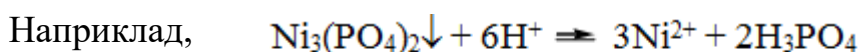


На відміну від фосфатів катіонів II групи, фосфати катіонів III аналітичної групи добре розчиняються в надлишку гідроксиду амонію, при цьому утворюються комплексні сполуки.

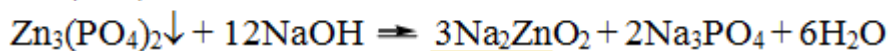
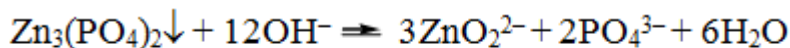


рожево-коричневий

Фосфати Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , і Ni^{2+} також добре розчиняються у оцтовій і мінеральних кислотах.



Фосфат цинку, на відміну від інших фосфатів III групи катіонів, розчиняється у надлишку лугів:



Хід виконання реакцій. У пробірку налити 8-10 крапель $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, додати 3-5 крапель NH_4OH і 7-10 крапель NH_4Cl , а далі 5-7 крапель розчину солі відповідного катіону.

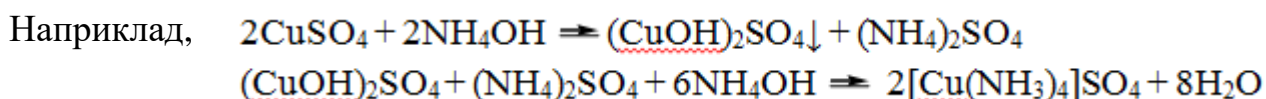
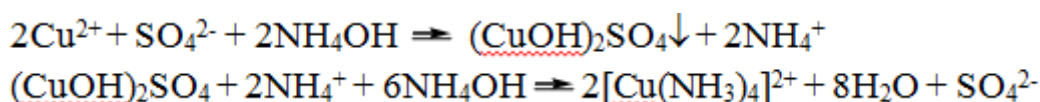
Перевірити розчинність кожного утвореного осаду в NH_4OH , HCl , CH_3COOH і NaOH . Для цього потрібно осад розділити на 5 пробірок, і до чотирьох пробірок з осадом додати відповідний розчинник у надлишку.

Написати рівняння реакцій у молекулярному, іонному і скороченому іонному вигляді, а також свої спостереження.

Дія загальних реагентів на катіони III аналітичної групи наведена у таблиці 6.

Виконання характерних реакцій іона Cu^{2+} .

1) NH_4OH , який додається у невеликій кількості до розчину солі міді, осаджує основну сіль зеленуватого кольору, яка дуже легко розчиняється у надлишку реактиву. При цьому утворюється аміачна комплексна сполука міді інтенсивно синього кольору. Завдяки достатній чутливості (відкриваний мінімум $m = 30$ мкг/мл; граничне розведення $h = 1 : 25000$), реакція специфічна використовується в ході аналізу для "відкриття" іона Cu^{2+} :

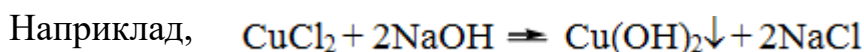
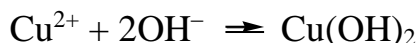


При підкисленні розчину аміачний комплекс міді руйнується внаслідок зв'язування молекул NH_3 іонами H^+ з утворенням більш стійкого комплексу NH_4^+ , при цьому колір розчину змінюється до блакитного.

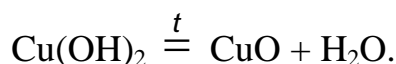
Хід виконання реакції: До 3-4 крапель розчину солі міді поступово по краплям додавати розчин NH_4OH до утворення основної солі (осад), а далі – надлишок NH_4OH до розчинення осаду і утворення розчину комплексної сполуки інтенсивно синього кольору.

При цьому Ni^{2+} , Co^{2+} повинні бути видалені, тому що вони також реагують з NH_4OH і заважають проведенню реакції (див. табл. б). Повинні бути відсутні відновники, які відновлюють Cu^{2+} до Cu^+ в аміачному середовищі.

2) *Луги NaOH і KOH* утворюють з іонами Cu^{2+} блакитний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ має слабкі амфотерні властивості, тому частково розчиняється в надлишку NaOH або KOH (особливо при нагріванні) з утворенням купритів. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагріванні чорніє внаслідок перетворення в CuO :



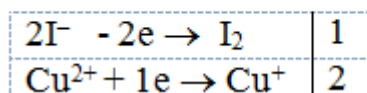
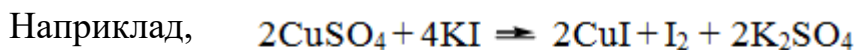
В присутності деяких органічних сполук (гліцерину, винної або лимонної кислоти), що містять в молекулі гідроксильні групи, іон Cu^{2+} утворює комплексні сполуки синього кольору, які не осаджуються при дії лугів.

Хід виконання реакції:

а) До 3-4 крапель розчину солі міді додати 2-3 краплі NaOH або KOH до утворення осаду блакитного кольору.

б) До 3-4 крапель розчину солі міді додати 3-4 краплі гліцерину або винної (лимонної) кислоти і декілька крапель лугу. Опишіть свої спостереження.

3) *При дії йодиду калію KI* на розчин CuSO_4 іони I^- окислюються до I_2 , а Cu^{2+} відновлюються до Cu^+ , внаслідок чого розчин буріє: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$



Таблиця 6 – Огляд реакцій катіонів третьої аналітичної групи

Реагент	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
<i>Для групового реагенту</i>				
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ або Na_2HPO_4 при $\text{pH} \approx 8$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ блакитний	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ білий	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ бузковий	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ салатний
+ NH_4OH (надлишок)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PO}_4)_2$ інтенсивно синій	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PO}_4)_2$ безбарвний	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{PO}_4)_2$ рожево-коричневий	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{PO}_4)_2$ безбарвний
<i>Для загальних реагентів</i>				
NaOH краплями + надлишок NaOH	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ блакитний	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ білий Na_2ZnO_2 безбарвний	$(\text{CoOH})_x\text{An}^{x-} \downarrow$ синій $\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$ рожевий $\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow$ темно-бурий	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$ світло-зелений у присутності окиснювачів: $\text{Ni}(\text{OH})_3 \downarrow$ чорно-бурий
NH_4OH (по краплям) + надлишок NH_4OH	$(\text{CuOH})_x\text{An}^{x-} \downarrow$ зеленуватий $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_x^{2+}\text{An}^{x-*}$ інтенсивно-синій	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ білий $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_x^{2+}\text{An}^{x-}$ безбарвний	$(\text{CoOH})_x\text{An}^{x-} \downarrow$ бузковий $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_x^{2+}\text{An}^{x-}$ брудно-жовтий	$(\text{NiOH})_x\text{An}^{x-} \downarrow$ зеленуватий $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_x^{2+}\text{An}^{x-}$ синій
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (по краплям) + надлишок $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ блакитний $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ інтенсивно-синій	$(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ білий $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ безбарвний	$(\text{CoOH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ фіолетовий $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3$ синій	$(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ зелений $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3$ світло-салатний

* Реакція "відкриття"

Реагент	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
<i>Дія характерних реагентів</i>				
NH ₄ OH надлишок (NH ₃ · H ₂ O)	[Cu(NH ₃) ₄] _x ²⁺ An ^{x-} * <i>інтенсивно-синій</i>	[Zn(NH ₃) ₄] _x ²⁺ An ^{x-} <i>безбарвний</i>	[Co(NH ₃) ₆] _x ²⁺ An ^{x-} <i>брудно-жовтий</i>	[Ni(NH ₃) ₆] _x ²⁺ An ^{x-} <i>синій</i>
NaOH надлишок	Cu(OH) ₂ ↓ <i>блакитний осад</i>	Na ₂ ZnO ₂ <i>безбарвний розчин</i>	Co(OH) ₂ ↓ <i>рожевий осад</i>	Ni(OH) ₂ ↓ <i>зелений осад</i>
KI	CuI↓ + I ₂ білий осад CuI <i>забарвлений I₂ у бурій колір</i>	–	–	–
K ₄ [Fe(CN) ₆] (кисле середовище)	Cu ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ <i>червоно-бурий осад, розкладається в лугах</i>	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ <i>Білий осад</i>	Co ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ <i>Зеленуватий осад</i>	Ni ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ <i>жовто-зелений осад</i>
K ₃ [Fe(CN) ₆] (кисле середовище)	Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ <i>зелено-коричневий осад</i>	Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓* <i>жовто-гірчичний осад</i>	Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ <i>бурувато-червоний осад</i>	Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ <i>жовто-зелений осад</i>
Дитизон (C ₁₃ N ₄ H ₁₂ S) у CCl ₄	дитизонат міді (C ₁₃ N ₄ H ₁₀ S) ₂ Cu <i>червонувато-бурий</i>	дитизонат цинку (C ₁₃ N ₄ H ₁₀ S) ₂ Zn <i>малиново-червоний</i>		
NH ₄ SCN або KSCN + аміловий спирт	Cu(SCN) ₂ ↓ <i>чорний осад → білий осад CuSCN</i>		(NH ₄) ₂ [Co(SCN) ₄]* <i>синій розчин (заважає Fe³⁺)</i>	
KNO ₂ + CH ₃ COOH			K ₃ [Co(NO ₂) ₆] <i>жовтий</i>	
α-нітрозο-β-нафтол (реактив Іл'їнського) C ₁₀ H ₆ (NO)OH			Co(C ₁₀ H ₆ NOO) ₃ ↓ <i>червоно-бурий осад</i>	
Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) (CH ₃ CNOH) ₂ + NH ₄ OH до pH = 8	Cu(CH ₃ CONHCO·CH ₃) ₂ <i>у розчині диметилгліоксимат міді бурого кольору</i>	–	[(CH ₃) ₄ C ₄ N ₄ O ₄ H ₂]Co <i>буро-зелений розчин</i>	[(CH ₃) ₄ C ₄ N ₄ O ₄ H ₂]Ni ↓ <i>рожево-червоний*</i>

* - може бути використана як характерна реакція катіону

« – » - реакція не відбувається або не супроводжується видимим зовнішнім ефектом

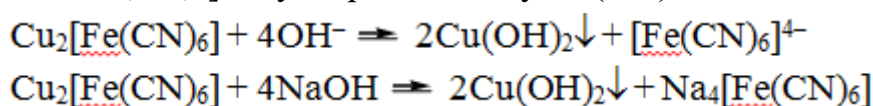
Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі міді додати 2-3 краплі KI. Спостерігати утворення білого осаду CuI з темним осадом I₂, що разом створюють червоно-жовте або буре забарвлення.

Визначенню Cu²⁺ за цією реакцією заважає наявність в пробі Pb²⁺, тому що він також реагує з KI з утворенням жовтого осаду PbI₂.

4) Розчин гексаціаноферату(II) калія K₄[Fe(CN)₆] при pH < 7 утворює з іоном Cu²⁺ червоно-бурий осад Cu₂[Fe(CN)₆]: $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$
Наприклад, $2\text{CuCl}_2 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 4\text{KCl}$

Ця реакція більш чутлива, ніж реакція з розчином NH₄OH (відкриваний мінімум m = 0,1 мкг/мл; граничне розведення h = 1 : 2500000), і також може використовуватися для визначення іонів Cu²⁺ в ході аналізу.

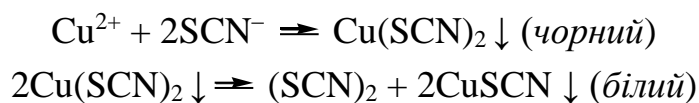
Осад Cu₂[Fe(CN)₆] не розчиняється в розбавлених кислотах, але розчиняється в надлишку аміаку з утворенням комплексної сполуки. Луги розкладають Cu₂[Fe(CN)₆] до утворення осаду Cu(OH)₂:



Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі Cu²⁺ додати 1 краплю HCl та 2-3 краплі K₄[Fe(CN)₆].

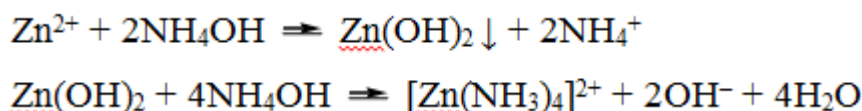
При цьому Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ попередньо повинні бути видалені, або зв'язані в стійкі комплексні сполуки, тому що вони утворюють з K₄[Fe(CN)₆] забарвлені осад. Повинні бути відсутні окислювачі, які окислюють K₄[Fe(CN)₆] до K₃[Fe(CN)₆], а також відновники, що переводять Cu²⁺ в Cu⁺.

б) Роданід калію KSCN осаджує чорний осад роданіду міді(II), який поступово перетворюється в білий осад роданіду міді(I) :



Виконання характерних реакцій на Zn²⁺.

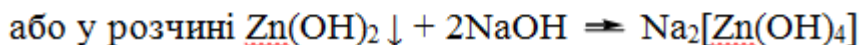
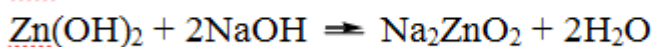
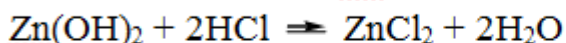
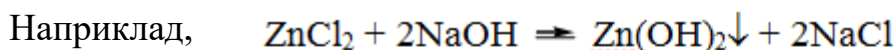
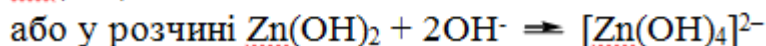
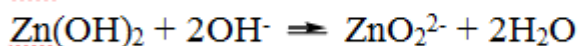
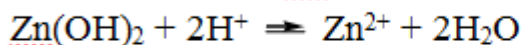
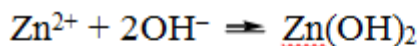
1) NH₄OH утворює з іонами Zn²⁺ білий осад Zn(OH)₂, який розчиняється в надлишку NH₄OH (а також в солях амонію) внаслідок утворення комплексних сполук:



Наприклад, $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі цинку додати 2-3 краплі розчину NH_4OH до утворення білого осаду $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Далі перевірити розчинність осаду в надлишку розчину NH_4OH , додаючи його по краплям.

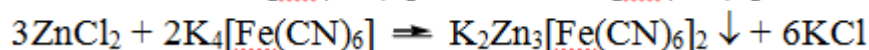
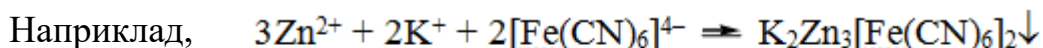
2) *Луги* (NaOH або KOH) утворюють з іонами Zn^{2+} білий аморфний осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерний гідроксид, який розчиняється як у кислотах, так і у лугах:



Хід виконання реакції: До 10-12 крапель розчину солі цинку додати повільно 2-3 краплі розчину NaOH або KOH до утворення білого осаду $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Далі перевірити розчинність одержаного осаду у мінеральних кислотах, оцтовій кислоті і у надлишку лугів (NaOH або KOH). Для цього одержаний осад розділити на 4 пробірки, і в кожен з трьох пробірок додати відповідний розчинник.

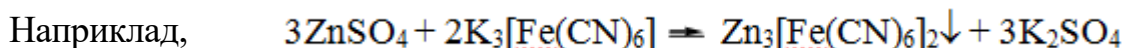
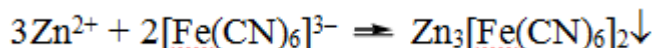
3) *Розчин гексаціаноферату(II) калію* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\text{pH} < 7$ виділяє із розчинів солей Zn^{2+} осад білого кольору $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Реакція достатньо чутлива (відкриваний мінімум $m = 1$ мкг/мл).

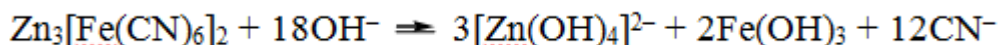


Хід виконання реакції : До 2-3 крапель розчину солі цинку додати 1 краплю HCl та 2-3 краплі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Перевірити розчинність осаду в лугах і в надлишку розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Описати свої спостереження.

4) *Розчин гексаціаноферату(III) калію* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\text{pH} < 7$ виділяє із розчинів солей Zn^{2+} осад гірчичного кольору $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Ракція використовується для “відкриття” іону Zn^{2+} :



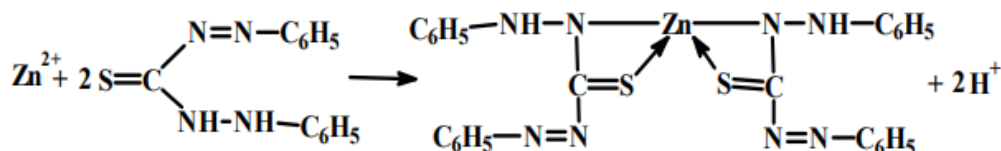
Осад розкладається лугами:



Заважають відкриттю Zn^{2+} іони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Хід виконання реакції : До 2-3 крапель розчину солі цинку додати 1 краплю HCl та 1-2 краплі $K_3[Fe(CN)_6]$. Перевірити розчинність утвореного осаду в лугах і у мінеральних кислотах.

4) *Дитизон* $(C_6H_5)_2N_4H_2CS$ у хлороформі у нейтральному, лужному або слабооцтовокислому розчині з іонами Zn^{2+} утворює внутрішньокомплексну сіль – дитизонат цинку:

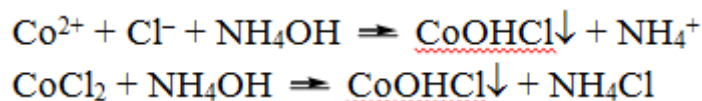


Ця сіль добре розчиняється в чотирьохлористому вуглеці або у хлороформі. При цьому розчин забарвлюється у червоний колір. Реакція “відкриття”, але заважає іон Pb^{2+} (чутливість реакції - відкриваний мінімум $m = 0,025$ мкг).

Хід виконання реакції: До 3-4 крапель розчину солі цинку додати 5-6 крапель дитизону (в CCl_4). Звернути увагу на забарвлення розчину.

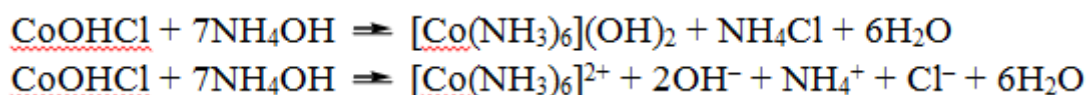
Виконання характерних реакцій іона Co^{2+} .

1) NH_4OH , який додається у невеликій кількості до розчину солі Co^{2+} , осаджує основну сіль бузкового кольору, наприклад, $CoOHCl$:



Реакція малочутлива - відкриваний мінімум $m = 30$ мкг/мл.

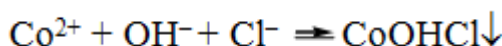
Осад основної солі кобальту добре розчиняється в надлишку концентрованого розчину NH_4OH внаслідок утворення комплексної сполуки брудно-жовтого кольору:



У присутності солей амонію NH_4OH не осаджує Co^{2+} з розчину його солей.

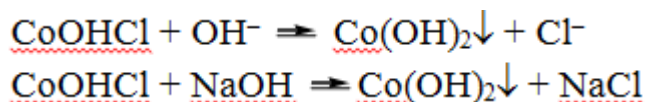
Хід виконання реакції: До 3-4 крапель розчину солі Co^{2+} додати 2-3 краплі розчину NH_4OH . Звернути увагу на колір утвореного осаду і записати свої спостереження. А далі до цього осаду додати по краплям концентрований розчин NH_4OH до розчинення осаду внаслідок утворення комплексної сполуки.

2) *Луги* ($NaOH$ або KOH) утворюють з іонами Co^{2+} синій осад основної солі:

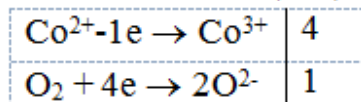
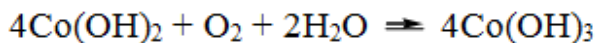


Наприклад, $CoCl_2 + NaOH \rightleftharpoons \underline{CoOHCl} \downarrow + NaCl$

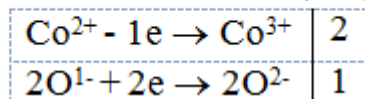
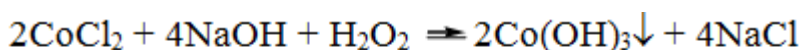
Надлишок лугу переводить $CoOHCl$ при нагріванні в $Co(OH)_2$ рожевого кольору:



Поступово $\text{Co}(\text{OH})_2$ окислюється киснем повітря до $\text{Co}(\text{OH})_3$ темно-бурого кольору:



Якщо на розчин солі кобальту одночасно подіяти лугом і пероксидом водню, то зразу випадає $\text{Co}(\text{OH})_3$:



Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі Co^{2+} додати 1 краплю розчину NaOH . Звернути увагу на колір утвореного осаду і записати свої спостереження. Далі додати в цю ж пробірку надлишок NaOH до переведення осаду в рожевий колір. Через деякий час звернути увагу на зміну кольору до темно-бурого. Скласти рівняння реакцій перетворень, які при цьому спостерігалися.

3) Роданід амонію NH_4SCN , кристалічний або його концентрований розчин при $\text{pH} = 4-5$ з розчином солі Co^{2+} дає синє забарвлення внаслідок утворення комплексних сполук: $[\text{Co}(\text{SCN})]^+$, $[\text{Co}(\text{SCN})_2]$, $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$ і $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Реакція використовується для “відкриття” іона Co^{2+} (відкриваний мінімум $m = 3$ мкг/мл).



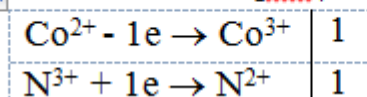
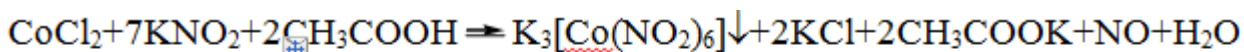
Чутливість реакції підвищується у присутності амілового спирту або діетилового ефіру. Роданідний комплекс краще розчиняється в органічних розчинниках, при цьому верхній шар забарвлюється в інтенсивно синій колір.

Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі Co^{2+} додати декілька крапель концентрованого розчину NH_4SCN . Вміст пробірки збовтати і додати 0,5 мл амілового спирту і знову збовтати. Увага на зміну забарвлення розчину.

Присутність Fe^{3+} призводить до утворення $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ криваво-червоного кольору. Тому необхідно зв'язати Fe^{3+} у більш міцний безбарвний комплекс дією фторидів лужних металів, винної кислоти $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ або ортофосфорною кислотою H_3PO_4 .

4) Нітрит калію KNO_2 у присутності оцтової кислоти окислює Co^{2+} до Co^{3+} , а Co^{3+} з надлишком KNO_2 , утворює осад $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

У загальному вигляді реакцію можна написати так :



Хід виконання реакції : До 5-7 крапель розчинної солі кобальту(II) додати кристали KNO_2 до насичення розчину. До суміші додати по краплям концентровану оцтову кислоту до утворення жовтого осаду $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

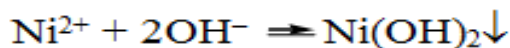
5) α -нітрозо- β -нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ (реактив Іл'їнського) при дії на іон Co^{2+} , окислює Co^{2+} до Co^{3+} . При цьому утворюється об'ємний червоно-бурий осад внутрішньокмлексної солі $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$. Реакція проходить у нейтральному або слабкокислому середовищі. Чутливість реакції висока - відкриваний мінімум $m = 0,6$ мкг.

Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину солі Co^{2+} додати 1-2 краплі оцтової кислоти і 2-3 краплі свіжоприготованого розчину α -нітрозо- β -нафтолу. Суміш підігріти на водяній бані. При необхідності потерти паличкою об стінки пробірки.

Визначенню Co^{2+} заважає присутність Fe^{3+} , який утворює з α -нітрозо- β -нафтолом буровато-чорний осад.

Виконання характерних реакцій іона Ni^{2+} .

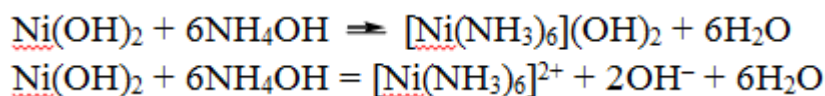
1) Луги NaOH і KOH утворюють з іонами Ni^{2+} зелений осад $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



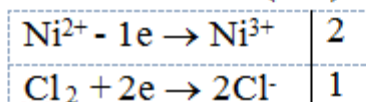
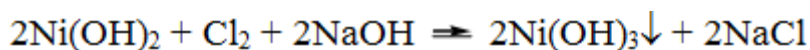
Наприклад, $\text{NiCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ розчиняється у мінеральних кислотах, аміаку, розчинах солей амонію, але не розчиняється в надлишку лугів.

Рівняння реакції розчинення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у розчині NH_4OH :



У присутності хлорної або бромної води у лужному середовищі $\text{Ni}(\text{OH})_2$ окислюється до $\text{Ni}(\text{OH})_3$ чорно-бурого кольору:



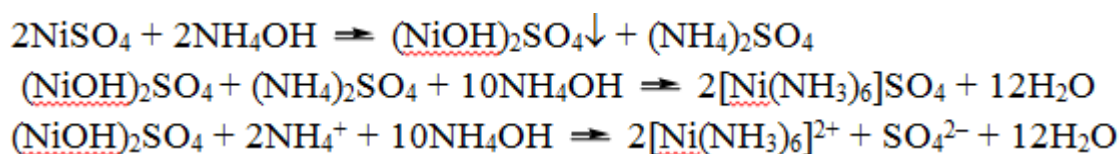
Хід виконання реакції : До 8-10 крапель розчину солі Ni^{2+} додати 20-25 крапель NaOH або KOH , суміш підігріти. Звернути увагу на колір осаду. Розділити осад на 5 пробірок. У чотирьох пробірках перевірити розчинність осаду в NH_4OH , HCl , NH_4Cl і NaOH . До п'ятої пробірки додати 3-4 краплі

свіжоприготованої хлорної або бромної води. Увага на зміну кольору осаду.

Пероксид водню не окислює $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Виділення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ можливе навіть після зв'язування Ni^{2+} у комплексний іон $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Виокремленню Ni^{2+} лугами заважають іони Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . У присутності Co^{2+} , його зв'язують попередньо в $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$. У лужному розчині при дії на цей комплекс сильних окисників $\text{Co}(\text{OH})_3$ не утворюється.

2) NH_4OH , який додається у невеликій кількості до розчину солі нікелю, осаджує основну сіль зеленуватого кольору, наприклад $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$, яка добре розчиняється в надлишку реагенту. При цьому утворюється аміачна комплексна сполука синього кольору: $2\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_4\text{OH} \Rightarrow (\text{NiOH})_2\text{SO}_4\downarrow + 2\text{NH}_4^+$. Наприклад,



Тому у присутності солей амонію іон Ni^{2+} не осаджується NH_4OH .

Хід виконання реакції: До 3-4 крапель розчину солі Ni^{2+} поступово по краплям додавати розчин NH_4OH до утворення осаду основної солі, а далі концентрований розчин NH_4OH до розчинення осаду і утворення комплексної сполуки синього кольору. Іони Cu^{2+} , Co^{2+} заважають проведенню реакції, тому що вони також реагують з NH_4OH з утворенням забарвлених комплексів.

3) Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) в аміачному розчині ($\text{pH} \approx 8$) з іонами Ni^{2+} утворює рожево-червоний осад внутрішньоконкомплексної солі – диметилгліоксимат нікелю $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_2]\text{Ni}\downarrow$. Осад розчиняється у кислотах, лугах, але не розчиняється у розбавленому розчині аміаку.

Реакція дуже чутлива (відкриваний мінімум $m = 3,3$ мкг; граничне розведення $h = 1 : 300000$), використовується для “відкриття” іону Ni^{2+} .

Хід виконання реакції: До 4 крапель розчинної солі нікелю додати 12-16 крапель розчину NH_4OH і 8-10 крапель спиртового розчину диметилгліоксиму. Перевірити розчинність осаду у мінеральних кислотах, лугах і NH_4OH . Для цього осад розділити на 4 пробірки і у кожную з трьох до осаду додати відповідний розчинник.

Визначенню Ni^{2+} за цією реакцією заважають іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . У присутності Fe^{3+} до розчину додають $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, або $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, або NaF , які зв'язують Fe^{3+} у міцні комплексні іони. Якщо є Fe^{2+} , то його окислюють дією H_2O_2 до Fe^{3+} , а далі зв'язують у комплекс.

§ 12. Четверта аналітична група катіонів (Ag^+ , Pb^{2+})

Загальна характеристика катіонів IV групи. В IV аналітичній групі вивчають катіони Ag^+ і Pb^{2+} , які відрізняються малорозчинністю хлоридів у воді і розбавлених кислотах. Нерозчинність хлоридів AgCl і PbCl_2 у холодній воді, надлишку HCl має суттєве значення для повноти відокремлення і подальшого розділення катіонів IV групи.

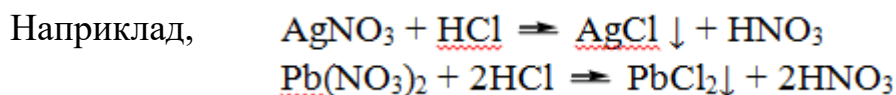
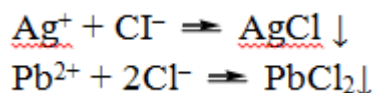
Також практично нерозчинні у воді сульфідні, малорозчинні - фосфати і карбонати. Розчинні ж солі катіонів Ag^+ і Pb^{2+} (AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) мають кислу реакцію в результаті їх гідролізу водою.

Катіони Ag^+ і Pb^{2+} схильні до комплексоутворення переважно з аміаком - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, ціанідами - $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, йодидами - $[\text{AgI}_4]^{3-}$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$, тіосульфатами - $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ тощо.

В реакціях окислення – відновлення сполуки аргентума Ag^+ і плумбума Pb^{4+} виявляють себе як окислювачі. При цьому іони срібла відновлюються до елементного стану, Pb^{4+} до Pb^{2+} , або навпаки в певних умовах іони Pb^{2+} здатні окислюватись до Pb^{4+} .

Сполуки свинцю отруйні. В 1 л питної води може міститись не більше 0,1 мг Pb^{2+} . Іони срібла мають властивість вбивати бактерії, тобто характеризуються сильно виявленою бактерицидною дією. Достатньо незначного за часом контакту металічного срібла з водою, щоб вона була повністю стерилізована. Нітрат срібла AgNO_3 використовують в медицині і ветеринарії.

Груповий реагент – розбавлена хлороводнева кислота HCl (а також розчинні хлориди), - виділяють із розчинів солей Ag^+ і Pb^{2+} у вигляді білих осадів AgCl і PbCl_2 , нерозчинних в розбавлених HNO_3 і H_2SO_4 :

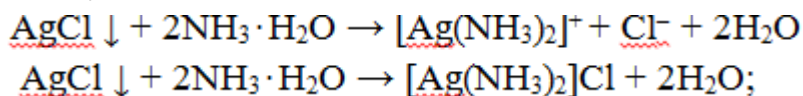


Хід виконання реакції: До 2 – 3 крапель розчину срібла (AgNO_3), або свинцю [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] додають таку ж кількість розведеної HCl . Утворюється білий осад AgCl або PbCl_2 , який перевіряють на розчинність в гарячій H_2O , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HCl (конц.), або насиченому NaCl .

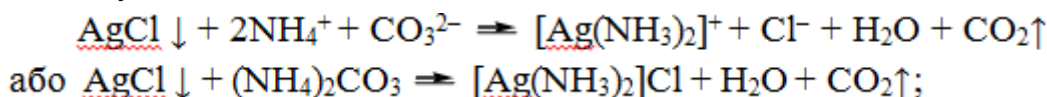
Властивості осадів AgCl та PbCl_2 представлено в таблиці 7 і їх особливості використовують в хімічному аналізі.

1) *Осад AgCl* під впливом світла розкладається з виділенням металічного срібла і стає фіалковим, або чорним.

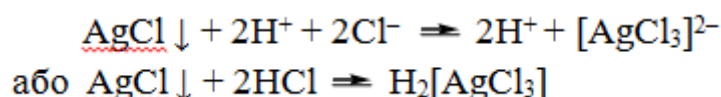
Осад AgCl розчиняється в аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



або в надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



або у концентрованій HCl (або насиченому NaCl) :

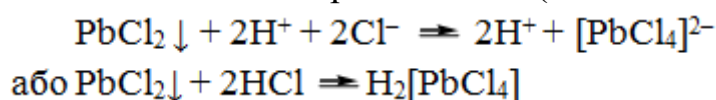


Таблиця 7 – Властивості осадів хлоридів плюмбуму і аргентуму

Осад	Розчинність осадів у реагентах				
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{гаряча}}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{HCl}_{\text{конц.}}$ (або насич. NaCl)
AgCl	н	p $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	p $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	p $\text{Na}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	p $\text{H}_2[\text{AgCl}_3]$ $(\text{Na}_2[\text{AgCl}_3])$
PbCl_2	p	н	н	p $\text{Na}_4[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$	p $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ $(\text{Na}_2[\text{PbCl}_4])$

2) *Осад PbCl₂* на відміну від AgCl добре розчинний в гарячій дистильованій воді (~10 г/л при 20°C), цим користуються для відокремлення AgCl від PbCl_2 . Хлорид свинцю PbCl_2 гірше розчиняється в розведеній HCl , або в розчині NaCl , ніж у воді (дія однойменних іонів).

Осад PbCl₂ розчиняється в концентрованій HCl (або насиченому NaCl):



Якщо $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ розвести водою, то знову випадає осад $\text{PbCl}_2 \downarrow$.

Дію загальних реагентів на катіони IV групи наведено у таблиці 8.

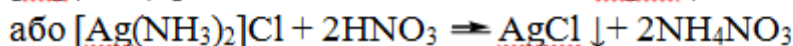
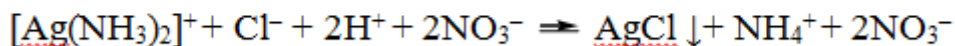
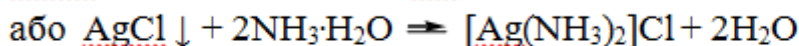
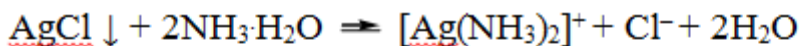
Виконання характерних реакцій іона Ag^+ .

1) *Хлороводнева кислота HCl* або розчинні хлориди осаджують іони Ag^+ у вигляді білого сирнистого осаду AgCl : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$

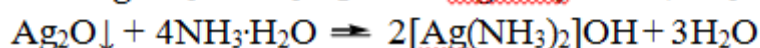
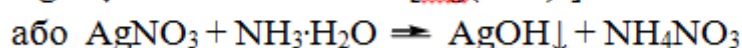
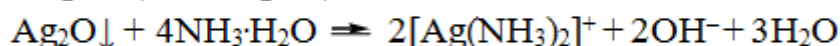
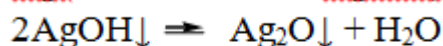
Наприклад, $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$

Умови виконання реакції : $\text{pH} < 7$; осадження проводять з розбавлених розчинів аргентуму дією неконцентрованих розчинів реагентів; відсутність іонів Pb^{2+} , надлишку іонів NH_4^+ , SCN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Хід виконання реакції : До 1 краплі розчину нітрату срібла додати 1 краплю розчину HCl або NaCl. Одержаний білий осад AgCl випробувати на розчинність в NH₃·H₂O додаванням 10 – 15 крапель розчину аміаку (до утворення розчину – аміачного комплексу срібла). Наявність іонів Ag⁺ можна перевірити додаванням 5 – 10 крапель розведеної HNO₃, яка руйнує аміачний комплекс срібла і знову осаджує AgCl.



2) *Водний розчин аміаку NH₃·H₂O* при дії на іони Ag⁺ осаджує срібло у вигляді оксиду Ag₂O, який розчиняється в надлишку реагенту:



Хід виконання реакції: До 1 – 2 крапель розчину AgNO₃ додають по краплям розчин NH₃·H₂O (до утворення осаду). Спостерігають розчинення цього осаду при додаванні надлишку аміаку.

Виконання характерних реакцій іона Pb²⁺.

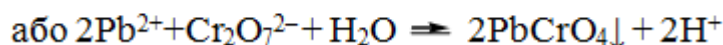
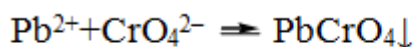
1) *Йодид калію KI* виділяє із розчинів солей Pb²⁺ жовтий осад йодиду свинцю PbI₂, розчинного в гарячій воді. При охолодженні PbI₂ випадає у вигляді золотисто-жовтих кристалів (реакція "золотий дощ"): $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_2 \downarrow$

Наприклад, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightleftharpoons \text{PbI}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$

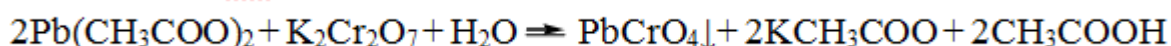
Умови виконання реакції : pH < 7 (підтримують розчином оцтової кислоти).

Хід виконання реакції : До 2 – 3 крапель розчину солі свинцю (Pb(NO₃)₂ або Pb(CH₃COO)₂), підкисленого оцтовою кислотою, додати 1-3 краплі розчину KI. До утвореного осаду додати розведену оцтову кислоту (1 мл) і нагріти. Розчинення осаду досягають поступовим доливанням гарячої дистильованої води. Після розчинення осаду пробірку поступово охолоджують. Спостерігають випадання осаду у вигляді золотисто-жовтих кристалів.

2) *Хромат калію K₂CrO₄ (дихромат калію K₂Cr₂O₇)* утворює з іоном Pb²⁺ осад жовтого кольору PbCrO₄, нерозчинний в оцтовій і соляній кислотах, розчинний в лугах і азотній кислоті:



Наприклад, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4 \downarrow + 2\text{KNO}_3$ або



Таблиця 8 - Огляд реакцій на катіони IV аналітичної групи

№ п/п	Реагенти	Катіони	
		Ag ⁺	Pb ²⁺
<i>Дія групових і загальних</i>			
1	HCl розведена + надлишок (або HCl конц.) + HNO ₃ розведена (надлишок) + NH ₃ ·H ₂ O (надлишок) + H ₂ O, t ⁰ ↑ (гаряча)	AgCl↓ білий	PbCl ₂ ↓ білий
		розчин [AgCl ₂] ⁻	розчин [PbCl ₄] ²⁻
		осад AgCl	розчин Pb ²⁺
		розчин [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	осад PbOHCl↓, Pb(OH) ₂ ↓
		осад AgCl	розчин Pb ²⁺
2	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (або Na ₂ HPO ₄) + NH ₃ ·H ₂ O (надлишок) + HNO ₃ розведена (надлишок)	Ag ₃ PO ₄ ↓ жовтий	Pb ₃ (PO ₄) ₂ ↓ білий
		розчин [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	осад
		розчин Ag ⁺	розчин Pb ²⁺
3	NaOH або KOH + надлишок лугу + HNO ₃	Ag ₂ O↓ коричневий	Pb(OH) ₂ ↓ білий
		осад	розчин PbO ₂ ²⁻ або [Pb(OH) ₄] ²⁻
		розчин Ag ⁺	розчин Pb ²⁺
4	NH ₃ ·H ₂ O (по краплям) + надлишок аміаку	Ag ₂ O↓ коричнево-чорний	Pb(OH) ₂ ↓ білий
		розчин [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	осад
5	(NH ₄) ₂ CO ₃ + надлишок	Ag ₂ CO ₃ ↓ білий	PbCO ₃ ↓ білий
		розчин [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	осад
6	Na ₂ CO ₃	Ag ₂ CO ₃ ↓ білий	(PbOH) ₂ CO ₃ ↓ білий
7	H ₂ SO ₄ (розведена) + концентрована H ₂ SO ₄ + NaOH (луги) + NH ₃ ·H ₂ O + NH ₄ CH ₃ COO	розчин Ag ⁺	PbSO ₄ ↓
		Ag ₂ SO ₄ ↓ білий	білий
		осад	розчин PbO ₂ ²⁻ або [Pb(OH) ₄] ²⁻
		розчин [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	осад PbSO ₄ (поступове утворення осаду Pb(OH) ₂)
		розчин	розчин [Pb(CH ₃ COO) ₂ ·PbSO ₄]
<i>Дія характерних реагентів</i>			
1	HCl (неспецифічна) + NH ₃ . H ₂ O + HNO ₃	<u>“відкриття” Ag⁺</u> AgCl↓ білий	PbCl ₂ ↓ білий PbOHCl↓ білий
		розчин [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Pb(OH) ₂ ↓ білий
		білий AgCl↓	розчин Pb ²⁺
2	K ₂ CrO ₄ (K ₂ Cr ₂ O ₇) + CH ₃ COOH + HNO ₃ + NH ₃ . H ₂ O + NaOH (лужний)	Ag ₂ CrO ₄ ↓ цеглисто-червоний	<u>“відкриття” Pb²⁺</u> PbCrO ₄ ↓ жовтий
		розчин AgCH ₃ COO	розчин
		розчин Ag ⁺	розчин
		розчин [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	розчин
		Ag ₂ O↓ коричневий	розчин PbO ₂ ²⁻ або [Pb(OH) ₄] ²⁻
3	KI + надлишок KI + H ₂ O + t ⁰ ↑ + CH ₃ COOH	AgI↓ жовтий	<u>“відкриття” Pb²⁺</u> (реакція “золотий дощ”) PbI ₂ ↓ жовтий
		частково розчинний [AgI ₂] ⁻	розчин [PbI ₄] ²⁻
		осад AgI↓ не розч.	осад PbI ₂ ↓ розчиняється Pb ²⁺ ↓ при охолодженні PbI ₂ ↓

Умови виконання реакції: $\text{pH} < 7$, в присутності CH_3COOH ; відсутність відновників, що відновлюють Cr^{6+} до Cr^{3+} (наприклад, Fe^{2+}); відсутність катіонів, які утворюють з CrO_4^{2-} осад (Ba^{2+} і ін.).

Хід виконання реакції : До 2-3 крапель розчину солі свинцю ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ або $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) додати 2-3 краплі розчину хромату або біхромату калію. Утворюється жовтий осад PbCrO_4 .

Перевірити умови виконання реакції:

- розчинність осаду PbCrO_4 при $\text{pH} = 4 - 5$ (оцтовокисле середовище);
- розчинність осаду PbCrO_4 при $\text{pH} < 3$ (азотнокисле середовище);
- розчинність осаду при $\text{pH} > 7$ (лужне середовище).
- присутність відновників у кислому середовищі (наприклад, Fe^{2+}) призводить до відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} ;
- присутність іонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ заважає протіканню реакції, бо утворюються забарвлені осадки жовтого (BaCrO_4 , SrCrO_4), цеглисто-червоного Ag_2CrO_4 і темно-червоного кольору $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3) сульфатна кислота (H_2SO_4 розведена) і розчинні сульфати осаджують катіон Pb^{2+} у вигляді білого кристалічного осаду : $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 \downarrow$

Наприклад, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 \downarrow + 2\text{HNO}_3$

Особливістю осаду є його нерозчинність в розведеній H_2SO_4 , але розчиняється в їдких лугах, розчинах амонійних солей оцтової і винної кислот, концентрованих H_2SO_4 і HCl .

Умови виконання реакції: $\text{pH} < 7$, бо в лугах PbSO_4 розчиняється; відсутність амонійних солей оцтової і винної кислот; відсутність іонів Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (які осаджуються аніоном SO_4^{2-}).

Хід виконання реакції : До 2-3 крапель розчину солі свинцю додати 1-2 краплі розчину сірчаної кислоти, або розчину будь-якого сульфату. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду. Вміст пробірки розділити на дві частини і перевірити розчинність в надлишку H_2SO_4 і надлишку лугу.

Перевірити умови виконання реакції :

- $\text{pH} > 7$ (лужне середовище). В лужному середовищі PbSO_4 розчиняється внаслідок амфотерних властивостей Pb^{2+} з утворенням гідроксоплюмбїтів;
- присутність іонів NH_4^+ у вигляді ацетату або тартрату призводить до утворення комплексних солей;
- присутність іонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} призводить до утворення білих осадів BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , нерозчинних в кислотах і лугах.

§ 13. Аналіз суміші катіонів I-IV аналітичних груп

Якісний аналіз суміші катіонів (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+}) передбачає виконання декількох обов'язкових етапів: 1. Попередні дослідження; 2. Дробний аналіз на присутність деяких катіонів; 3. Систематичний аналіз суміші катіонів.

1. Попередні дослідження.

Перед початком аналізу необхідно відмітити колір розчину задачі, запах, реакцію середовища. Так, безбарвний розчин свідчить про відсутність ряду катіонів, які обумовлюють забарвлення розчину:

Cu^{2+} - синій, блакитний, зеленувато-блакитний; Co^{2+} - рожевий; Ni^{2+} - зеленуватий; Fe^{3+} - жовтувато-бурий; Mn^{2+} - блідо-рожевий (тілесний).

Лужне середовище розчину задачі може свідчити про наявність катіонів K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , які дають гідролітично лужні солі. Запах можуть давати тільки солі амонію, при розкладанні яких виділяється аміак. Всі ці припущення треба підтвердити в наступному ході аналізу (див. схему аналізу на рис. 50).

2. Дробним аналізом із суміші катіонів можна визначити лише ті катіони, які відкриваються специфічними реакціями: NH_4^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} або умовно специфічними: Zn^{2+} , Al^{3+} . Виконуються ці реакції в окремих порціях розчину задачі та за їх результатами коригується хід систематичного аналізу.

3. Систематичний аналіз доцільно починати з пробних реакцій груповим реагентом на наявність певної групи катіонів або підгруповим реагентом на наявність деяких катіонів у групі. При позитивному результаті проводиться реакція відділення або розділення катіонів на групи і підгрупи, а при негативному - даний етап аналізу випускається.

Пробні реакції виконуються крапельним методом (до 8-12 крапель суміші реагентів), а операції відділення в об'ємі реагентів 2-3 мл (40-50 крапель). При цьому нагрівання розчинів здійснюють на водяній бані. Визначення та відділення груп і підгруп катіонів починають з останньої IV групи.

Дробний та систематичний хід аналізу суміші катіонів I-IV аналітичних груп.

1) *Проба на NH_4^+* : до 5-8 крапель задачі додають 6-9 крапель концентрованого розчину NaOH (до рН \approx 10-12) та нагрівають на водяній бані. Визначають наявність аміаку по запаху або за допомогою змоченого водою рожевого лакмусового папірця.

2) *Проба на Na^+* : до 4-6 крапель задачі додають 3-4 краплі дистильованої води

та 3-5 крапель цинк-ураніл-ацетату, перемішують та залишають відстоюватись. Про наявність Na^+ свідчать дрібні зеленувато-жовті кристали.

- 3) *Проба на Fe^{2+}* : до 4-5 крапель задачі додають 1-2 краплі 2н. CH_3COOH ($\text{pH} \sim 3-5$) та 3-5 крапель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перемішують; якщо утворюється темно синій осад – у задачі є Fe^{2+} .
- 4) *Проба на Fe^{3+}* : до 4-5 крапель задачі додають 1-2 краплі HCl ($\text{pH} \sim 2-3$) та 3-5 крапель $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перемішують; якщо утворюється синій осад - є Fe^{3+} .
- 5) *Проба на Cu^{2+}* : до 4-5 крапель задачі додають 9-12 крапель концентрованого NH_4OH , перемішують та дають відстоятись (може випасти осад); при наявності Cu^{2+} розчин набуває волошкового кольору.
- б) *Проба на Co^{2+}* : а) якщо є Fe^{3+} (п.4), то до 6-8 крапель задачі додають декілька крупинок NaF , перемішують до розчинення, а потім додають 2-3 краплі насиченого розчину NH_4SCN в ацетоні (якщо розчин червоний додати ще NaF до зникнення червоного кольору); якщо є синій колір розчину - є Co^{2+} .
б) якщо немає Fe^{3+} - до 6-8 крапель задачі додають 2-3 краплі насиченого NH_4SCN в ацетоні; якщо з'являється синій колір ацетонового шару - є Co^{2+} .
- 7) *Проба на Mn^{2+}* : до 1-2 крапель задачі додають 10-12 крапель 2н. HNO_3 та трохи NaBiO_3 (твердого). Суміш витримують 2-3 хвилини; якщо з'являється малинове забарвлення розчину - є Mn^{2+} , (може з'явитися слабко рожеве забарвлення в присутності Fe^{2+} - це сліди Mn^{2+}).
- 8) *Проба на Ni^{2+}* : якщо немає Fe^{3+} і Cu^{2+} , то до 6-8 крапель задачі додають 9-12 крапель конц. NH_4OH , перемішують і додають 2-3 краплі диметилгліоксиму; якщо є рожево-червоний осад – у задачі є Ni^{2+} .
- ✓ Якщо у задачі є Fe^{3+} , то до 6-8 крапель задачі додають декілька крупинок NaF (твердого), розчинють NaF та додатють 9-12 крапель конц. NH_4OH та 2-3 краплі диметилгліоксиму; є рожево-червоний осад – у задачі є Ni^{2+} .
- ✓ Якщо у задачі є Cu^{2+} , то до 6-8 крапель задачі додають 5-6 крапель розчину KI та 3-4 краплі CH_3COOH ; осад ($\text{CuI} + \text{I}_2$) центрифугують; до фільтрату додають $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до знебарвлення розчину (від I_2), потім додають 9-12 крапель NH_4OH та 2-3 краплі диметилгліоксиму; є рожево-червоний осад – у задачі є Ni^{2+} .
- ✓ Якщо у задачі вже було відкрито Fe^{3+} і Cu^{2+} , то спочатку відділяють Cu^{2+}

додаванням KI, потім маскують Fe³⁺ додаванням NaF і далі - як описано вище.

- ✓ Якщо у задачі є Fe²⁺ - його окислюють розчином H₂O₂ до Fe³⁺, а далі - як описано вище відкриття Ni²⁺ при наявності Fe³⁺.

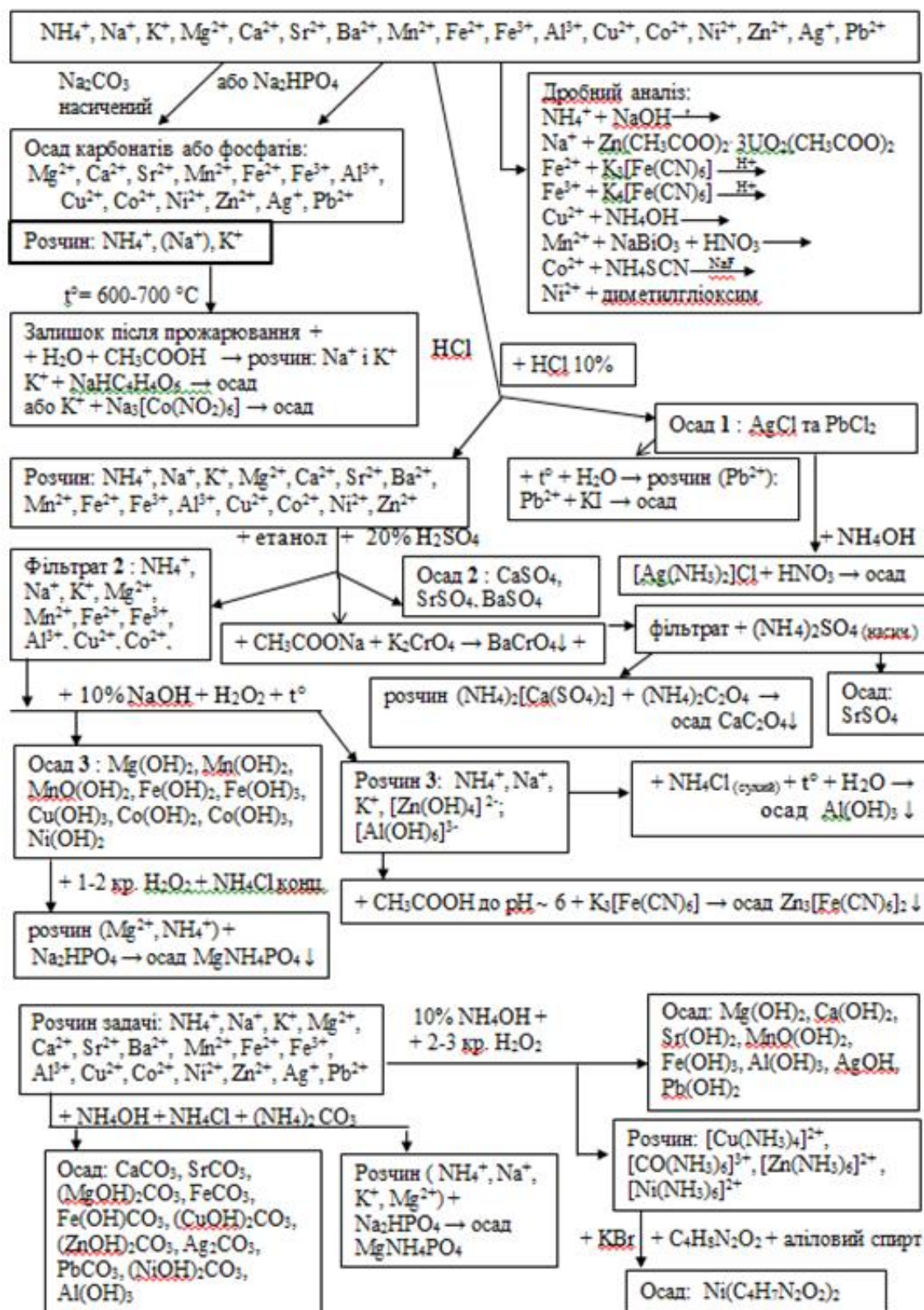


Рис. 22 – Схема аналізу суміші катіонів 1-4 аналітичних груп

Систематичний аналіз.

- 9) *Відкриття K^+* : до 1-2 мл задачі (у центрифужну пробірку) додають по краплям 1-2 мл насиченого розчину Na_2CO_3 , суміш центрифугують, у фільтраті роблять пробу на повноту осадження багатовалентних катіонів. Фільтрат переносять у тигель, випарюють його на газовому пальнику або електричній плитці, потім прожарюють у муфельній печі (випарювання та прожарювання необхідне при наявності в задачі іона NH_4^+). Сухий залишок в тиглі розчиняють в 10-15 краплях дист. H_2O , додають декілька крапель CH_3COOH до рН ~ 6 , у цей розчин додають 5-6 крапель $Na_3[Co(NO_2)_6]$; якщо з'являється жовто-оранжевий осад - є K^+ .
- ✓ якщо в пробі немає NH_4^+ , то до фільтрату після обробки Na_2CO_3 відразу додають розчин CH_3COOH до рН ~ 6 та 5-6 крапель $Na_3[Co(NO_2)_6]$; якщо з'являється жовто-оранжевий осад - є K^+ .
 - ✓ якщо в задачі було виявлено Cu^{2+} , то до 20-25 крапель задачі додають 7-10 крапель розчину NaI ; осад, що утворився, центрифугують, до фільтрату, який потрібно перелити в чисту пробірку, додають $Na_2S_2O_3$ до знебарвлення розчину, а далі - як описано вище: додають Na_2CO_3 і т.д.
- 10) *Відокремлення та аналіз катіонів 4-ї групи (Ag^+ і Pb^{2+})*: до 2-4 крапель задачі додають 2-3 краплі 2н. HCl ; якщо утворився білий осад, то далі проводять відділення катіонів 4-ї групи із розчину задачі. Для цього до 1-2 мл задачі (25-40 крапель) додають ~ 2 мл 10% HCl , осад центрифугують, одержаний фільтрат **1** (виконати пробу на повноту осадження) не викидають, а переливають у чисту пробірку, а в осаді **1** визначають Ag^+ і Pb^{2+} . Для цього осад **1** у центрифужній пробірці промивають 2-3 мл дистильованої води (гарячої) і знову центрифугують та одержують фільтрат **2** та осад **2**. Фільтрат **2** переливають у чисту пробірку та випробовують на вміст Pb^{2+} додаванням 4-5 крапель розчину KI . Якщо з'являється жовтий осад – у пробі є Pb^{2+} .
- ✓ Якщо в центрифужній пробірці залишається осад **2**, то його обробляють додаванням $\sim 1-2$ мл конц. розчину NH_4OH , центрифугують і одержують фільтрат **3**. 10-15 крапель фільтрату **3** переливають у чисту пробірку і додають розчин 2н. HNO_3 до рН $\sim 3-4$ (за універсальним індикатором), якщо розчин мутніє – у пробі є Ag^+ .
- 11) *Відкриття Ca^{2+} Ba^{2+} та Sr^{2+}* : Якщо в задачі є Pb^{2+} (по п.10), то до 5-6 крапель фільтрату **1** (якщо немає Pb^{2+} , то до 4-5 крапель задачі) додають 3-4 краплі 20% H_2SO_4 та 2-3 краплі ацетону. При утворенні осаду – є Ca^{2+} ,

або Ba^{2+} , або Sr^{2+} , або їхня суміш. Якщо розчин не мутніє – в задачі немає Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} .

- ✓ Якщо розчин мутніє, то проводять відділення Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} . Для цього до 1-2 мл фільтрату **1** (або до ~ 2 мл задачі) додають 1-2 мл 20% H_2SO_4 та 5-10 крапель ацетону. Перемішують і нагрівають 3-4 хвилини (70-80 °С). Розчин з осадом охолоджують, центрифугують. Одержують осад **3** і фільтрат **3** (перевірити повноту осадження Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} додаванням по краплям H_2SO_4).
 - ✓ Осад **3** досліджують на наявність Ca^{2+} , а фільтрат **3** зберігають (у чистій пробірці) для наступних досліджень. До частини осаду **3** з центрифужної пробірки (взяти скляною паличкою) додають 15-20 крапель конц. розчину $(NH_4)_2SO_4$, перемішують і нагрівають. Якщо навіть залишається осад, то суміш знову центрифугують і до відділеного фільтрату (в чистій пробірці) додають NH_4OH до рН ~ 5-6 (за універсальним індикатором) та 5-6 крапель $(NH_4)_2C_2O_4$. Якщо при цьому випадає білий осад CaC_2O_4 – у задачі є Ca^{2+} .
 - ✓ *Відкриття Ba^{2+}* : До 8-10 крапель фільтрату **1** (якщо є Pb^{2+} або Ag^+) або 10-12 крапель задачі (якщо немає Pb^{2+} або Ag^+) додають по краплям розчин CH_3COONa до слабо кислого середовища і 6-8 крапель 2н. $K_2Cr_2O_7$ або K_2CrO_4 . Якщо при цьому випадає жовтий осад $BaCrO_4$ – у задачі є Ba^{2+} .
 - ✓ *Відкриття Sr^{2+}* : Якщо вже відкрито Ca^{2+} і Ba^{2+} , то для відкриття Sr^{2+} спочатку потрібно видалити із проби фільтрату **1** або задачі іони Ba^{2+} , як описано у попередньому пункті; далі нагрівають 1 мл насич. розчину $(NH_4)_2SO_4$ і до нього додають 10-12 крапель фільтрату, що утворився після видалення Ba^{2+} (за допомогою $K_2Cr_2O_7$ або K_2CrO_4). Якщо при цьому випадає білий осад – є Sr^{2+} .
- 12) *Відкриття Al^{3+} та Zn^{2+}* : До ~ 1 мл фільтрату **3** (п.11), а якщо немає Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , то до ~ 1 мл задачі додають 5-10 крапель 10% H_2O_2 (якщо є Mn^{2+} , п.7) та ~ 2 мл 10% $NaOH$, до рН ~ 12-14 (сильно лужне середовище), нагрівають на водяній бані 4-5 хвилин. Відцентрифугують і відділяють осад **4** (не потрібен) та фільтрат **4**.
- В фільтраті **4** визначають наявність іонів Zn^{2+} та Al^{3+} (умовно у формі ZnO_2^{2-} та AlO_3^{3-}).
- ✓ *Відкриття Al^{3+}* : до 7-10 крапель фільтрату **4** додають малими дозами кристалічний NH_4Cl до одержання насиченого розчину. Пробірку з розчином нагрівають на водяній бані (4-5 хв.). При наявності Al^{3+} випадає білий аморфний осад $Al(OH)_3$.

- ✓ *Відкриття Zn^{2+}* : до 7-10 крапель фільтрату **4** додають краплями (5-6 крапель) 2н. HCl (до рН ~ 5-6), а далі 5-6 крапель $K_3[Fe(CN)_6]$. Якщо утворюється жовто-оранжевий осад – є Zn^{2+} .
- 13. *Відкриття Mg^{2+}* : Іон магнію із задачі суміші катіонів відкривають останнім або окремою пробою із задачі після етапу дробного відкриття катіонів.
- ✓ Якщо в задачі є Cu^{2+} (п. 5), то до 1 мл задачі додають 8-10 крапель NaI. Осад відцентрифугувати: є осад і фільтрат **5**. До фільтрату **5** у чистій пробірці додають 3-4 краплі $Na_2S_2O_3$, до знебарвлення розчину, потім додають 7-10 крапель розчину NH_4Cl , 5-6 крапель конц. NH_4OH та 15-20 крапель насиченого $(NH_4)_2CO_3$. Суміш нагрівають на водяній бані та відцентрифугують. Одержують осад та фільтрат **6**. До фільтрату **6** (в чистій пробірці) додати 5-6 крапель Na_2HPO_4 . Утворення білого осаду говорить про наявність іонів Mg^{2+} .
- ✓ Якщо в задачі немає Cu^{2+} , то до ~ 1 мл задачі додають NH_4OH , NH_4Cl та $(NH_4)_2CO_3$ і далі, як описано вище.
У зв'язку з відсутністю для Mg^{2+} специфічної реакції доцільно його відкриття дублювати із різних проб за ходом систематичного аналізу (див. схему аналізу суміші катіонів 1-4 груп).

§ 14. Вправи для контролю самостійної підготовки з якісного аналізу катіонів

1. Дайте визначення поняттю «якісний хімічний аналіз». Яка його мета? Що покладено в основу виконання якісного хімічного аналізу?
2. Що таке *аналітична реакція*? Наведіть приклади аналітичних реакцій.
3. Дайте класифікацію аналітичних реакцій за способом їх виконання.
4. Перерахуйте основні вимоги до аналітичних реакцій.
5. Що потрібно розуміти під *чутливістю* і *селективністю* аналітичної реакції? Що характеризує поняття *відкриваний мінімум*?
6. Що таке *аналітичний реагент*? За якою ознакою всі реагенти, що використовуються у якісному хімічному аналізі, підрозділяють на групові, селективні та специфічні? Характеризуйте їх і наведіть приклади.
7. У чому сутність дробного і систематичного ходу аналізу?
8. На що вказує *гранична* (мінімальна) *концентрація* і як математично вона зв'язана з відкриваним мінімумом?
9. Що означає термін *аналітична група катіонів*? З якою метою введено це поняття в практику якісного хімічного аналізу?

10. Наведіть аміачно-фосфатну класифікацію катіонів біогенної дії. Наведіть для кожної аналітичної групи: груповий реагент; перелік катіонів; спільну хімічну реакцію.
11. Як потрібно проводити ідентифікацію окремого катіону в середині аналітичної групи? Чи потрібно при цьому виконувати певну послідовність дій?
12. Чим відрізняється виявлення іонів Na^+ дією $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ від їх відкриття цинк-ураніл-ацетатом?
13. Як діють кислоти і солі амонію на $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$?
14. Чому у лужному середовищі не можна виявити іони K^+ дією $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$?
15. Яких умов слід дотримуватись при виявленні іонів NH_4^+ за допомогою лугів?
16. Яких умов слід дотримуватись при виявленні Mg^{2+} у вигляді MgNH_4PO_4 . Напишіть рівняння реакції.
17. У чому полягає відмінність II аналітичної групи катіонів від I аналітичної групи за аміачно-фосфатною класифікацією?
18. Чому при виявленні Ba^{2+} дихроматом калію додають ацетат натрію?
19. Які іони заважають виявленню кальцію розчином CaSO_4 ?
20. Які іони заважають виявленню кальцію розчином $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?
21. Яким реактивом можна виявити кальцій у присутності стронцію?
22. Які катіони заважають виявленню магнію у вигляді MgNH_4PO_4 ?
23. Які катіони II аналітичної групи можна відкрити специфічними реакціями? Напишіть рівняння цих реакцій.
24. Який колір мають фосфати лужноземельних металів?
25. Чим відрізняється IIIA підгрупа катіонів від IIIB підгрупи?
26. Гідроксиди яких катіонів II аналітичної групи мають амфотерні властивості? Доведіть це відповідними реакціями.
27. Як осадити $\text{Al}(\text{OH})_3$ з розчину алюмінату?
28. Як відкрити іони Al^{3+} і Zn^{2+} із їх суміші з іншими катіонами?
29. Складіть рівняння реакції окислення іонів Mn^{2+} в кислому і лужному середовищах. Який зовнішній ефект реакції можна використати для відкриття іона мангана?
30. Складіть рівняння реакцій розділення і виявлення катіонів у розчинах, що містять: 1) іони Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ; 2) Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ; 3) Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .
31. У вигляді яких сполук відокремлюють катіони IV групи від катіонів інших груп?
32. Напишіть рівняння реакцій виявлення Ag^+ з використанням стадії дії груповим реагентом.
33. Як виявити іони Pb^{2+} в присутності іонів Ag^+ ?
34. Чим відрізняється III аналітична група катіонів від II аналітичної групи?
35. Які сполуки будуть в осаді і в розчині, якщо на суміш нітратів катіонів усіх груп подіяти надлишком розчину аміаку? Відповідь проілюструйте рівняннями реакцій.

36. Які сполуки утворюються при дії надлишку луку на суміш нітратів катіонів усіх груп? Складіть рівняння реакцій для катіонів, що будуть у розчині.

37. Як виявити купрум у суміші катіонів?

38. Відкриттю яких катіонів в ході аналізу їх суміші заважають іони Cu^{2+} ?

39. Вкажіть у якому випадку вміст основного компонента у реактиві буде найменшим, а масова кількість домішок найбільшою:

1) «Ч»	2) «ЧДА»	3) «ХЧ»	4) «ОСЧ»
(у відповіді вкажіть відповідне маркування і розшифруйте його)			

40. Виберіть умовно специфічний реагент для іону Ag^+ і складіть реакцію його відкриття у якісному аналізі.

1) $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8 + \text{CH}_3\text{COOH}$	2) HCl
3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

41. Виберіть умовно специфічний реагент для іону Zn^{2+} і складіть реакцію його відкриття у якісному аналізі.

1) $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8 + \text{CH}_3\text{COOH}$	2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

42. Виберіть специфічний реагент для іону Cu^{2+} і складіть реакцію його відкриття у якісному аналізі.

1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4) NaOH

43. В якій із зазначених груп іонів знаходяться лише катіони?

1) CH_3COO^- , Ca^{2+} , Cl^-	2) Na^+ , Fe^{2+} , NH_4^+	3) Sr^{2+} , PO_4^{3-} , NO_3^-	4) NO_2^- , I^- , SO_4^{2-}
---	---	--	--

44. Які з перелічених речовин відносяться до групових або підгрупових реагентів на катіони?

1) HCl	2) HClO_3	3) H_2SO_3	4) HNO_3	5) HI
6) NaOH	7) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9) H_2O	10) H_2SO_4

45. Виберіть специфічний реагент для іону Na^+ і складіть реакцію його відкриття у якісному аналізі.

1) $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8 + \text{CH}_3\text{COOH}$	2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

46. Виберіть специфічний реагент для іону Co^{2+} і складіть реакцію його відкриття у якісному аналізі.

1) KNO_2	2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4) NaOH

47. В якій із зазначених груп іонів знаходяться катіони і аніони?

1) CH_3COO^- , Ca^{2+} , Cl^-	2) Ag^+ , Cu^{2+} , Na^+	3) Sr^{2+} , PO_4^{3-} , NO_3^-	4) NO_2^- , Ag^+ , SO_4^{2-}
---	---	--	---

48. Специфічною реакцією на іон Ni^{2+} є дія на розчин солі:

1) Кислотою	2) Лугом	3) Аміаком	4) Диметилгліоксимом
-------------	----------	------------	----------------------

49. Специфічною реакцією на іон Pb^{2+} є дія на розчин солі:

1) Кислотою	2) Лугом	3) Магnezіальною сумішшю	4) йодидом калію
-------------	----------	--------------------------	------------------

50. Специфічною реакцією на іон NH_4^+ є дія на розчин солі:

1) Кислотою	2) Лугом	3) Магnezіальною сумішшю	4) Вапняною водою
-------------	----------	--------------------------	-------------------

51. Вкажіть до яких груп катіонів відносяться Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , K^+ , NH_4^+ за аміачно-фосфатною класифікацією і які для них групові реактиви

52. Як діє реагент NaOH на суміш катіонів 1, 2 і 4 груп?

53. Специфічною реакцією на іон Cu^{2+} є дія на розчин солі:

1) Кислотою	2) Лугом	3) Аміаком	4) Диметилглюксимом
-------------	----------	------------	---------------------

54. Специфічною реакцією на іон Na^+ є дія на розчин солі:

1) Кислотою	2) Лугом	3) Аміаком	4) Цинкураніацетатом
-------------	----------	------------	----------------------

55. Виберіть умовно специфічний реагент для іону Co^{2+} і складіть реакцію його відкриття у якісному аналізі .

1) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
3) NH_4SCN	4) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

56. Яка сума коефіцієнтів у реакції відкриття Na^+ за допомогою цинкураніацетату?:

1) 2	2) 4	3) 6	4) 8	5) 10	6) 14
------	------	------	------	-------	-------

57. Яка сума коефіцієнтів у реакції відкриття K^+ за допомогою гідротартрату натрію?:

1) 2	2) 4	3) 6	4) 8	5) 10	6) 14
------	------	------	------	-------	-------

58. Яка сума коефіцієнтів у реакції відкриття Cu^+ за допомогою йодиду калію?:

1) 2	2) 4	3) 8	4) 10	5) 11	6) 12
------	------	------	-------	-------	-------

59. За допомогою якого реактиву можна розділити Pb^{2+} і Cu^{2+} ?

1) KOH	2) HCl	3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4) Na_2HPO_4	5) правильної відповіді не має
-----------------	-----------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------

60. За допомогою якого реактиву можна розділити Zn^{2+} і Co^{2+} ?

1) KOH	2) HCl	3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4) Na_2HPO_4	5) правильної відповіді не має
-----------------	-----------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------

61. За допомогою якого реактиву можна розділити Ag^+ і Co^{2+} ?

1) KOH	2) HCl	3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4) Na_2HPO_4	5) правильної відповіді не має
-----------------	-----------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------

62. Визначіть відповідність реагентів і катіонів?

A	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	1	Fe^{3+}
B	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	2	Pb^{2+}
C	KI	3	Sr^{2+}
D	H_2SO_4	4	Ag^+
E	HCl	5	Co^{2+}
F	NH_4SCN	6	Na^+

§ 15. Принципи аналітичної класифікації аніонів

Для студентів агроекологічного профілю важливо вміти визначати найбільш поширені аніони солей, які застосовуються в сільському господарстві.

Так, аніон SO_4^{2-} входить до складу солей K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, які використовують як мінеральні добрива. Гіпс - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - вносять в ґрунт для зниження його засоленості. Мідний і залізний купороси - $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - сільськогосподарські фунгіциди. В питній воді вміст SO_4^{2-} не повинен перевищувати 60 мг/л.

Аніон CO_3^{2-} входить до складу карбонатів $MgCO_3$, $CaCO_3$ і карбонатів лужних металів, які містяться в ґрунтах. Від вмісту $CaCO_3$, $MgCO_3$ в ґрунті залежить його обмінна поглинаюча здатність, $CaCO_3$ впливає також на структуру ґрунту. Вапняк $CaCO_3$ і доломіт $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ використовують для нейтралізації (вапнування) сильно кислих ґрунтів.

Аніон PO_4^{3-} міститься в ґрунті у зв'язаному і частково рухливому, тобто доступному для рослин, стані. Оскільки фосфор є макроелементом живлення рослин, недостачу його в ґрунті поповнюють фосфорними добривами, які є солями фосфорної кислоти. Фосфорит, апатит містять $Ca_3(PO_4)_2$, суперфосфат - $Ca(H_2PO_4)_2$, преципітат - $CaHPO_4$. На основі H_3PO_4 синтезують отрутохімікати.

Аніон MoO_4^{2-} містить мікроелемент молібден, який і застосовується рослинами, головним чином, у вигляді іонів MoO_4^{2-} . Основна фізіологічна особливість молібдену – здатність брати участь в процесі фіксації азоту бульбочковими бактеріями рослин, а також у відновленні нітратів та синтезі амінокислот.

Аніон BO_2^{1-} ($B_4O_7^{2-}$) містить мікроелемент - бор. При його недостачі (в підзолистих болотних ґрунтах) дводольні рослини погано ростуть, не утворюють квітів і насіння, легко вражаються хворобами.

Аніон Cl^{1-} входить до складу поширених мінералів - $NaCl$, KCl , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та ін. Рослини засвоюють Cl^{1-} з ґрунтових розчинів. Хлорид - іони беруть участь у підтриманні фізіологічної наповненості клітин водою (осмотичний тиск).

Аніони NO_3^{1-} і NO_2^{1-} містять джерело макроелементу азоту, який засвоюється із ґрунтового розчину рослинами в симбіозі разом з мікроорганізмами. В той же час іон NO_2^- - токсикант для теплокровних організмів.

Аніон I^- містить мікроелемент йод, що бере участь в обміні речовин і вважається незамінним.

Неорганічні і органічні кислоти і їх солі широко використовують в медицині і ветеринарії, де їх дія часто залежить від аніонного складу.

На розгляд виноситься вивчення найбільш поширених аніонів. Для виконання повного хімічного аналізу необхідно знати загальні і характерні реакції на аніони, вміти "відкривати" аніони. Потрібно використовувати знання, набуті при вивченні реакцій на катіони, бо для відкриття певного катіону, наприклад Ag^+ , необхідно діяти певним аніоном - Cl^- ; в реакціях "відкриття" аніонів, наприклад SO_4^{2-} , використовують дію певного катіона - Ba^{2+} .

Аналітична класифікація аніонів.

Аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. На відміну від катіонів, де використовують систематичний аналіз, аніони "відкривають" дробними (характерними) реакціями, але спочатку все таки необхідно встановлювати за допомогою групового реагенту, до якої групи відноситься той чи інший аніон.

Тому чітко встановленої аналітичної класифікації аніонів не існує. В основу поділу аніонів на групи приймається властивість аніонів утворювати нерозчинні у воді осад з солями барію і срібла. За такою класифікацією всі аніони поділяють на три групи (табл. 9).

Таблиця 9 – Аналітична класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реагент	Деякі спільні властивості аніонів
I	BO_2^{1-} (або $B_4O_7^{2-}$), CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MoO_4^{2-}	$BaCl_2$ в нейтральному або слабколужному середовищі	- солі барію погано розчиняються у воді; - розчиняються в HNO_3^* (* / крім $BaSO_4$); - з $AgNO_3$ також утворюють осад, розчинні у HNO_3
II	Cl^- , Br^- , I^-	$AgNO_3$ в присутності розведеної HNO_3	- солі срібла погано розчиняються у воді й розведеній в HNO_3 ; - з $BaCl_2$ осад не утворюється
III	NO_3^{1-} , NO_2^{1-} , CH_3COO^{1-}	Групового реагенту немає	- солі срібла і барію розчинні у воді

Аніони I групи (BO_2^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-}) осаджуються солями барію і срібла. Аніони II групи (Cl^- , Br^- , I^-) осаджуються тільки солями срібла в присутності HNO_3 . На відміну від аніонів II групи, аніони I групи з солями срібла утворюють осад, які розчинні в HNO_3 . В HNO_3 також розчинні осад, утворені аніонами I групи з солями барію. Ці властивості

використовують при поділі аніонів на групи. Тому I групу аніонів осаджують $BaCl_2$ в нейтральному або слабколужному середовищі, а аніони II групи осаджують солями срібла в азотнокислому середовищі. III група аніонів (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-) не утворює осадів з солями барію і срібла і тому груповий реагент на III групу аніонів відсутній.

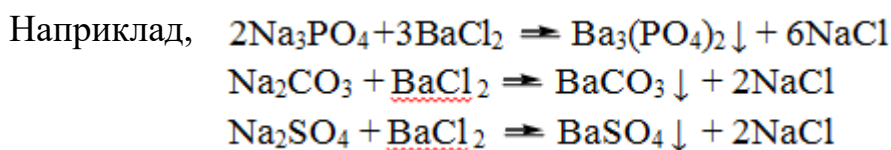
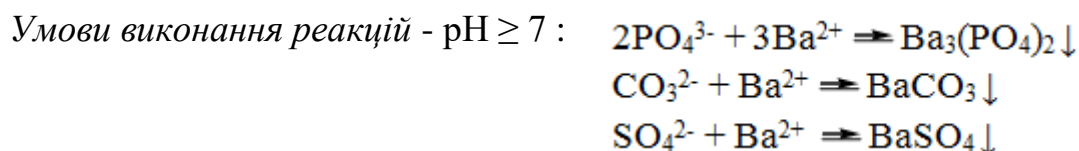
Огляд характерних реакцій аніонів наведено в таблиці 10.

§ 16. Перша аналітична група аніонів

Загальні реакції. Дія групового реагенту.

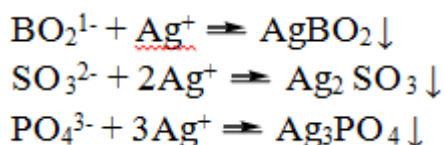
1) *Груповий реагент* $BaCl_2$ (або $Ba(NO_3)_2$) при дії в нейтральному або слабколужному середовищі виділяє аніони I групи у вигляді білих осадів відповідних барієвих солей: $Ba(BO_2)_2$ (BaB_4O_7), $BaCO_3$, $BaSiO_3$, $BaSO_3$, $BaSO_4$, $BaMoO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$.

Всі осадки розчинні в соляній і азотній кислотах, крім $BaSO_4$. Осадки $Ba_3(PO_4)_2$, $BaCO_3$ і $Ba(BO_2)_2$ розчинні в оцтовій кислоті.



Хід виконання реакцій: До 3-5 крапель розчину солей $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , Na_2MoO_4 або $(NH_4)_2MoO_4$, Na_3PO_4 або Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$ додати 3-5 крапель хлориду барію. У всіх пробірках спостерігати випадання білого осаду. Осад $Ba(BO_2)_2$ випадає тільки з концентрованих розчинів. Перевірити розчинність кожного із одержаних осадів в H_2SO_4 (або HCl). Спостерігати виділення газу при розчиненні $BaCO_3$ і $BaSO_3$.

2) *Нітрат срібла* $AgNO_3$ (або розчинні солі срібла - $AgCH_3COO$) утворює осадки з усіма аніонами I групи: Ag_2SO_4 , Ag_2SO_3 , $AgBO_2$, Ag_2MoO_4 , Ag_2CO_3 – білі; Ag_2SiO_3 , Ag_3PO_4 - жовті. Осад Ag_2SO_4 утворюється лише при взаємодії концентрованих розчинів:



Умови виконання реакцій - $pH \sim 7$.

Таблиця 10 – Огляд характерних реакцій аніонів

№ п/п	Реактиви	Аніони I групи						
		SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	BO ₂ ¹⁻ (B ₄ O ₇ ²⁻)	PO ₄ ³⁻	MoO ₄ ²⁻
1.	BaCl ₂	BaSO ₄ ↓ білий	BaSO ₃ ↓ білий	BaCO ₃ ↓ білий	BaSiO ₃ ↓ білий	Ba(BO ₂) ₂ ↓ білий	Ba ₃ (PO ₄) ₂ ↓ білий	BaMoO ₄ ↓ білий
	BaCl ₂ в присутності HNO ₃	BaSO ₄ ↓ білий	p	p	p	p	p	p
2.	H ₂ SO ₄ (HCl)	–	SO ₂ ↑ + H ₂ O (характ. запах, знебарвлює KMnO ₄)*	CO ₂ ↑ + H ₂ O (помутніння Ca(OH) ₂)*	H ₂ SiO ₃ ↓ драглистий білий*	H ₃ BO ₃ розчин	H ₃ PO ₄ розчин	H ₂ MoO ₄ ↓ білий (при обережному додаванні HCl)
3.	C ₂ H ₅ OH в присутності H ₂ SO ₄	–	–	–	–	полум'я забарвлене в зелений колір*	–	„молібденова синь” при випарюванні
4.	Pb(CH ₃ COO) ₂ або Pb(NO ₃) ₂	PbSO ₄ ↓ білий, розчинний в надлишку NaOH	PbSO ₃ ↓ білий	PbCO ₃ ↓ білий	PbSiO ₃ ↓ білий	Pb(BO ₂) ₂ ↓ білий	Pb ₃ (PO ₄) ₂ ↓ білий	PbMoO ₄ ↓ білий
5.	Родизонат барія (BaC ₆ O ₆)	знебарвлення червоного кольору*	–	–	–	–	–	–
6.	KMnO ₄ або (розчин I ₂) в присутності H ₂ SO ₄ розведеної (в кислому середовищі)	–	SO ₃ ²⁻ → SO ₄ ²⁻ (знебарвлює малиновий колір)*	–	–	–	–	–

№ п/п	Реактиви	Аніони І групи						
		SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	BO ₂ ¹⁻ (B ₄ O ₇ ²⁻)	PO ₄ ³⁻	MoO ₄ ²⁻
7.	NH ₄ Cl (інші солі <u>амонія</u>)	–	–	–	H ₂ SiO ₃ ↓ <i>драглистий білий*</i>	–	–	–
8.	Магнезіальна суміш MgCl ₂ + (NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	–	–	–	–	–	MgNH ₄ PO ₄ ↓ <i>білий*</i>	–
9.	Молибденова рідина (NH ₄) ₂ MoO ₄ в присутності HNO ₃	–	<i>відновлює MoO₄²⁻ до <u>молибдено- вої сині</u> MoO₆²⁻</i>	–	<i>утворення кремнієво- молибденової кислоти</i>	–	(NH ₄) ₃ H ₄ [P(Mo ₂ O ₇) ₆] <i>жовтий осад*</i>	–
10.	H ₂ O ₂ в присутності аміаку	–	–	–	–	–	–	MoO ₄ ²⁻ → MoO ₆ ²⁻ <i>карміно-черв. забарвлення*</i>
11.	FeSO ₄	–	–	–	–	–	–	MoO ₄ ²⁻ → <u>молибденова синь</u> **
12.	NH ₄ SCN або KSCN в присутності SnCl ₂	–	–	–	–	–	–	MoO ₄ ²⁻ → <u>молибденова синь</u> ** *
13.	AgNO ₃	Ag ₂ SO ₄ ↓ <i>білий (утвор. при дії <u>коцентрованих</u> розчинів)</i>	Ag ₂ SO ₃ <i>білий</i>	Ag ₂ CO ₃ ↓ <i>білий</i>	Ag ₂ SiO ₃ ↓ <i>білий</i>	AgBO ₂ ↓ <i>білий</i>	Ag ₃ PO ₄ ↓ <i>білий</i>	Ag ₂ MoO ₄ ↓ <i>білий</i>

* - може бути використана як характерна реакція аніону

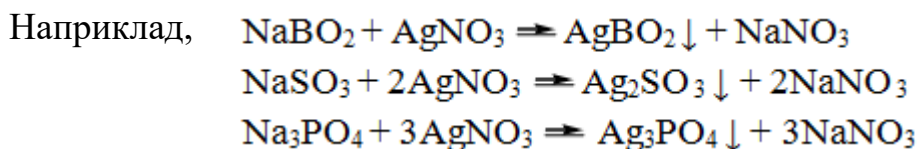
« – » - реакція не відбувається або не супроводжується видимим зовнішнім ефектом

№ п\п	Реактиви	Аніони II і III груп					
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	CH ₃ COO ⁻
1	AgNO ₃ в присутності HNO ₃	AgCl ↓ білий	AgBr ↓ блідо-жовтий	AgI ↓ жовтуватий	-	-	-
2	Хлорна вода (Cl ₂) в присутності бензолу	-	2Br ⁻ → Br ₂ бурий (шар бензолу жовтий)*	2I ⁻ → I ₂ фіалковий (шар бензолу рожевий)*	-	-	-
3	CuSO ₄	-	-	CuI ↓ молочно білий*	-	-	-
4	Al, Zn в присутності лугів	-	-	-	NO ₃ ⁻ → NH ₃ *	-	-
5	KI в присутності CH ₃ COOH або H ₂ SO ₄	-	-	-	-	NO ₂ ⁻ → NO (виділення I ₂) *	-
6	FeCl ₃ + H ₂ O + t°	-	-	-	-	-	Fe(OH) ₂ CH ₃ COO ↓ бурий осад *
7	CoSO ₄ або CoCl ₂ + CH ₃ COOH	-	-	-	-	K ₃ [Co(NO ₂) ₆] ↓ жовтий*	-
8	Дифеніламін (C ₆ H ₅) ₂ NH в <u>сильнокислому</u> середовищі	-	-	-	розчин синього кольору* → перехід до білого	-	-
9	FeSO ₄ (насич.) + H ₂ SO ₄ (конц.)	-	-	-	[Fe(NO)]SO ₄ буре кільце	[Fe(NO)]SO ₄ буре кільце	-

* - може бути використана як характерна реакція катіону

« - » - реакція не відбувається або не супроводжується видимим зовнішнім ефектом

Осади розчинні в мінеральних і органічних кислотах, Ag_2SO_4 - помітно розчиняється у воді, Ag_2SiO_3 - розкладається кислотою з утворенням H_2SiO_3 .



Хід виконання реакцій: До 3-5 крапель розчинів натрієвих солей аніонів І групи прилити 2-3 краплі розчину AgNO_3 ; на утворені осади подіяти розчином HNO_3 . Спостерігати розчинення осадів.

3) Сульфатна кислота H_2SO_4 (або HCl) при дії на солі сірчистої кислоти розкладає їх із виділенням SO_2 :

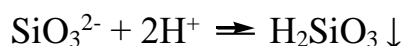
$$\begin{aligned} \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \\ \text{H}_2\text{SO}_3 &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow \end{aligned}$$

Виділення SO_2 визначають за характерним запахом або за знебарвленням KMnO_4 .

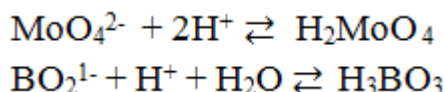
При взаємодії H_2SO_4 із солями вугільної (карбонатної) кислоти реакції супроводжуються виділенням CO_2 , який визначають за помутнінням вапняної або баритової води:

$$\begin{aligned} \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \\ \text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 &\rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

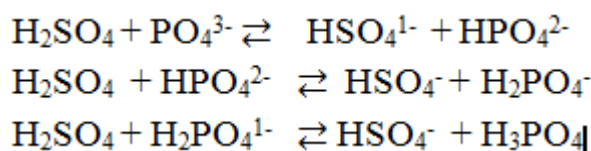
При взаємодії H_2SO_4 із солями кремнієвої (силікатної) кислоти, останні розкладаються з утворенням гідрозоля силікатної кислоти:



Солі молібденової і борної кислот розкладаються сильними кислотами з утворенням вільних кислот:



Аніони багатоосновних кислот, наприклад, PO_4^{3-} при взаємодії з H_2SO_4 , утворюють кислі аніони (гідрогенаніони) і вільні кислоти, наприклад:



Хід виконання реакцій: До 3-5 крапель солей карбонової, сульфітної і силікатної кислот додати 4-6 краплі 2н. розчину H_2SO_4 (або HCl). Спостерігати виділення газу CO_2 , SO_2 і утворення осаду H_2SiO_3 .

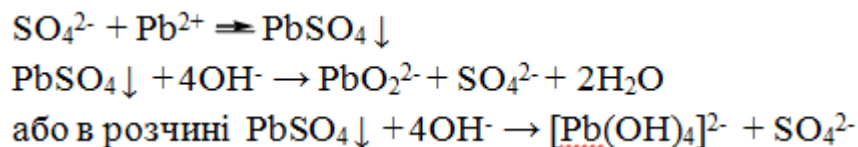
4) Окисники (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і ін.) окислюють аніони сульфітної кислоти SO_3^{2-} до SO_4^{2-} . Відновники (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} та ін.) відновлюють аніони сульфатної, молібденової кислот SO_4^{2-} до SO_2 і S^{2-} , MoO_4^{2-} до MoO_2^{1+} і MoO_3^{1-} .

Виконання характерних реакцій аніонів I аналітичної групи.

Відкриття іона SO_4^{2-} .

1) Хлорид барію $BaCl_2$ осаджує сульфат-аніони у вигляді білого кристалічного осаду $BaSO_4$, нерозчинного в кислотах і лугах. Характерна реакція відкриття співпадає з реакцією дії групового реагенту (див. вище).

2) Розчинні солі свинцю ($Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$) осаджують аніони SO_4^{2-} у вигляді білого осаду $PbSO_4$, нерозчинного в кислотах і розчинного в лугах (на відміну від $BaSO_4$):

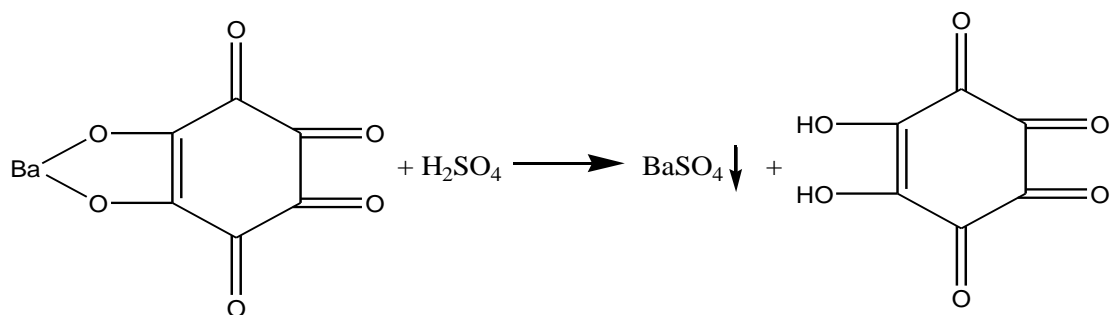


Наприклад, $Na_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons PbSO_4 \downarrow + 2NaNO_3$
 $PbSO_4 \downarrow + 4NaOH_{\text{надлишок}} \rightleftharpoons Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$
або в розчині $PbSO_4 \downarrow + 4NaOH_{\text{надлишок}} \rightleftharpoons Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$

Хід виконання реакцій: До 2-3 крапель натрію сульфату (або іншого розчинного сульфату) додають 1-2 краплі $Pb(NO_3)_2$ або $Pb(CH_3COO)_2$. Одержаний осад перевірити на розчинність в нітратній кислоті й лугах. Спостерігати розчинення осаду $PbSO_4$ у надлишку лугів.

3) Розчинні солі стронцію і кальцію ($SrCl_2$, $CaCl_2$) з аніонами SO_4^{2-} також утворюють малорозчинні у воді осадні $SrSO_4$, $CaSO_4$. Сульфат кальцію легше розчиняється в кислотах, ніж $SrSO_4$.

4) Родизонат барію знебарвлюється розчином солей сульфатів. Реакція специфічна і використовується для відкриття тільки сульфатів.

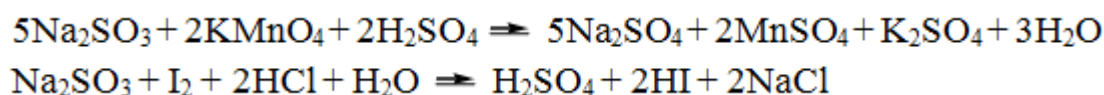


Хід виконання реакції: На фільтрувальний папір нанести краплю 2н. розчину $BaCl_2$ і краплю свіжоприготованого 0,1% розчину родизонату натрію $Na_2C_6O_6$. Утворюється червона пляма, яку змочують розчином, який досліджується. При наявності SO_4^{2-} -аніона пляма знебарвлюється.

Відкриття іона SO_3^{2-} .

1) Сильні окисники ($KMnO_4$ або розчин I_2) окислюють іони SO_3^{2-} до SO_4^{2-} . При цьому розчини перманганату калію (в кислому середовищі) і йоду (в кислому і нейтральному середовищі) знебарвлюються.

Наприклад,



Умови виконання реакції: $pH \leq 7$; реакцію проводити на холод; надлишок окисника ($KMnO_4$, I_2); відсутність аніонів-відновників $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} тощо.

Хід виконання реакції: У дві пробірки помістити по 2-3 краплі розчину $KMnO_4$ і I_2 , прилити 1-2 краплі 2н. H_2SO_4 і додати 2-3 краплі розчину Na_2SO_3 . Спостерігати знебарвлення розчинів.

Цю реакцію можна виконувати в спеціальних пристосуваннях (рис. 23). Для цього помістити в склянку приладу (рис. 23) 8-10 крапель розчину сульфиту натрію Na_2SO_3 , прилити рівний об'єм 2н. H_2SO_4 і швидко закрити корком з трубкою, що занурена в іншу пробірку з 8-10 краплями розчину йоду (або підкисленого розчину $KMnO_4$).

Спостерігати знебарвлення розчину при пропусканні газу SO_2 .

Перевірка умов виконання реакції: $pH > 7$ (лужне середовище). При дії $KMnO_4$ відбувається відновлення MnO_4^{1-} до MnO_4^{2-} . Малинове забарвлення змінюється на зелене, а потім буре в результаті утворення K_2MnO_4 і MnO_2 (H_2MnO_3):

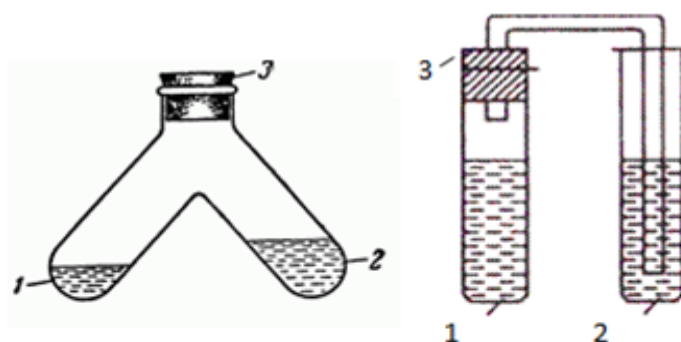
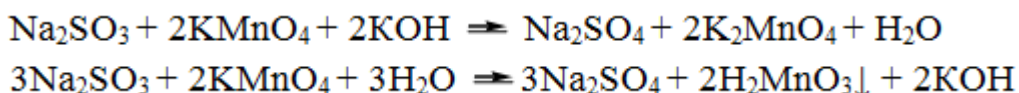
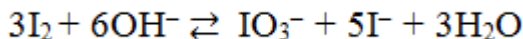


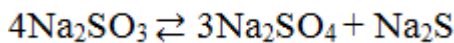
Рис. 23 – Двоколінна пробірка та пристосування із пробірок для визначення газів:

1 – коліно для досліджуваного розчину і реагенту для відкриття; 2 – коліно для реактиву, реагуючого з газом; 3 – пробка для герметизації.

Розчин I_2 в лужному середовищі знебарвлюється в результаті реакції диспропорціювання:



Підвищення температури ($t^\circ \uparrow$) прискорює окисно-відновну реакцію, але слід мати на увазі, що при цьому солі сульфїтної кислоти схильні до реакцій диспропорціювання:



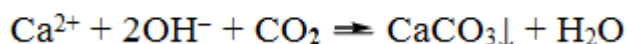
Надлишок відновника (SO_3^{2-}) призводить до реакції:

$2Na_2SO_3 + I_2 \rightleftharpoons Na_2S_2O_6 + 2NaI$, а тому приливати потрібно відновник в пробірку з окисником.

Аніони-відновники - $S_2O_3^{2-}$ і S^{2-} заважають реакції відкриття SO_3^{2-} , оскільки також окислюються до сульфат-аніону і аналогічно SO_3^{2-} знебарвлюють окисники $KMnO_4$ і I_2 .

Відкриття іона CO_3^{2-} .

1) Мінеральні кислоти (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 і ін.), а також CH_3COOH розкладають карбонати з виділенням CO_2 , наявність якого визначають за допомогою баритової або вапняної води:



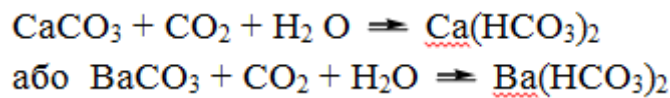
Наприклад, $MgCO_3 \downarrow + H_2SO_4 \rightleftharpoons MgSO_4 + CO_2 \uparrow + H_2O$
 $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow + H_2O$

Умови виконання реакції: $pH < 7$; $t^\circ \uparrow$, нагрівання сприяє протіканню реакції; обмежене пропускання газу CO_2 через баритову (вапняну) воду; відсутність аніонів SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$.

Хід виконання реакції: В пробірку налити 15-20 крапель розчину карбонату і підкислити його розчином 2н. кислоти (H_2SO_4 , HCl , або CH_3COOH). Швидко закрити пробірку корком з газовивідною трубкою, яка занурена в іншу пробірку з розчином баритової – $Ba(OH)_2$, або вапняної $Ca(OH)_2$ води (рис. 23). Спостерігати виділення бульбашок газу в першій пробірці і утворення білого осаду ($BaCO_3$ або $CaCO_3$) у другій.

Перевірка умов виконання реакції:

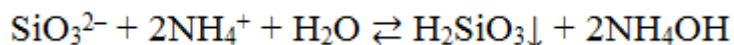
- ✓ $pH \geq 7$; в нейтральному або лужному середовищі розкладання карбонатів не відбувається;
- ✓ нагрівання підсилює протікання реакції, але більшість карбонатів розкладаються енергійно і без нагрівання;
- ✓ пропускання надлишку газу CO_2 через осад ($CaCO_3$ або $BaCO_3$) призводить до утворення розчинного гідрокарбонату:



- ✓ аніони SO_3^{2-} і $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ заважають відкриттю CO_3^{2-} , бо розкладаються в аналогічних умовах з виділенням газу SO_2 . Тому, при відкритті CO_3^{2-} в присутності аніонів SO_3^{2-} і $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, останні повинні бути попередньо окислені (наприклад розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ або KMnO_4).

Відкриття іона SiO_3^{2-} .

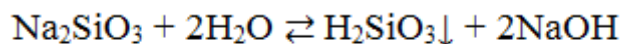
1) Соли амонію (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), виділяють з розчину силікатів драглистий осад кремнієвих кислот (метакремнієвої – H_2SiO_3 , ортокремнієвої – H_4SiO_4 , полікремнієвих – $x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):



Наприклад, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{NaCl}$

Умови виконання реакції:

- ✓ $\text{pH} < 7$; в кислому середовищі іде коагуляція кремнієвих кислот – внаслідок взаємодії солей амонію з продуктами гідролізу силікатів – лугами:

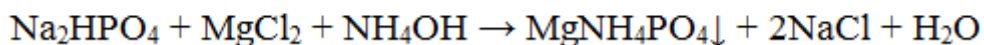
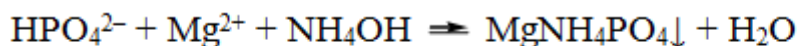


- ✓ $t^\circ \uparrow$, нагрівання сприяє гідролізу силікатів і сприяє утворенню кремнієвих кислот;
- ✓ для повного видалення H_2SiO_3 реакцію краще проводити у присутності $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$; в результаті виділяється менш розчинний осад $\text{ZnSiO}_3 \downarrow$.

Хід виконання реакції: В пробірку до 6 – 8 крапель розчину силікату натрію додати стільки ж крапель розчину хлориду амонію (або іншої солі амонію) і нагріти пробірку на водяній бані. Спостерігати утворення драглистого осаду кремнієвих кислот ($x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Відкриття іону PO_4^{3-} .

1) Магнезіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) виділяє з розчинів фосфатів білий кристалічний осад $\text{MgNH}_4\text{HPO}_4 \downarrow$:



Умови виконання реакції: $\text{pH} = 8 - 9$; відсутність SiO_3^{2-} ; незначний надлишок NH_4Cl для запобігання осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

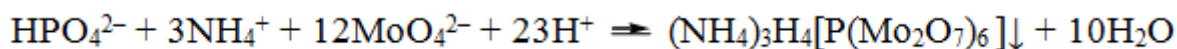
Хід виконання реакції: Помістити в пробірку по 2 – 3 краплі розчинів MgCl_2 і NH_4Cl , додати до одержаної суміші 2 – 3 краплі розчину Na_2HPO_4 (або $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, або будь-якого розчинного фосфату). Перемішати суміш в

пробірни скляною паличкою і додати розчин NH_4OH (до лужної реакції). Випадає білий кристалічний осад MgNH_4PO_4 .

Перевірка умов виконання реакції:

- ✓ $\text{pH} < 7$ (слабко кисле середовище) - осад MgNH_4PO_4 розчинний в кислотах, тому в кислому середовищі не утворюється;
- ✓ при наявності аніону SiO_3^{2-} в присутності солей амонію утворюється осад $\text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$;
- ✓ великий надлишок NH_4Cl заважає осадженню MgNH_4PO_4 , утворюються комплексні іони $[\text{MgCl}_3]^-$, $[\text{MgCl}_4]^{2-}$.

2) *Молибденова рідина* $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3]$ утворює з іоном PO_4^{3-} жовтий кристалічний осад фосфоромолібдату амонію $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$:



Наприклад, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 23\text{HNO}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 21\text{NH}_4\text{NO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$

Осад фосфоромолібдату амонію можна також представити формулою:

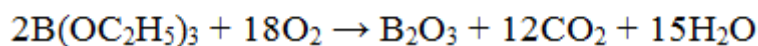
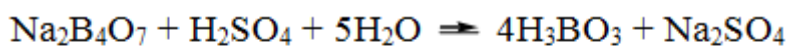
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.

Умови виконання реакції : $\text{pH} < 7$; $t^\circ\uparrow$ - нагрівання прискорює реакцію; відсутність іонів-відновників (SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) і HCl , бо вони відновлюють MoO_4^{2-} до молибденової сині MoO_6^{2-} ; відсутність SiO_3^{2-} , бо утворюється кремнемолібденова кислота; присутність NH_4NO_3 сприяє утворенню осаду.

Хід виконання реакції : До 2 – 3 крапель досліджуваного розчину додати 5 – 8 крапель розчину азотнокислого молибдату амонію (молибденової рідини). Суміш прокип'ятити. В присутності PO_4^{3-} - аніона випадає жовтий осад.

Відкриття іона BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$).

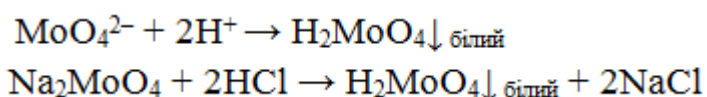
1) *Реакція забарвлення полум'я* (реакція борної кислоти зі спиртами). Безбарвне полум'я в присутності летких сполук бору забарвлюється в зелений колір. Оскільки борати не леткі, їх переводять в борно-етиловий ефір $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ при дії сірчаної кислоти і етанолу :



Хід виконання реакції : 5-8 крапель розчину бури ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$) випарити в тиглі або фарфоровій чашці досуха, охолодити, додати 3 краплі концентрованої сульфатної кислоти і 5-10 крапель етилового спирту. Підпалити одержану суміш і спостерігати забарвлення в зелений колір полум'я горіння борно-етилового ефіру.

Відкриття іона MoO_4^{2-} .

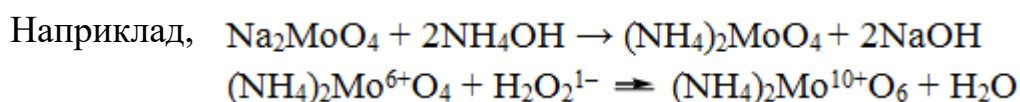
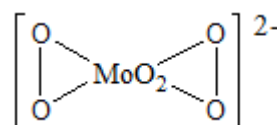
1) Розведені мінеральні кислоти HCl , H_2SO_4 , HNO_3 при обережному доливанні до розчину молібдату виділяють білий осад H_2MoO_4 , розчинний в надлишку реактиву внаслідок утворення відповідних комплексних сполук:



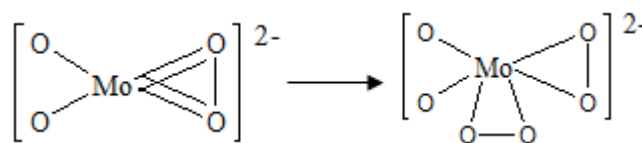
Наприклад, H_3PO_4 розчиняє H_2MoO_4 з утворенням комплексної гетерополікислоти $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ або $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жовтого кольору.

Хід виконання реакції : До 5 – 6 крапель розчину солі молібдату приливають по краплям розчин 2н. HCl до утворення білого осаду H_2MoO_4 .

2) Пероксид водню H_2O_2 окислює іон MoO_4^{2-} до іону пермолібдату $[\text{MoO}_6]^{2-}$ карміново-червоного кольору:



Умови виконання реакції : $\text{pH} > 7$ (аміачне середовище), де відбувається перехід до стану пермолібдат-йону червоного кольору:



Хід виконання реакції : 3 – 5 крапель досліджуваного розчину випарувати на кришці фарфорового тигля або мілкій фарфоровій чашці. Сухий залишок змочують концентрованим (6 н.) розчином аміаку і додають 2 – 3 краплі 6% розчину пероксиду водню. З'являється карміново-червоне забарвлення пермолібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_6$.

3) Концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 і етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при випарюванні відновлюють молібдат-йон – утворюється молібденова синь (умовний склад $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

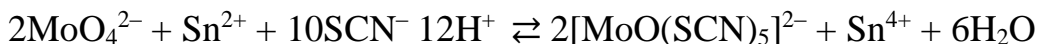
Реакції іону MoO_4^{2-} дуже важливі для хімічного аналізу; при виявленні молібдат-іону утворюється "молібденова синь" – суміш проміжних оксидів, тому вичерпного пояснення реакцій немає.

Хід виконання реакції : 2 – 3 краплі солі молібдату змішати у фарфоровій чашці з 1-2 краплями концентрованої H_2SO_4 . Розчин випарюють до появи білих парів SO_3 і охолоджують. Потім додають до суміші декілька крапель етилового спирту. В присутності молібдену з'являється інтенсивне синє забарвлення "молібденової сині".

4) Сульфат заліза(II) $FeSO_4$ в сірчанокислотному розчині відновлює молібдати до сполук нижчої валентності синього кольору (молібденова синь).

Хід виконання реакції : До 2 – 3 крапель кислого розчину молібдату додати краплю свіжеприготованого розчину $FeSO_4$ і 3 – 4 краплі розчину 2н. H_2SO_4 . В присутності молібдат- іону з'являється синє забарвлення.

5) Роданід амонію (калію) NH_4SCN в присутності хлориду стануму(II) $SnCl_2$ відновлює молібден до утворення роданового комплексу п'ятивалентного молібдену $[MoO(SCN)_5]$:



PO_4^{3-} - аніон не заважає реакції, реакції може заважати катіон Fe^{3+} .

Хід виконання реакції : До 2–3 крапель молібдату амонію додають 1 – 2 краплі NH_4SCN (або $KSCN$) і 2–3 краплі 2н. HCl : з'являється жовте забарвлення, яке при додаванні 2–3 крапель $SnCl_2$ переходить в карміново-червоне.

§ 106. II аналітична група аніонів Cl^- , Br^- , I^-

Загальні реакції. Дія групового реагенту.

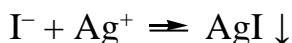
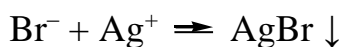
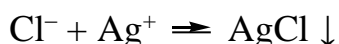
Аніони II групи містяться в розчинах відповідних кислот і їх солей. Майже всі хлориди розчинні у воді, за виключенням $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$, $CuCl$ і основних солей бісмуту і стибію. Розчинність бромідів близька до розчинності хлоридів; нерозчинними є $AgBr$, Hg_2Br_2 , $PbBr_2$, $CuBr$. Йодиди лужних і лужноземельних металів безбарвні, а AgI , CuI – жовтого кольору, PbI_2 – золотистого, HgI_2 – яскраво червоного.

На відміну від аніонів першої групи, Cl^- , Br^- , I^- утворюють з іоном Ba^{2+} солі, розчинні у воді, і тому друга група аніонів не осаджується при дії розчинних солей барію ($BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(CH_3COO)_2$ тощо).

Дія групового реагенту. Груповим реагентом на другу групу аніонів є $AgNO_3$ в присутності азотної кислоти; ці іони осаджуються груповим реагентом у вигляді солей: $AgCl \downarrow$, $AgBr \downarrow$, $AgI \downarrow$

білий жовтуватий світло-жовтий

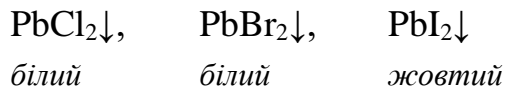
Наприклад : $KCl + AgNO_3 \rightleftharpoons AgCl \downarrow + KNO_3$



Осади солей $AgCl$, $AgBr$, AgI не розчинні у азотній кислоті, $AgCl$ розчинний у NH_4OH , а $AgBr$ – частково розчинний.

Хід виконання реакції : До 2–3 крапель взятих окремо розчинів солей натрію або калію (NaCl, NaBr, NaI) додати по одній краплі AgNO₃. Випадають осад. Написати рівняння реакції і свої спостереження.

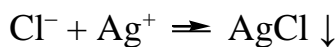
При відсутності AgNO₃, для визначення наявності Cl⁻, Br⁻, I⁻ можна скористатись розчином Pb(CH₃COO)₂ або Pb(NO₃)₂, які осаджують галогеніди у вигляді солей :



Галогеніди плюмбуму(II) добре розчинні в гарячій воді, при охолодженні гарячих розчинів вони знову випадають в осад.

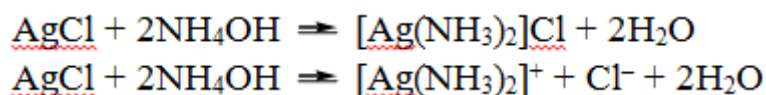
Виконання характерних реакцій іона Cl⁻.

1) *Нітрат аргентуму (срібла) AgNO₃* в азотнокислому середовищі з хлорид-іонами дає білий осад AgCl↓:

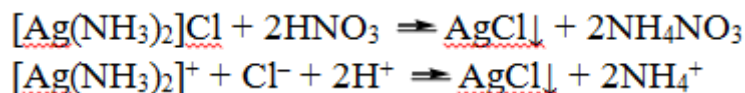


Він легко розчиняється при дії речовин, які здатні зв'язувати Ag⁺ в достатньо міцні комплекси (наприклад, NH₄OH, Na₂S₂O₃, KCN).

В присутності NH₄OH реакція йде за рівнянням:



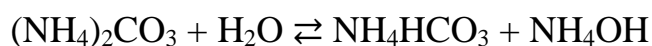
При підкисленні аміачного розчину нітратною кислотою HNO₃ комплексний іон руйнується і AgCl знову випадає у осад:



На відміну від AgCl (ДР = 1,56 · 10⁻¹⁰), AgI має значно менший добуток розчинності (ДР = 1,5 · 10⁻¹⁶) і є практично нерозчинним у NH₄OH, а AgBr (ДР = 7,7 · 10⁻¹³) розчиняється лише у незначній його кількості.

Хід виконання реакції : В пробірку до 2–3 крапель 2н. HCl або розчину NaCl додати 1–2 краплі нітрату срібла. До осаду додати розчин аміаку (краще концентрований) до його повного розчинення. Далі до розчину по краплям додати HNO₃ (4–5 крапель) до кислого середовища. Пояснити утворення осаду.

При наявності суміші AgCl і AgBr для їх розділення потрібно скористатися карбонатом амонію (NH₄)₂CO₃ (12% розчин), який внаслідок гідролізу містить вільний аміак порівняно невеликої концентрації:



Якщо енергійно збовтати AgCl і AgBr з цим розчином, то AgCl розчиниться внаслідок утворення комплексної сполуки [Ag(NH₃)₂]Cl, а AgBr не розчиняється.

2) Концентрована H_2SO_4 при дії на сухі хлориди, наприклад $NaCl$ або KCl , виділяє з них газоподібний HCl :

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

сухий *конц.*

Наявність HCl визначається по запаху, або по почервонінню змоченого водою лакмусового папірця.

Хід виконання реакції : В пробірку помістити декілька кристалів $NaCl$ і додати кілька крапель концентрованої сірчаної кислоти. До отвору пробірки піднести вологий лакмусовий папірець, пояснити зміну його кольору.

Виконання характерних реакцій іона Br^- .

1) *Хлорна вода* при взаємодії з розчинами бромідів окислює бромід-іони до вільного броду (розчин буріє). В присутності органічних розчинників (бензол, хлороформ), в яких бром краще розчиняється, ніж у воді, шар органічного розчинника забарвлюється в характерний для броду бурій колір :



Наприклад, $2KBr + Cl_2 \rightleftharpoons Br_2 + 2KCl$

При надлишку хлорної води забарвлення змінюється на жовте, внаслідок утворення $BrCl$.

Хід виконання реакції : До 3–5 крапель розчину $NaBr$ додати по краплям хлорну воду. При цьому розчин буріє. Додати 3–4 краплі бензолу і збовтати. Зафіксувати колір шару бензолу з бродом.

2) Концентрована сульфатна кислота при дії на броміди виділяє газоподібний HBr . Наприклад :

$$NaBr + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HBr\uparrow$$
$$Br^- + H^+ \rightarrow HBr\uparrow$$

На відміну від HCl , HBr частково окислюється сірчаною кислотою до Br_2 , внаслідок чого спостерігається буруватий колір газів, що виділяються:



Виконання характерних реакцій іона I^- .

1) *Хлорна вода*, як і для бромід-іона, є важливим реагентом на йодид-іон. При додаванні хлорної води до розчинів йодидів, останні окислюються до вільного I_2 , який забарвлює органічні розчинники в червоно-фіолетовий колір, або розчин крохмалю – в синій :

$$2I^- + Cl_2 \rightarrow 2Cl^- + I_2 .$$

Наприклад, $2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2 .$

При надлишку хлорної води забарвлення зникає внаслідок окислення I_2 до йоднатової кислоти $HIО_3$:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 2HIО_3 + 10HCl .$$

Тому хлорною водою можна відкрити одночасно I^- та Br^- .

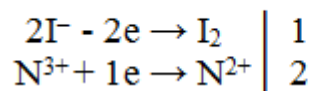
Для цього спочатку відкривають Γ^- додаванням хлорної води краплями. Іон йоду Γ^- , як сильніший від Br^- відновник, перетвориться спочатку на рожево-фіолетовий I_2 (відкриття Γ^-), далі розчин повинен знебарвитись (перетворення до HIO_3), а далі з'являється червонувато-бурий колір Br_2 , який змінюється на жовтий колір BrCl .

Хід виконання реакції: До 3–4 крапель розчину KI додати по краплям хлорну воду до появи блілого червоно-фіолетового забарвлення суміші. Далі додати 6–8 крапель бензолу і збовтати. Звернути увагу на колір шару бензолу з йодом. Вільний йод екстрагується і іншими органічними розчинниками або його можна виявити крохмалем, який у присутності йоду синіє.

2) *Нітрити калію або натрію* в кислих розчинах окислюють йодид-іон до елементарного йоду :

$$2\Gamma^- + 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Наприклад, $2\text{KI} + 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

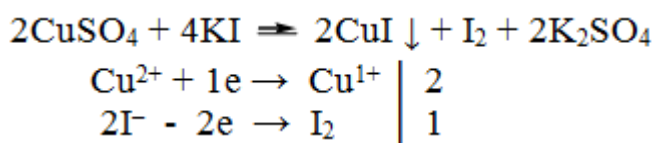


I_2 , що утворюється, забарвлює розчин в бурий колір. Індикатором на I_2 є крохмаль, який в присутності йоду набуває синього кольору, внаслідок утворення адсорбційної сполуки йоду з крохмалем. При нагріванні забарвлення зникає, при охолодженні - знову з'являється.

На відміну від іонів Γ^- , іони Br^- нітритами не окислюються. Це пояснюється тим (див. Додаток 3), що редокс-потенціал NO_2^- (+0,986) більший за потенціал I_2 (+0,546), але менший за потенціал Br_2 (+ 1,076).

Хід виконання реакції: До 3-4 крапель розчину NaI (KI) додати 1–2 краплі 2н. H_2SO_4 , далі додати 2–3 краплі розчину NaNO_2 (KNO_2). Звернути увагу на колір розчину і додати 2-3 краплі розчину крохмалю.

3) *Солі міді*, наприклад CuSO_4 , реагують з іоном Γ^- за рівнянням :



CuI випадає у вигляді осаду кольору слонової кістки, який утвореним I_2 зафарбовується в бурий колір.

4) *Солі плюмбуму (свинцю)* осаджують золотистий йодид плюмбуму, який добре розчиняється в гарячій воді : $2\Gamma^- + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{PbI}_2$.

Після добавляння розчину солі плюмбуму до розчину KI суміш нагрівають до повного розчинення осаду. Потім пробірку швидко охолоджують під краном.

При цьому виділяються красиві золотисті кристали йодиду плюмбуму. Тому цю реакцію називають реакцією «золотого дощу».

§ 107. III аналітична група аніонів NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

Загальна характеристика. Характерною особливістю аніонів цієї групи є розчинність відповідних солей барію і срібла, внаслідок чого ні AgNO_3 , ні BaCl_2 не осаджують аніони III групи.

Із солей срібла менше інших розчинні AgNO_2 і AgCH_3COO , які можуть випасти в осад із достатньо концентрованих розчинів. Але при розбавленні водою і нагріванні вони легко розчиняються. Важко розчинні деякі основні солі, наприклад $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ і $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

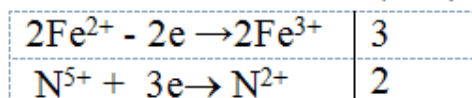
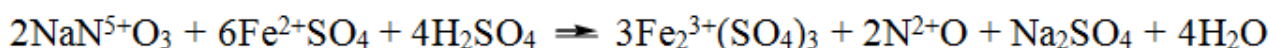
Нітрити можуть утворювати комплексні сполуки, наприклад $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Нітрат-іон і нітрит-іон визначають, в основному, за допомогою реакцій окислення-відновлення. HNO_3 та її солі в кислому середовищі добрі окисники; HNO_2 та її солі в кислому середовищі мають властивості і окисника, і відновника.

Груповий реагент для цієї групи відсутній.

Виконання характерних реакцій іону NO_3^- .

1) *Сульфат феруму(II) FeSO_4* в присутності концентрованої H_2SO_4 відновлює нітрат-іон до оксиду нітрогену(II) NO , який з надлишком FeSO_4 в місці зіткнення утворює нестійку комплексну сполуку $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ – нітритосульфат феруму(II) темно-коричневого кольору (буре кільце):



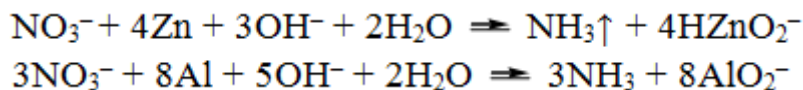
Реакцію проводять на холоді, тому що $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ при нагріванні розкладається.

Хід виконання реакції: До 5-7 крапель NaNO_3 (KNO_3) додати 4-5 крапель насиченого розчину FeSO_4 , збовтати. Далі, нахиливши пробірку, обережно по стінці пробірки повільно, по краплям (3-4 краплі) влити концентровану сульфатну кислоту, щоб рідини, по можливості, не змішувались. Пробірку акуратно перевести у вертикальний стан. Звернути увагу на “буре” кільце, або просто побуріння розчину.

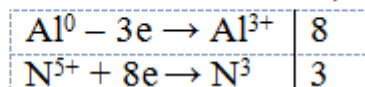
Броміди, йодиди, хлорати, хромати заважають проведенню реакції.

Аналогічно нітратам з FeSO_4 реагують і нітрити, а тому їх перед відкриттям NO_3^- потрібно розкласти.

2) Алюміній, цинк в лужному розчині відновлюють нітрат - іони до аміаку:



Наприклад, $3\text{NaNO}_3 + 8\text{Al} + 5\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{NH}_3\uparrow + 8\text{NaAlO}_2$



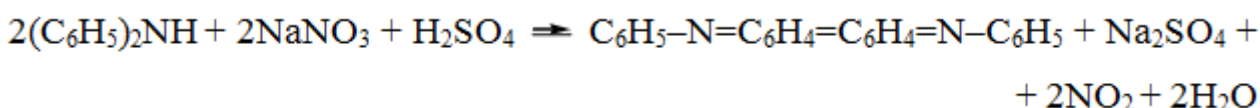
В ході реакції аміак виявляють за запахом або за допомогою змоченого водою лакмусового папірця.

Хід виконання реакції : До 5-7 крапель розчину нітрату (NaNO_3 , KNO_3) додати 5–6 крапель розбавленого розчину лугу. Далі всипати невелику кількість (на кінчику скальпеля) порошку алюмінію. Зафіксувати і визначити наявність аміаку.

У випадку застосування замість порошку алюмінію цинкового пилу, реакцію треба проводити при нагріванні та з концентрованим розчином лугу.

Визначенню NO_3^- цією реакцією заважає наявність NH_4^+ , який попередньо повинен бути видалений.

3) Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в сильноокислому середовищі взаємодіє з нітрат-іонами, утворюючи сполуку синього кольору, яка при подальшому окисленні переходить у сполуку білого кольору:

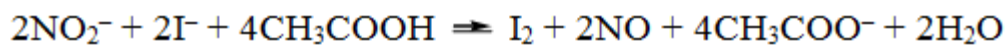


Хід виконання реакції : У пробірку (по її стінках) наливають кілька краплин розчину NaNO_3 . Далі краплинками по стінках пробірки добавляють розчин дифеніламіну. На стінках пробірки і в розчині утворюється сполука синього кольору. При збовтуванні розчину синє забарвлення зникає внаслідок подальшого окислення дифеніламіну.

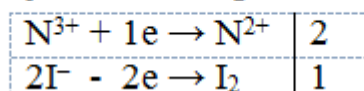
Ця реакція може відбуватися в присутності хлорат-іонів.

Виконання характерних реакцій іона NO_2^- .

1) Йодистий калій KI в оцтовокислому середовищі окислюється нітритами до вільного йоду:



Наприклад, $2\text{KNO}_2 + 2\text{KI} + 4\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{NO} + 4\text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{H}_2\text{O}$



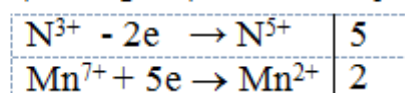
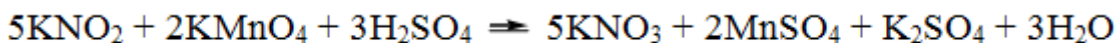
Наявність йоду можна визначити в розчині крохмалем, який дає синє забарвлення.

Хід виконання реакції : На фільтрувальний папірець внести одну краплю свіжоприготовленого розчину крохмалю, далі додати 2 краплі розчину CH_3COOH і 1 краплю 0,1н. розчину KI . На мокру пляму нанести 1-2 краплі розчину NaNO_2 (KNO_2). Зафіксувати забарвлення плями паперу і пояснити його суть.

2) *Перманганат калію KMnO_4* окислює нітрити до нітратів при дії на підігрітій та підкислений сульфатною кислотою розчин нітритів:



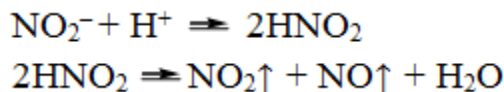
Наприклад,



При цьому розчин KMnO_4 знебарвлюється.

Хід виконання реакції : До 3-4 крапель розчину KMnO_4 додати 1-2 краплі H_2SO_4 і 2-3 краплі розчину KNO_2 (NaNO_2). Спостерігати знебарвлення малиново-філового кольору KMnO_4 .

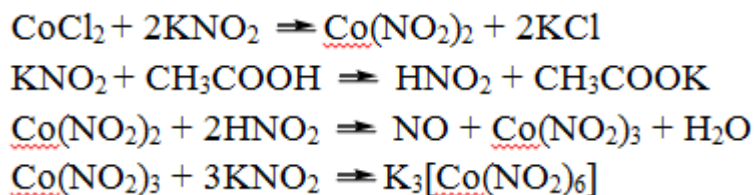
3) *Кислоти (розведена сульфатна кислота)* розкладають всі нітрити з утворенням газоподібного NO_2 , забарвленого в бурій колір:



Наприклад, $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$

Хід виконання реакції : До 3-4 крапель NaNO_2 (KNO_2) додати 3-5 крапель 2н. H_2SO_4 . Пояснити утворення бурого газу.

4) *Хлорид або сульфат кобальту(II)* в присутності оцтової кислоти і надлишку KNO_2 окислюється до нітриту кобальту (III), який з надлишком KNO_2 утворює комплексну сполуку $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



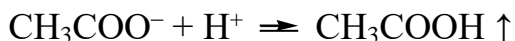
Хід виконання реакції : Налити в пробірку 5-7 крапель розчину сульфату або хлориду кобальту(II). Додавати поступово кристали KNO_2 до насичення розчину (на дні пробірки залишається небагато нерозчиненої солі). До суміші

додати краплями концентровану оцтову кислоту до утворення жовтого осаду $K_3[Co(NO_2)_6]$.

NO_3^- не заважає визначенню NO_2^- за допомогою цієї реакції.

Виконання характерних реакцій на CH_3COO^- .

1) Сульфатна кислота H_2SO_4 при дії на ацетати витісняє з них вільну CH_3COOH , яка при нагріванні летить і може бути розпізнана по запаху:

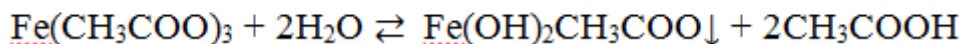
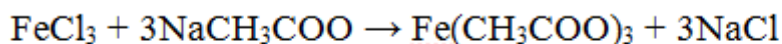


Наприклад, $2NaCH_3COO + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2CH_3COOH \uparrow$

Хід виконання реакції : До 5-6 крапель ацетату натрію додати 3-4 краплі сірчаної кислоти, збовтати та підігріти. Звернути увагу на запах кислоти, яка виділяється.

Концентрована сульфатна кислота також виділяє ацетатну кислоту із її солей. Якщо при цьому до розчину додати невелику кількість етанолу і суміш підігріти, то утворюється оцтово-етиловий ефір, який розпізнають за фруктовим запахом : $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$.

2) *Хлорид феруму(III)* з розчином ацетату натрію при нагріванні утворює червоно-бурий осад основного ацетату заліза(III):



Хід виконання реакції : До 5-6 крапель ацетату натрію додати 1-2 краплі $FeCl_3$, звернути увагу на колір розчину, далі розбавити розчин водою (додати 25-30 крапель H_2O) і нагріти. Випадає осад бурого кольору.

Визначенню CH_3COO^- за цією реакцією можуть заважати наявність в пробі іонів: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , I^- .

§ 19. Аналіз суміші аніонів I, II, III груп : SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

Аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. За звичай, аніони аналізують дробним методом аналізу в окремих порціях розчину. Чітка послідовність операцій при цьому не обов'язкова. Реакції відділення використовують лише в небагатьох випадках, коли виявленню одного аніону заважає інший (наприклад, якщо в розчині одночасно присутні аніони Cl^- , Br^- , I^- або SO_4^{2-} і SO_3^{2-}).

Групові реактиви використовують лише для того, щоб зробити висновок про відсутність або наявність аніонів цієї чи іншої групи, тобто чи варто далі проводити реакції по виявленню кожного іона цієї групи.

Крім групових реактивів, є ряд проб, які треба провести на початку виконання аналізу суміші аніонів, зокрема, попередні дослідження.

Попередні дослідження.

1. Визначення реакції досліджуваного розчину :

а) Якщо реакція розчину задачі кисла ($\text{pH} \leq 2$), то в ньому не можуть бути присутні аніони летких і нестійких кислот (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^-). В кислому середовищі також не можуть бути одночасно окисники та відновники, так як в цих умовах між ними відбувається взаємодія (в розчині залишаються продукти цієї взаємодії, а також ті аніони, які були в надлишку).

б) Якщо реакція розчину лужна – можуть бути присутні усі названі аніони.

2. Проба на спільну присутність деяких окисників та відновників : При підкисленні досліджуваного розчину 2н. CH_3COOH в присутності NO_2^- і I^- виділяється вільний I_2 .

3. Проба на виділення газів :

а) 5-7 крапель досліджуваного розчину обробляють 2н. H_2SO_4 і струшують вміст пробірки. Якщо виділення бульбашок газу малопомітно, пробірку підігрівають. Виділення газу (наприклад, CO_2 , NO_2 , SO_2) вказує на можливість присутності в задачі CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- .

б) Якщо при дії 2н. H_2SO_4 гази не виділяються, це вказує на відсутність цих аніонів.

4. Проба на присутність аніонів-відновників :

а) До 5-7 крапель розчину задачі додають 2н. H_2SO_4 і потім додають 2-3 краплі 0,1н. KMnO_4 . Знебарвлення розчину KMnO_4 свідчить про наявність одного або декількох аніонів-відновників (наприклад, NO_2^- , SO_3^{2-} , I^-).

б) Або до 5-7 крапель розчину задачі додають 2 краплі 2н. NaOH і 2-3 краплі розчину KMnO_4 . Утворення бурого осаду $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ буде свідчити про наявність аніонів-відновників.

5. Проба на присутність аніонів-окисників : До 6-8 крапель розчину задачі, підкисленої 2н. H_2SO_4 , додають декілька крапель бензолу та 3-4 краплі розчину KI . Утворення (при струшуванні) фіалкового забарвлення шару розчинника, говорить про наявність аніонів-окисників.

Якщо в розчині одночасно присутні відновники і окисники, то за проведеними попередніми дослідженнями зробити остаточний висновок про наявність у розчині аніонів-відновників і аніонів-окисників неможливо.

6. Проба на присутність аніонів I групи :

- а) До 4-5 крапель нейтрального або слабколужного розчину задачі (рН ~ 7-9) додають 3-4 краплі 2н. розчину BaCl_2 (кислі розчини необхідно попередньо нейтралізувати розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Утворення осаду свідчить про присутність аніонів I групи.

Якщо осад не утворюється – аніони I групи відсутні.

Слід пам'ятати, що борат-іон $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ осаджується тільки з концентрованих розчинів. Тобто, якщо при дії BaCl_2 осад не утворюється, треба все одно зробити характерні реакції на $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.

- б) Осад, що утворився при дії BaCl_2 , обробляють 2н. HCl (до кислого середовища і ще додають надлишок HCl). Якщо осад розчинився повністю, то відсутній аніон SO_4^{2-} ; якщо осад не розчинився в HCl , – це означає, що у розчині задачі присутній аніон SO_4^{2-} .

7. Проба на присутність аніонів II групи: До 5-6 крапель розчину задачі додають 5-6 крапель розчину AgNO_3 . Нерозчинність одержаного осаду в 2н. HNO_3 свідчить про наявність аніонів II групи. Якщо осад повністю розчиняється в HNO_3 – аніони II групи відсутні.

8. Аніони III групи не мають групового реактиву, а тому їх відкриття буде обов'язковим за допомогою характерних реакцій.

9. Після цього, в окремих порціях розчину задачі виконують характерні реакції на кожний аніон, відсутність якого не доведена.

Виконання проб на аніони I групи.

- а) *Проба на SO_4^{2-} :* До 3-4 крапель розчину задачі додають 3-4 краплі 2н. розчину $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Утворення білого кристалічного осаду PbSO_4 вказує на присутність аніону SO_4^{2-} . Цією реакцією підтверджують результат проби 6б.

- б) *Проба на SO_3^{2-} :* До частини осаду, одержаного дією групового реактиву BaCl_2 , додати 2н. HCl (8-10 крапель) і швидко закрити корком з газовивідною трубкою, на кінці якої надіта пробірка з підкисленим розчином KMnO_4 . Якщо розчин KMnO_4 знебарвлюється, то SO_3^{2-} присутній.

- в) *Проба на CO_3^{2-}* виконується аналогічно до проби на SO_3^{2-} , тільки замість розчину KMnO_4 в пробірку наливають розчин баритової води - $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Помутніння розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ вказує на присутність CO_3^{2-} .

- г) Відкриття CO_3^{2-} в присутності SO_3^{2-} : Якщо іон SO_3^{2-} присутній в задачі, то його окислюють до SO_4^{2-} дією надлишком розчину H_2O_2 , а саме: до розчину задачі (5-6 крапель) додають 6-8 крапель H_2O_2 , потім додають BaCl_2 . До одержаного осаду додають 2н. HCl і швидко закривають корком з газовивідною трубкою з розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- д) *Проба на PO_4^{3-}* : До 3-4 крапель задачі додають 8-10 крапель молібденової рідини, нагрівають до 40-50 °С. Одержання жовтого кристалічного осаду вказує на присутність PO_4^{3-} .
- е) *Проба на SiO_3^{2-}* : До 5-7 крапель задачі додають 2-3 краплі 2н. NH_4OH і 3-4 краплі насиченого NH_4Cl , суміш нагрівають декілька хвилин на водяній бані. Утворення драглистого осаду кремнієвої кислоти вказує на присутність у розчині задачі іону SiO_3^{2-} .
- є) *Проба на $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$* : 5-7 крапель розчину задачі в фарфоровій чашці випарюють досуха, додають 3-5 крапель конц. H_2SO_4 і 6-7 крапель етанолу. Суміш запалюють. Зелений колір полум'я говорить про присутність $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$.
- ж) *Проба на MoO_4^{2-}* : 6-7 крапель розчину задачі в фарфоровій чашці випарюють досуха, додають стільки ж крапель 6н. NH_4OH та 6% H_2O_2 . В присутності MoO_4^{2-} суміш забарвлюється в червоний колір; або до 5-6 крапель розчину задачі, підкисленого 3-4 краплями 2н. HCl , додають 4-5 крапель KSCN . Суміш забарвлюється в жовтий колір, який при додаванні розчину SnCl_2 змінюється на карміново-червоний.

Виконання проб на аніони II групи.

- а) *Проба на Cl^-* : До частини осаду, одержаного при дії групового реактиву додають надлишок (близько 20 крапель) 12% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При цьому AgCl розчиняється. При наявності в розчині задачі іонів Br^- та I^- , осад AgBr і AgI при дії $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не розчиняються. Центрифугуванням відділяють розчинний $[\text{Ag}((\text{NH}_3)_2)]\text{Cl}$ від осаду AgBr і AgI . У фільтраті визначають Cl^- дією декількох крапель 2н. HNO_3 . Якщо при цьому фільтрат мутніє (випадає осад) - іони Cl^- присутні.
- б) *Проба на Br^- та I^-* : До 6-7 крапель задачі, підкисленої 2-3 краплями 2н. H_2SO_4 , додають 4-5 крапель хлорної води і 3-4 краплі бензолу. Вміст пробірки струшують. Якщо шар бензолу забарвився в жовтий колір - присутні іони Br^- , а якщо в рожевий (фіалковий) - I^- .
- в) *Проба на I^-* : Іони I^- можна виявити за допомогою бромної води і бензолу - підкислений 2н. H_2SO_4 розчин задачі + бромна вода + бензол.

г) При сумісній присутності Br^- та I^- в розчині задачі, їх виявляють також хлорною водою. А саме: до 6-7 крапель задачі, підкисленої 2-3 краплями 2н. H_2SO_4 , додають бензол і поступово приливають хлорну воду, постійно струшуючи вміст пробірки. Спочатку виділяється йод, який забарвлює шар бензолу в фіалковий колір. При подальшому додаванні хлорної води (йод переходить в HIO_3 і шар бензолу знебарвлюється). Далі з додаванням хлорної води виділяється бром і шар бензолу забарвлюється в бурій колір.

Виконання проб на аніони III групи.

а) *Проба на NO_2^-* : До 5-6 крапель задачі, підкисленої 3-4 краплями 2н. H_2SO_4 , додають 4-5 крапель розчину KI і 2-3 краплі бензолу або розчину крохмалю. При наявності NO_2^- іонів шар бензолу забарвлюється в фіалковий колір, а крохмаль дає з йодом синє забарвлення.

б) *Проба на NO_3^-* : До 6-8 крапель задачі додають стільки ж крапель насиченого розчину FeSO_4 і обережно по стінці пробірки приливають 2-3 краплі конц. H_2SO_4 . Утворення "бурого кільця" в об'ємі розчину вказує на присутність іонів NO_3^- .

Виконанню реакції заважають іони NO_2^- , тому присутні NO_2^- -іони в задачі треба виділити з розчину. Досягається це нагріванням розчину задачі з сухим NH_4Cl , а саме: до 12-15 крапель розчину задачі додають NH_4Cl сухий до насичення і нагрівають на водяній бані 8-10 хвилин. Повноту виділення іонів NO_2^- можна перевірити реакцією з KMnO_4 . Коли іони NO_2^- виділені з розчину, виконують реакцію на NO_3^- з насиченим FeSO_4 і конц. H_2SO_4 .

в) *Проба на CH_3COO^-* : До 5-6 крапель задачі додати 1-2 краплі FeCl_3 , звернути увагу на колір розчину, далі розбавити розчин водою (добавити 25-30 крапель H_2O) і нагріти. Якщо випадає осад бурого кольору – є CH_3COO^- .

§ 20. Якісний аналіз невідомої речовини за катіоном і аніоном

Якісний аналіз об'єкту дослідження, яким може бути сіль, кислота, основа, оксид, метал, складається з ряду операцій:

- ✓ Попередні дослідження;
- ✓ Розчинення твердого зразка досліджуваної речовини;
- ✓ Відкриття катіонів;
- ✓ Відкриття аніонів.

Об'єкт аналізу може представляти собою:

- Тверду речовину (солі, які розчинні чи нерозчинні у воді; гідроксиди; оксиди; метали у вільному стані);

– Розчини (солі, луги, кислоти, вода).

Об'єкт аналізу можна віднести до однієї з двох категорій: 1) Розчинні у воді речовини; 2) Нерозчинні у воді речовини.

До першої категорії речовин відносяться (в межах тих об'єктів аналізу, що вивчаються студентами згідно навчального плану): всі солі амонію і лужних металів, більшість солей галогеноводневих, нітратної, нітритної, ацетатної кислот, а також деякі сульфати та сульфіти (див. Додаток 1 - Таблицю розчинності солей та основ у воді).

Друга категорія речовин включає метали у вільному стані, оксиди, гідроксиди металів та карбонати, фосфати, силікати, борати, молібдати ряду металів (за виключенням лужних) і деякі інші солі (див. Додаток 1).

Нерозчинні у воді речовини можуть бути двох типів: 1) власне нерозчинні; 2) сполуки, що при розчиненні гідролізують з утворенням осадів гідроксидів чи основних солей. Перший тип нерозчинних у воді речовин характеризується тим, що при обробці водою вони не змінюють зовнішній вигляд і при відстоюванні порівняно легко осідають на дно пробірки. Особливістю другого типу речовин є те, що при обробці водою утворюються аморфні осадки (особливо при нагріванні), які осідають на дно пробірки довгий час.

Переважає більшість нерозчинних у воді сполук переходить у розчин при їх обробці (на холоді чи при нагріванні) розведеними чи концентрованими мінеральними кислотами. При цьому в розведених HCl і HNO_3 легко розчиняється більшість оксидів і гідроксидів металів та майже всі солі слабких кислот. Концентровані HNO_3 чи H_2SO_4 розчиняють більшість металів. При цьому склад продуктів реакції залежать від активності металу.

Ряд речовин із категорії нерозчинних у воді переходять у розчин також під дією лугів чи розчину аміаку (наприклад, ZnO , Al_2O_3 , ZnCO_3 , AlPO_4 , Ag_2CO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та інші) за рахунок їх амфотерних властивостей або утворення координаційних сполук.

Хід аналізу речовини, розчинної чи нерозчинної у воді, різний, а тому перед початком дослідження необхідно спочатку встановити, до якої категорії відноситься об'єкт аналізу.

Якісний аналіз досліджуваної речовини (об'єкт аналізу) виконується у дві стадії. Спочатку проводять попередні дослідження, які часто дозволяють правильно визначити напрямок подальшої роботи, а потім переходять до систематичного аналізу катіонів і аніонів.

Аналіз невідомої речовини розчинної у воді

В даному випадку пропонується найпростіший варіант аналізу невідомої речовини - солі, розчинної у воді, що складається з одного катіону і одного аніону. Пошук катіона і аніона ведуть до першої позитивної реакції.

Немає потреби використовувати систематичний хід аналізу по розділенню та визначенню катіонів та аніонів, оскільки в задачі є один катіон і один аніон. Слід тільки дотримуватись певної послідовності у порядку виконання якісних реакцій відкриття катіонів і аніонів, яка подається нижче.

При цьому якісний аналіз невідомої речовини буде складатися з ряду операцій: 1) попередні дослідження;

- 2) розчинення твердого зразка досліджуваної речовини;
- 3) відкриття катіонів;
- 4) відкриття аніонів.

1) *Попередні дослідження:* Звернути увагу на колір, форму і розмір частинок. При наявності в зразку синіх кристалів можливо передбачити присутність солей міді, зелених - солей Fe^{2+} або Ni^{2+} , рожевих - присутність Mn^{2+} чи Co^{2+} . А якщо невідома речовина - розчин, то зверніть увагу на забарвлення розчину.

2) *Розчинення невідомої речовини:* Проби на розчинність речовини починають з обробки незначної кількості її крупинок дистильованою водою спочатку на холоді, а якщо потрібно, то і при нагріванні. Якщо речовина не розчиняється у воді (або розчиняється погано), досліджують її розчинність на холоді і при нагріванні спочатку в оцтовій кислоті, а потім в розведеній і концентрованій соляній кислоті, або в розведеній і концентрованій нітратній кислоті і, на кінець, в "царській водці".

Більшість речовин, що пропонуються для аналізу, легко розчиняються у воді, або в ацетатній кислоті, або в розведеній соляній кислоті.

У нашому випадку *наводиться аналіз невідомої речовини, яка розчинна у воді або вже є розчином:*

- а) якщо отриманий зразок - тверда речовина, то 0,15 - 0,2 г речовини розчиняють в 6-8 мл дистильованої води (при необхідності розчин нагрівають на водяній бані);
- б) якщо отриманий зразок - розчин, то його треба розбавити: до 1 мл розчину додають 3-4 мл дистильованої води.

Попередні дослідження розчину задачі: Визначають рН отриманого розчину. Кисла реакція розчину вказує, що зразок може бути сіллю слабкої

основи і сильної кислоти (наприклад, AlCl_3 , NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Лужна реакція розчину - сіль слабкої кислоти і сильної основи (наприклад, Na_2CO_3 , K_3PO_4 , CH_3COONa). Нейтральна реакція розчину вказує, що речовина є сіллю сильної кислоти і сильної основи або слабкої кислоти і слабкої основи (наприклад, KCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, KNO_3). Сильно кисле середовище розчину задачі ($\text{pH} \leq 2$) – можливо розчин кислоти; сильно лужне середовище розчину задачі ($\text{pH} \geq 12$) – можливо розчин основи; нейтральне середовище розчину задачі ($\text{pH} \approx 7$) – можливо H_2O .

Після приготування розчину задачі і визначення його реакції середовища приступають до відкриття *аналітів*: катіонів і аніонів. Аналіз проводять до першої позитивної реакції.

3) Відкриття катіонів

3.1 *Проба на присутність катіонів IV групи* : До окремої порції розчину додати груповий реактив - 2н. HCl . Якщо утворився білий осад, то катіон належить до IV групи.

- ✓ *Визначення Pb^{2+}* : Осад, що утворився при дії групового реактиву, відцентрифугувати і обробити гарячою дистильованою H_2O при перемішуванні. На одержаний в окремій пробірці розчин подіяти розчином KI . Утворення жовтого осаду PbI_2 засвідчує присутність Pb^{2+} ;
- ✓ *Визначення Ag^+* : Осад, що утворився при дії HCl на пробу задачі обробити декількома краплями конц. NH_4OH та перемішати. На одержаний розчин (прозорий) подіяти 2н. HNO_3 (до кислої реакції). У присутності Ag^+ випадає білий осад.

3.2 *Проба на присутність катіонів III та II груп* :

До окремої порції розчину додати груповий реактив $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Якщо утворився осад, то катіон може належати до III чи II групи. Тоді, до одержаного осаду додати декілька крапель конц. NH_4OH (або надлишок 10% NH_4OH). Якщо при цьому: а) осад розчинився, то катіон належить до III групи; б) якщо осад не розчинився - то до II групи; в) осад частково розчинився .

а) в) Осад розчинився або частково розчинився - катіони III групи в окремих порціях розчину задачі відкривати за допомогою реакцій:

- ✓ *Визначення Cu^{2+}* - з NH_4OH в надлишку;
- ✓ *Визначення Zn^{2+}* - з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- ✓ *Визначення Co^{2+}* - з NH_4SCN в ацетоні;
- ✓ *Визначення Ni^{2+}* - з диметилглюксимом.

б) в) Якщо осад не розчинився або розчинився частково - катіони II групи в окремих порціях розчину задачі відкривати за допомогою реакцій:

- ✓ *Визначення Fe^{2+}* - з $K_3[Fe(CN)_6]$;
- ✓ *Визначення Fe^{3+}* - з $K_4[Fe(CN)_6]$ або $KSCN$;
- ✓ *Визначення Mn^{2+}* - з $NaBiO_3 + HNO_3$ розв. ;
- ✓ *Визначення Al^{3+}* - з $NaOH$ та кристалічним NH_4Cl при нагріванні;
- ✓ *Визначення Ba^{2+}* - з $K_2Cr_2O_7$;
- ✓ *Визначення Ca^{2+}* - з відділенням насиченим $(NH_4)_2SO_4$ і додаванням $(NH_4)_2C_2O_4$;
- ✓ *Визначення Sr^{2+}* - (якщо немає Ba^{2+} і Ca^{2+}) з насиченим $(NH_4)_2SO_4$;
- ✓ *Визначення Mg^{2+}* - з Na_2HPO_4 в присутності $NH_4OH + NH_4Cl$.

3.3 Відкриття катіонів I групи: Дотримуватись такої послідовності і умов проведення реакції.

- ✓ *Визначення NH_4^+* - з $NaOH$ при нагріванні;
- ✓ *Визначення K^+* - з $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або $NaHC_4H_4O_6$;
- ✓ *Визначення Na^+* - з $K[Sb(OH)_6]$.

4) Відкриття аніонів: Після визначення катіона, враховуючи те, що невідома речовина, розчинна у воді, роблять висновок про можливість присутності в розчині задачі ряду аніонів (див. таблицю розчинності солей).

4.1 Відкриття аніонів I групи: До окремої порції вихідного розчину додати груповий реактив $BaCl_2$. Якщо утворився осад, то аніон відноситься до I групи.

- ✓ *Визначення SO_4^{2-}* - на осад, що утворився в реакції з груповим реагентом, діють 2н. HCl ; якщо осад не розчинився, іон SO_4^{2-} - присутній. Перевірка – розчин задачі + $Pb(NO_3)_2$;
- ✓ *Визначення SO_3^{2-}* - до частини осаду, одержаного при дії $BaCl_2$, додати 2н. HCl і швидко закрити корком з газовивідною трубкою, на кінці якої надіта пробірка з підкисленим розчином $KMnO_4$. Розчин $KMnO_4$ знебарвився - є SO_3^{2-} ;
- ✓ *Визначення CO_3^{2-}* - при дії 2н. HCl осад розчинився з виділенням бульбашок газу, а їх пропускання через баритову воду - розчин $Ba(OH)_2$ – дає осад $BaCO_3$. В задачі є CO_3^{2-} ;
- ✓ *Визначення PO_4^{3-}* - при дії 2н. HCl осад розчинився без виділення газу. Можна передбачити, що це PO_4^{3-} . Тоді, в окремій порції вихідного розчину виконати реакцію відкриття PO_4^{3-} з молібденовою рідиною при нагріванні;
- ✓ *Визначення SiO_3^{2-}* - до 5-7 крапель задачі додають 2-3 краплі 2н. NH_4OH і 3-4 краплі насиченого NH_4Cl , суміш нагрівають декілька хвилин на водяній

бані. Утворення драглистого осаду кремнієвої кислоти вказує на присутність у розчині задачі іону SiO_3^{2-} ;

- ✓ *Визначення $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$* - 5-7 крапель розчину задачі в фарфоровій чашці випарюють досуха, додають 3-5 крапель конц. H_2SO_4 і 6-7 крапель етанолу. Суміш запалюють. Зелений колір полум'я говорить про присутність $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$;
- ✓ *Визначення MoO_4^{2-}* - 6-7 крапель розчину задачі в фарфоровій чашці випарюють досуха, додають стільки ж крапель бн. NH_4OH та 6% H_2O_2 . В присутності MoO_4^{2-} суміш забарвлюється в червоний колір; або до 5-6 крапель розчину задачі, підкисленого 3-4 краплями 2н. HCl , додають 4-5 крапель KSCN . Суміш забарвлюється в жовтий колір, який при додаванні розчину SnCl_2 змінюється на карміново-червоний.

Якщо при дії BaCl_2 осад не випав - I група аніонів відсутня, пошук продовжують у II групі аніонів.

4.2 Відкриття аніонів II групи: До окремої порції вихідного розчину задачі додати груповий реактив AgNO_3 в присутності 2н. HNO_3 . Якщо утворився білий (жовтувато-білий) осад, то в розчині присутній аніон II групи.

- ✓ *Визначення Cl^-* - якщо осад, одержаний при дії групового реактиву, розчиняється в NH_4OH , а при додаванні 2н. HNO_3 знову мутніє - є іон Cl^- ;
- ✓ *Визначення Br^- та I^-* - до розчину задачі додати хлорну воду і бензол. Якщо шар бензолу забарвився в жовтий колір - є Br^- , якщо в фіалковий - є I^- ;

Якщо при дії групового реактиву осад не випав (II група аніонів відсутня) і пошук потрібно продовжувати серед аніонів III групи.

4.3 Відкриття аніонів III групи: В окремих порціях вихідного розчину проробити реакції відкриття:

- ✓ *Визначення NO_3^-* - з насиченим $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ концентрована;
- ✓ *Визначення NO_2^-* - з $\text{KI} + \text{CH}_3\text{COOH} +$ крохмаль;
- ✓ *Визначення CH_3COO^-* - з $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{t}^\circ$.

На основі одержаних результатів складають звіт по ходу аналізу невідомої речовини і приводять її склад за катіоном та аніоном і можливу формулу сполуки.

Аналіз невідомої речовини нерозчинної у воді

Якісний аналіз невідомої речовини нерозчинної у воді відрізняється від вищенаведеного пропису лише виконанням операцій *розчинення зразків речовини і попередніх її досліджень та підготовки до аналізу.*

Переважна більшість нерозчинних у воді речовин переходить у розчин при обробці їх (на холододу чи при нагріванні) розведеними чи концентрованими мінеральними кислотами.

При цьому в розведених ацетатній, хлоридній і нітратній кислотах легко розчиняється більшість оксидів і гідроксидів металів і майже всі солі слабких кислот.

Багато речовин із категорії нерозчинних у воді переходять у розчин також під дією лугів чи розчину аміаку - ZnO , Al_2O_3 , $ZnCO_3$, $AlPO_4$, Ag_2CO_3 , $Cu(OH)_2$ та інш.

Запропонована для аналізу невідома нерозчинна у воді речовина може бути: твердою сіллю, нерозчинними у воді гідроксидами, оксидами, металом.

Якісний аналіз невідомої речовини виконують у дві стадії. Спочатку проводять попередні дослідження щодо розчинності речовини у воді або кислотах, а потім переходять до приготування розчину задачі і його підготовки до систематичного аналізу катіонів і аніонів.

1. Попередні дослідження

1.1 Проба на розчинність (підбір розчинника):

- ✓ Проби на розчинність речовини починають з розчинності в дистильованій воді. Для цього беруть незначну кількість речовини (0,15 - 0,25 г) і розчиняють в 6-8 мл H_2O дист. На холододу, а при необхідності, при нагріванні;
- ✓ Якщо речовина не розчиняється у воді (або розчиняється в ній погано), досліджують її розчинність на холододу і при нагріванні спочатку в оцтовій кислоті, а потім в розведеній і концентрованій соляній кислоті, в розведеній і концентрованій нітратній кислоті і, на кінець, в "царській водці".

При розчиненні в кислотах нерозчинних у воді сполук потрібно пам'ятати, що деякі катіони при взаємодії з соляною та сульфатною кислотами утворюють осад малорозчинних хлоридів чи сульфатів, а тому розчинність таких речовин потрібно вивчати також і у нітратній кислоті.

Більшість нерозчинних у воді речовин, що пропонується для аналізу, розчиняються в розведеній ацетатній або хлоридній кислотах, а тому розчинити їх в концентрованих кислотах чи в "царській водці" немає потреби.

При розчиненні досліджуваної речовини у кислотах потрібно уважно спостерігати за явищами, що супроводжують процес розчинення.

- ✓ Слід пам'ятати, що розчиняючи зразок речовини в ацетатній кислоті ви одержуєте розчин збагачений на іони CH_3COO^- , а при розчиненні зразку у хлоридній кислоті – збагачений на хлорид- іони Cl^- .

- ✓ У будь-якому випадку розчинення зразку речовини в кислоті одержаний розчин буде мати кислу реакцію (рН визначають за допомогою універсального індикатора) і це потрібно враховувати при виконанні реакцій відкриття катіонів і аніонів.

1.2 Для виконання аналізу невідомої речовини за вмістом катіону і аніону необхідно приготувати 10-15 мл розчину задачі :

- ✓ 0,2 - 0,25 г речовини розчиняють в 8-10 мл 2н. ацетатної кислоти або хлоридної кислоти (при необхідності розчин нагрівають на водяній бані);
- ✓ Коли невідома речовина розчинилась в кислоті, то слід позбутися надлишку введеної кислоти випарюванням. Для цього одержаний кислий розчин переносять у фарфорову чашку і впарюють досуха. Сухий залишок розчиняють в 8 - 10 мл дистильованої води і з цього розчину проводять аналіз катіонів і аніонів.

Відкриття катіонів виконують за прописом, наведеним вище для речовини, що розчиняється у воді.

Відкриття аніонів, в деяких випадках, потребує спеціальної підготовки невідомої речовини. Справа в тому, що безпомилкове відкриття аніонів можливе лише в присутності катіонів K^+ , Na^+ , NH_4^+ . А катіони II-IV груп (катіони важких металів) заважають відкриттю аніонів. Тому, для виділення катіонів важких металів і переводу всіх солей в натрієві солі, невідому речовину кип'ятять з розчином карбонату натрію Na_2CO_3 . При цьому катіони II-IV груп осаджуються у вигляді карбонатів (або гідроксидів).

Содова витяжка. Приблизно 0,1 г невідомої речовини змішують у фарфоровому тиглі з 0,4 г хімічно чистого безводного Na_2CO_3 , додають 45-50 крапель H_2O дист., суміш кип'ятять 5-6 хвилин, додаючи H_2O замість тієї, що випарувалась. Вміст тигля переносять в центрифужну пробірку і відокремлюють осад. Одержаний розчин називають содовою витяжкою. В ній і відкривають аніони I-III груп. Але, перед тим, як приступити до аналізу аніонів, содову витяжку нейтралізують оцтовою кислотою для видалення надлишку карбонату натрію. Починають аналіз содової витяжки з проб на I та II групу аніонів в окремих порціях розчину. Але, так як іон CO_3^{2-} був введений в розчин при приготуванні содової витяжки, його відкривають при дії HCl на невелику порцію сухої речовини.

Відкриття аніонів виконують за прописом, наведеним вище для речовини, що розчиняється у воді.

На основі одержаних результатів складають звіт по ходу аналізу невідомої речовини і приводять її склад за катіоном та аніоном і можливу формулу сполуки.

Наводимо декілька прикладів аналізу речовини, що розчинна у воді.

Приклад 1. Реакція водного розчину нейтральна. При дії Na_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ осад не утворюється. Звідси робимо висновок, що в розчині можуть бути катіони K^+ , Na^+ , NH_4^+ , а речовина, що аналізується, являє собою амонійну сіль слабкої кислоти або сіль сильної кислоти і лужного металу. При дослідженні розчину на катіони K^+ , Na^+ , NH_4^+ відкритий K^+ . Тому, аніоном може бути кислотний залишок сильної кислоти. При дії BaCl_2 осад не утворився, а при дії AgNO_3 - випав жовтий осад, що, в свою чергу, вказав на іони I^- . Робимо перевірку з розчином $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ чи з хлорною водою. Невідома речовина - KI .

Приклад 2. Розчин має нейтральну реакцію середовища. При дії на розчин 2n . HCl і Na_2CO_3 утворюються осади, причому осад хлоридів при нагріванні розчиняється. Звідси робимо висновок, що в розчині містяться іони Pb^{2+} . Робимо перевірку з розчином KI . Утворюється жовтий осад. Визначаємо кислотний залишок, в якості якого можуть бути тільки іони NO_3^- , NO_2^- і CH_3COO^- , так як тільки ці іони дають з свинцем розчинні у воді солі.

В окремих порціях вихідного розчину робимо реакції відкриття кожного із цих аніонів. Аналіз показав наявність ацетат-іонів. Невідома речовина - $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Приклад 3. Реакція розчину нейтральна. З розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та Na_2CO_3 осад не утворюється. Відповідно, в розчині можуть бути NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Виконавши реакції відкриття цих іонів, визначаємо наявність NH_4^+ : при нагріванні з лугом - виділяється аміак, а з реактивом Несслера утворюється червоно-бурий осад. Так як розчин має нейтральну реакцію, то можна передбачити, що іони NH_4^+ зв'язані з кислотним залишком слабкої кислоти (оцтової, азотистої, вугільної). Для перевірки виконуємо реакції з BaCl_2 та AgNO_3 . Осад не утворюється. Тобто аніон не відноситься до I чи II групи. Відкриваємо іони NO_2^- . Невідома речовина - NH_4NO_2 .

Приклад 4. Реакція розчину нейтральна. З соляною і сірчаною кислотою осад не утворюється; з лугом - випав білий осад, який не розчиняється в надлишку луку та аміаку. Розчинність речовини у воді і утворення білого осаду з лугом вказує на те, що речовина може бути сіллю магнію або марганцю.

Проводимо перевірку якісними реакціями. Відкриваємо катіони Mg^{2+} . Для відкриття аніону на окремі порції розчину діємо $BaCl_2$ та $AgNO_3$. При дії $AgNO_3$ утворився білий осад. Відповідно, аніоном може бути Cl^- чи Br^- . Виконавши відповідні реакції відкриваємо іони Cl^- . Невідома речовина - $MgCl_2$.

Приклад 5. Реакція розчину кисла, розчин безколірний. При дії на розчин HCl та H_2SO_4 осад не утворюється. А з Na_2CO_3 та $(NH_4)_2HPO_4$ утворюється осад. Тобто катіоном може бути Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Виконуємо відповідні реакції на кожний з цих катіонів і відкриваємо Al^{3+} . При дії на розчин $BaCl_2$ випадає осад, нерозчинний в кислотах. Це вказує на присутність SO_4^{2-} . Робимо перевірку з ацетатом свинцю. Невідома речовина - $Al_2(SO_4)_3$.

Речовина, нерозчинна у воді.

Приклад 1. Невідома речовина легко переходить у розчин під дією розведеної HCl . При розчиненні спостерігається енергійне виділення безбарвного і без запаху газу, який викликає помутніння $Ba(OH)_2$. Тобто, речовина відноситься до карбонатів.

При дії на окремі порції солянокислого розчину невідомої речовини: а) H_2SO_4 - осад не утворився; б) $NaOH$ - утворився осад, який в надлишку $NaOH$ не розчиняється; в) розчином аміаку - утворився осад, який в надлишку аміаку розчинився (утворення аміакатів). Можна передбачити наявність катіонів: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Колір одержаного аміачного розчину - синьо-зелений. Тому, можна передбачити, що сполука відноситься до солей нікелю. Перевірка на катіони нікелю з диметилгліоксимом дала позитивний результат. Невідома речовина - $NiCO_3$.

Приклад 2. Невідома речовина являє собою металічний порошок сірого кольору, який розчиняється в розведених кислотах. При дії на цей розчин надлишком луку утворюється осад, який в NH_4OH нерозчинний, при додаванні H_2O_2 - не чорніє, а під дією NH_4Cl переходить у розчин. Із одержаного при цьому амонійного розчину з додаванням NH_4OH і Na_2HPO_4 випадає білий м'якокристалічний осад. Невідома речовина - Mg .

Приклад 3. Невідома речовина являє собою неметалічний порошок білого кольору. В кислотах і лугах розчиняється. Відповідно, речовина є однією із сполук амфотерних елементів. В розчині відкриті катіони алюмінію. Із лужного розчину ніяких аніонів (крім OH^-) не відкрито, а з кислого розчину - тільки ті аніони, які відповідають кислоті, в якій була розчинена невідома речовина.

Висновок: невідома речовина - Al_2O_3 .

Приклад 4. Невідома речовина - неметалічний порошок чорного кольору. В розведених кислотах і лугах не розчиняється. Не розчиняється в конц. HNO_3 , але переходить в розчин при обробці його при нагріванні з конц. H_2SO_4 і HCl . При розчиненні в HCl спостерігається виділення Cl_2 (по запаху), тобто, невідома речовина є окисником.

При дії на солянокислий розчин (після його упарювання і розведення водою) гідроксидом натрію утворюється осад, який в надлишку NaOH і в розчині аміаку не розчиняється. Можна передбачити наявність катіонів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} та інших. Були відкриті катіони Mn^{2+} , а з аніонів відкриті тільки іони Cl^- , що були введені у розчин при розчиненні невідомої речовини в соляній кислоті. Таким чином, невідома речовина являє собою один з оксидів марганцю. Чорний колір вказує, що склад осаду може бути Mn_2O_3 або MnO_2 . Перший з цих оксидів розчиняється в кислотах, а другий - тільки в конц. HCl . Невідома речовина - MnO_2 .

§ 21. Вправи для контролю самостійної підготовки з якісного аналізу аніонів та невідомої речовини

1. Які хіміко-аналітичні властивості покладено в основу класифікації аніонів ?
2. Напишіть формули сполук, які утворюють аніони першої аналітичної групи з розчинними солями барію.
3. Напишіть рівняння реакції взаємодії натрія тетрабората з розчином барію хлориду.
4. Які аніони першої аналітичної групи відносяться: а) до окисників; б) до відновників ?
5. Який аніон першої аналітичної групи одночасно є окисником і відновником? Поясніть чому? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
6. Які аніони першої аналітичної групи :
 - а) знебарвлюють розчин KMnO_4 , підкислений сульфатною кислотою;
 - б) знебарвлюють розчин йоду ?Які окисно-відновні властивості вони виявляють ?
7. Які аніони першої аналітичної групи виділяють вільний йод із калія йодиду у кислому середовищі ? Які окисно-відновні властивості вони виявляють ?
8. Які аніони першої аналітичної групи під дією мінеральних кислот утворюють леткі сполуки ? Як їх виявляють ? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
9. Які аніони першої аналітичної групи можна виявити молібденовою рідиною ? Який їх склад ? Напишіть формули утворюваних при цьому сполук.
10. Які органічні реагенти використовують для виявлення аніонів першої аналітичної групи ? Напишіть їх формули.

11. Як виявити карбонат-іон у присутності сульфат-іону ?
 12. Як виявити фосфат-іон в суміші аніонів першої групи?
 13. Перерахуйте аніони другої аналітичної групи, назвіть груповий реагент та умови його дії.
 14. Які аніони другої та третьої аналітичних груп відносяться до: а) аніонів-окислювачів; б) аніонів-відновників ?
 15. Які аніони другої та третьої аналітичних груп знебарвлюють розчин йоду ? Які властивості характерні для них ? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
 16. Які аніони другої та третьої аналітичних груп виділяють вільний йод із розчину калію йодиду у кислому середовищі ? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
 17. Які реакції використовують для визначення хлорид-іонів ? Напишіть їх рівняння.
 18. Яким реагентом можна виявити бромід- і йодид- іони при їхній одночасній присутності ? Поясніть чому це можливо ?
 19. Перерахуйте аніони третьої аналітичної групи і напишіть характерні реакції їх виявлення.
 20. Чи можна виявити нітрат-іони у присутності нітрит-іонів ?
 21. Який із реактивів - а) амонію хлорид, б) гідрат аміака, в) цинку сульфат, можна використати для відокремлення аргентум хлориду від броміду та йодиду срібла ?
 22. Які із запропонованих пар аніонів – а) Cl^- і Br^- ; б) I^- і NO_2^- , і чому не можуть бути присутніми одночасно у кислому середовищі ? Наведіть рівняння реакцій.
 23. Як називаються реакції і реагенти, що дають можливість визначити даний аніон у присутності інших аніонів ? Наведіть приклади.
 24. Назвіть групові реагенти у класифікації аніонів за здатністю утворювати малорозчинні сполуки і здатністю виявляти окисно-відновні властивості.
 25. Запропонуйте реакцію для виявлення борат-іону. Складіть відповідні рівняння реакцій.
 26. Напишіть рівняння реакції виявлення ацетат-іону.
 27. Як виявити нітрат-іон у присутності нітрит-іону і навпаки ?
 28. Як проводять підбір розчинника для твердого зразку речовини ?
 29. Який попередній висновок про склад сухої солі можна зробити, якщо її зразок не має забарвлення ?
 30. Який висновок про склад сухої солі можна зробити, якщо зразок повністю розчиняється у воді ?
 31. Які катіони можуть входити до складу аналізованого зразку, якщо при його розчиненні у хлоридній кислоті із розчину виділяється білий сирнистий осад ?
 32. Чому в аналізі невідомої речовини виявлення катіонів проводять перед виявленням аніонів ?
 33. Які типи аналітичних реакцій і реагентів використовують у якісному аналізі аніонів?
 34. В якій із зазначених груп іонів знаходяться лише аніони ?
- | | | | |
|---|---|--|--|
| 1) CH_3COO^- , PO_4^{3-} , NO_3^- | 2) Na^+ , Fe^{2+} , NH_4^+ | 3) Sr^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- | 4) NO_2^- , I^- , SO_4^{2-} |
|---|---|--|--|
35. Які аніони відносяться до 2 групи і яка формули групового реагенту

36. Які типи реакцій використовують у якісному аналізі аніонів?
 37. Які аніони відносяться до 3 групи і яка формули групового реагенту ?
 38. Виберіть специфічні реагенти на аніони SiO_3^{2-} , I^- , NO_2^- і складіть відповідні реакції їх відкриття:

1) BaCl_2	2) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	3) Cl_2	4) AgNO_3	5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6) FeSO_4	7) KI	8) NH_4Cl
--------------------	----------------------------------	------------------	--------------------	------------------------------------	--------------------	----------------	---------------------------

39. Виберіть специфічні реагенти на аніони PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- і складіть відповідні реакції їх відкриття:

1) BaCl_2	2) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	3) Cl_2	4) AgNO_3	5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6) FeSO_4	7) KI	8) H_2O_2
--------------------	----------------------------------	------------------	--------------------	------------------------------------	--------------------	----------------	---------------------------

40. Яка сума коефіцієнтів у реакції відкриття SO_3^{2-} за допомогою перманганату калію?:

1) 20	2) 17	3) 14	4) 11	5) 8	6) 5
-------	-------	-------	-------	------	------

41. Яка сума коефіцієнтів у реакції відкриття PO_4^{3-} за допомогою молібдату амонію?:

1) 10	2) 20	3) 30	4) 40	5) 50	6) 60
-------	-------	-------	-------	-------	-------

42. Яка сума коефіцієнтів у реакції утворення борно-етилового ефіру?:

1) 2	2) 4	3) 6	4) 8	5) 10	6) 12
------	------	------	------	-------	-------

43. За допомогою якого реактиву можна розділити іони SO_3^{2-} і I^- ?

1) KOH	2) HCl	3) BaCl_2	4) AgNO_3	5) правильної відповіді не має
-----------------	-----------------	--------------------	--------------------	--------------------------------

44. За допомогою якого реактиву можна відкрити Br^- і I^- у суміші ?

1) KOH	2) Cl_2	3) BaCl_2	4) AgNO_3	5) правильної відповіді не має
-----------------	------------------	--------------------	--------------------	--------------------------------

45. За допомогою якого реактиву можна відкрити Br^- і Cl^- у суміші ?

1) KOH	2) Cl_2	3) BaCl_2	4) AgNO_3	5) правильної відповіді не має
-----------------	------------------	--------------------	--------------------	--------------------------------

Розділ II

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

§ 22. Основні поняття кількісного хімічного аналізу

Кількісний аналіз – це сукупність методів та способів, за допомогою яких визначають відносну кількість елементів, іонів чи хімічних сполук у досліджуваній речовині.

Основними завданнями кількісного хімічного аналізу можна вважати:

- приготування реагентів точної концентрації;
- встановлення точної концентрації робочих розчинів;
- дотримання умов виконання певних аналітичних операцій, таких як процес осадження, титрування тощо;
- виконання кількісних аналітичних процедур контролю кількості реагентів, таких як зважування, вимірювання об'єму тощо;
- математичний розрахунок співвідношень між кількістю витратних реагентів аналізу та вмістом окремих інгредієнтів у досліджуваній речовині;
- математичний розрахунок співвідношень між інгредієнтами досліджуваної речовини та встановлення її формули;
- оцінка точності вимірювань.

Класифікацію хімічних методів кількісного аналізу часто здійснюють за типами реакцій, які покладено в основу окремих методів визначень.

Внаслідок того, що основою будь-якого кількісного дослідження є процес вимірювання, в хімічних методах кількісного аналізу вимірюють *масу* або *об'єм* компонентів реакції.

Відповідно до цього розрізняють два основних методи кількісного хімічного аналізу: 1) *ваговий* або *гравіметричний*; 2) *об'ємний* або *титриметричний*.

Ваговим методом називається такий метод кількісного аналізу, у якому точно вимірюють лише масу речовин.

Об'ємний метод об'єднує різні види аналізів, що базуються на точному вимірюванні маси речовин та об'ємів розчинів реагентів, що беруть участь в хімічній реакції.

У кількісному хімічному аналізі використовуються такі типи реакцій:

- реакції осадження малорозчинних солей або гідратів оксидів металів (використовують у методах гравіметрії та осаджувального титрування);

- реакція нейтралізації (використовується в методі кислотно-основного титрування);
- реакції окислення-відновлення (використовуються у методах редоксметрії);
- реакції комплексоутворення (використовуються у методі комплексонометрії).

Основним способом встановлення кількості реагентів, що беруть участь в реакціях різного типу, є встановлення їх маси зважуванням.

Зважування – це процес встановлення маси речовини, тобто показника, що характеризує силу її притягання до Землі.

Зважування – одна із головних операцій кількісного аналізу. Точність аналізу визначається точністю, з якою виконують зважування реагентів, тобто “взяття наважки об’єкту досліджень”, встановлення маси продуктів реакції тощо.

Зважування здійснюють за допомогою механічного, а нині електронного, пристосування, яке називається *терези або вага*. У кількісному хімічному аналізі використовують терези трьох типів: технохімічні, технічні швидкодіючі (електричні, квадрантні) та аналітичні механічного типу і електронні.

При механічному вимірюванні зразок розміщують на один кінець коромисла терез, контрольні важки (гирі) додають на протилежний, доки вони не будуть повністю збалансовані, а сумарне значення важків і буде масою зразку.

Точність зважування залежить, в першу чергу, від чутливості терезів. Так, за допомогою *технічних електричних терезів* квадрантного типу (ВЛКТ-500) масу речовини можна встановити з точністю $\pm 0,1$ г у діапазоні від 1 до 500 г наважки; на *технохімічних терезах* типу Т-200, ВЛТ - з точністю $\pm 0,01$ г при максимальному навантаженні 200 г, а на *аналітичних терезах* типу ВЛА-200 – з точністю $\pm 0,0001$ г при максимальному навантаженні 200 г. Сучасні аналітичні терези електронного типу, наприклад, ФЕН-300Л, ФЕН-А можуть забезпечувати точність встановлення маси речовини від $\pm 0,01$ до $\pm 0,0001$ г.

Зовнішній вигляд цих типів терезів наведено на рис. 24-27. Зовнішній вигляд і будова лабораторних терезів змінювався з часом, еволюційно вдосконалюючись, але основний принцип їхньої роботи – порівняння маси об’єкту з масою еталонних зразків (важків), - залишається незмінним. Спільні принципи зважування для будь-яких терезів можна зрозуміти, виходячи з будови технохімічних терезів (рис. 24), складовими елементами яких є наявність *коромисла з призмами* (1) та *шайбами* настроювання рівноваги (2), *стрілки рівноваги* (4) та *шкали вимірювання* (8), *серезок* (9) для кріплення *шальок* (6), *аретира* або важеля вмикання-вимикання (7), *виска* або

пристосування для встановлення горизонтального рівня *основи терезів* (5) за допомогою *гвинтів* (3).

За конструкцією розрізняють технохімічні терези з рівноплечим коромислом з двома шальками та *одноплечі* (квадрантні) – з однією шалькою для навантаження та маятниковою противагою – квадрантом. У квадрантних терезах (рис. 25) повністю механізоване накладання гир, тому вони зручніші у роботі, бо менше схильні до поломок, не потребують важків і забезпечують високу швидкість зважування: маса вантажу встановлюється на світловій шкалі приблизно через 10 секунд після його накладання на шальку терезів.

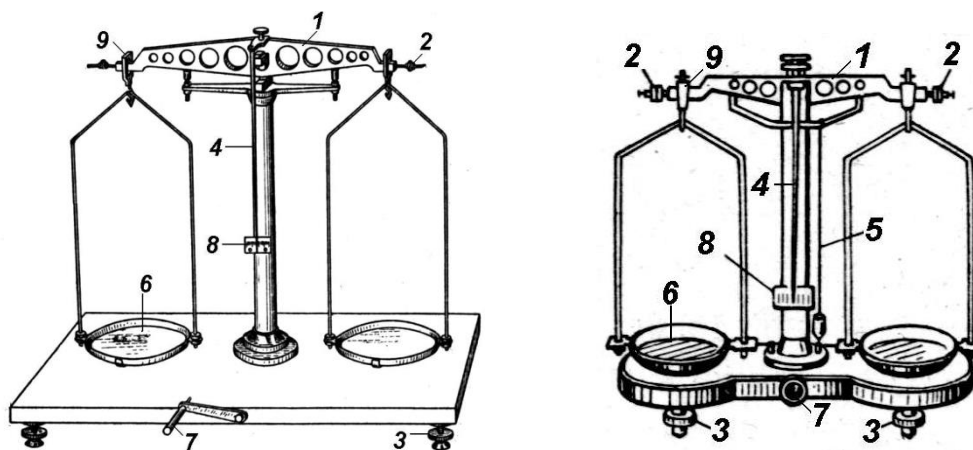


Рис. 24 - Терези технохімічні з рівноплечим коромислом: 1 – коромисло; 2 – шайби балансувальні; 3 – гвинти для встановлення горизонтального положення терезів; 4 – стрілка рівноваги; 5 – висок; 6 – підвіска з шалькою для зважування; 7 – ручка аретира; 8 – шкала; 9 – сережка для підвіски шальки на призмі.

Особливості будови аналітичних терезів зумовлені їх високою чутливістю і здатністю визначати мізерні зміни маси, починаючи з 0,1 мг. Для цього вони додатково містять (рис. 26): повітряні заспокоювачі – *демпфери* (18), що припиняють коливання коромисла із стрілкою відразу після опускання аретира. Демпфери при цьому діють за принципом повітряних гальм; в аналітичних терезах автоматизовано процес накладання дрібних важків (від 10 до 990 мг) на горизонтальну планку, що закріплена на сережці правої шальки терезів (16). Здійснюють це поворотом *дискової рукоятки* (11, 12), що складається із двох кілець – зовнішнього (накладання важків від 100 до 900 мг) та внутрішнього (накладання важків від 10 до 90 мг).

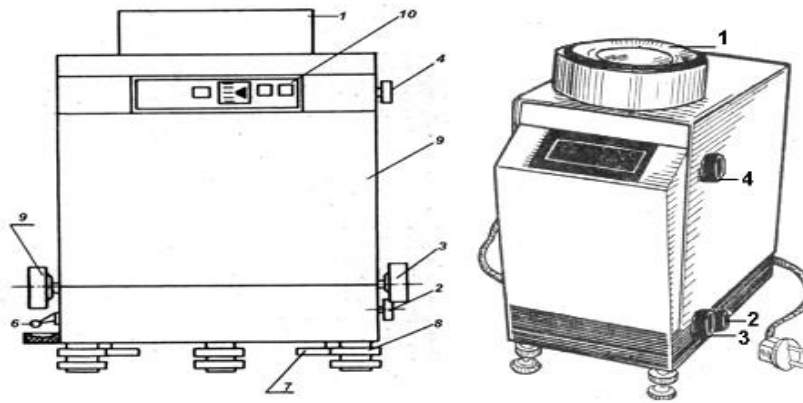


Рис. 25 - Терези лабораторні квадрантні ВЛКТ-500г-М: 1 – чашка для зважування; 2 – ручка регулювання нульової помітки шкали; 3 – ручка важеля накладання гир з кратністю до 100 г; 4 – ручка для компенсації маси об'єкту з точністю до 0,01 г; 5 – ручка для автоматичного нівелювання маси тари; 6 – вимикач живлення електричних ламп системи індикації терезів; 7 – фіксатори кожуха терезів; 8 – гвинти для встановлення терезів в горизонтальному положенні; 9 – захисний кожух механізму терезів; 10 – електричне табло індикації маси.

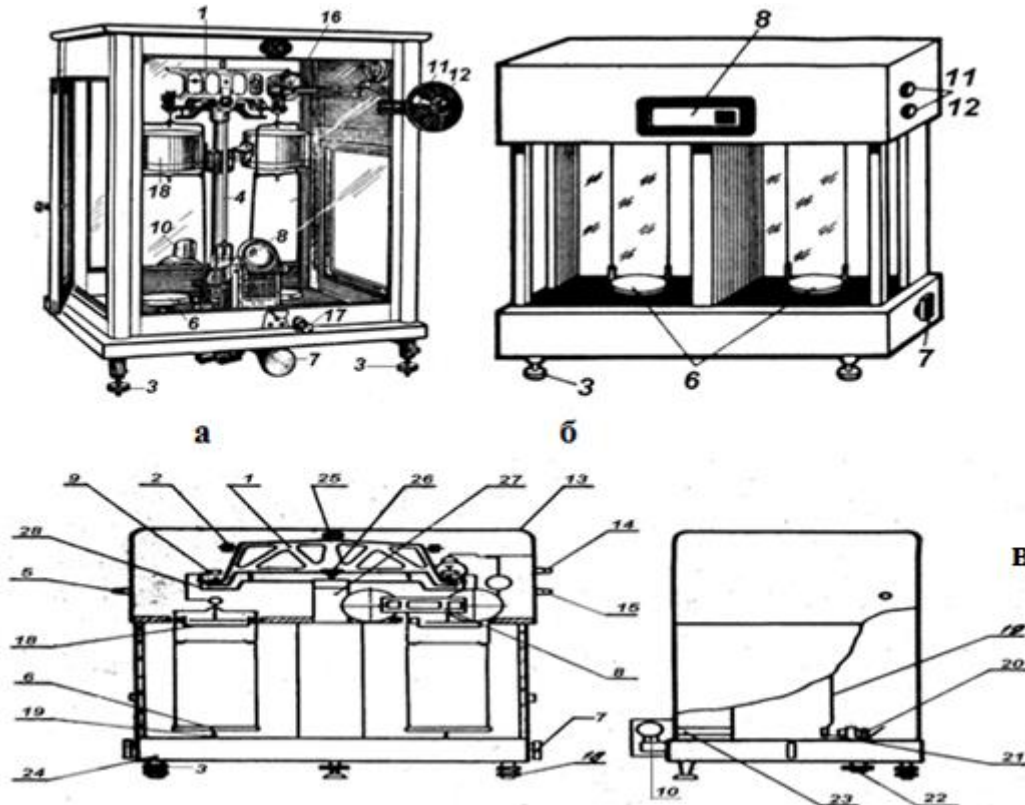


Рис. 26 – Зовнішній вигляд (а, б) та основні елементи схеми будови (в) терезів типу АДВ-200 або ВЛА-200 (а) та ВЛР-200 (б, в): 1, 2, 4 – коромисло та стрілка індикації його положення; 3, 5 – гвинти і індикатор горизонтального положення терезів; 7 – вимикач підсвітки шкали з рукояткою аретира; 8 – екран шкали відліку маси (вейтограф); 11, 12, 14, 15 – рукоятка (лімба) для накладання важків з кратністю маси 0,1 і 0,01 г; 16 – механізм накладання важків на коромисло; 17 – рукоятка для корегування нульової відмітки шкали; 18 – заспокоювач коливань коромисла (повітряні демпфери).

Встановлення маси речовин з точністю $\pm 0,1$ в діапазоні від 0,1 до 10 мг здійснюється за величиною кута відхилення стрілки (4) від вертикального положення. На нижньому кінці стрілки закріплена *мікрошкала* (21), калібрована в діапазоні від - 10 до + 10 мг з точністю поділки 0,1 мг. Відхилення стрілки разом зі шкалою спостерігається за допомогою *вейтографа* – оптичного пристрою із *світловим екраном* (8), на якому видно збільшене зображення мікрошкали. Екран освітлюється електричною лампочкою (10), що вмикається поворотом ручки аретира (7). В центрі екрану розміщена вертикальна поділка, що відіграє роль “умовного нуля” відліку, який суміщують з показником 0 (нуль) мікрошкали перед початком процесу зважування поворотом шунта корегування (17).

Нині в лабораторіях використовують переважно електронні терези, які дозволяють зважувати з точністю до 0,0001 г, без використання важків (рис. 27). Електронні прецизійні терези, аналітичні терези у класах з високим ступенем точності працюють з датчиком, що базується на компенсації електромагнітної сили. Сенсор записує вертикальне положення електронного датчика при додаванні ваги, яке використовується у електромагнітній котушці, щоб повернутися до початкового положення. Чим більше ваги додається, тим більше струму потрібно для компенсації, це оцифровується на дисплеї.



Рис. 27 – Електронні аналітичні терези

Принцип роботи механічних або електромеханічних терезів базується на порівнянні маси предметів, які зважують, з відомою масою *важків*; отже зважуванням ми визначаємо масу тіл, а не їх вагу.

Важки – це набір гирок з точно відомою масою. Загальний вигляд важків з футляром показано на рис. 28. При цьому важки для аналітичних терезів містять набір гир від 1 до 100 г, виготовлених звичайно з латуні. У важках для технохімічних терезів крім гир масою 1, 2, 5, 10, 20, 50 і 100 г є ще важки на 10, 20, 50, 100 і 500 мг, виготовлені з алюмінію. Для перенесення гир у футлярі є пінцет.

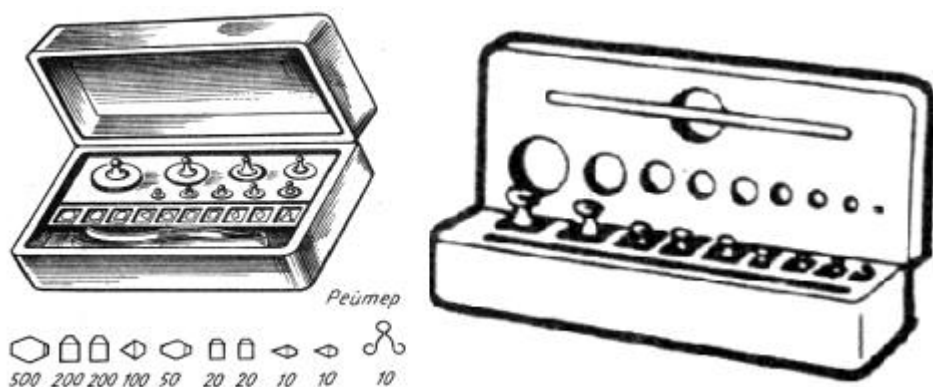


Рис. 28 - Набори важків для визначення маси з допомогою технохімічних та аналітичних терезів: гири від 1 до 100 г; гири від 10 до 500 мг; рейтер (гиря) – для терезів застарілих модифікацій.

Аналітичні терези механічного типу – точний фізичний прилад, а тому їх потрібно поміщати в окремій кімнаті і для запобігання впливу вібрації встановлювати на мармурових дошках, закріплених на кронштейнах в капітальній стіні.

Робота на терезах вимагає високого рівня обережності та акуратності, бо інакше вони швидко псуються і не забезпечують потрібну точність вимірювань. Тому кожен, хто працює з терезами, повинен добре засвоїти і виконувати такі правила.

1. Ваги повинні бути захищені від різких коливань температури і дії прямих сонячних променів.
2. У ваговій кімнаті не можна палити, зберігати кислоти або проводити будь-які хімічні операції, пов'язані з виділенням газів чи використанням агресивних рідин.
3. Підготовлені до роботи терези потрібно встановити по виску або за допомогою пристосування для визначення рівня горизонтальності основи шляхом обертання гвинтів на її ніжках.
4. Для запобігання псування терезів (передчасне спрацювання ребер призм) завжди виконуйте правило: *ставити на шальку терезів предмети або важки можна лише тоді, коли вони аретовані (вимкнуті)*.
5. Перед тим, як зважувати на аналітичних терезах, визначити масу предмету на технохімічній вазі (*це значно прискорить вашу роботу*).
6. Перед зважуванням перевірте чистоту шальок терезів та їхню рівновагу у ненавантаженому стані, тобто наявність “нульової точки”.
7. У всіх випадках зважування відлік показань “стрілки” необхідно робити, коли дверцята шафи терезів зачинені. Це дає змогу уникнути помилки зважування внаслідок руху повітря у кімнаті.

8. Під час зважування предмет дослідження кладуть на ліву шальку терезів, а гирі (важки) - на праву. Класти їх потрібно ближче до центру шальки, щоб уникнути перекосу останньої і пов'язаної з цим помилки зважування.
9. Забороняється класти на шальки терезів вологі або брудні предмети, розсипати або розливати реактиви всередині шафи терезів.
10. Не допускається зважувати хімічні сполуки безпосередньо на шальці терезів або на папері. Зважувати речовини потрібно у бюксі, тиглі або на часовому скельці. Гігроскопічні речовини, леткі рідини дозволяється зважувати лише у герметично закритих бюксах або інших пристосуваннях.
11. Не можна зважувати гарячі або дуже охолоджені предмети. Їх спочатку потрібно витримати не менше 20 хвилин у ексикаторі.
12. Гирі для захисту від пилу, вологи та корозії потрібно зберігати у зачиненому футлярі. *Важки (гирі) потрібно брати із гнізд футляру та знімати із шальок терезів лише за допомогою пінцету.* Брати гирі пальцями забороняється, бо при цьому вони забруднюються і змінюють свою масу.
13. Під час зважування піднімати та опускати аретир потрібно повільно і повертати його рукоятку до упору.
14. Не можна навантажувати терези понад передбаченої для них максимальної маси.
15. Після завершення процесу зважування необхідно повністю розвантажити терези від гир та досліджуваних об'єктів.
16. Якщо виконують декілька зважувань протягом одного аналізу, то необхідно користуватися одними і тими ж терезами.
17. Результати зважування записують зразу ж до робочого зошиту; записів на окремих листках не допускати.
18. Якщо виявлені пошкодження або невірна робота терезів, то студентам не слід самим братися до усунення поломок, а потрібно звернутися за порадою до викладача або лаборанта.

Терези електронні навпаки, достатньо прості для виконання зважування, а вимоги до робочого місця і зовнішніх факторів впливу у них значно нижчі. Останні моделі мають багато додаткових функцій, не властивих механічним. Наприклад: визначення густини твердих тіл і рідин (гідростатичне зважування); зважування динамічне; передбачена можливість підключення до ПК або іншого периферійного пристосування, вибір одиниць вимірювання; автоматичне встановлення нуля; зважування в процентах тощо.

Однак і для цього типу терезів загальні правила зважування хімічних речовин (твердих, рідких, гарячих) залишаються актуальними.

Способи та одиниці виразу концентрації реагентів.

Однією з найважливіших характеристик кількісного складу розчину є його концентрація. Цю характеристику можна віднести і до твердої речовини.

Концентрація реагенту вказує на кількісне співвідношення між його складовими компонентами, наприклад, між масою розчиненої речовини та розчинника (процентна та молярна концентрації) або між масою розчиненої речовини та об'ємом розчину (титр, нормальна та молярна концентрації).

Розчини з великою концентрацією розчиненої речовини називаються концентрованими, з малою - розведеними. Межі між розведеними і концентрованими розчинами умовні. Розведені розчини містять невелику частку розчиненої речовини порівняно з концентрованими. В деяких випадках насичений розчин може бути досить розведеним. Тому для більш точної характеристики розчину його склад характеризується кількісно. Способів вираження кількісної залежності розчиненої речовини і розчинника існує декілька (Додаток 10).

I. Масова частка (процентна концентрація) - відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, або кількість грамів розчиненої речовини, що міститься у 100 г розчину. Так, 5% водний розчин хлориду натрію - це такий розчин, у 100 г якого міститься 5 г NaCl і 95 г води.

У загальному вигляді можна записати:

$$C^{(\%) } = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \cdot 100 = \frac{A_1}{B} \cdot 100 ,$$

де A_1 - кількість розчиненої речовини, г ; A_2 - кількість розчинника, г ; $B = A_1 + A_2$ - маса розчину, г.

Розглянемо приклад розрахунків на основі масової концентрації:

Приклад 1. Визначити розчинність і масову частку (%) розчиненої речовини, якщо у 42,34 г насиченого розчину міститься 7,28 г її.

Вирішення. Для визначення розчинності потрібно знайти кількість грамів речовини, розчиненої у 100 г розчинника.

✓ Маса розчинника дорівнює: $42,34 - 7,28 = 35,06$ г.

✓ Складаємо пропорцію: у 35,06 г розчинника міститься 7,28 г речовини,
а у 100,00 г розчинника — x г речовини.

Звідки $x = 100 \cdot 7,28 : 35,06 = 20,8$ г, тобто у 100 г розчинника за даних умов може розчинитися 20,8 г речовини.

Для визначення масової частки розчиненої речовини складаємо пропорцію: у 42,34 г розчину міститься 7,28 г речовини,
а у 100,0 г розчину — у г речовини.

Процентну концентрацію розчину іноді виражають через питому масу (густину), тобто масу 1 мл розчину. Таке вираження концентрації розчину базується на тому, що із зміною концентрації розчину змінюється його питома маса. Для приблизного, але швидкого визначення питомої маси розчинів використовують ареометр :



Він являє собою скляний поплавок з дробом і вузькою шийкою, у верхній частині якої нанесена шкала з поділками, що відповідають величинам питомої маси. В залежності від питомої маси розчину ареометр занурюється на різну глибину. Для цього в сухий циліндр об'ємом 250-300 мл наливають розчин, опускають ареометр так, щоб він не торкався стінок циліндра. Та поділка шкали, до якої опустився ареометр, показує питому масу розчину. Відлік ведуть по нижньому краю меніска. За питомою масою можна визначити концентрацію розчину, користуючись спеціальними таблицями, в яких проти питомої маси кислот, лугів знаходять відповідну процентну концентрацію.

Розрахунки з використанням густини базуються на співвідношенні: $\rho = \frac{m}{V}$,

де ρ - густина, г/мл; m - маса розчину, г; V - об'єм розчину, мл.

Іноді в практичній роботі необхідно готувати розчини потрібної (заданої) концентрації шляхом змішування розчинів з іншими концентраціями, або шляхом розведення розчинником розчинів з більш високою концентрацією. При розведенні потрібно знайти співвідношення рідин, що змішуються. Для цього можна використати правило змішування, або, як його ще називають, "правило хреста" або «конверт Пірсона».

Для цього концентрація розчину, який потрібно одержати, записується в точці перетинання двох діагоналей, а концентрації вихідних розчинів - біля кінців цих ліній - зліва (більша концентрація - зверху, менша - знизу). Потім по кожній лінії здійснюється віднімання меншого числа від більшого і різниця записується біля вільного кінця лінії справа. Одержані числа справа (зверху і

унизу) вказують співвідношення вагових частин кожного розчину, які потрібно взяти для приготування розчину з заданою концентрацією. Розглянемо застосування правила змішування на конкретних прикладах.

Приклад 2. Є два розчини глюкози: 45%-ний і 18%-ний. Потрібно приготувати 540 г 30%-ного розчину.

Вирішення. Складаємо схему для розрахунку вагових частин (ч) кожного з розчинів, які потрібно змішати:



Всього після змішування маємо: 12 ч + 15 ч = 27 ч, що за масою відповідає 540 г 30% розчину.

Отже, 45% розчин потрібно змішати з 18%-ним у співвідношенні відповідно 12 : 15 вагових частин. Далі розраховуємо, яку масу складає одна вагова частина, виходячи з пропорції:

$$\begin{array}{r} 540 \text{ г складає } 27 \text{ частин} \\ x \quad \quad \quad \quad \quad \quad 1 \text{ частину.} \end{array}$$

Звідси $x = 540 : 27 = 20$ г.

В результаті, 45% розчину потрібно взяти 12 частин або $12 \cdot 20 = 240$ г, 18%-ного - 15 частин або $15 \cdot 20 = 300$ г.

Якщо необхідно приготувати новий розчин шляхом розведення більш концентрованого розчину водою, розрахунок виконується аналогічно, приймаючи воду за розчин 0%-ної концентрації.

При необхідності збільшення концентрації розчину шляхом змішування його з твердою речовиною, останню прирівнюють до розчину з 100%-ною концентрацією. Розрахунки не відрізняються від наведених вище.

II. Молярна концентрація (молярність) - показує кількість розчиненої речовини в молях, що міститься в 1 л розчину.

Молярність позначається символом C_m , або після чисельного значення молярності буквою M . Так "2М H_2SO_4 " означає розчин, в кожному літрі якого міститься 2 моля сірчаної кислоти, тобто $C_m = 2$ моль/л.

В загальному випадку можна записати: $C_m = n : V = (A : M_m) : V$, де n - число молей розчиненої речовини; V - об'єм розчину в л; A - маса розчиненої речовини, г; M_m - молярна маса розчиненої речовини (чисельно рівна молекулярній масі M_r).

Для розрахунків молярної концентрації необхідно точно знати формулу розчиненої речовини та її молярну масу. Розчини, що містять в 1 л 0,5 М, 0,1 М, 0,01 М речовини, мають назви відповідно: *напівмолярний*, *децимолярний*, *сантимолярний*. Наведемо приклади розрахунків, пов'язаних з молярною концентрацією.

Приклад 3. Скільки грамів нітрату калію потрібно для приготування 0,2 л 2 М розчину?

Вирішення: Молекулярна маса KNO_3 дорівнює $39 + 14 + 48 = 101$ в.о. Розраховуємо кількість грамів KNO_3 , що знаходиться у 200 мл 2М розчину. Для цього складаємо пропорцію:

у 1000 мл 2М розчину міститься $101 \cdot 2 = 202$ г KNO_3 ,

а у 200 мл 2М розчину — x .

Звідси $x = 200 \cdot 202 : 1000 = 40,4$ г.

Отже, для приготування 200 мл 2М розчину потрібно 40,4 г KNO_3 .

Приклад 4. Скільки мл 22% розчину HCl , густина якого 1,11 г/мл, потрібно для приготування 250 мл 0,5М розчину?

Вирішення: Знаходимо кількість грамів HCl , що міститься у 250 мл 0,5М розчину. Для цього складаємо пропорцію:

у 1000 мл 0,5М розчину міститься $36,5 \cdot 0,5 = 18,25$ г HCl ,

а у 250 мл 0,5М розчину — x_1

$x_1 = 250 \cdot 18,25 : 1000 = 4,56$ г.

Визначаємо, в якій кількості 22% розчину знаходиться 4,56 г HCl .

Для цього складаємо пропорцію: 22 г HCl міститься у 100 г розчину

а 4,56 г HCl — x_2

$x_2 = 4,56 \cdot 100 : 22 = 20,73$ г розчину.

Переводимо масу розрахованої 22%-ної HCl у об'єм:

$V = m : \rho = 20,73 : 1,11 = 18,6$ мл.

Таким чином, для приготування 250 мл 0,5М розчину необхідно взяти 18,6 мл 22%-ної HCl .

III. Еквівалентна концентрація (нормальність) - визначається числом моль-еквівалентів (грам-еквівалентів) речовини, що міститься в 1 л розчину. Нормальність позначається символом C_N , або після чисельного значення нормальності літерами "н." чи "N". Так, 2н. H_2SO_4 означає розчин, в кожному літрі якого міститься два моль-еквіваленти кислоти. За числовим значенням

моль-еквівалент рівний еквіваленту речовини, який виражають у вуглецевих одиницях.

В загальному випадку можна записати $C_H = n : V = (A : E) : V$,

де n - число еквівалентів розчиненої речовини; V - об'єм розчину, л; A - кількість розчиненої речовини, г; E - еквівалент розчиненої речовини.

Для розрахунків еквівалентної концентрації потрібно мати чітке уявлення про поняття еквівалентів хімічних речовин та способів їх обчислення.

Еквіваленти кислот дорівнюють їх молярній масі, поділеній на кількість атомів водню, що беруть участь у хімічних реакціях. У переважній більшості еквіваленти кислот визначаються як результат ділення молярної маси кислоти на її основність. Так, $E_{(HNO_3)} = M : 1$; $E_{(H_2SO_4)} = M : 2$; $E_{(H_3PO_4)} = M : 3$; $E_{(H_4P_2O_7)} = M : 4$.

Але це положення іноді не витримується (дуже рідко), коли не всі атоми водню, що обумовлюють основність кислоти, беруть участь у реакції.

Наприклад, $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$; $E_{(H_2SO_4)} = M : 2 = 98 : 2 = 49$;

або $H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$; $E_{(H_2SO_4)} = M : 1 = 98$.

Еквіваленти основ дорівнюють їх молярним масам, поділеним на кількість гідроксильних груп (кислотність основ), що беруть участь у хімічних реакціях. По аналогії з кислотами еквіваленти основ у більшості випадків визначаються як результат ділення молярної маси основи на її кислотність (кількість гідроксильних груп). Так, $E_{(KOH)} = M : 1$; $E_{(Ca(OH)_2)} = M : 2$.

Але і для основ це положення також іноді не виконується.

Наприклад: $Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$; $E_{(Ca(OH)_2)} = M : 2 = 74 : 2 = 37$;

або $Ca(OH)_2 + HCl = Ca(OH)Cl + H_2O$; $E_{(Ca(OH)_2)} = M : 1 = 74$.

Еквіваленти солей дорівнюють їх молярним масам, поділеним на добуток числа іонів металів (катіонів) на їх заряд.

Наприклад: $E_{(KCl)} = M : (1 \cdot 1)$; $E_{(MgCl_2)} = M : (1 \cdot 2)$; $E_{(FeCl_3)} = M : (1 \cdot 3)$;

$E_{(TiCl_4)} = M : (1 \cdot 4)$; $E_{(Fe_2(SO_4)_3)} = M : (2 \cdot 3)$ і т.д.

Нормальність і молярність розчинів тотожні для одноосновних кислот (HCl , HNO_3 , CH_3COOH), однокислотних основ ($LiOH$, KOH) та відповідних до них солей (KNO_3 , $LiCl$, CH_3COONa). Якщо кислота, наприклад, двоосновна, то нормальність її удвічі більша за молярність.

Особливістю *еквінормальних* (однакової нормальності) розчинів є те, що однакові об'єми їх взаємодіють без залишку. Так, 50 мл 0,1н. розчину $NaOH$ взаємодіє без залишку з 50 мл 1н. розчину будь-якої кислоти (HCl , HNO_3 ,

H₂SO₄, H₃PO₄, H₄P₂O₇). Це є ілюстрацією до закону еквівалентів: *речовини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їх еквівалентам.*

В разі нерівних нормальностей реагуючих розчинів останні взаємодіють в об'ємах, обернено пропорційних їх нормальностям:

$$V_1 : V_2 = N_2 : N_1 \text{ або } V_1 N_1 = V_2 N_2.$$

Тому, знаючи нормальність і об'єм однієї речовини, а також об'єм другої речовини, що вступає в реакцію з першою, можна обчислити нормальність другої:

$$N_2 = (V_1 \cdot N_1) : V_2.$$

Розглянемо приклади розрахунків, пов'язаних з еквівалентною концентрацією розчинів.

Приклад 5. Визначити нормальну концентрацію розчину сульфатної кислоти, в 250 мл якого міститься 24,5 г H₂SO₄.

Вирішення. Складаємо пропорцію:

у 250 мл розчину H₂SO₄ міститься 24,5 г кислоти;

у 1000 мл розчину H₂SO₄ — x г кислоти;

$$x = 1000 \cdot 24,5 : 250 = 98 \text{ г.}$$

Еквівалент H₂SO₄ дорівнює 1/2 молярної маси, тобто $98 : 2 = 49$. Отже, даний розчин є ($98 : 49 = 2$) двонормальним.

Приклад 6. Для нейтралізації 40 мл розчину сульфатної кислоти було витрачено 24 мл 0,2н. розчину лугу. Визначити нормальність вихідного розчину сірчаної кислоти.

Вирішення. Підставляємо значення об'ємів і концентрації лугу у формулу, що відображає закон еквівалентів:

$$N_{(H_2SO_4)} = N_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)} : V_{(H_2SO_4)} = 24 \cdot 0,2 : 40 = 0,12н.$$

Таким чином вихідна кислота була 0,12н. H₂SO₄.

IV. Титр розчину - кількість грамів розчиненої речовини в 1 мл розчину. Цей показник ще називають *титром за робочою речовиною.*

Титр позначається літерою "Т" із зазначенням формули відповідної робочої речовини. У загальному випадку можна записати так:

$$T = A : V = C_m \cdot M_M : 1000 = N \cdot E : 1000 ,$$

де A - кількість розчиненої речовини, г; C_m - молярність розчину; M_M - молярна маса розчиненої речовини; E - еквівалент розчиненої речовини.

Наведені співвідношення трьох видів концентрацій розчинів - титр, молярність, нормальність - дають змогу виконувати їх взаємні перерахунки (див. Додаток 4).

Приклад 7. Обчислити титр 0,5М сірчаної кислоти.

Вирішення: Молярна маса сірчаної кислоти дорівнює 98 г/моль.

Титр дорівнює: $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_m \cdot M_M : 1000 = 0,5 \cdot 98 : 1000 = 0,049$ г/мл

Приклад 8. Визначити титр децинормального розчину НСІ.

Вирішення: Молярна маса НСІ дорівнює 36,5 г/моль. Оскільки соляна кислота одноосновна, її еквівалент буде дорівнювати молярній масі. Обчислюємо титр:

$$T_{\text{HCl}} = N \cdot E : 1000 = 0,1 \cdot 36,5 : 1000 = 0,00365 \text{ г/мл.}$$

Титром за речовиною, що визначається ($T_{\text{р.р./р.в.}}$) називають кількість визначуваної речовини (в грамах), що відтитровується 1 мл робочого розчину (р.р.).

Наприклад, якщо $T_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,004912$ г/мл, то його титр за NaOH знаходять із співвідношення :

$$\begin{array}{rcl} E_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} & \text{—} & E_{(\text{NaOH})} \\ 49,04 \text{ г} & \text{—} & 40,00 \text{ г} \\ 0,004912 & \text{—} & T_{(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{NaOH})} \end{array}$$

Тоді : $T_{(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{NaOH})} = 0,004912 \cdot (40,00 : 49,04) = 0,004006$ г/мл.

Тобто, 1 мл розчину H_2SO_4 відтитровує 0,004006 г NaOH, а x мл цього ж розчину H_2SO_4 еквівалентні при титруванні $0,004006 \cdot x$ грамам NaOH.

Із наведеного виразу $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}}$ видно, що другий співмножник (40,00 : 49,04) є відношенням постійних величин. Таке відношення називають *об'ємно-аналітичним фактором* (позначають літерою "F"), який розраховують завчасно для різних речовин.

V. Мольна частка - відношення числа молів даної речовини до суми молів усіх речовин, що містяться в розчині.

Для бінарного розчину:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де x_1 , n_1 і x_2 , n_2 - відповідно мольні частки та число молів розчинника і розчиненої речовини.

Для двохкомпонентного розчину $x_1 + x_2 = 1$, а для багатоконпонентних розчинів $\sum x = 1$.

Приклад 9. Яка мольна частка йоду в розчині, що містить 20 г I_2 в 500 г CCl_4 ?

Вирішення: Молярна маса йоду дорівнює 253,8 г/моль, а чотирьохлористого вуглецю - 154,0 г. Визначаємо число молей кожного із компонентів розчину:

- розчиненої речовини (йоду) $n_1 = 20 : 126,9 = 0,079$ моля;
- розчинника (CCl_4) $n_2 = 500 : 154,0 = 3,27$ моля.

Знаходимо мольну частку йоду: $x_1 = 0,079 : (0,079 + 3,247) = 0,024$,
а мольна частка розчинника складає $x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,024 = 0,976$.

В додатку 3 наведена таблиця зв'язку одиниць виразу концентрації.

§ 23. Метрологічні характеристики кількісних методів аналізу

Методи хімічного аналізу відіграють провідну роль у сучасній аналітичній хімії. Область практичного застосування цих методів розширюється завдяки використанню нових органічних реагентів у гравіметрії, комплексонів у комплексонометрії та удосконаленню хіміко-аналітичного обладнання.

Як і при будь-якому вимірюванні, результати аналітичного визначення завжди мають деяку похибку. Оцінка похибки результату є важливою частиною аналізу, а сама похибка – його важливою характеристикою. У зв'язку з цим розгляд основних методів аналізу включає їх метрологічні характеристики.

Класифікація похибок.

Донедавна широке розповсюдження мав термін “помилка вимірювання”. Згідно з ГОСТ 16263-70 цей термін відноситься до категорії nereкомендованих.

Похибкою вимірювання називають відхилення результату вимірювання від істинного значення величини, яку вимірюють.

Абсолютна похибка аналізу дорівнює:
$$\Delta x_i = |x_i - \mu|, \quad (1)$$

де Δx_i – абсолютна похибка вимірювання; x_i – результат аналізу; μ – істинний вміст у пробі компонента, який аналізують.

Відношення абсолютної похибки до істинного значення величини, яку вимірюють, називається *відносною похибкою вимірювання*.

Як правило, абсолютна похибка вимірювання виражається в процентах, хоча можна використовувати і частки:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \cdot 100\% \quad (2)$$

Похибка вимірювання залежить від багатьох факторів: класу точності приладів, що застосовуються; методики вимірювання; індивідуальних особливостей спостерігача тощо.

Похибка вимірювання, яка при повторних вимірюваннях залишається постійною або закономірно змінюється, називається *систематичною*.

Знак систематичної похибки не змінюється від досліду до досліду. Систематична похибка або тільки занижує, або тільки завищує результат.

Похибка, яка при повторних вимірюваннях змінюється випадковим чином, називається *випадковою* похибкою вимірювання.

Знак випадкової похибки в серії вимірювань не залишається постійним і від досліду до досліду змінюється.

Грубі похибки, що суттєво перевищують очікувані при даних умовах, називаються *промахами*. Вони бувають, як правило, наслідками грубих оперативних погрешностей аналітика (втрата розчину з осадом при фільтруванні, втрата осаду при прожарюванні чи зважуванні тощо).

Систематичні похибки. Джерела систематичних похибок доволі численні. Найбільше значення з них мають похибки, зумовлені приладами, які застосовуються, реактивами, похибками методу та похибками, пов'язаними з індивідуальними особливостями аналітика (чутливість кольорового зору тощо).

Прилади, що використовують в аналітичній практиці, характеризуються певним класом точності, тому часто можна знизити похибку визначення за рахунок використання приладу більш високого класу точності. Джерелом систематичної похибки може бути застосування неперевірених важків, некаліброваного мірного посуду тощо. В принципі систематичні похибки можна виміряти та врахувати. Часто їх можна суттєво зменшити введенням поправок, які знаходять при калібруванні чи порівнянні одержаних результатів з результатами вимірювання на іншому приладі, що має більш високий клас точності та наперед відому меншу систематичну похибку. Використання реактиву, що містить компонент, який визначається, або домішку, яка заважає, також викликає систематичну похибку. Ретельне попереднє очищення реактиву зменшує її практично до нуля.

Похибки методів залежать від властивостей системи, яку аналізують (наприклад, від розчинності осаду при осадженні або промиванні, співосадження; нестійкості у часі розчинів, які фотометрують; неповноти протікання реакції тощо). Методичні похибки часто залишаються непоміченими. Суттєве значення мають також оперативні та особисті похибки, пов'язані з операціями, що виконуються при аналізі, та залежать головним чином від кваліфікації аналітика та його здібностей. Якщо аналітик не може, наприклад, точно розрізнити зміну забарвлення при титруванні з кольоровим індикатором, він завжди буде перетитровувати розчини. Виявлення та усунення систематичних похибок базується на критичній оцінці всіх операцій в ході аналізу з точки зору можливих перешкод.

Найбільш розповсюдженими практичними прийомами виявлення систематичної похибки є виконання аналізів незалежним методом, проведення холостого досліду та аналізу стандартних зразків.

Випадкові похибки. Випадкові похибки не мають певного знаку та сама назва “випадкові” вказує на відсутність будь-якої закономірності у появі похибки цього типу. Існування випадкових похибок виявляється, наприклад, в тому, що результати паралельних аналізів майже завжди трохи відрізняються один від одного, навіть якщо всі джерела систематичних похибок враховані за допомогою відповідних поправок. Поява випадкових похибок зазвичай розглядається як випадкова подія і ці похибки обробляють на основі теорії ймовірності та математичної статистики.

Правильністю вимірювання називають кількість вимірів, що відображають близькість до нуля систематичних похибок.

Збіжністю вимірювань називають таку кількість паралельних вимірювань, що відображають близькість один до одного результатів вимірювань, які виконуються в однакових умовах. Більш широкий зміст вкладають у поняття *відтворюваності*.

Відтворюваністю вимірювань називають якість вимірювань, що відображає близькість один до одного результатів вимірювань, що виконуються у різних умовах (у різний час, різними методами тощо).

Точністю вимірювань називають якість вимірювань, що відображає близькість їх результатів до істинного значення вимірюваної величини.

Висока точність вимірювань відповідає малим значенням похибок всіх видів - як систематичних, так і випадкових. Кількісно *точність* може бути виражена величиною, оберненою модулю відносної похибки. Якщо, наприклад, відносна похибка вимірювання характеризується значенням 0,01%, то точність буде рівна $1/10^{-4} = 10^4$.

Істинне значення фізичної величини визначається як таке, що ідеальним чином відображало б у якісному та кількісному відношенні відповідну властивість об'єкту. Значення фізичної величини, знайдене експериментально та таке, що настільки наближається до істинного значення, що для даної мети може бути використане замість нього, називають *дійсним значенням* фізичної величини. Якщо фізичною властивістю є вміст компоненту, який аналізується в пробі, то, очевидно, істинним значенням властивості слід вважати істинне значення вмісту компоненту. Результат аналізу, що наближається до істинного

значення настільки, що може бути використаний замість нього, і потрібно вважати дійсним значенням.

В теорії похибок доводиться, що коли похибки описуються так званим законом розподілу Гауса, то найбільш ймовірним та надійним значенням вимірюваної величини є *математичне очікування* або *середнє арифметичне* одержаних рівноточних результатів вимірювань. Строго це положення відноситься до генеральної сукупності, тобто до сукупності всіх спостережень, що можуть бути уявлені при даних умовах. Арифметичне середнє цих спостережень називають *генеральним середнім* μ . В аналітичній хімії число паралельних вимірювань звичайно невелике та сукупність одержаних результатів називають *вибірковою сукупністю* або *випадковою вибіркою*.

Середнє значення результатів середньої вибірки називають *вибірковим середнім*. Методами статистичного аналізу можна за результатами випадкової вибірки оцінити параметри генеральної сукупності і таким чином знайти найбільш ймовірне значення вмісту компоненту в пробі.

Чисельне значення одиничного визначення називають *варіантою* та позначають x . Деяке число варіант, тобто варіанти паралельних визначень компоненту в пробі одним і тим же методом, x_1, x_2, \dots, x_n утворює сукупність варіант. Суму варіант, поділену на число варіант n , називають *середнім* або *середнім арифметичним*:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3)$$

Різниця між окремим результатом та середнім значенням називають *випадковим відхиленням* або *одиничним відхиленням* або просто *відхиленням* d (аналогічно до Δx_i за рівнянням (1):

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (4).$$

Вибіркове стандартне відхилення окремого визначення (S) розраховують за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (5).$$

Квадрат стандартного відхилення (S^2) називають *дисперсією*:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1} \quad (6).$$

Якщо число аналізів дуже велике, то величина S прямує до деякого постійного значення σ , яке можна назвати *статистичною межею* S :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S \quad (7).$$

Власне кажучи, цю межу і потрібно називати *стандартним відхиленням*, а квадрат цієї величини – *дисперсією вимірювань*.

Таким чином, в умовах аналітичного визначення звичайно знаходять вибіркоче середнє \bar{x} , а не генеральне середнє μ та вибіркоче стандартне відхилення S , а не σ . Для оцінки відтворюваності вираховують вибіркочу

дисперсію середнього значення S_x^2 :
$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (8)$$

та стандартне відхилення середнього результату S_x :

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (9).$$

Інші способи оцінки точності вимірювань будуть розглянуті в підрозділах посібника: гравіметричний аналіз і титриметричний аналіз.

§ 113. Гравіметричний аналіз

Терміни *гравіметричний аналіз* і *ваговий аналіз* – синоніми, і їх іноді застосовують один поряд з другим.

При гравіметричному аналізі складову частину (елемент, іони) досліджуваної речовини відокремлюють осаджуванням у вигляді важкорозчинної сполуки. Після відповідної обробки осад зважують. За масою осаду обчислюють масу складової частини досліджуваної речовини.

Ваговий аналіз виконується з дотриманням таких умов:

- під час аналізу необхідно запобігати втратам речовини, яку визначають;
- речовина, яку виділяють перед зважуванням, повинна бути одержана хімічно чистою;
- з осаду шляхом промивання і наступного висушування або прожарювання повинні бути видалені всі домішки так, щоб речовина, яку зважують, мала точно відомий склад, який можна виражати формулою.

Для цього необхідно виконати наступні операції:

- *розрахувати і взяти наважку речовини, яку аналізують;*
- *перевести наважку в розчин;*
- *осадити ту складову частину речовини, яка визначається;*
- *відфільтрувати осад і промити його;*
- *спалити (озолити) фільтр і прожарити осад;*

- визначити масу осаду;
- розрахувати результати аналізу.

Як уже було вказано, будь-який аналіз речовини починається з взяття наважки. Наважку негігроскопічної сполуки зручніше всього брати на годинниковому скельці. Для цього спочатку визначають масу скла, а потім – масу скла з речовиною, яку аналізують. За різницею цих величин розраховують величину наважки.

Аналізуючи добре розчинні хімічні сполуки, їх розчинення проводять в холодній чи гарячій дистильованій воді. Якщо ж речовина малорозчинна чи практично нерозчинна у воді, то в якості розчинника можна використати кислоти, розчини лугів і солей.

В ході аналізу найбільш важливою операцією є процес осадження. Від правильного вибору осаджувача і умов осадження в значній мірі залежить точність результатів аналізу.

У ваговому аналізі розрізняють *осаджувану* і *вагову форми*.

Осаджуваною формою називається та сполука, яка осаджується з розчину при дії на нього відповідними реактивами (*осаджувач*).

Ваговою формою називається сполука, яку зважують для одержання кінцевих результатів аналізу.

Осаджувана форма повинна задовольняти наступним умовам:

- мала розчинність, що характеризується низьким значенням добутку розчинності (ДР). Практично повне осадження досягається, якщо ДР осаду сполуки типу $MeAn$ не перевищує $1 \cdot 10^{-8}$;
- крупнокристалічна структура осаду для полегшення його фільтрування і промивання. Менш зручні осади дрібнокристалічні і ще менше – осади аморфної структури;
- осаджувана форма повинна досить легко і повністю переходити у вагову форму.

Вагова форма повинна задовольняти наступним умовам:

- склад вагової форми повинен точно відповідати її хімічній формулі;
- вагова форма повинна бути достатньо хімічно стійкою і не змінювати свій склад при контакті з повітрям внаслідок поглинання вологи, газів, окислення тощо;
- вміст елемента, який визначається, у ваговій формі повинен бути якомога меншим, щоб знизити вплив помилок зважування на результати аналізу.

При виборі осаджувача необхідно перш за все враховувати, що один з його іонів повинен утворювати з іоном, який визначається, осад з якомога меншим ДР (величини ДР наведено в Додатку 5).

Добуток розчинності (ДР) – стала величина, яка чисельно дорівнює добутку концентрацій іонів в насиченому розчині сполуки. Згідно правила добутку розчинності, утворення осадів відбувається в тому випадку, коли добуток концентрацій (активностей) іонів в розчині перевищить величину ДР сполуки, яка осаджується, за даної температури. У ваговому аналізі практично повним осадження вважається в тому випадку, коли кількість речовини, що залишається в розчині, не перевищує 0,0002 г, тобто знаходиться в межах точності зважування на аналітичних терезах.

Так, наприклад, вміст Ва в його розчинних солях можна визначати ваговим методом, одержуючи осад BaC_2O_4 , BaCO_3 , BaSO_4 чи $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. ДР цих сполук різний (табл. 11), отже, в розчині над осадом залишиться різна кількість іонів Ba^{2+} і точність аналізу залежатиме від вірного вибору осаджувача.

Наприклад, використання H_2SO_4 як осаджувача дає можливість переводити з розчину в осад не всі іони барію, а лише їх частину, за винятком кількості x :
 $\text{ДР}_{(\text{BaSO}_4)} = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $\text{ДР}_{(\text{BaSO}_4)} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$; $\text{ДР}_{(\text{BaSO}_4)} = [x] \cdot [x]$; $\text{ДР}_{(\text{BaSO}_4)} = x^2$;
 $x^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $x = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} \approx 10^{-5}$ г-іон/л.

Звідси маса Ва, що залишиться в 1 л насиченого розчину над осадом BaSO_4 , є:
 $m_{\text{Ba}} = x \cdot A_{\text{Ba}} = 10^{-5} \cdot 137,33 = 0,00137 \text{ г} = 1,37 \text{ мг}$.

Результати аналогічних розрахунків для інших осадів (таблиця 11) свідчать, що для осадження Ba^{2+} незадовільні результати можуть бути при осадженні оксалатом ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), карбонатом (CO_3^{2-}), задовільні - сульфатом та фосфатом.

Для практично повного осадження іона достатньо 1,5–2-кратного надлишку осаджувача від розрахованої стехіометричної кількості. Крім того, бажано, щоб осаджувач був речовиною леткою, оскільки при цьому його надлишок може бути видалений з осаду при прожарюванні.

Таблиця 11 - Розрахунок втрат іонів барію при використанні різних осаджувачів

Склад осадів	ДР осадів	Маса неосадженого Ba^{2+} в мг на 1 л розчину	Процент втрат Ba^{2+} із розрахунку одержання 0,5 г осаду з 1 л розчину
BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	45,6	15,0%
$BaCO_3$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	9,8	2,8%
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	1,4	0,5%
$Ba_3(PO_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	0,004	0,001%

Умови одержання крупнокристалічних осадів. Дрібнозернисті осади можуть проходити крізь пори фільтра або забивати їх, що сповільнює процес фільтрування і знижує точність аналізу. Щоб уникнути похибок такого роду, необхідно в процесі осадження одержувати крупні кристали, що досягається при виконанні умов, перерахованих в табл. 12.

Таблиця 12 - Умови одержання крупнокристалічних осадів

Умови осадження	Ефект, що досягається
1. Осадження ведуть з розведених розчинів досліджуваної речовини і осаджувача	Випадання осаду вповільнюється, що перешкоджає утворенню дрібних кристалів і співосадженню домішок
2. Розчин осаджувача додають повільно, по краплям, постійно перемішуючи	Краплі розчину осаджувача розводяться великим об'ємом розчину, що аналізується, внаслідок чого попереджується локальне пересичення, осад поглинає менше домішок осаджувача
3. Осадження ведуть з підігрітого досліджуваного розчину гарячим розчином осаджувача	Підвищення температури збільшує розчинність осаду, що перешкоджає пересиченню розчину і сприяє формуванню крупних кристалів
4. Одержаний осад витримують 1,5-2 години на гарячій водяній бані і залишають для визрівання на 12 – 24 години	При визріванні дрібні кристали розчиняються і за їх рахунок ростуть великі

Інші умови виконання вагового аналізу описано нижче на прикладі визначення вмісту барію у його солі.

Визначення вмісту барію у технічному барій хлориді.

Контрольний зразок в окремому випадку може бути чистим $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. В конкретних задачах, які видаються студентам для аналізу, до хлориду барію додають інші речовини (наприклад, KCl , $NaCl$ тощо).

При ваговому визначенні вмісту барію в барій хлориді його осаджують сульфатною кислотою згідно з рівнянням: $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$.

Розрахунок величини наважки солі, що аналізують, ґрунтується на основі даного рівняння і рекомендованої маси кристалічного осаду (0,5 г).

Вихідні дані: г-моль BaSO_4 – 233,43 г ; г-моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 244,31 г.

Величину наважки хлориду барію для аналізу знаходять за пропорцією:

$$\begin{array}{l} 233,43 \text{ г BaSO}_4 \text{ одержують із } 244,31 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \\ 0,5 \text{ г BaSO}_4 \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad \quad x \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

Звідси $x = \frac{0,5 \times 244,31}{233,43} = 0,52 \text{ г}$.

Для виконання аналізу достатньо взяти наважку хлориду барію в межах від 0,45 до 0,60 г, але її маса повинна бути визначена з точністю зважування на аналітичних терезах.

Розрахунок кількості осаджувача (2н. H_2SO_4):

Вихідні дані: 2н. H_2SO_4 – 2 г-екв або 1 г-моль H_2SO_4 в 1000 мл розчину.

З рівняння реакції слідує, що одна г-молекула хлориду барію взаємодіє з 1 г-молекулою сульфатної кислоти. Отже, на взаємодію з 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ витрачається 98 г H_2SO_4 , які містяться в 1000 мл 2н. розчину H_2SO_4 . Тому можна скласти наступну пропорцію:

$$\begin{array}{l} \text{на } 244,31 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ витрачається } 1000 \text{ мл 2н. H}_2\text{SO}_4 \\ \text{на } 0,52 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad \quad x \text{ мл 2н. H}_2\text{SO}_4, \end{array}$$

Звідси $X = \frac{0,52 \times 1000}{244,31} \approx 2,1 \text{ мл}$.

З урахуванням необхідності 1,5–2-кратного надлишку осаджувача для аналізу слід взяти 3,2 – 4,2 мл 2н. H_2SO_4 ($2,1 \text{ мл} \times 1,5 \div 2 = 3,2 \div 4,2 \text{ мл}$).

Хід виконання вагового аналізу :

- 1) Визначити масу годинникового скла на технохімічних терезах (ВЛКТ 500);
- 2) Уточнити масу годинникового скла на аналітичних терезах;
- 3) Визначити масу годинникового скла з розрахованою кількістю хлориду барію (0,5 г) на технохімічних терезах;
- 4) Уточнити цю масу на аналітичних терезах;
- 5) За даними зважування на аналітичних терезах розрахувати величину наважки хлориду барію, що аналізується;
- 6) Наважку хлориду барію кількісно перенести в стакан на 250 – 300 мл, змивши сіль зі скла гарячою дистильованою водою. Об'єм води у стакані

повинен бути 100 – 150 мл. Сюди ж додати 3 мл 2н. розчину HCl;

- 7) У стакані на 100 мл приготувати осаджувач, для чого відміряти 4,0 мл розчину 2 н. H₂SO₄ і 25 – 50 мл гарячої дистильованої води і змішати їх;
- 8) Розчин хлориду барію і осаджувач підігріти майже до кипіння (80 °С). Дуже повільно, по краплям приливати розчин H₂SO₄ до розчину BaCl₂, перемішуючи утворену суспензію скляною паличкою. Закінчивши осадження, не виймати паличку зі стакану, накрити його листком паперу (*написати на ньому прізвище*) і залишити стакан для дозрівання осаду до наступного заняття;
- 9) У прозорому розчині над осадом (*не збовтувати*) перевірити повноту осадження барію. Для цього по стінці стакану долити 2–3 краплі 2н. розчину H₂SO₄. Помутніння розчину свідчить про неповне осадження барію і про необхідність повторити цю операцію (пункт 8);
- 10) Для відокремлення осаду від розчину методом фільтрування (рис. 29) потрібно взяти скляну воронку, вкласти в неї знезолений фільтр, щільно підігнати його до воронки і змочити дистильованою водою;

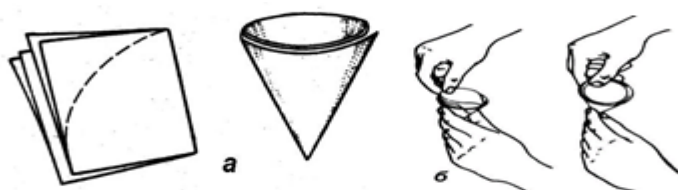


Рис. 29 - Операції складання (а) та вкладання у воронку паперового фільтру (б)

- 11) Для прискорення фільтрування дрібнозернистих та аморфних осадів використовують не просту форму фільтру, як показано на рис. 29, а складчастий фільтр (рис. 30). Однак, простий фільтр має свої переваги, коли потрібно промивати осад;

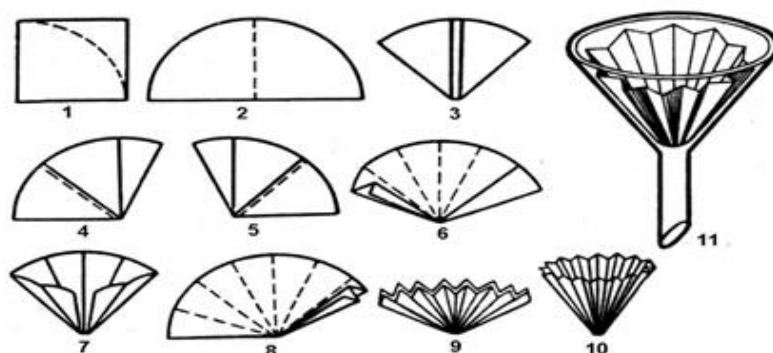


Рис. 30 – Послідовність приготування (1-10) та вкладання в хімічну воронку (11) складчастого фільтру

12) Воронку з фільтром помістити в колбу для збирання фільтрату (рис. 30). Не змулюючи осад, рідину над ним по скляній паличці злити на фільтр (*метод декантації*). Паличкою не потрібно торкатися до фільтра, щоб його не пошкодити. Осад у стакані 2–3 рази промити гарячою дистильованою водою (25 – 50 мл) і після відстоювання осаду розчин перенести на фільтр;

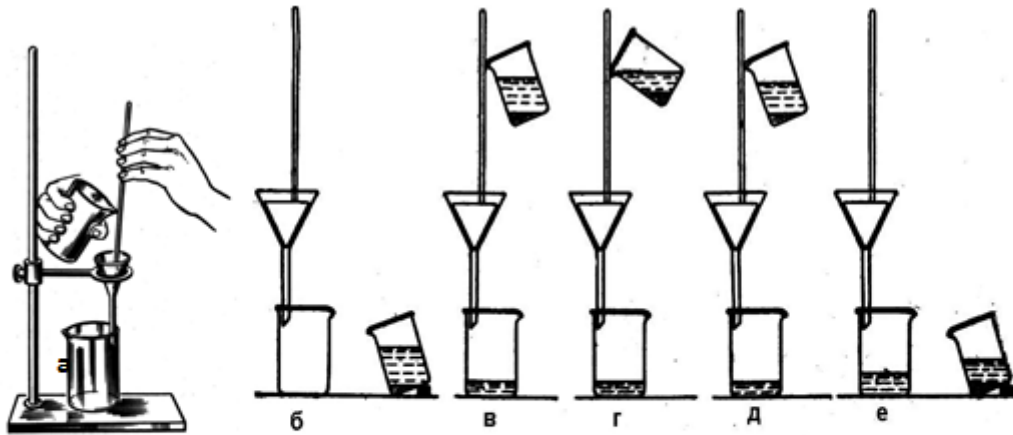


Рис. 31 - Пристосування для фільтрування (а) та послідовність положення стакану з розчином та осадом під час декантації (б-е) : б – опустити скляну паличку у воронку, не торкаючись фільтру; в,г,д – під час наповнення воронки розчином стакан не відривати від скляної палички; е – воронка заповнюється розчином на 5-10 мм нижче краю фільтру.

12) Далі трьома-чотирма операціями змулену суспензію зі стакану перенести на фільтр таким чином, щоб в стакані не залишилось кристалів $BaSO_4$. Залишки осаду змивають із дна та стінок стакану струменем дистильованої води із промивалки (рис. 32);

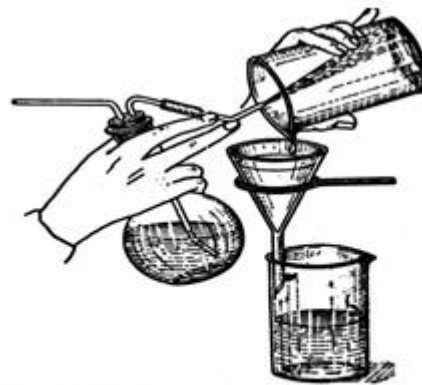


Рис. 32 - Змивання залишку частинок осаду із стінок стакану

13) Кристали, які поприлипали до скла, зняти частиною незолоного фільтру

(не більше $1/8$ його площі) і приєднати до загальної маси осаду;

14) Осад на фільтрі промивати гарячою дистильованою водою до негативної проби на хлорид-іони з $AgNO_3$;

15) Воронку з осадом накрити листком паперу (підписати прізвище) і щільно закріпити її краї до зовнішньої поверхні скла. Накриту таким чином воронку помістити на 20 – 25 хв. в сушильну шафу при температурі не вище $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, щоб підсушити фільтр з осадом;

16) Зважити чистий і попередньо прожарений до сталої маси тигель спочатку на технохімічних, а потім на аналітичних терезах. Записати номер тигля і його масу в зошит;

17) Вилучити фільтр з осадом з воронки, завернути краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і у такому вигляді помістити фільтр вершиною конуса догори у тигель (рис. 33).

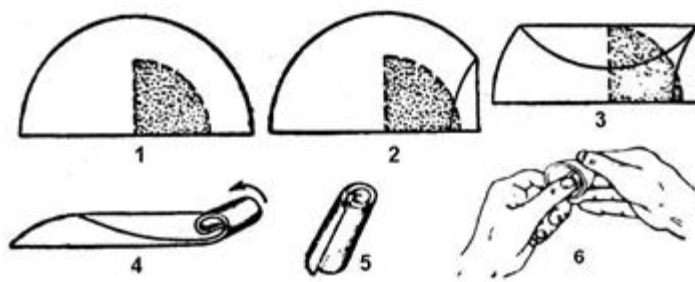


Рис. 33 – Послідовність складання фільтра з осадом (1-5) та вкладання його у тигель

18) Тигель з фільтром і осадом спочатку нагріти над слабким полум'ям газового пальника або на електричній плитці до обвуглювання паперу, а потім прожарити в муфельній печі при 800 – 900 °С протягом 30 – 35 хв. (рис. 34).

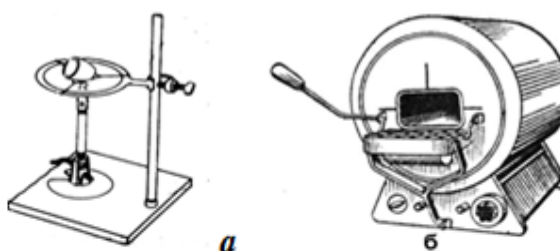


Рис. 34 - Обвуглювання фільтру на газовому пальнику (а) та прожарювання тиглю з осадом у муфельній печі (б): а – показано положення тигля на початку обвуглювання паперу

19) Далі тигель охолоджується в ексикаторі (рис. 35) і зважується. Потрібно повторно ще 10 – 15 хв. прожарити тигель і після охолодження знову зважити і т. д. до досягнення сталої його маси.



Рис. 35 - Охолодження прожарених тиглів в ексикаторі та їх зберігання без поглинання води і газів

20) Визначити масу одержаної вагової форми BaSO_4 зважуванням і розрахувати у ній масу барію та співвіднести її з масою наважки зразку барій хлориду.

Таким чином гравіметричним методом визначають процентний вміст окремих компонентів (іонів) у складі молекул речовин.

§ 25. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних положень кількісного аналізу та гравіметрії

1. Які завдання кількісного хімічного аналізу в цілому та для сільськогосподарської практики зокрема?
2. За допомогою яких показників можна характеризувати точність аналітичних визначень ?
3. Що таке абсолютна та відносна похибка вимірювань?
4. Якими кількісними показниками характеризують склад простих або складних речовин, розчинів?
5. Що таке титр розчину, які одиниці його вимірювання? Як на практиці можна використати титр речовини, яку визначають, за робочим розчином?
6. Яке визначення має поняття молярної концентрації і як вона математично пов'язана з титром розчину та наважкою речовини у ньому?
7. Що означає поняття моль-еквівалент (грам-еквівалент) речовини та як це пов'язано з нормальною (еквівалентною) концентрацією розчину та наважкою речовини у ньому?
8. Що розуміють під термінами “масова частка” та “процентна концентрація” речовин або розчинів?
9. Які існують математичні співвідношення між титром, молярністю, нормальністю та процентною концентрацією розчинів?
10. Як можна класифікувати методи кількісного хімічного аналізу за типами реакцій?
11. Що таке добуток розчинності малорозчинних речовин і як він може характеризувати придатність осаджувача у методі гравіметрії?
12. Які співвідношення між основними одиницями маси у методі гравіметрії?
13. Що слід розуміти під поняттями “осаджувач”, “осаджувана та вагова форми”, “точність зважування”, “осади аморфні та кристалічні”?
14. Які умови одержання крупнокристалічних осадів та їх очистки?
15. Які основні етапи гравіметричного аналізу?
16. Навести приклад гетерогенної реакції, яку можна застосувати у методі гравіметрії, і вказати характерні ознаки для її використання
17. За якими ознаками солі можуть вважатися малорозчинними сильними електролітами. Наведіть приклад.
18. До якого типу розчинів відноситься розчин над осадом сполуки і які властивості цього розчину використовуються у гравіметрії?
19. Як добуток розчинності малорозчинної сполуки математично зв'язаний з константою рівноваги її реакції дисоціації?
20. Скласти математичний вираз константи рівноваги реакції дисоціації малорозчинного сильного електроліту йодиду свинцю і вказати концентрацію якого компоненту реакції можна вважати постійною.
21. Як за правилом добутку розчинності можна передбачати умови збільшення або зменшення розчинності малорозчинних сильних електролітів. Наведіть приклад.
22. Як математично зв'язана розчинність сполуки в моль/л з розчинністю в г/л ?

23. За значеннями ДР сполук заліза(II) оцініть у якій формі його осадження з розчину буде найбільш повним. Відповідь мотивуйте.

Осади	1) FeCO_3	2) FeC_2O_4	3) FeS	4) $\text{Fe}(\text{OH})_2$
ДР	10^{-11}	10^{-7}	10^{-18}	10^{-15}

24. Назвіть умови одержання крупнокристалічних осадів у методі гравіметрії?
25. Коли у насиченому розчині малорозчинного сильного електроліту добуток молярних концентрацій іонів стає величиною постійною ?
26. У чому різниця між осаджуваною і ваговою формами у методі гравіметрії?
27. Яким умовам повинна задовольняти осаджувана форма у методі гравіметрії?
28. Яким умовам повинна задовольняти вагова форма у методі гравіметрії?
29. Яким умовам повинна задовольняти речовина-осаджувач у методі гравіметрії?
30. У яких одиницях вимірюється маса і об'єм реагентів у методі гравіметрії і яке між ними математичне співвідношення? У яких одиницях вимірюється маса і об'єм реагентів у методі гравіметрії і яке між ними математичне співвідношення?
31. Складіть математичний вираз для розрахунку наважки речовини, необхідної для приготування розчину нормальної концентрації.
32. Складіть математичний вираз для розрахунку наважки речовини, необхідної для приготування розчину молярної концентрації.
33. Як математично нормальна (еквівалентна) концентрація розчину зв'язана з процентною ?
34. Як математично молярна концентрація розчину зв'язана з титром ?
35. Як математично зв'язана нормальна і молярна концентрації розчину ?
36. Як математично зв'язана нормальна концентрація розчину з титром?
37. ДР хлориду срібла дорівнює 10^{-10} . Розрахувати молярну концентрацію AgCl у розчині і її розчинність в г/л.
38. Розрахувати яку наважку SrCl_2 потрібно взяти і скільки мл $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ потрібно використати для одержання $0,4 \text{ г}$ осаду SrSO_4 ?
39. ДР Ag_3PO_4 дорівнює 10^{-20} . Розрахувати молярну концентрацію фосфату срібла у розчині і розчинність осаду в г/л.
40. Розрахувати яку наважку AgNO_3 потрібно взяти і скільки мл $0,1 \text{ M HCl}$ потрібно використати для одержання $0,1 \text{ г}$ осаду AgCl ?
41. ДР гідроксиду міді(II) дорівнює 10^{-18} . Розрахувати молярну концентрацію $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у розчині і його розчинність в мг/л.
42. Розрахувати яку наважку BaCl_2 потрібно взяти і скільки мл $0,1 \text{ н. Na}_2\text{CrO}_4$ потрібно використати для одержання $0,3 \text{ г}$ осаду BaCrO_4 ?
43. ДР сульфату свинцю дорівнює 10^{-8} . Розрахувати молярну концентрацію PbSO_4 у розчині і його розчинність в мг/мл.
44. ДР CuI дорівнює 10^{-12} . Розрахувати молярну концентрацію йодиду міді(I) у розчині і розчинність осаду в г/л.

§ 26. Загальні положення титриметричного аналізу

Титриметричний аналіз базується на точному вимірюванні кількості реактиву, використаного на реакцію з речовиною, яка визначається. Донедавна цей вид аналізу звичайно називали об'ємним у зв'язку з тим, що найбільш розповсюдженим в практиці способом вимірювання кількості реактиву було вимірювання об'єму розчину, витраченого на реакцію. Однак в останній час скрізь розповсюджується назва “титриметричний аналіз”, бо поряд з вимірюванням об'ємів широко використовуються інші методи (зважування, електрохімічне перетворення тощо). Походження слова титриметричний – від терміну “титр” (від франц. Titre - титул, кількість, заголовок); від лат. Titulus – напис). В аналітичній хімії часто використовується титр як спосіб вираження концентрації розчину, а титровані розчини – основне поняття титриметрії.

Титрований або стандартний розчин – розчин, концентрація якого відома з високим ступенем точності. Розрізняють розчини з приготованим та встановленим титром.

Розчини з приготованим титром (первинні стандарти) одержують шляхом розчинення точної наважки хімічної сполуки у фіксованому об'ємі води, який визначається об'ємом мірної колби. Знаючи масу розчиненої речовини та об'єм одержаного розчину, можна розрахувати точну концентрацію приготованого розчину – *титр, нормальність чи молярність*. Для ряду випадків (у тому разі, якщо хімічні сполуки відповідають вимогам до вихідних речовин) розчини такого типу можуть бути приготовані з так званих *фіксаналів* – промисловим способом одержаних точних наважок у запаяних ампулах, вміст яких потрібно кількісно, дотримуючись певних вимог (рис. 36), перенести в мірну колбу відомого об'єму.

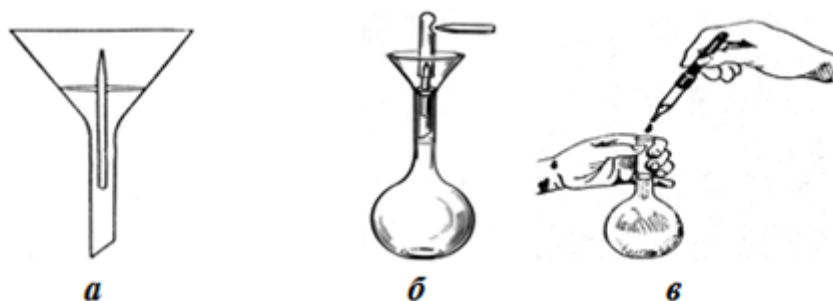


Рис. 36 – Приготування титрованого розчину із фіксаналу:

а - воронка із скляним бойком; *б* – розбивання ампули з реактивом; *в* – остаточне доведення рідини до мітки у мірній колбі.

Розчини з встановленим титром (вторинні стандарти) спочатку готують з приблизною концентрацією, а потім уточнюють її шляхом титрування титрованим розчином з приготованим титром.

В більшості методів титриметричного аналізу використовуються *вихідні речовини*, з яких одержують розчини з приготованим титром. Такі речовини повинні чітко відповідати наступним вимогам:

- речовина повинна бути хімічно чистою та не містити сторонніх домішок (не більш 0,05-0,1% мас.);
- склад речовини повинен чітко відповідати хімічній формулі;
- речовина має бути стійкою при зберіганні у твердому вигляді та в розчині;
- бажана якомога більша величина молярної маси речовини, що дозволить з більшою точністю встановити нормальність розчину за рахунок зменшення відносної похибки зважування наважки.

Титруванням називають процес додавання титрованого розчину до аналізованого розчину для визначення точно їх еквівалентної кількості.

Розчин, який додають при титруванні, часто називають *робочим розчином* або *титрантом*. Наприклад, якщо кислота титрується лугом, розчин лугу називають титрантом.

Момент титрування, коли кількість доданого титранту хімічно еквівалентна кількості речовини, яку титрують, називають *точкою еквівалентності*.

В титриметричному аналізі може бути використана не будь-яка хімічна реакція, а лише така, що відповідає наступним вимогам:

- реакція повинна протікати кількісно, тобто константа рівноваги реакції повинна бути досить великою;
- реакція повинна протікати з великою швидкістю;
- реакція не повинна ускладнюватися протіканням побічних процесів;
- повинен існувати спосіб фіксації кінця проходження реакції;
- зміна зовнішніх умов, при яких виконується реакція, не повинна суттєво впливати на її хід та властивості кінцевих продуктів

Вимірювання об'ємів. В титриметрії одиницею виміру об'єму за метричною системою є літр. Літр – це об'єм, який займає маса води в 1кг при температурі найбільшої її густини 3,98 °С. Тисячна частина літру - мілілітр (мл). Маса води в одному мілілітрі рівна 1,000 г. На практиці вважають 1 мл рівним 1 см³, 1 л – 1 дм³ або 1000 см³.

Для точного вимірювання об'єму в мілілітрах застосовуються циліндри і мензурки (рис. 37), бюретки (рис. 38), піпетки (рис. 39), мірні колби (рис. 40) тощо.

Бюретка (рис. 38 а-в) являє собою скляну трубку, градуйовану на цілі та десяті частини мілілітра, що перекривається внизу скляним краном (рис. 38 а) або іншим пристосуванням, наприклад, гумовим перехідником із пружинним металевим затискачем (затискачем Мора).

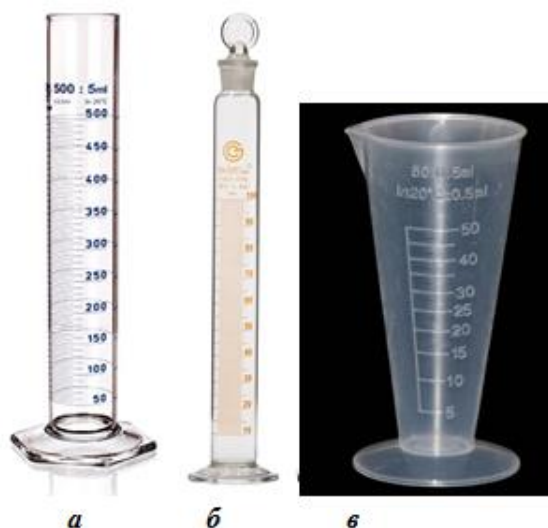


Рис. 37 – Мірні циліндри (а, б) та мензурка (в)

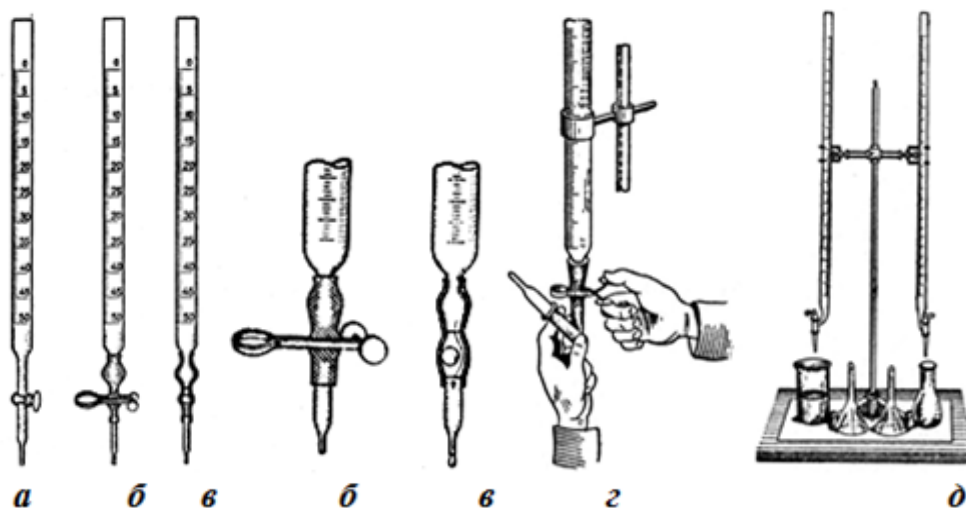


Рис. 38 - Бюретки об'ємні для титрування: а – з прямим скляним краном; б – з пружинним металевим затискачем; в – із затискачем у вигляді скляної кульки; г - видалення повітря із кінчика бюретки; д – набір посуду для титрування.

Правила користування бюреткою.

- 1) Працювати тільки з абсолютно чистою бюреткою.
- 2) Бюретку кріпити в штативі чітко вертикально, підганяючи її по висоті так, щоб її наконечник на 1/2 був занурений в колбу для титрування.
- 3) Перед кожним титруванням обов'язково заповнювати бюретку розчином титранту до нульової помітки.
- 4) При встановленні рівня рідини в бюретці око спостерігача повинно знаходитися чітко на рівні меніска (рис. 39). Поліпшує якість вимірювання використання чорного екрану (рис. 39 б), на фоні якого краще видно положення меніску прозорого розчину. Для забарвлених реактивів

встановлення рівня рідини в бюретці проводиться по верхньому меніску (рис. 39 в).

- 5) Перед початком роботи необхідно видалити із наконечника бюретки пухирці повітря (перед встановленням нульового рівня рідини) (рис. 38 г).
- б) Рідину із бюретки виливати повільно, невеликими порціями, не дозволяючи витікання струменем.

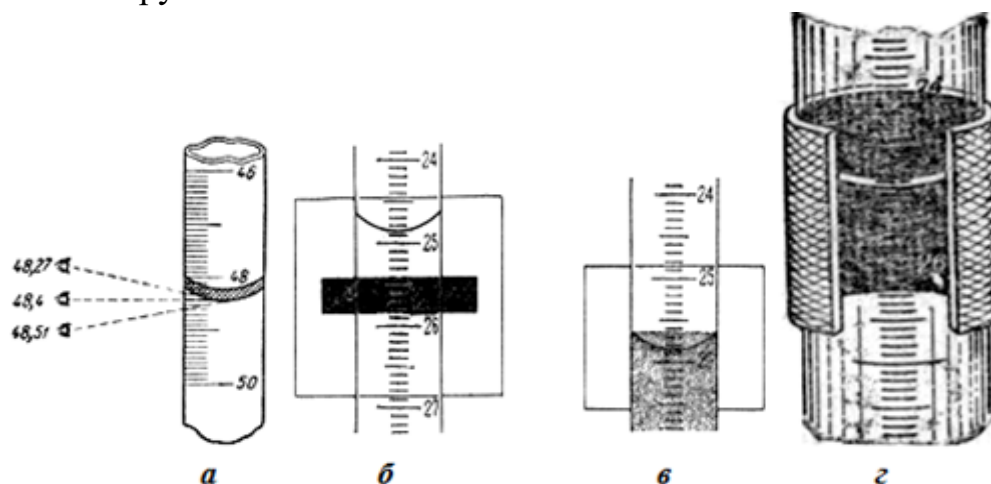


Рис. 39 – Відлік за шкалою бюретки: *а* – в залежності від положення ока спостерігача (вірно 48,4 мл); *б* – відлік за допомогою білого екрану з чорною смужкою (вірно 24,85 мл); *в* – відлік рівня забарвленого розчину по верхньому меніску (вірно 25,65 мл); *г* – відлік за допомогою відрізка гумової трубки меніска прозорої рідини (вірно 25,0 мл).

Мірні колби (рис. 40) являють собою плоскодонні колби з довгою вузькою шийкою, на яку нанесена кільцева помітка, що відповідає об'єму, вказаному на клеймі колби при температурі 20 °С. Зміна температури на 3-4 °С в той чи інший бік мало впливає на зміну об'єму колби, тому при звичайних визначеннях цією помилкою можна знехтувати. Використовуються мірні колби для приготування титрованих розчинів.

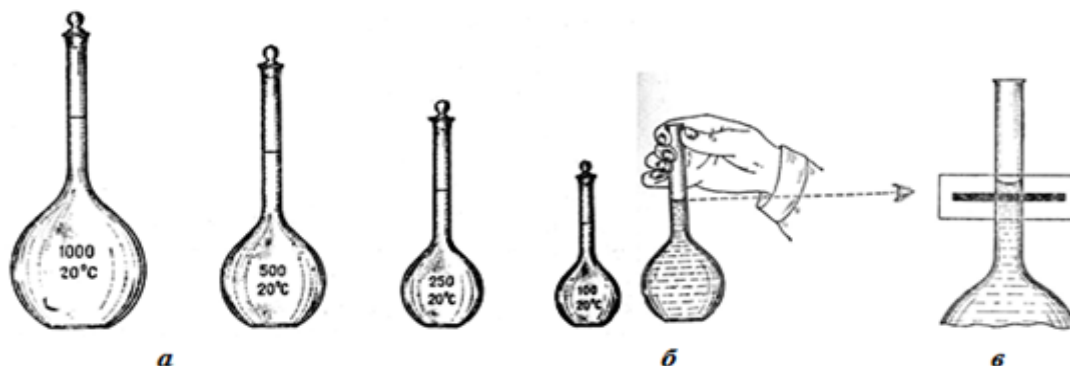


Рис. 40 – Мірні колби різного об'єму (*а*) та встановлення меніску рідини в колбі на рівні ока (*б*) і спостереження за ним на фоні чорного екрану (*в*)

Правила приготування титрованого розчину за допомогою мірної колби.

- 1) Працювати тільки з абсолютно чистою мірною колбою.
- 2) Наважку вихідної речовини перенести з годинникового скла в колбу через суху лійку з широкою шийкою, після чого скло і лійку старанно промити водою.
- 3) Налити у колбу дистильовану воду кімнатної температури приблизно до її половини і перемішати розчин до повного розчинення речовини. Потрібно взяти до уваги, що при цьому розчин може охолоджуватися (при розчиненні, наприклад, NH_4NO_3) або нагріватися (при розчиненні, наприклад, H_2SO_4). В цьому випадку потрібно почекати, доки температура розчину зрівняється з кімнатною.
- 4) Після цього в колбу долити воду майже до риски. Останні краплі води потрібно добавляти дуже обережно, поки нижній меніск рідини в колбі торкнеться кільцевої помітки на її шийці. Для цього зручно користуватися піпеткою або крапельницею. При цьому потрібно тримати мірну колбу за шийку вище кільцевої помітки, щоб запобігти нагріванню розчину.
- 5) При спостереженні рівня меніска око спостерігача повинно бути в одній горизонтальній площині з рискою колби (рис. 40 б). Полегшить цю процедуру спостереження за рівнем меніску у мірній колбі на фоні чорного екрану (рис. 40 в). На шийці колби вище від риски не повинні затримуватись окремі краплі води.
- 6) Довівши об'єм розчину до риски, колбу закрити пришліфованою пробкою і старанно перемішати розчин збовтуванням.

Перевірка мірного посуду. Мірний посуд вже калібрований, тобто на поверхню скла нанесено риски і поділки, що позначають певний об'єм. Це в умовах виробництва звичайно роблять з цілком достатньою для кількісного аналізу точністю. Проте інколи виникає потреба перевірити об'єм мірного посуду. Для цього простіше всього зважити вилиту з піпетки (колби чи бюретки) воду при температурі навколишнього середовища в повітрі. Об'єм води в мілілітрах у цьому випадку чисельно буде близьким до маси води в грамах. Справжній об'єм можна зайти внесенням певних поправок.

Піпетка (рис. 41 а) призначена для відбору певного об'єму розчину (аліквотної дози).

Піпетка звичайно являє собою вузьку скляну трубку з розширенням посередині, кільцевою поміткою на верхній частині та подовженою нижньою

частиною. Набрана до кільцевої помітки рідина займає об'єм, вказаний на клеймі піпетки.

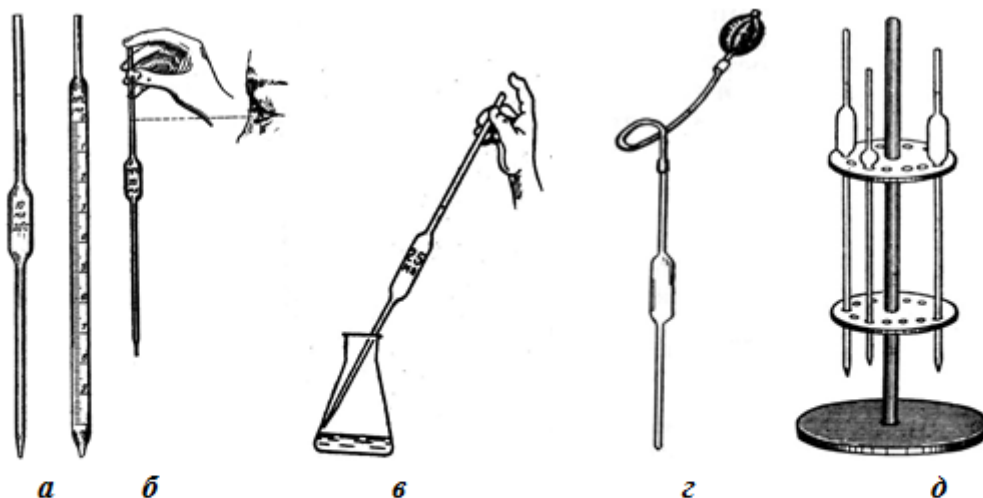


Рис. 41 – Мірні піпетки (а) : б – положення піпетки для встановлення меніска рідини на рівні риси; в – виливання рідини з піпетки; з – піпетка з гумовою грушею для набирання хімічних реагентів; д – штатив для зберігання піпеток.

Правила користування піпеткою.

1. Працювати тільки з абсолютно чистою піпеткою.
2. При втягуванні ротом повітря із піпетки нижня частина її повинна бути весь час занурена у рідину для попередження попадання розчину реактиву у рот.
3. Втягнувши рідину в піпетку вище кільцевої помітки, швидко вийняти піпетку з рота та закрити отвір вказівним пальцем (злегка вологим, а не зовсім сухим чи мокрим).
4. Тримаючи закриту пальцем піпетку так, щоб мітка знаходилася на рівні очей, довести меніск рідини до мітки шляхом послаблення натискання вказівного пальця на отвір піпетки (рис. 41 б).
5. При виливанні розчину із піпетки палець повністю від отвору не віднімати, щоб рідина витікала повільно, інакше значна частина її залишиться на стінках піпетки (рис. 41 в).
6. Коли вся рідина витече, відняти палець та зняти з наконечника піпетки краплю торканням до стінки колби. Піпетки градуйовано на витікання, тому ні в якому разі не можна видмухувати чи іншим шляхом “витискати” із кінчика піпетки каплю розчину, яка утримується капілярними силами поверхневого натягу.
7. Такі ж правила і для використання гумової груші для заповнення піпетки рідиною. Обовязково розчини летких чи шкідливих речовин втягувати в

піпетку не ротом, а з допомогою гумової груші (рис. 69 г) чи спеціального пристрою – піпетки-дозатора.

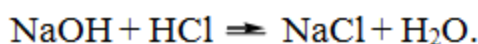
§ 27. Метод кислотно-основного титрування (метод нейтралізації)

Теоретичні основи методу. Відповідно до сили кислот і основ можливі такі типи кислотно-основної взаємодії (див. додаток б):

- між сильною кислотою і сильною основою;
- між сильною кислотою і слабкою основою;
- між слабкою кислотою і сильною основою;
- між слабкою кислотою і слабкою основою.

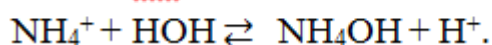
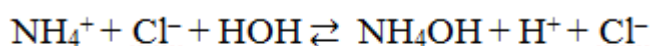
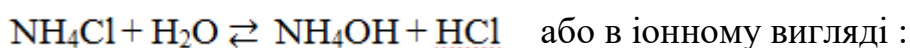
Внаслідок взаємодії кислоти і основи утворюються сіль і вода. У першому випадку утворюється сіль сильної кислоти і сильної основи. Такі солі у водних розчинах не зазнають гідролізу і в точці еквівалентності, коли кислота повністю нейтралізована лугом, реакція буде нейтральною, тобто рН дорівнюватиме 7.

Як приклад титрування сильної кислоти сильною основою можна навести взаємодію між гідроксидом натрію і соляною кислотою. Внаслідок реакції утворюється хлорид натрію, розчин якого має нейтральну реакцію:



У другому випадку в точці еквівалентності утворюється сіль сильної кислоти і слабкої основи. Прикладом такого титрування є взаємодія між гідроксидом амонію і соляною кислотою: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \Rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}.$

Солі слабких основ і сильних кислот у водних розчинах гідролізуються:

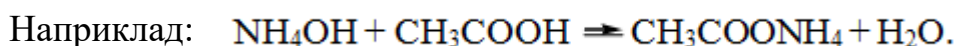


В результаті реакції гідролізу в розчині реакція середовища – кисла, тому точка еквівалентності при титруванні слабкої основи сильною кислотою буде при рН < 7. Точне значення рН можна розрахувати за формулою :

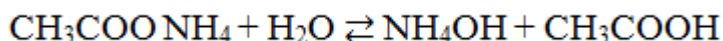
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{основи}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}, \quad (10)$$

де $\text{pK}_{\text{основи}}$ – від'ємний десятковий логарифм константи дисоціації слабкої основи, тобто $\text{pK} = -\lg K_{\text{дисоціації основи}}$; $C_{\text{солі}}$ – концентрація розчину солі, моль/л.

При титруванні слабкої кислоти сильною основою утворюється сіль сильної основи і слабкої кислоти.



Солі слабких кислот і сильних основ у водних розчинах гідролізуються:



або в іонному вигляді: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Внаслідок реакції гідролізу в розчині реакція середовища – лужна, тому точка еквівалентності при титруванні слабкої кислоти сильною основою буде при $\text{pH} > 7$. Точне значення pH можна розрахувати за формулою :

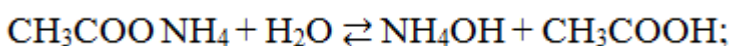
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кислоти}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}, \quad (11)$$

де $\text{p}K_{\text{кислоти}}$ – від’ємний десятковий логарифм константи дисоціації слабкої кислоти, тобто $\text{p}K = -\lg K_{\text{дисоціації кислоти}}$; $C_{\text{солі}}$ – концентрація розчину солі, моль/л.

При титруванні слабкої кислоти слабкою основою в точці еквівалентності утворюється сіль слабкої основи і слабкої кислоти.

Наприклад: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Солі слабких кислот і слабких основ у водних розчинах гідролізуються:



або в іонному вигляді: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$.

У цьому випадку реакція розчину залежить від сили кислоти і основи; якщо кислота і основа однакової сили (константи дисоціації їх рівні), то розчин матиме нейтральну реакцію ($\text{pH} \approx 7$). Якщо ж сильнішою буде кислота, то реакцію розчину буде слабкокислою, а при більшій силі основи порівняно з кислотою – слабколужною. Точне значення pH можна розрахувати за формулою:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кислоти}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{основи}}, \quad (12)$$

де $\text{p}K_{\text{кислоти}}$ – від’ємний десятковий логарифм константи дисоціації слабкої кислоти, тобто $\text{p}K = -\lg K_{\text{дисоціації кислоти}}$; $\text{p}K_{\text{основи}}$ – від’ємний десятковий логарифм константи дисоціації слабкої основи, тобто $\text{p}K = -\lg K_{\text{дисоціації основи}}$.

Загальна характеристика кислотно-основних індикаторів. При титруванні до розчину одного компонента додають розчин другого компонента, доки не буде досягнуто точки еквівалентності, тобто коли кількості добавленого і взятого для аналізу компонентів будуть еквівалентними. У методі нейтралізації розчин кислоти титрують розчином лугу чи навпаки. Для визначення кінця титрування застосовують індикатори. Практично неможливо вибрати індикатор, який показав би кінець титрування в точці еквівалентності. Тому точку кінця титрування, яку визначають індикатором, називають кінцевою

точкою титрування. Остання майже завжди відрізняється від теоретичної точки еквівалентності (т.т.е.). Т.т.е. в методі кислотно-основного титрування є тим значенням рН, при якому речовини прореагували між собою у строго еквівалентних кількостях. Чим більше ці точки відрізняються одна від одної, тим більша похибка титрування.

Індикатори методу кислотно-основного титрування є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж іонна. Кислотно-основні індикатори бувають одно- і двоколірними. Одноколірні мають забарвлення лише в одній, звичайно іонній (сольовій) формі. Їх забарвлення залежить від рН розчину.

У водних розчинах кислотні індикатори дисоціюють на іони:

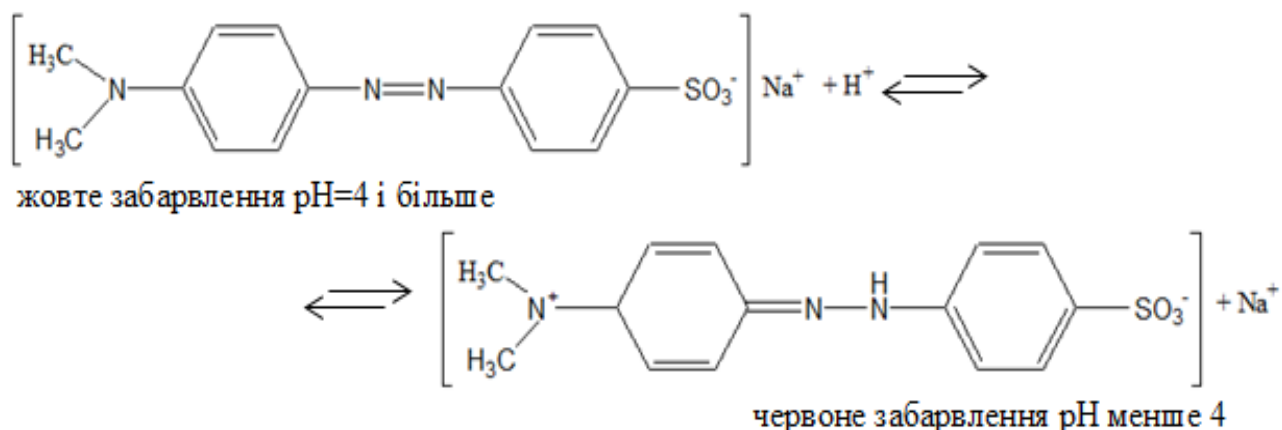


Характеристикою такого індикатору є його *константа дисоціації*:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (13)$$

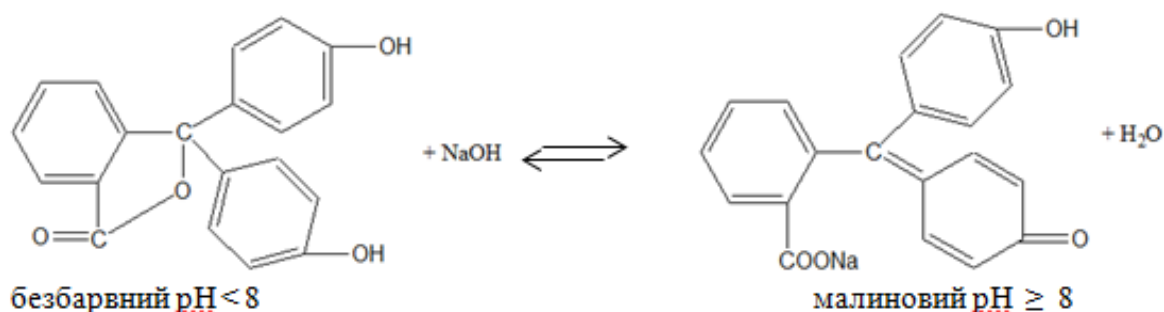
Залежно від значення константи дисоціації кислотно-основні індикатори поділяють на *сильні*, *проміжні* і *слабкі*.

Сильні індикатори характеризуються $K_{\text{HInd}} > 10^{-7}$ і змінюють своє забарвлення в кислому середовищі при $\text{pH} < 7$. Типовим представником цієї групи є *метиловий оранжевий (метилоранж)*. Він є амфотерним електролітом, який і в нейтральних, і в лужних розчинах перебуває в іонному стані. Зміна структури метилоранжу при переході з лужних і нейтральних розчинів у кислі характеризується таким рівнянням:



Індикатори проміжної сили змінюють своє забарвлення при $\text{pH} \approx 7$. До цієї групи індикаторів належить *лакмус нейтральний* (чи просто *лакмус*), який змінює своє забарвлення при $\text{pH} = 6,8 - 7,2$ з рожевого у кислому середовищі на синє в лужному.

Слабкі індикатори змінюють своє забарвлення в слабколужному середовищі. Типовим представником цієї групи індикаторів є *фенолфталеїн*, дві гідроксидні групи якого мають кислотний характер. При переході в сольову форму змінюється структура фенолфталеїну:



При великій концентрації лугу (pH = 13,5-14) фенолфталеїн переходить в іншу, безбарвну форму.

Інтервал переходу індикатора. Забарвлення індикатора залежить від концентрації гідроген-іонів розчину. Далі розглядається характер цієї залежності для кислотних індикаторів. Установлені закономірності справджуються також для індикаторів інших типів.

З рівняння дисоціації індикатора виходить, що стан рівноваги між молекулярною та іонною формами індикатора залежить від величини pH розчину. З константи дисоціації індикатора можна обчислити межі pH, в яких змінюється його забарвлення у розчині. При цьому треба мати на увазі, що людське око помічає зміну забарвлення розчину лише в тому випадку, коли не менш як 10% загальної кількості індикатора переходить з однієї забарвленої форми в іншу.

Виходячи з рівняння (13), можна записати: $[H^+] = \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \cdot K_{HInd}$, (14)

звідки $pH = pK_{HInd} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = pK_{HInd} + \lg \frac{10}{90} \approx pK_{HInd} - 1$ (15)

або $pH = pK_{HInd} + \lg \frac{90}{10} \approx pK_{HInd} + 1$.

Рівняння (15) можна також скласти, коли співвідношення між недисоційованою і дисоційованою формами індикатора навпаки 90 : 10;

тоді :

$$pH = pK_{HInd} + \lg \frac{90}{10} \approx pK_{HInd} + 1. \quad (16)$$

Отже, інтервал кислотності розчину, в межах якого відбувається помітна для людського ока зміна забарвлення індикатора, визначається рівнянням:

$$pH = pK_{HInd} \pm 1. \quad (17)$$

Цей інтервал рН називають *інтервалом переходу* індикатора. Для переважної більшості індикаторів інтервал переходу за рівнянням (17) лежить у межах двох одиниць рН. Проте слід відзначити, що величина інтервалу переходу до деякої міри залежить також від індивідуальних особливостей індикатора, зокрема від кольору та інтенсивності забарвлення його молекулярної і сольової форм.

Показник титрування індикатора. У межах інтервалу переходу індикатора є значення рН, при якому спостерігається найбільш помітна людським оком зміна забарвлення індикатора. Це значення рН називають *показником титрування індикатора* і позначають рТ.

Різка зміна забарвлення відбувається, як правило, в той момент, коли концентрація іонної і молекулярної форм індикатора стають однаковими, тому показник титрування здебільшого збігається з величиною логарифма константи дисоціації з оберненим знаком – рК. Проте специфічні властивості окремих індикаторів можуть призводити до певної розбіжності величин рК і рТ.

Вибір індикаторів при титруванні кислотами та основами

Умовою правильного визначення точки еквівалентності є те, щоб різниця значень рТ індикатора і рН розчину в теоретичній точці еквівалентності (т.т.е.) була якнайменша. Показник титрування індикатора знаходять з довідника (фрагмент представлений в табл. 13), а рН розчину в т.т.е. обчислюють за рівнянням реакції. Розглянемо правила вибору індикаторів у різних випадках кислотно-основного титрування.

Титрування сильних основ сильними кислотами. В цьому випадку, як показано вище, утворюється розчин солі сильної кислоти і сильної основи, який має нейтральну реакцію (рН = 7). Найкращим індикатором у цьому випадку буде індикатор проміжної сили. Застосування сильних та слабких індикаторів також не призведе до великих похибок, тому що всі індикатори є слабкими кислотами та основами і для переведення їх в іонну чи молекулярну форму витрачається досить малий надлишок сильної кислоти чи лугу. Проте треба мати на увазі, що у водних розчинах завжди присутня вугільна кислота (з повітря) і реакція розчину нейтральної солі (в кінці титрування) завжди буде слабкокислою. Тому краще обирати сильні індикатори. Індикатори з рТ меншим від 4 і більшим від 10 при титруванні використовувати не можна, тому що при цьому буде велика похибка титрування.

Таблиця 13 – Характеристика деяких кислотно-основних індикаторів

№	Назва	Інтервал переходу	pT	Масова частка, %; розчинник*	Забарвлення індикатора	
					в кислому середовищі	в лужному середовищі
1.	<u>Пентаметокси-червоний</u>	1,2 – 3,3	2,0	0,1; <u>сп.</u> 70%	червоно-фіолетове	безбарвне
2.	<u>Тропеолін 00</u>	1,4-3,2	2,3	1,0; 0,1; 0,001; H ₂ O	червоне	жовте
3.	<u>Метилловий жовтий</u>	2,9 – 4,0	3,4	0,1; 0,01; <u>сп.</u> 90%	червоне	жовте
4.	<u>Бромфеноловий синій</u>	3,0 – 4,6	3,8	0,1; <u>сп.</u> 20%	жовте	синє
5.	<u>Метилловий оранжевий</u>	3,1 – 4,4	3,8	0,1; H ₂ O	червоне	оранжево-жовте
6.	<u>Конго червоний</u>	3,0 – 5,2	4,1	0,1; H ₂ O	синьо-фіолетове	червоне
7.	<u>Бромкрезоловий синій (зелений)</u>	3,8 – 5,4	4,6	0,1; <u>сп.</u> 20%	жовте	синє
8.	<u>Метилловий червоний</u>	4,4 – 6,4	5,4	0,1; 0,2; <u>сп.</u> 60%	червоне	жовте
9.	<u>Лакмоїд</u>	4,4 – 6,4	5,4	0,2; 0,5; <u>сп.</u> 90%	червоне	синє
10.	<u>Хлорфеноловий червоний</u>	5,0 – 6,6	5,8	0,1; <u>сп.</u> 20%	жовте	червоне
11.	<u>Алізарин</u>	5,6 – 6,8	6,2	0,02; <u>сп.</u> 90%	жовте	пурпурне
12.	<u>Бромтимоловий синій</u>	6,0 – 7,6	6,8	0,02; <u>сп.</u> 90%	жовте	синє
13.	<u>Нейтральний червоний</u>	6,8 – 8,0	7,4	0,1; спирт (60%)	червоне	бурштиново-жовте
14.	<u>α-нафтолфталеїн</u>	7,4 – 8,6	8,0	1,0; 0,1; <u>сп.</u> 50%	жовто-рожеве	синьо-зелене
15.	<u>Крезолфталеїн</u>	8,2 – 9,8	9,0	0,5; <u>сп.</u> 90%	безколірне	червоне
16.	<u>Фенолфталеїн</u>	8,2 – 10,0	9,1	1,0; 0,1; <u>сп.</u> 60%	безколірне	малинове
17.	<u>Тимолфталеїн</u>	4,9 – 10,6	10,0	0,1; <u>сп.</u> 90%	безколірне	синє
18.	<u>Нільський голубий</u>	10,1 – 11,1	10,6	0,1; H ₂ O	синє	червоне
19.	<u>Алізариновий синій</u>	11,0 – 13,0	12,0	0,05; <u>сп.</u>	оранжево-жовте	лілове
20.	<u>Тропеолін О</u>	11,0 – 14,0	12,0	0,1; H ₂ O	жовте	оранжево-коричневе
21.	<u>Індігокармін</u>	11,6 – 14,0	12,8	0,25; <u>сп.</u> 50%	синє	жовте

*/ сп. – спирт певної концентрації

Титрування слабких основ сильними кислотами. В цьому випадку в кінці титрування утворюється сіль слабкої основи і сильної кислоти. Такі солі у водних розчинах зазнають гідролізу і реакція розчину буде слабкокислою (pH < 7). Тому слід використовувати сильні індикатори. Щоб правильно підібрати індикатор, обчислюють рН розчину наприкінці титрування.

П р и к л а д 1. Вибрати індикатор для титрування 0,1н. розчину гідроксиду амонію 0,1н. розчином соляної кислоти, якщо $pK_{(NH_3 \cdot H_2O)} = 4,7$.

Рівняння реакції: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Наприкінці визначення концентрація розчину хлориду амонію буде в два рази менша за початкову концентрацію гідроксиду амонію, внаслідок розведення розчину під час титрування і становитиме $0,1/2 = 0,05$ н.

За формулою (10) для обчислення рН розчину солі слабкої основи і сильної кислоти знаходимо:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{основи}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,7 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 7 - 2,35 + 0,7 = 5,35.$$

Відповідно до Таблиці 13 для титрування гідроксиду амонію хлоридною кислотою найбільш придатні індикатори метиловий червоний або лакмоїд ($\text{pT} = 5,4$).

Титрування сильних основ слабкими кислотами. В цьому випадку в кінці титрування утворюється сіль сильної основи і слабкої кислоти. Такі солі у водних розчинах зазнають гідролізу, і реакція розчину буде слабколужною ($\text{pH} > 7$). Тому слід використовувати слабкі індикатори. Щоб правильно підібрати індикатор, обчислюють рН розчину наприкінці титрування.

П р и к л а д 2. Вибрати індикатор для титрування 0,1н. розчину оцтової кислоти 0,1н. розчином гідроксиду натрію, якщо $\text{pK}_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,7$.

Рівняння реакції: $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Наприкінці визначення концентрація розчину ацетату буде в два рази менша за початкову концентрацію оцтової кислоти внаслідок розведення розчину під час титрування і становитиме $0,1/2 = 0,05$ н.

За формулою (11) для обчислення рН розчину солі сильної основи і слабкої кислоти знаходимо:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кислоти}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,7 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 7 + 2,35 - 0,7 = 8,65.$$

Відповідно до Таблиці 31 для титрування оцтової кислоти розчином гідроксиду натрію найбільш придатні індикатори крезолфталеїн ($\text{pT} = 9,0$) чи фенолфталеїн ($\text{pT} = 9,1$).

Титрування слабких основ слабкими кислотами в принципі не може бути використане у методі кислотно-основного титрування, оскільки в т.т.е. утворюється буферний розчин. До точки т.т.е. вона складається із слабкої кислоти і її солі, а після т.т.е. – із слабкої основи і її солі.

Титрування солей слабких кислот і сильних основ. Внаслідок взаємодії такої солі з сильною кислотою утворюється вільна слабка кислота. Тому в точці

еквівалентності реакція розчину буде слабкокислою ($pH < 7$). У цьому випадку треба брати сильний індикатор. Для точного його вибору потрібно обчислити pH розчину в точці еквівалентності.

Приклад 3. Вибрати індикатор для титрування 0,1н. розчину бури $Na_2B_4O_7$ 0,1н. розчином соляної кислоти, якщо $pK_1 (H_3BO_3) = 9,24$.

Рівняння реакції: $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2NaCl$.

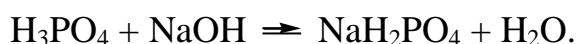
Внаслідок титрування об'єм розчину в точці еквівалентності збільшиться вдвоє. Згідно з рівнянням реакції, з 1 моля бури утворюється 4 моля борної кислоти. Враховуючи, що бура – сіль, її еквівалентна маса рівна $\frac{1}{2}$ мольної маси, то з 1 еквівалента бури утворюється 2 молі борної кислоти. Отже, хоч об'єм збільшується вдвічі порівняно з початковим об'ємом розчину солі, проте концентрація борної кислоти в кінці титрування буде вдвічі більшою порівняно з вихідною концентрацією розчину бури, тобто 0,1 моль/л.

За формулою для обчислення pH розчину слабкої кислоти знаходимо pH 0,1 М розчину борної кислоти, враховуючи, що вона найсильніше дисоціює за першою стадією (тобто використовуючи для розрахунку константу дисоціації її у вигляді pK_1):

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоти}} = \frac{1}{2} \cdot 9,22 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 4,61 + 0,5 = 5,11.$$

Титрування багатоосновних кислот. Багатоосновні кислоти здебільшого титрують до кислих солей. Так, ортофосфатну кислоту можна титрувати до одно- (дигідрофосфату) чи двозаміщеної солі (гідрофосфату).

Рівняння реакції при титруванні до однозаміщеної солі:

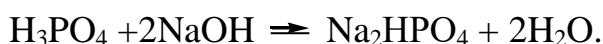


У цьому випадку pH у т.т.е. знаходиться як напівсума pK_1 та pK_2 фосфатної кислоти, рівних відповідно 2,15 та 7,21 (Додаток 12):

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = 4,68.$$

Відповідно до Таблиці 31 в цьому випадку найбільш придатні індикатори - бромкрезоловий синій (зелений) ($pT = 4,6$) або навіть метиловий оранжевий ($pT = 3,8$).

Ортофосфатну кислоту можна титрувати і до двозаміщеної солі:

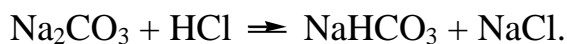


Аналогічним чином pH у точці еквівалентності знаходиться як напівсума pK_2 та pK_3 фосфорної кислоти, рівних відповідно 7,2 та 12,3 (див. Додаток 7):

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,00}{2} = 9,60.$$

Відповідно до таблиці 31 в цьому випадку найбільш придатні індикатори – фенолфталеїн (pT = 9,1) або тимолфталеїн (pT = 10,0).

Титрування солей багатоосновних кислот можна інколи вести не лише до утворення кислих солей, а й до вільної кислоти. Так, карбонат натрію (0,1 моль /л) можна титрувати до гідрокарбонату:



У точці еквівалентності pH розраховується як напівсума pK₁ та pK₂ вугільної кислоти, рівних відповідно 6,5 та 10,2 (див. Додаток б):

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34.$$

Відповідно до Таблиці 13 в цьому випадку найбільш придатні індикатори – α-нафтолфталеїн (pT = 8,0) або крезолфталеїн (pT = 9,0).

Карбонат натрію можна відтитрувати також і до карбонової кислоти:



За формулою для обчислення pH розчину слабкої кислоти знаходимо його значення в т.т.е. (для 0,05 моль/л розчину вугільної кислоти, бо в процесі титрування відбувається двократне розбавлення 0,1 М розчину карбонату натрію):

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоти}} = \frac{1}{2} \cdot 6,35 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 3,12 + 0,65 = 3,78.$$

Відповідно до Таблиці 13 в цьому випадку найбільш придатні індикатори – бромфеноловий синій (pT = 3,8) або метиловий оранжевий (pT = 3,8).

Точність титриметричних вимірювань обумовлено не тільки відповідністю між величинами pT індикатора і pH точки еквівалентності, а й характером зміни pH розчину біля точки еквівалентності. Різка зміна pH біля точки еквівалентності призводить до значної зміни співвідношення концентрації молекулярної та іонної форми індикатора і, отже, до чіткої зміни забарвлення. Для загальної характеристики зміни pH біля точки еквівалентності розглянемо *криві титрування* – графічне зображення зміни pH розчину в процесі титрування. Для спрощення розрахунків припустимо, що в усіх випадках об'єм 0,1 н. розчину при титруванні не змінюється і дорівнює 100 мл.

Перед тим, як побудувати криву титрування, треба скласти таблицю, яка характеризувала б послідовний хід титрування (таблиця 14). В Таблиці 14 обчислено значення pH розчину при титруванні сильної кислоти лугом. За цими даними побудовано криву титрування (рис. 42).

Таблиця 14 – Розрахунок зміни рН розчину при титруванні 0,1 н. розчину НСІ 0,1 н. розчином NaOH

Відтитровано кислоти, %	[H ⁺], г-екв/л	рН	Відтитровано і перетитровано кислоти, %	[H ⁺], г-екв/л	рН
0	0,1	1	99	10 ⁻³	3
10	0,09	1,05	99,9	10 ⁻⁴	4
20	0,08	1,10	99,99	10 ⁻⁵	5
30	0,07	1,15	99,999	10 ⁻⁶	6
40	0,06	1,22	100,000	10 ⁻⁷	7
50	0,05	1,30	100,001	10 ⁻⁸	8
60	0,04	1,40	100,01	10 ⁻⁹	9
70	0,03	1,53	100,1	10 ⁻¹⁰	10
80	0,02	1,70	101	10 ⁻¹¹	11
90	0,01	2	110	10 ⁻¹²	12

З рис. 42 видно, що при титруванні сильної кислоти сильною основою (або навпаки) біля точки еквівалентності спостерігається різка зміна рН розчину. Припустимо, що для титрування взято індикатор з рТ = 4. Тоді, розчин буде недотитровано на 0,1%. Якщо взяти індикатор з рТ = 10, то розчин буде перетитровано на 0,1%. Отже, хоч різниця між рН т.т.е. і рТ індикатора і велика (7-4 і 10-7), проте помилка титрування в обох цих випадках цілком допустима. Тому при титруванні сильної кислоти сильною основою можна користуватися слабкими чи сильними індикаторами, а також індикаторами проміжної сили.

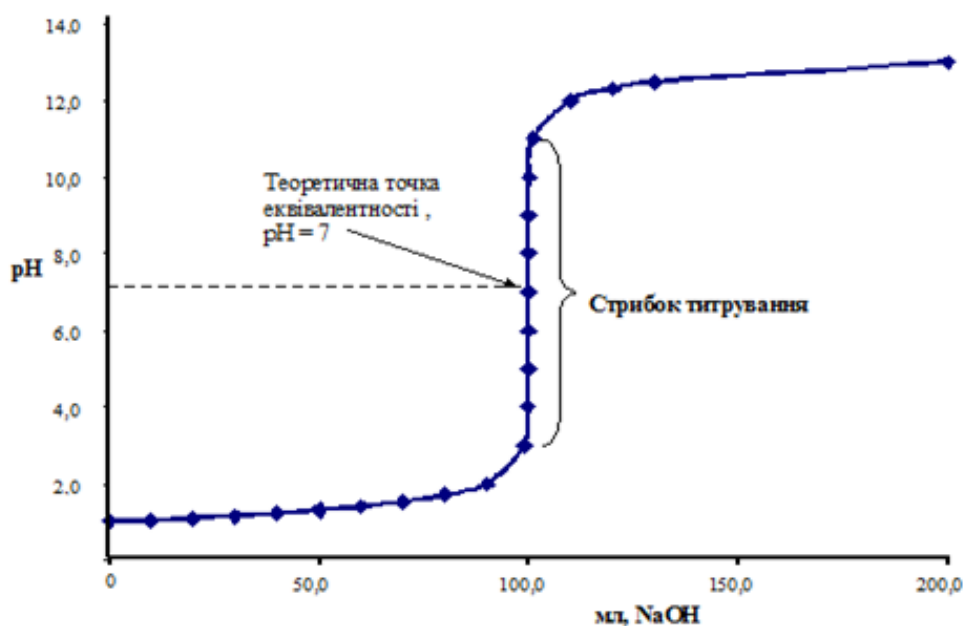


Рис. 42 – Криватитрування 0,1 н. розчину НСІ 0,1 н. розчином лугу

Особливості *титрування слабкої кислоти лугом*. При взаємодії слабкої кислоти з лугом у точці еквівалентності утворюється сіль слабкої кислоти і сильної основи. До точки еквівалентності в розчині є суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти, тобто буферна суміш. Тому в цих умовах обчислювати рН треба за формулою для розрахунку рН розчину буферної суміші:
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоти}} + \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{кислоти}}}$$
. В точці еквівалентності обчислюють рН розчину солі сильної основи і слабкої кислоти. При додаванні лугу після точки еквівалентності в розчині буде присутній надлишок лугу. У цьому випадку обчислюють рН надлишку сильної основи.

У Таблиці 15 наведено розраховані значення рН розчину в процесі титрування слабкої кислоти сильною основою, на основі яких побудована крива титрування (рис. 43). Характер кривої титрування показує, що при титруванні немає такої різкої зміни рН біля точки еквівалентності, як у випадку титрування сильної кислоти сильною основою. Отже, розбіжність між рН розчину точки еквівалентності і рТ індикатора повинна бути мінімальною. Припустимо, що в цьому разі, як і у випадку титрування сильної кислоти сильною основою, рТ індикатора відрізняється від рН точки еквівалентності на 3 одиниці, тобто $\text{pT}_{\text{індикатора}} = 8,87 - 3 = 5,87$. З даних табл. 15 слідує, що помилка титрування у цьому випадку становитиме біля 10% (тобто рН = 5,7 - коли відтитровано 90% кислоти).

Таким чином, якщо різниця між рН розчину точки еквівалентності і рТ індикатора складає 3 одиниці, то у випадку системи сильна кислота – луг похибка складає 0,1%, а для системи слабка кислота – сильна основа – 10%, що недопустимо багато. Аналогічно можна показати, що при титруванні слабкої основи сильною кислотою (або навпаки) рТ індикатора також повинен наближатися до рН розчину в теоретичній точці еквівалентності.

Особливості *титрування слабкої кислоти слабкою основою*. У процесі титрування слабкої кислоти слабкою основою утворюється буферна суміш. До т.т.е. вона складається з слабкої кислоти і її солі, після т.т.е. – із слабкої основи і її солі. У Таблиця 15 наведено результати обчислення зміни рН у процесі титрування 0,1 н. розчину оцтової кислоти 0,1 н. розчином гідроксиду амонію.

Дані Таблиця 15 нанесено на графік (рис. 44), з якого видно, що при зміні рН біля точки еквівалентності на ± 1 кислота недотитрована приблизно на 10% і потім перетитрована також приблизно на 10%.

Таким чином, точно відтитрувати слабку кислоту слабкою основою практично неможливо.

Таблиця 15 – Розрахунок кривих титрування слабкої кислоти лугом і слабкої кислоти слабкою основою

Зміна рН при титруванні 0,1 н. розчину CH_3COOH 0,1 н. розчином лугу			Зміна рН при титруванні 0,1 н. розчину CH_3COOH 0,1 н. розчином NH_4OH		
Відтировано кислоти, %	рН розчину	Формула для обчислення рН	Відтитровано кислоти, %	рН розчину	Формула для обчислення рН
0	2,87	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоти}}$	0	2,87	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоти}}$
10	3,8	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоти}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоти}}}$	10	3,8	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоти}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоти}}}$
20	4,15	Та ж сама	20	4,15	Та ж сама
30	4,37	- "-	30	4,37	- "-
40	4,57	- "-	40	4,57	- "-
50	4,75	- "-	50	4,75	- "-
60	4,93	- "-	60	4,93	- "-
70	5,12	- "-	70	5,12	- "-
80	5,35	- "-	80	5,35	- "-
90	5,70	- "-	90	5,70	- "-
99,0	6,75	- "-	99,0	6,75	- "-
99,9	7,75	- "-	99,9	6,78	- "-
100	8,87	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	100	7	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кислоти}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{соли}}$
100,01	9	$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{лугу}}$	100,1	7,02	$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{основи}} + \lg \frac{C_{\text{основи}}}{C_{\text{кислоти}}}$
100,1	10	Та ж сама	101	7,25	Та ж сама
101	11	- "-	110	7,25	- "-
110	12	- "-	120	8,65	- "-

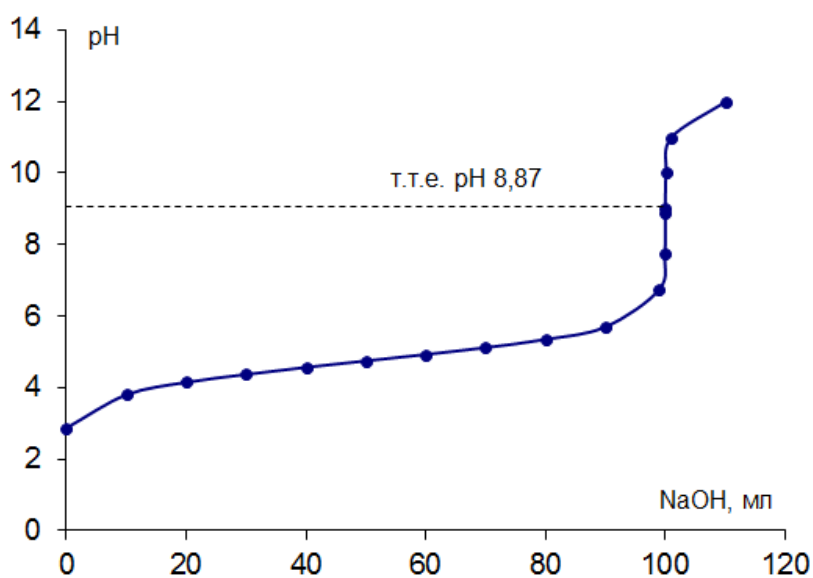


Рис. 43 – Крива титрування 0,1 н. розчину ацетатної кислоти 0,1 н. розчином лугу

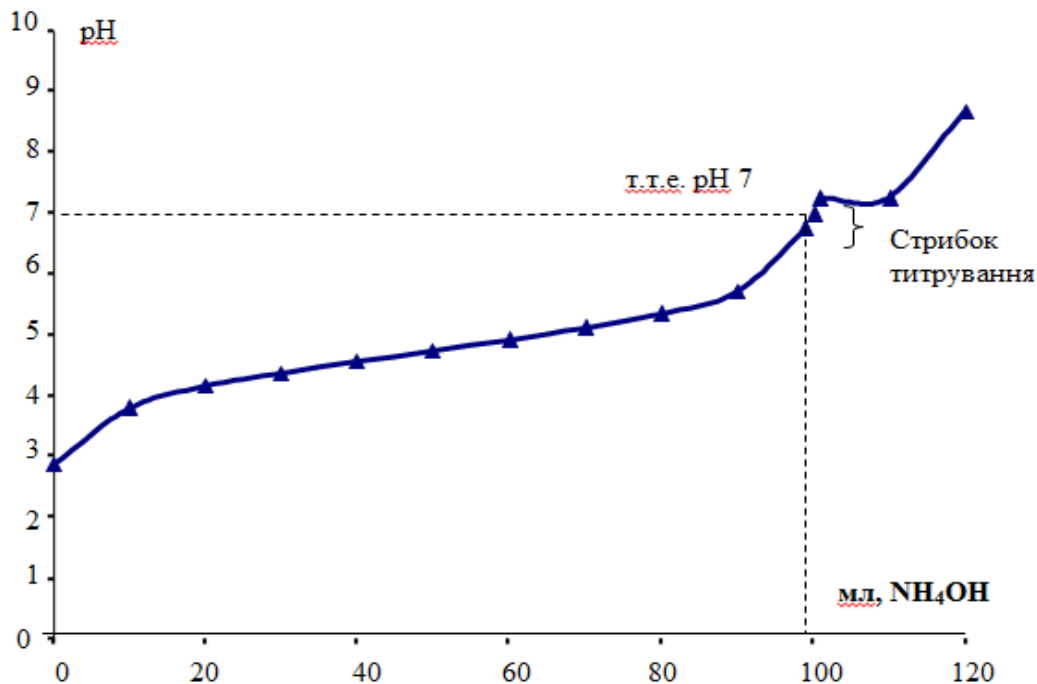


Рис. 44 - Крива титрування 0,1н. розчину ацетатної кислоти 0,1н. розчином гідроксиду амонію

Похибки титрування. Основними причинами похибок при титруванні є, як показано вище, відхилення рТ індикатора від значення т.т.е. Ці похибки можна обчислити або визначити експериментально і врахувати їх.

Для титриметричних визначень зазвичай застосовують розчини сильних кислот і сильних основ. Похибки титрування в одних випадках залежать від того, що для зміни кольору індикаторів треба затратити деякий надлишок сильної кислоти чи лугу. В інших випадках похибки титрування пов'язані з тим, що зміна кольору індикатора спостерігається ще до повного відтитрування слабкої кислоти чи її солі або слабкої основи.

П р и к л а д 4. Вище було показано, що при титруванні розчину HCl розчином NaOH в т.т.е. утворюється сіль сильної кислоти і сильної основи; рН = 7. Для прикладу розглянемо варіант титрування 25 мл 0,1н. розчину кислоти 0,1н. розчином лугу. В т.т.е загальний об'єм системи буде рівним 50 мл (25 мл кислоти + 25 мл лугу). Припустимо, що використовують індикатор з рТ = 4. Тоді, аби помітити зміну кольору індикатора, потрібно, щоб концентрація іонів H^+ була рівною 10^{-pT} , тобто концентрація соляної кислоти стала рівною 10^{-pT} моль/л. Для цього потрібно $\frac{10^{-pT} \Gamma - \text{іон/л} \cdot 50 \text{ мл}}{0,1 \Gamma - \text{екв/л}} = 0,05 \text{ мл } 0,1 \text{ н. розчину HCl}$.

В цьому випадку похибка титрування (ПТ) становитиме:

25 мл HCl – 100% її кількості у розчині;

$$\frac{10^{-\text{pT}} \Gamma - \text{іон/л} \cdot 50 \text{ мл}}{0,1 \Gamma - \text{екв/л}} \text{ HCl} - x \% \text{ невідтитрованої кислоти,}$$

$$\text{або } \frac{10^{-\text{pT}} \Gamma - \text{іон/л} \cdot 50 \text{ мл} \cdot 100\%}{0,1 \Gamma - \text{екв/л} \cdot 25 \text{ мл}} = \frac{10^{-4} \cdot 50 \cdot 100}{0,1 \cdot 25} = 0,2 \% .$$

Таку похибку можна допустити при титриметричних визначеннях.

П р и к л а д 5. Тепер припустимо, що для титрування використали індикатор з $\text{pT} = 3$. Міркуючи аналогічно до описаного вище, вирахуємо ПТ у

$$\text{цьому випадку: } \frac{10^{-\text{pT}} \Gamma - \text{іон/л} \cdot 50 \text{ мл} \cdot 100\%}{0,1 \Gamma - \text{екв/л} \cdot 25 \text{ мл}} = \frac{10^{-3} \cdot 50 \cdot 100}{0,1 \cdot 25} = 2 \% .$$

Така похибка перевищує встановлені для титриметричного визначення межі (до 1 % відн.). Так само можна показати, що при титруванні сильних кислот і сильних основ у присутності індикатора з $\text{pT} = 10$ похибка титрування становитиме 0,2%, з $\text{pT} = 11$ – вже 2%.

Таким чином, при кислотно-основному титруванні сильних кислот сильними основами чи навпаки не можна використовувати індикатори з $\text{pT} < 4$ і $\text{pT} > 10$.

П р и к л а д 6. Титрування слабкої кислоти лугом. Розглянемо процес титрування ацетатної кислоти лугом. У точці еквівалентності буде лужна реакція: $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 9,35 - 0,65 = 8,70$.

Якщо використати індикатор з $\text{pT} = 8$, то в кінці титрування залишається певна кількість невідтитрованої (вільної) кислоти. Для спрощення будемо вважати, що концентрація цієї невідтитрованої частини дорівнює загальній концентрації речовини без врахування ступеня дисоціації кислоти (див. Додаток 7).

$$\text{Тоді: } \text{ПТ} = \frac{C_{\text{невідтитрованої кислоти}}}{C_{\text{відтитрованої кислоти}}} = \frac{C_{\text{невідтитрованої кислоти}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} ; \quad (18)$$

де вважаємо, що $C_{\text{соли}}$ рівна кількості відтитрованої кислоти, а сіль дисоціює повністю: $\text{MeAc} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{Ac}^-$, а тому $C_{\text{соли}} = [\text{Ac}^-]$.

Помноживши чисельник і знаменник рівняння (18) на $[\text{H}^+]$, одержимо:

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{дисоціації HAc}}} . \quad (19)$$

За цим рівнянням обчислюємо ПТ для даного випадку:

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{дисоціації HAc}}} = \frac{10^{-8} \Gamma - \text{іон/л}}{1,75 \cdot 10^{-5} \Gamma - \text{іон/л}} \approx 0,5 \cdot 10^{-3} .$$

У відсотках ПТ становитиме: $PT = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,05\%$.

Отже, індикатор з $pT = 8$ задовольняє вимогам до титрування слабкої кислоти лугом.

Робочі розчини та первинні стандарти методу нейтралізації.

Робочими розчинами методу нейтралізації є розчини кислот і основ. Найчастіше це хлоридна, сульфатна, нітратна кислоти та розчини лугів – натрію гідроксид (їдкий натр), калію гідроксид (їдке калі). Найбільш точним методом приготування титрованих робочих розчинів є розчинення точної наважки відповідної хімічно чистої речовини в певному об'ємі розчину. Але у випадку вказаних кислот і лугів це практично неможливо, бо вони не відповідають вимогам до вихідних речовин і вихідних розчинів і їх точна вихідна концентрація невідома. Наприклад, з концентрованої хлоридної кислоти в процесі зберігання випаровується хлороводень у вигляді газу, концентрована сульфатна кислота вбирає вологу з повітря і, таким чином, концентрація їх змінюється. Луги дуже важко синтезувати в чистому вигляді, при їх одержанні завжди утворюється певна домішка карбонатів за рахунок поглинання вуглекислого газу з повітря. Тому в методі нейтралізації робочі розчини готують приблизної концентрації, а потім встановлюють їх точну концентрацію за допомогою вихідних розчинів із приготованим титром (первинних стандартів).

Найчастіше у якості *первинного стандарту* для встановлення точної концентрації кислоти використовують буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ чи безводну сіль $Na_2B_4O_7$ (остання гірше розчинна у воді – 11,1 г/100 г води при 0 °С проти 25,2 г для гідрату). Для встановлення точної концентрації лугів використовують щавлеву кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Очищення речовин для приготування первинних стандартів. Бура і щавлева кислота кристалізуються з водою. При зберіганні вони можуть втрачати певну кількість води. Тому ці речовини треба перекристалізувати, якщо вони зберігалися довше гарантійного терміну, вказаного на етикетці препарату.

Для одержання чистого препарату бури, його розчиняють до насичення при температурі 55-60 °С. При вищій температурі проводити цей процес не слід, бо тоді виділяється суміш десяти- і п'ятиводної солі і речовина не матиме постійного складу. Насичений при вказаній температурі розчин фільтрують і охолоджують. Для прискорення кристалізації розчин перемішують скляною оплавленою паличкою. При цьому виділяються дрібні кристали (повільна

кристалізація призводить до виділення великих кристалів, які завжди за рахунок оклюзії містять маточний розчин).

Кристали бури відфільтровують, промивають 2-3 рази холодною водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і висушують на повітрі. Висушування вважається закінченим, якщо при перемішуванні дрібні кристали не пристають до поверхні скляної палички. Сухий реактив зберігають у склянках з притертими пробками.

Аналогічним чином для приготування чистої щавлевої кислоти готують її насичений розчин у гарячій воді. Розчин, якщо потрібно, фільтрують, і фільтрат швидко охолоджують. Виділені кристали відфільтровують, промивають 1-2 рази холодною водою і віджимають між аркушами фільтрувального паперу. Вологий порошок розстилають на аркуші фільтрувального паперу і висушують на повітрі. Препарат зберігають у склянках з притертими пробками.

Приготування титрованого розчину бури (первинного стандарту). При розчиненні у воді бура гідролізується: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$.

Оскільки утворена при гідролізі ортоборна кислота H_3BO_3 є дуже слабкою ($\text{pK}_1 = 9,22$), а NaOH – сильна основа, розчин бури має сильнолужну реакцію і може бути досить точно відтитрований кислотами в присутності індикатора метилового оранжевого. Сумарне рівняння реакції має вигляд:



П р и к л а д 7. Розрахунок наважки бури і приготування титрованого розчину.
Вихідні дані: приготувати 0,1н. розчин бури, використавши мірну колбу об'ємом 100 мл.

$N = 0,1 \text{ г-екв/л};$	$m_{\text{бури}} = N \cdot V \cdot E$, де E – еквівалентна маса бури, г/г-екв .
$V = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$	$E_{\text{бури}} = \frac{M_{\text{бури}}}{2} = \frac{381,42 \text{ г/моль}}{2} = 190,71 \text{ г/г-екв}$.
$m_{\text{бури}} - ?$	$m_{\text{бури}} = 0,1 \text{ г-екв/л} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 190,71 \text{ г/г-екв} = 1,9071 \text{ г}$

Для приготування титрованого розчину бури потрібна точна наважка. Вона не обов'язково повинна чітко дорівнювати розрахованому вище значенню. Проте, вважаючи на невелику розчинність бури у воді, краще, щоб наважка знаходилася в межах від 1,7 до 2,1 г. За точним значенням наважки розраховують значення нормальної концентрації приготованого розчину бури.

Порядок приготування розчину:

- взятую наважку бури кількісно перенести у мірну колбу через суху воронку;

- не виймаючи воронки, струменем дистильованої води з промивалки змити з годинникового скельця всі крупинки солі;
- добре промити гарячою дистильованою водою воронку та довести рівень води у мірній колбі гарячою дистильованою водою приблизно до 2/3 її об'єму;
- перемішуючи вміст колби коловими рухами, добитися повного розчинення бури. При можливості залишити колбу на деякий час до повного розчинення солі;
- після охолодження розчину до кімнатної температури довести рівень рідини в колбі до кільцевої помітки по нижньому меніску, як описано вище (див. рис. 40 б, в);
- колбу закрити притертою пробкою та підписати;
- перед використанням розчин бури ретельно перемішати.

П р и к л а д 8. Приготування робочого розчину хлоридної кислоти.

Вихідні дані: приготувати 0,5 л приблизно 0,1н. розчину HCl, використавши концентровану соляну кислоту (приблизно 36% розчин).

$N \approx 0,1 \text{ г-екв/л;}$ $V = 0,5 \text{ л}$ $P_{\text{вихідної конц. HCl}} = 36\%$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> $V_{\text{вихідної конц. HCl}} = ?$	$m_{\text{HCl}} = N \cdot V \cdot E, \text{ де } E - \text{еквівалентна маса HCl, г/г-екв.}$ $E_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = 36,5 \text{ г/г-екв.}$ $m_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ г-екв/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 36,5 \text{ г/г-екв} = 1,82 \text{ г.}$
--	--

Перерахунок на 36%-ну кислоту – за пропорцією (можна – за “правилом хреста”): в 100 г вихідної конц. HCl міститься 36 г HCl;

$$\begin{array}{ccc} \text{в } x \text{ г} & - & 1,82 \text{ г.} \end{array}$$

$$x = \frac{100 \text{ г} \cdot 1,82 \text{ г}}{36 \text{ г}} = 5,06 \text{ г.}$$

Розрахунок об'єму вихідного концентрованого розчину HCl: знаходимо, що густина 36% розчину HCl рівна $\rho = 1,179 \text{ г/мл}$ (див. Додаток 8).

Тоді: $V_{\text{вихідної конц. HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\rho} = \frac{5,06}{1,179} = 4,29 \text{ мл.}$

Порядок приготування розчину:

- мірним циліндром чи конічною пробіркою з поділками відміряти 4,5 – 5,0 мл концентрованої соляної кислоти (*ПІД ТЯГОЮ!*);
- перенести її в склянку на 0,5 л;
- сполоснути циліндр дистильованою водою і вилити промивну воду у склянку;

- розбавити кислоту в склянці приблизно до 0,5 л дистильованою водою;
- склянку закрити пробкою, ретельно перемішати реактив;
- підписати назву реактиву та дату його приготування.

П р и к л а д 9. Приготування робочого розчину лугу.

Вихідні дані: приготувати 0,5 л приблизно 0,1 н. розчину NaOH із твердого реактиву.

$N \approx 0,1 \text{ г-екв/л};$ $V = 0,5 \text{ л}$	$m_{\text{NaOH}} = N \cdot V \cdot E, \text{ де } E - \text{еквівалентна маса NaOH, г/г-екв.}$ $E_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = 40,0 \text{ г/г-екв.}$
$m_{\text{NaOH}} - ?$	$m_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ г-екв/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 40,0 \text{ г/г-екв} = 2,00 \text{ г.}$

Порядок приготування розчину:

- зважити на технохімічних терезах приблизно 2 г лугу. *УВАГА! НЕ БРАТИ ЛУГ РУКАМИ, ОСТЕРІГАТИСЯ ПОПАДАННЯ НА ШКІРУ ТА В ОЧІ!*;
- наважку лугу перенести у склянку через суху воронку;
- не виймаючи воронки, струменем дистильованої води з промивалки змити з годинникового скельця всі крупинки лугу;
- розчинити луг в склянці і довести загальний об'єм розчину приблизно до 0,5 л дистильованою водою;
- склянку закрити пробкою, ретельно перемішати реактив;
- підписати назву реактиву та дату його приготування.

П р и к л а д 10. Встановлення нормальності робочого розчину HCl за розчином бури з приготованим титром.

Необхідний посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби для титрування на 250 – 300 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- воронка невеликого діаметру (35 – 50 мм), скляна чи пластмасова;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви: титрований розчин бури; розчин хлоридної кислоти приблизної концентрації; індикатор метиловий оранжевий.

Порядок роботи:

- весь лабораторний посуд перед початком роботи ретельно промити водогінною водою, потім дистильованою водою;
- бюретку промити невеликою кількістю розчину хлоридної кислоти;
- піпетку промити невеликою кількістю розчину бури;

- користуючись воронкою, заповнити бюретку розчином соляної кислоти і добитися відсутності пухирців повітря в кінчику бюретки (див. рис. 38 г);
- зняти воронку і вивести рівень рідини в бюретці до нульової помітки (по нижньому меніску, див. рис. 39);
- в чисту, промиту дистильованою водою конічну колбу, відміряти піпеткою аліквотну частину розчину бури;
- до розчину бури в колбі додати 1-2 краплі індикатору метилового оранжевого; розчин при цьому забарвиться в жовтий колір;
- поставити колбу з розчином бури під бюретку (на так званий титрувальний столик), підклавши під неї листок білого паперу – для того, щоб краще спостерігати зміну забарвлення розчину;
- повільно дозувати в колбу розчин соляної кислоти, весь час перемішуючи рідину в колбі плавними рухами по колу;
- потрібно вловити момент, коли від однієї краплі соляної кислоти жовтий колір розчину в колбі зміниться на блідорожевий;
- відмітити об'єм титранту – розчину хлоридної кислоти, який пішов на титрування – по нижньому меніску (див. рис. 39);
- повторити титрування нової порції розчину бури, як описано вище.

ЗАПАМ'ЯТАТИ, що будь-які титриметричні аналізи потрібно проводити мінімум тричі (це називають *паралельними визначеннями*). При цьому для розрахунків використовують дані про об'єм титранту, витраченого на титрування, якщо вони відрізняються не більше ніж на 0,1 мл (це зумовлено точністю відліку об'єму рідини в бюретці при цій поділці 0,1 мл). Наприклад, якщо при трьох паралельних титруваннях одержано результати: 15,8; 15,4; 15,3 мл соляної кислоти, то перший результат відкидається як такий, що розходиться з даними інших визначень більш, ніж на 0,1 мл. Якщо ж і всі три результати мають розходження більш ніж на 0,1 мл, то потрібно проводити четверте і т.д., поки не вдається добитися збіжності.

Для розрахунку нормальності розчину HCl взяти середній об'єм її з паралельних титрувань, що відрізняються не більше ніж на 0,1 мл. Розрахунок

провести за формулою:
$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{бури}} \cdot N_{\text{бури}}}{V_{\text{HCl}}}$$

Значення N_{HCl} потрібно вираховувати з точністю до четвертого знаку після коми, тобто, наприклад, подати у такому вигляді: 0,0934 г-екв/л. Результат

повинен бути один (розраховувати не для кожного значення об'єму кислоти, що пішов на титрування, а для середнього значення).

П р и к л а д 11. Встановлення нормальності робочого розчину NaOH за розчином HCl з встановленим титром.

Посуд та пристосування: як в попередньому прикладі;

Реактиви: розчин соляної кислоти з встановленою нормальною концентрацією; розчин NaOH приблизної концентрації; індикатор метиловий оранжевий.

Порядок роботи: аналогічний до попереднього прикладу, тільки замість розчину бури використовують розчин NaOH приблизної концентрації.

Для розрахунку нормальності розчину NaOH взяти середній об'єм хлоридної кислоти, витраченої на титрування, з 2-3 паралельних титрувань, що відрізняються не більше ніж на 0,1 мл. Розрахунок провести за формулою:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

Результат розрахунку з точністю до четвертого знаку занотувати в лабораторному журналі.

Приклади методик використання кислотно-основного титрування.

П р и к л а д 12. Визначення тимчасової твердості води

Принцип методу: Твердістю води називають її властивість, зумовлену наявністю в ній розчинних солей кальцію та магнію. Насправді, всі двовалентні метали в тій чи іншій мірі впливають на твердість. Вони взаємодіють з аніонами, утворюючи сполуки (солі твердості), здатні випадати у осад. Одновалентні іони (наприклад, Na⁺), зрозуміло, нерозчинних солей практично не утворюють і на твердість не впливають.

В Таблиці 16 наведено основні катіони металів, що зумовлюють твердість, і головні аніони, які з ними асоціюються.

Таблиця 16 - Характеристика основних іонів твердості

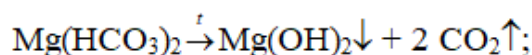
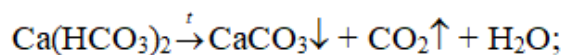
Катіони	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Mn ²⁺
Аніони	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻

На практиці наявність сполук стронцію, заліза та марганцю мало впливає на твердість, тому ними, як правило, нехтують.

Розрізняють такі види твердості води:

- *загальна твердість* – визначається сумарною концентрацією іонів кальцію і магнію. Є сумою карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (постійної) твердості;

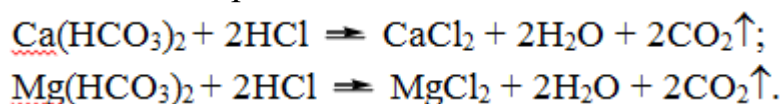
- *карбонатна (тимчасова) твердість* – зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів та карбонатів (при pH > 8,3) кальцію і магнію. Даний тип твердості майже повністю усувається при кип'ятінні води і тому називається також тимчасовою твердістю. При нагріванні води гідрокарбонати розкладаються з утворенням вугільної кислоти та випаданням в осад карбонату кальцію і гідроксиду магнію:



- *некарбонатна (постійна) твердість* - зумовлена присутністю кальцієвих та магнієвих солей сильних кислот (сульфатів, нітратів, хлоридів), які при кип'ятінні не усуваються.

Вимірюється твердість води, згідно ГОСТ 2874-82, в мг-екв/л. Крім того, за кордоном широко використовуються такі одиниці твердості, як німецький градус (d⁰, dH), французький градус (f⁰), американський градус, ppm CaCO₃. Наприклад, 1 мг-екв/л = 2,804 dH.

В основі визначення тимчасової твердості води лежить титрування розчином хлоридної кислоти в присутності метилового оранжевого. Оскільки гідрокарбонати – це солі слабкої карбонатної (вугільної) кислоти, то сильна соляна кислота її витісняє згідно до рівняння:



Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби для титрування на 250 – 300 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр на 100 мл чи більший;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви: розчин соляної кислоти з встановленою нормальною концентрацією; індикатор метиловий оранжевий.

Порядок роботи:

- в конічну колбу для титрування перенести 100 мл досліджуваної води (контрольної задачі), відміряної циліндром;
- додати в колбу 2-3 краплі метилового оранжевого (до появи блідо-жовтого забарвлення);
- відтитрувати розчином соляної кислоти із бюретки до зміни забарвлення із жовтого до блідо-рожевого;
- повторити титрування до одержання результатів паралельних визначень, що відрізняються не більш ніж на 0,1 мл.

Для розрахунку твердості води взяти середній об'єм соляної кислоти, витраченої на титрування, з 2-3 паралельних титрувань, що відрізняються не більше, ніж на 0,1 мл.

Розрахунок провести за формулою: $T_{\text{тимчасова води}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 10$.

Розраховані значення тимчасової твердості води в мг-екв/л записують з точністю до другого знаку після коми.

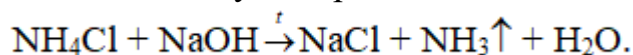
Приклад 13. Визначення концентрації розчину солі амонію

Принцип методу : Аналіз виконується *методом оберненого титрування*. Принцип полягає в тому, що до розчину досліджуваного компоненту додають надлишок титрованого реагенту (*реагент 1*). Частина останнього залишається після реакції з досліджуваним компонентом такою, що не прореагувала, і її відтитрують *реагентом 2*. Вміст досліджуваного компоненту визначається за різницею. Схематично даний метод можна показати таким чином:

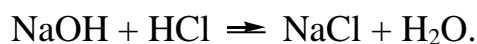


- - вміст досліджуваного компоненту;
- вміст реагенту 1, доданого у надлишку;
- · вміст реагенту 2, яким відтитрують надлишок реагенту 1.

Цей метод використовують, наприклад, при аналізі амонійних солей. Безпосередньо титрувати солі амонію лугом не можна внаслідок відсутності стрибка на кривій титрування. Принцип методу полягає в тому, що до розчину амонійної солі додають певний об'єм розчину NaOH (відомої концентрації) – титрований розчин, взятий в надлишку і нагрівають:



Коли сіль амонію вся розкладеться і аміак буде повністю видалений, визначають залишок їдкого натру шляхом титрування кислотою:



За різницею між вихідною кількістю луку та тією, що визначена титруванням кислотою, вираховують, скільки їдкого натру використано на розкладення амонійної солі і скільки було самої солі амонію.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби для титрування на 250 – 300 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- синій чи універсальний лакмусовий папір;
- електроплитка;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви: розчин HCl з встановленою нормальною концентрацією; розчин NaOH з встановленою нормальною концентрацією; індикатор метиловий оранжевий.

Порядок роботи:

- в конічну колбу для титрування піпеткою перенести аліквоту контрольної задачі солі амонію 20 мл;
- додати 40 мл титрованого розчину NaOH;
- колбу поставити на електроплитку, довести розчин до кипіння і кип'ятити до повного видалення аміаку. Повноту видалення аміаку перевірити не раніш, чим через 15 хв. після початку кипіння. Для цього в пари, що виділяються, внести вологий лакмусовий папірець. Він не повинен синіти. Якщо ж забарвлення проявиться, продовжити кип'ятіння. У випадку, коли розчин буде сильно википати, додавати дистильовану воду так, щоб об'єм розчину став приблизно початковим;
- впевнившись у повноті видалення аміаку, колбу з розчином обережно охолодити, додати дистильованої води так, щоб об'єм розчину став приблизно початковим;
- додати 1-2 краплі метилового оранжевого і відтитрувати надлишок NaOH в колбі розчином соляної кислоти із бюретки;
- повторити визначення декілька разів до одержання результатів, що відрізняються не більш ніж на 0,1 мл.

Для розрахунку нормальної концентрації солі амонію беруть середній об'єм соляної кислоти, витраченої на титрування, з 2-3 паралельних титрувань, що відрізняються не більше ніж на 0,1 мл. Розрахунок провести за формулою:

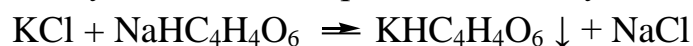
$$N_{\text{солі амонію}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{солі амонію}}}$$

Результат розрахунку нормальної концентрації солі амонію можна перерахувати на процентну концентрацію аміаку в розчині солі за співвідношенням (див. Додаток 4): $P = N \cdot E / 10d$ (густина розведеного розчину солі амонію приблизно 1 г/мл).

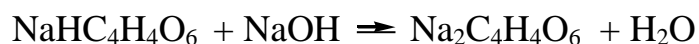
П р и к л а д 14. Визначення кількісного вмісту іонів K^+ гідротартратом натрію.

Принцип методу : Калій визначають за допомогою непрямого методу з використанням гідротартрату натрію. Метод розроблений для визначення калію у калійних мінеральних добривах. Його використання обмежено солями сильних кислот (сульфати, нітрати, хлориди тощо).

Іони калію з нейтрального розчину його солей (KCl, KNO₃, K₂SO₄ тощо) осаджують NaHC₄H₄O₆ у вигляді важкорозчинної сполуки гідротартрату калію :



Надлишок натрій гідротартрату відтитровують лугом:



За кількістю лугу, витраченого на титрування, обчислюють вміст калію.

Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2-3 стакани на 200 мл;
- воронка;
- 2-3 мірні колби на 100 мл;
- 1 мірна колба на 1 л;
- мікропіпетка на 2 мл;
- піпетка на 20 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- паперовий фільтр «синя» смужка;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези;
- нагрівальний пристрій (газовий пальник).

Реактиви: 0,1н. розчин NaOH; фенолфталеїн; дистильована вода; 0,33н. розчин гідротартрату натрію. Для його приготування розчинити 62,73 г $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді, кількісно перенести у мірну колбу на 1 л, додати до меніску дистильованої води і добре перемішати.

Порядок роботи: 5-10 г об'єкту дослідження зважити, перенести кількісно у стакан на 200 мл, додати мірним циліндром 80 мл дистильованої води і нагріти до 40-50 °С, перемішуючи скляною паличкою до повного розчинення солі. Розчин відфільтрувати у мірну колбу на 100 мл, після охолодження довести до меніску водою і добре перемішати. Для аналізу взяти мікропіпеткою 2 мл розчину, перенести в стакан на 100 мл, додати 3 мл дистильованої води мірним циліндром, піпеткою додати 20 мл 0,33 н. розчину гідротартрату натрію і перемішувати протягом 15 хв. скляною паличкою. За цей час осадження закінчується. Осад відфільтрувати крізь сухий фільтр, збираючи фільтрат у сухий стакан. Взяти 5 мл фільтрату, перенести в колбу для титрування, додати 2-3 краплі фенолфталеїну і титрувати 0,1 н. розчином NaOH до появи слабо-малинового забарвлення.

Вміст K_2O в об'єкті аналізу розрахувати за формулою:

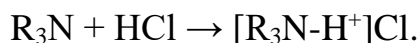
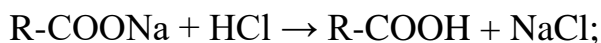
$$\% \text{K}_2\text{O} = \frac{N(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot V(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0,2 - N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{m_{\text{соп}}} \cdot E(\text{K}_2\text{O}) \cdot 25$$

де $N(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ - нормальна концентрація розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, г-екв/л; $V(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ – об'єм $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, доданого для осадження іонів калію в мл; $N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація розчину лугу, витраченого на титрування надлишку $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, г-екв/л; $V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину лугу, витраченого на титрування надлишку

$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, мл; $E_{(\text{K}_2\text{O})}$ – еквівалентна маса оксиду калію, 47,1 г/г-екв; $m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г.

Приклад 15. Ацидометричне визначення вмісту ацетат-йону

Принцип методу: Ацидометрія використовується для визначення натрієвих чи калієвих солей неорганічних та органічних кислот, а також органічних основ (R_3N). Титрант – розчин хлоридної кислоти :



У якості індикатору запропоновано використовувати тимоловий синій, що змінює забарвлення в діапазоні рН 1,2-2,8, реагуючи на мінімальні концентрації сильно дисоційованої хлоридної кислоти, але не реагує на присутність ацетатної кислоти.

Обладнання та реактиви:

- фарфорова ступка;
- аналітичні та технохімічні терези;
- годинникове скельце;
- шпатель;
- мірна колба на 200 мл;
- конічна колба на 250-300 мл;
- піпетка на 20 мл;
- бюретка на 50 мл;
- 0,5N розчин HCl ;
- індикатор тимоловий синій, 0,1% спиртовий розчин.

Порядок роботи: Розтерти у фарфоровій ступці зразок солі ацетату. Взяти наважку близько 2 г на технохімічних та аналітичних терезах.

Перенести наважку у мірну колбу на 200 мл, додати на $2/3$ об'єму дистильованої води, перемішати вміст колби до повного розчинення зразку, додати дистилляту до мітки, перемішати.

У конічну колбу для титрування на 250-300 мл внести піпеткою 20 мл проби із мірної колби, додати 5-6 крапель тимолового синього і титрувати розчином хлоридної кислоти із бюретки до переходу забарвлення суміші із червоного до жовтого.

Процентний вміст CH_3COO^- розраховують за формулою:

$$\% \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot E(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot V_{\text{піпетки}} \cdot m},$$

де $N(\text{HCl})$ – нормальна концентрація розчину хлоридної кислоти, г-екв/л; $V(\text{HCl})$ – об'єм розчину HCl , витраченого на титрування, мл; $E(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ – еквівалентна маса ацетат-йону, 59,05 г/г-екв; $V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, в якій розчиняли наважку вихідної речовини, 200 мл; $V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, якою відбирали пробу на титрування, 20 мл; m – маса наважки вихідної речовини, г.

§ 28. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних положень титриметрії і методу нейтралізації

1. Сформулюйте поняття «Титриметричний аналіз».
2. Які розчини називають первинними та вторинними стандартами ? Наведіть приклади. Перелічіть вимоги до первинного стандарту.
3. Сформулюйте наступні поняття: фіксанал, точка еквівалентності (стехіометричності), титрант, кінцева точка титрування.
4. Які одиниці вимірювання концентрації речовин використовують у титриметрії ?
5. Яким вимогам повинна відповідати хімічна реакція, що можна використовувати в титриметричному аналізі ?
6. На які групи поділяються методи титриметричного аналізу, в залежності від типу реакції ?
7. Суть і класифікація титриметричних методів аналізу.
8. Вимоги до реакцій, що використовуються у титриметричному аналізі.
9. Яка точність титриметричних методів і як її можна підвищити ?
10. Дати визначення поняттям: еквівалент, фактор еквівалентності, молярна маса еквівалента.
11. Що таке індикатори ? Які вони бувають ? Які вимоги пред'являють до індикаторів ? Що розуміють під поняттям «інтервал переходу забарвлення індикатора» та «показник титрування» ?
12. Перелічіть основні етапи розрахункового (графічного) способу вибору індикатора ? На чому ґрунтується вибір індикатора, яке значення при цьому має стрибок рН на кривій титрування ?
13. У чому полягає суть методу кислотно-основного титрування ?
14. Дати визначення поняттям: точка еквівалентності, точка стехіометричності, показник титрування, показник і інтервал переходу індикатора, крива титрування, стрибок титрування.
15. Як визначити точку еквівалентності (стехіометричності) при кислотно-основному титруванні ?
16. Чому розчини NaOH і HCl не можна віднести до первинних стандартів ?
17. За допомогою якої речовини можна проводити стандартизацію хлороводневої кислоти ? Наведіть відповідну реакцію.
18. Чим обумовлена карбонатна та загальна твердість води ?
19. З яким індикатором – метиловим червоним чи метилоранжем – встановлення нормальності соляної кислоти за бурою буде точнішим? Відповідь обґрунтуйте.
20. Для встановлення нормальності розчину їдкого лугу взяли препарат щавлевої кислоти, перекристалізований рік тому. Якої помилки в нормальності їдкого лугу (додатної чи від'ємної) слід чекати в цьому випадку ?

21. Розрахуйте яку наважку $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ потрібно взяти для приготування 500 мл розчину, що використовують для визначення концентрації приблизно 0,1н. розчину HCl ?
22. Скільки мілілітрів 2н. розчину NaOH потрібно взяти, щоб приготувати 500 мл 0,1н. розчину NaOH ?
23. Скільки грамів $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необхідно взяти для приготування 250 мл розчину, що використовують для визначення концентрації приблизно 0,1н. розчину NaOH ?
24. У яких випадках точка еквівалентності і точка стехіометричності співпадають, а коли ні ?
25. Визначити молярну концентрацію еквівалента речовини калій гідроксиду у розчині з масовою часткою речовини KOH 80%, якщо густина розчину дорівнює $1,065 \text{ г/см}^3$.
26. Вирахувати рН у розчині амоній гідроксиду з молярною концентрацією речовини 0,01 моль/дм³.
27. Навести приклад гомогенних реакцій, які можна застосувати у методі нейтралізації, і вказати характерну ознаку для їх використання
28. Назвіть кількісні характеристики гомогенних систем, представлених розчинами кислот і основ.
29. На які групи поділяються електроліти за ступенем дисоціації. Вкажіть кількісні показники цього поділу.
30. Які ознаки придатності реакцій для титриметричного аналізу ?
31. Як можна знизити або підвищити ступінь електролітичної дисоціації слабого електроліту ?
32. Яка речовина не може бути вихідною (початковою) для методу нейтралізації і чому?
1) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3) Na_2CO_3 4) NH_4OH
33. Що називають буферною дією суміші слабкої кислоти і її добре дисоційованої солі?
34. Назвіть спільну сталу величину для гомогенних водних розчинів кислот, основ і солей при 22°C.
35. Якому числу рівна сума рН і рОН і які межі змін цих показників у водних розчинах кислот і лугів?
36. Які умови придатності хімічної сполуки для її використання у якості первинного стандарту (початкового реагенту точної концентрації) для методу нейтралізації ?
37. Як константа дисоціації електроліту математично зв'язана з його ступенем дисоціації?
38. Складіть вираз константи дисоціації ортофосфорної кислоти за першою стадією.
39. Що таке іонний добуток води і яка його величина при 22°C?

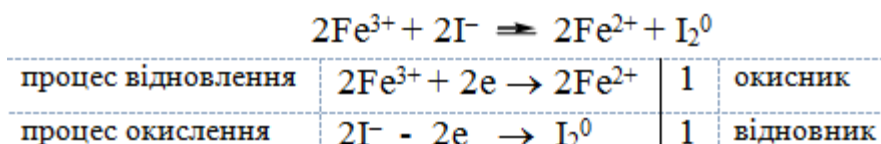
40. Складіть математичний вираз для іонного добутку води і вкажіть від чого залежить його величина?
41. У чому різниця між розчином з приготованим титром і встановленим титром?
42. Дайте визначення нормальної (еквівалентної) концентрації розчину
43. Дайте визначення молярної концентрації і що означає термін моль?
44. Дайте визначення процентної концентрації розчину
45. Вказати співвідношення між мікролітром і літром, мікрограмом і грамом, л і см³.
46. Дайте визначення титру розчину і як математично титр зв'язаний з молярною концентрацією.
47. Наведіть математичний вираз співвідношення між нормальною концентрацією і молярною концентрацією.
48. Складіть вираз константи дисоціації сірчистої кислоти за першою стадією.
49. Яке існує співвідношення між загальною концентрацією і активною концентрацією іонів водню у розчині кислоти ці величини приблизно рівні ?
50. Наведіть математичний вираз співвідношення між нормальною концентрацією і процентною концентрацією.
51. Визначте рН 0,001 М розчину азотної кислоти. Як зміниться цей показник при розведенні розчину в 10 разів:
- | | | | |
|-------------------|---------------|----------|----------|
| 1) 0,001 і 0,0001 | 2) 0,1 і 0,01 | 3) 1 і 2 | 4) 3 і 4 |
|-------------------|---------------|----------|----------|
52. Скільки мл 31,7%-ного розчину соляної кислоти (d=1,15 г/мл) потрібно для приготування 2 л 0,5 молярного розчину ?
- | | | | |
|--------|--------|-------|-------|
| 1) 200 | 2) 100 | 3) 50 | 4) 10 |
|--------|--------|-------|-------|
53. Розрахувати молярну концентрацію розчину H₂SO₄, якщо його рН 1.
54. Розрахувати титр розчину, у 1 л якого міститься 0,1 г-моль NaOH, і вказати яка його реакція?
- | | | | |
|--------|-------|---------|-------|
| 1) 0,1 | кисла | 2) 0,1 | лужна |
| 3) 0,4 | кисла | 4) 0,04 | лужна |
55. Розрахувати рОН розчину, у якому концентрація іонів Н⁺ складає 10⁻⁹ г-іон/л і вказати яка його реакція середовища:
- | | | | | | | | |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| 1) 5 | кисла | 2) 5 | лужна | 3) 9 | кисла | 4) 9 | лужна |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
56. Розрахувати яку наважку Na₂CO₃ потрібно взяти для приготування 100 мл 0,1 N розчину ?
57. Розрахувати який об'єм 60% розчину H₂SO₄ з густиною 1,50 г/см³ потрібно взяти для приготування 1 л 0,1 N реагенту?
58. Розрахувати молярну концентрацію і титр розчину NaOH, якщо його рОН 1 ?
59. Визначте рН 0,001 М розчину гідроксиду калію. Як зміниться цей показник при розведенні розчину в 10 разів:
- | | | | |
|-------------------|---------------|----------|------------|
| 1) 0,001 і 0,0001 | 2) 0,1 і 0,01 | 3) 3 і 4 | 4) 11 і 10 |
|-------------------|---------------|----------|------------|

§ 29. Методи окисно-відновного титрування (редоксметрії)

Теоретичні основи окисно-відновного титрування. Методи окисно-відновного титрування, або редоксметрії, засновані на кількісному окисненні або відновленні речовини, що визначається. В цих методах використовуються реакції, в яких відбувається перенесення електронів від одного іону (атому, молекули) до іншого. При цьому число електронів, які віддаються однією речовиною, рівне числу електронів, що приймаються другою; внаслідок перерозподілу електронів змінюються лише ступені окислення відповідних іонів. Атоми або іони, які в реакції приймають електрони, є *окисниками*, а ті, що віддають електрони - *відновниками*.

Будь-яку окисно-відновну реакцію можна представити двома окремими півреакціями. Півреакція - це схема переносу електронів між двома різними ступенями окислення одного і того ж елемента - окисно-відновної пари.

Наприклад:



Таким чином, для здійснення окисно-відновного процесу необхідний одночасний перебіг і реакції окислення, і реакції відновлення, тобто наявність у вихідних реагентах окисника і відновника. Тому окислення одних речовин завжди супроводжується одночасним відновленням інших і в реакціях окислення-відновлення завжди беруть участь дві окисно-відновні пари, які мають різну спорідненість з електроном.

Ефективність використання окисно-відновної реакції для титриметричних визначень залежить від таких факторів: 1) переважаючого напрямку протікання процесів перерозподілу електронів; 2) швидкості здійснення взаємодії реагентів; 3) можливості встановлення точки еквівалентності реакції.

Кількісна характеристика напрямку та повноти проходження окисно-відновних реакцій. Передбачити напрямок окисно-відновної реакції можна лише на основі кількісної характеристики донорно-акцепторних, по відношенню до електрона, властивостей, окисно-відновних пар, що беруть участь в реакції. Такою характеристикою є величина окисно-відновного потенціалу пари, що вимірюється в вольтах та описується рівнянням Нернста. Для кожної оберненої півреакції типу: окисник + $n\bar{e} \rightarrow$ відновник - рівняння

Нернста має вигляд: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{від}}$, де E - потенціал півреакції; E^0 - стандартний

окисно-відновний потенціал (стандартний електродний потенціал), виміряний при активності компонентів півреакції, рівній 1; R - газова стала; T - абсолютна температура; n - число електронів, які приймають участь в півреакції; F - число Фарадея (96500); ln - натуральний логарифм (2,303); $a_{ок}$ - активність окисленої форми; $a_{від}$ - активність відновленої форми.

При 25°C перетворена формула має вигляд: $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{від}}$.

Якщо на хід реакції впливають іони водню, то величина E також залежить від їх концентрації, точніше від активності: $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{від}} a_{H^+}$

Наприклад: для півреакції $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Для реакцій, де маємо пару метал - катіон металу ($Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$) рівняння Нернста приймає вигляд: $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$.

Коли відомі окисно-відновні потенціали півреакцій, можна вирішувати ряд практичних питань, що лежать в основі титриметричних редокс методів.

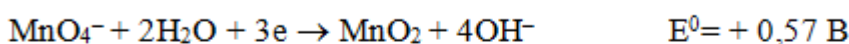
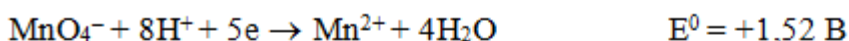
1. Обов'язковою умовою протікання будь-якої окисно-відновної реакції є додатне значення різниці потенціалів півреакції окисника та відновника, тобто ЕРС реакції: $ЕРС = E_{ок} - E_{від}$.

Чим більша різниця між $E_{ок}$ та $E_{від}$, тим більша ЕРС реакції і тим сильніше зменшується вільна енергія системи, а, значить, і повніше протікає окисно-відновний процес.

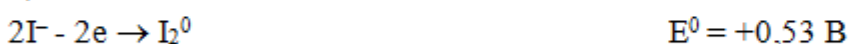
Приклад 1. Розрахувати, в якому середовищі можливе проходження реакції між $KMnO_4$ та KI .

Наближений розрахунок можна виконати шляхом порівняння лише стандартних електродних потенціалів півреакцій, серед яких табульовані такі:

а) для окисника:



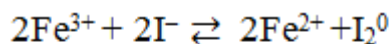
б) для відновника:



Із трьох процесів, що порівнюються, для кількісних визначень можна використовувати лише реакцію окислення йодид-іонів KMnO_4 в кислому середовищі.

2. Для кількісної характеристики можливості здійснення окисно-відновної реакції і її придатності для титриметричного аналізу крім ЕРС процесу необхідно визначати *константу рівноваги*, яка характеризує ступінь перетворення вихідних реагентів в кінцеві продукти. При цьому вважається, що для кількісного аналізу придатні лише ті реакції, в яких рівновага зміщена у бік кінцевих продуктів майже повністю, тобто наближається до 100%. Для таких реакцій константа рівноваги - позитивне число, яке дорівнює тисячам або десяткам тисяч.

Приклад 2. Визначити константу рівноваги реакції:



$2\text{Fe}^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$	1	ОКСИДНИК
$2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2^0$	1	ВІДНОВНИК

Певно, що рівновага в даній системі наступить лише при рівності потенціалів обох півреакцій:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}$$

$$\text{для півреакції } 2\text{Fe}^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} : E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}$$

$$\text{для півреакції } 2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2^0 : E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-} = E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{I}_2^0}}{a_{\text{I}^-}^2}$$

$$\text{Звідси, } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2} = E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{I}_2^0}}{a_{\text{I}^-}^2}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}^0 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{I}_2^0}}{a_{\text{I}^-}^2} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}^0 = \frac{0,059}{2} \left(\lg \frac{a_{\text{I}_2^0}}{a_{\text{I}^-}^2} - \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2} \right) = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{I}_2^0} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{I}^-}^2 \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2}$$

$$\text{Для реакції } 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2^0 : K_p = \frac{a_{\text{I}_2^0} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{I}^-}^2 \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2}$$

$$\text{Тоді } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}^0 = \frac{0,059}{2} \lg K_p \quad \text{або} \quad \lg K_p = \frac{2(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}^0)}{0,059}$$

$$\text{Взявши, } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{В} \text{ і } E_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-}^0 = 0,54\text{В}, \text{ одержимо: } K_p = 10^8$$

Таке велике значення константи рівноваги свідчить про практично повне зміщення рівноваги реакції в бік кінцевих продуктів, тобто дана реакція іде до кінця і може бути використана для кількісного визначення концентрації розчину солі заліза(III) титруванням розчином йоду.

Криві окисно-відновного титрування. Титрування окисників або відновників супроводжується зміною окисно-відновного потенціалу системи. Зміна потенціалу системи в залежності від кількості титранту, який додається до речовини, яка визначається, в графічному виразі являє собою *криву окисно-відновного титрування*.

Характер кривої титрування має значення для встановлення точки еквівалентності реакції та для вірного вибору індикатора. Для зручності побудови таких кривих їх розділяють на три частини: 1) область до точки еквівалентності; 2) точка еквівалентності; 3) область після точки еквівалентності (рис. 45).

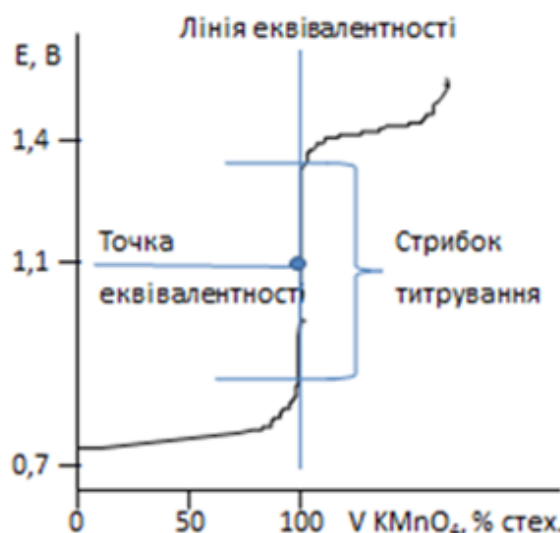
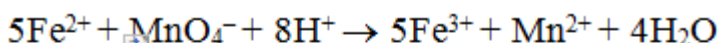


Рис. 45 – Крива титрування Fe^{2+} розчином $KMnO_4$ у кислому середовищі

Наприклад, для побудови кривої титрування солі Fe^{2+} розчином $KMnO_4$ в кислому середовищі за реакцією:



$Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$	5	ВІДНОВНИК
$Mn^{7+} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$	1	ОКИСНИК

притримуються таких міркувань:

1) до точки еквівалентності, коли в надлишку Fe^{2+} ОВП системи розраховують за рівнянням:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}^2}{a_{Fe^{2+}}^2} ;$$

2) після точки еквівалентності, де потенціал системи визначається надлишком титранту, розрахунки ведуть згідно з рівнянням:

$$E_{MnO_4^-+8H^+/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-+8H^+/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} ;$$

3) в точці еквівалентності : $E = \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + E_{MnO_4^-+8H^+/Mn^{2+}}^0}{2}$.

Титровані розчини в методах редоксметрії та індикатори. Методи окисно-відновного титрування, як і інші методи об'ємного аналізу, будуються

на використанні *титрованих розчинів*. Причому класифікація редоксметодів аналізу здійснюється по окиснику (табл. 17), який, як правило, не являється вихідною речовиною аналізу із-за наявності домішок в сполуці або зміни концентрації речовини під час приготування розчинів.

Таблиця 17 – Характеристика найбільш поширених методів редоксметрії

Метод	Окисник	Вихідні речовини методу
<u>Перманганатометрії</u>	KMnO ₄	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O Na ₂ C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O
<u>Йодометрії</u>	розчин I ₂	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O (як правило вторинний стандарт) K ₂ Cr ₂ O ₇ як первинний стандарт для розчину Na ₂ S ₂ O ₃
<u>Дихроматометрії</u>	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇

При приготуванні титрованих розчинів із вихідних речовин слід пам'ятати, що сполуки повинні бути найвищої якості («ХЧ», «ОСЧ», фіксанали), при необхідності проводять їх перекристалізацію. Крім того повинна бути повна впевненість, що їх склад повністю відповідає формулі.

В будь-якому випадку для приготування розчинів вихідних речовин (первинний стандарт) або робочих розчинів окисників та відновників (вторинний стандарт) виникає необхідність розраховувати їх наважки. В основі розрахунку маси наважки лежить рівняння $m = N \cdot E \cdot V$, де N та V - задані величини, а для визначення еквіваленту (E) крім формули сполуки потрібно знати таке правило: «*Грам-еквівалент окисника чи відновника в реакції дорівнює відношенню його грам-молекулярної маси до числа електронів, які дана речовина перерозподіляє в окисно-відновній реакції*».

По відношенню до основних типів окисно-відновних реакцій в методах перманганатометрії, йодометрії та дихроматометрії ці розрахунки такі:

<i>Типи реакцій</i>	<i>Розрахунок еквіваленту</i>
$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}^{7+} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \quad \quad 2$ $2\text{C}^{3+} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{C}^{4+} \quad \quad 5$	$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5}$ $E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2}$
$3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Mn}^{7+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{4+} \quad \quad 2$ $\text{Mn}^{7+} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{4+} \quad \quad 3$	$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3}$ $E_{\text{MnSO}_4} = \frac{M_{\text{MnSO}_4}}{2}$
$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ $4\text{S}^{+2} - 2\bar{e} \rightarrow 4\text{S}^{+2.5} \quad \quad 1$ $\text{I}_2^0 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^- \quad \quad 1$	$E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1}$ $E_{\text{I}_2} = \frac{M_{\text{I}_2}}{2}$

Як і в будь-якому титриметричному методі, точку еквівалентності в редоксметрії встановлюють за допомогою індикаторів.

Розрізняють декілька видів індикаторів.

1. Індикатором є будь-який реагент, що використовується для титрування або утворюється внаслідок його.

Наприклад:

Метод	Індикатор	Середовище	Реакція та колір реагентів
<u>Перманганато-метрії</u>	KMnO ₄	кисле	$\text{MnO}_4^- (\text{фіолетове}) + 5e + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{безбарвне}) + 4\text{H}_2\text{O}$
		нейтральне	$\text{MnO}_4^- (\text{фіолетове}) + 3e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{бурий осад}) + 4\text{OH}^-$
		лужне	$\text{MnO}_4^- (\text{фіолетове}) + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} (\text{зелене})$

На практиці при здійсненні окисно-відновного титрування враховують не тільки можливість проходження реакції, а й можливість візуального сприйняття зміни забарвлення індикатора. Так, людське око найбільш чутливо реагує в перманганатометрії на зміни червоно-фіалкового забарвлення на безколірне, і навпаки.

2. Індикатором є сполука, яка здатна вступати в специфічну реакцію або з титрантом, або з продуктом його відновлення чи окислення.

Це, наприклад, крохмаль, який є індикатором на елементарний йод (інтенсивно синє забарвлення). Точку еквівалентності можна встановити або за появою забарвлення, або за його зникненням. Помітне синє забарвлення дає концентрація йоду в розчині $2 \cdot 10^{-7} \text{M}$.

3. Редокс-індикатори є окисно-відновними парами, в яких окислена і відновлена форми відрізняються забарвленням. Причому, зміна забарвлення відбувається лише тоді, коли в реакції досягнуто певне значення окисно-відновного потенціалу системи. При використанні таких індикаторів потрібно, щоб потенціал зміни їх забарвлення співпадав з стрибком титрування на кривій титрування, а ще краще - з точкою еквівалентності.

Наприклад: а) дефініламін та його похідні. Зміна забарвлення від безбарвного до синього при $E = 0,77 \text{ В}$;

б) фенілантранілова кислота. Зміна забарвлення від безбарвного до синього при $E = 1,08 \text{ В}$. Використовують для визначення Mo^{6+} методом ванадатометрії;

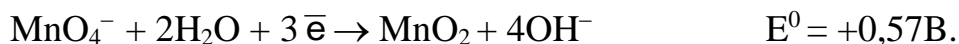
в) ферроїн. Зміна забарвлення від червоного до блідо-блакитного при $E = 1,06 \text{ В}$. Використовують для визначення відновників сильними окисниками.

§ 30. Застосування методу перманганатометрії

Загальна характеристика методу. Перманганат калію, як окисник, використовують для визначення багатьох неорганічних та органічних речовин. Найбільш часто використовують титрування в кислому середовищі.

В кислих розчинах перманганат відновлюється до іонів двовалентного марганцю: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = +1,52\text{В}$.

В слабокислих, нейтральних та слаболужних розчинах відбувається відновлення до диоксиду марганцю:



В лужних розчинах реакція іде з утворенням манганіт-іонів:



В перманганатометрії використовують прямі і зворотні методи титрування. *Прямим титруванням*, коли реакція відбувається в сильно кислому розчині, визначають багато неорганічних іонів з нижчим або проміжним ступенем окислення, наприклад Fe^{2+} , Sn^{2+} , H_2O_2 та інші.

Зворотнім титруванням можна визначати концентрацію дещо інших іонів, які спочатку осаджують, наприклад, у вигляді оксалатів, а потім титрують перманганатом зв'язану з металом щавлеву кислоту або надлишок останньої, введений в розчин завчасно.

Для створення кислого середовища використовують сульфатну кислоту. Хлороводневу не використовують, бо в її присутності можливе часткове окислення іонів хлору перманганатом або різними проміжними речовинами, які утворюються за основної реакції. Нітратна кислота, особливо така, що містить оксиди азоту, може призвести до ряду побічних процесів, а також частково окислити речовину, яку визначають.

При титруванні перманганатом не потрібно використовувати спеціальні індикатори, тому що зміни забарвлення самого перманганату достатньо для встановлення точки еквівалентності. Однак, необхідно мати на увазі, що введений надлишок перманганату розкладається іонами Mn^{+2} і забарвлення поступово може зникати: $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$.

Як можна побачити, в кислому середовищі еквівалент KMnO_4 дорівнює $1/5$ частині молекулярної маси. Зазвичай в роботі користуються $0,1\text{н}$. розчинами, тобто для приготування 1 л такого розчину необхідно взяти перманганату калію: $m = 158/5 \cdot 0,1 = 3,16 \text{ г}$.

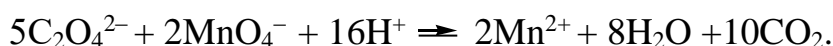
Перманганат калію - дуже сильний окисник і тому здатен окислювати навіть воду за реакцією: $4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$. Ця реакція проходить дуже повільно і тому майже не заважає визначенням. Але сліди MnO_2 прискорюють розкладання KMnO_4 ; розклад іонів перманганату прискорюється на світлі, при введенні в розчин кислот та основ, при нагріванні, а також при введенні іонів Mn^{2+} . Діоксид марганцю утворюється також при відновленні перманганату слідами органічних речовин, пилу та ін. В зв'язку з цим розчини перманганату поступово змінюють свою концентрацію. Таким чином, приготувати титрований розчин перманганату по точній наважці не можна.

Тому приготований розчин перманганату калію потрібно витримати деякий час (7-10 днів), до повного окислення органічних речовин та інших відновників, які можуть бути в розчині. Для того щоб розчин перманганату був стійким і його концентрація не змінювалась, осад MnO_2 , який присутній в ньому в якості домішки, а також, який утворився в результаті окислення, необхідно видалити, бо він каталітично прискорює розкладання перманганату. Розчини перманганату зберігають в темному посуді, добре закоркованому. Розведені розчини погано зберігаються і тому їх готують безпосередньо перед використанням.

Встановлення нормальності розчину перманганату.

Вихідні речовини. Для встановлення концентрації розчину перманганату використовують щавлеву кислоту та оксалат натрію, а також інші речовини. Основним недоліком щавлевої кислоти є поступове вивітрювання кристалізаційної води, внаслідок чого препарат перед використанням необхідно перекристалізувати. В цьому відношенні значно кращою вихідною речовиною є оксалат натрію: він не містить кристалізаційної води та практично не гігроскопічний. Чисту сіль легко одержати перекристалізацією та сушінням за 105-110 °С.

Реакцію, яка проходить при титруванні даних речовин перманганатом, можна описати таким рівнянням:



Тобто, грам-еквіваленти $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідно будуть рівними:

$$E_{\text{щавелевої кислоти}} = 126,06/2 = 63,03 \text{ г}; \quad E_{\text{оксалату натрію}} = 134,00/2 = 67,00 \text{ г}.$$

П р и к л а д 1. Приготування розчину вихідної речовини: На аналітичних терезах беруть точну наважку близько $0,05 \cdot 67,0 \cdot 0,25 \approx 0,83$ г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або

0,05 · 63,03 · 0,25 ≈ 0,79 г H₂C₂O₄·2H₂O. Наважку переносять без втрат в мірну колбу об'ємом 250 мл, розчиняють в холодній дистильованій воді, розводять до мітки водою і ретельно перемішують. Потім розраховують нормальність

розчину:
$$N_{H_2C_2O_4} = \frac{m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{63,03 \cdot V_{\text{колби}}}$$

П р и к л а д 2. Встановлення концентрації розчину KMnO₄.

Поміщають в колбу для титрування 15-20 мл 2н. розчину сульфатної кислоти і нагрівають до 80-85 °С.

Аліквотну частину розчину вихідної речовини вносять в нагрітий розчин сульфатної кислоти (сильно нагрівати і кип'ятити кислі розчини щавлевої кислоти не можна, тому що вона розкладається).

Розчин перманганату поміщають в бюретку і встановлюють рівень рідини на нуль. Якщо нижній край меніску в бюретці погано видно, можна всі вимірювання робити по верхньому меніску.

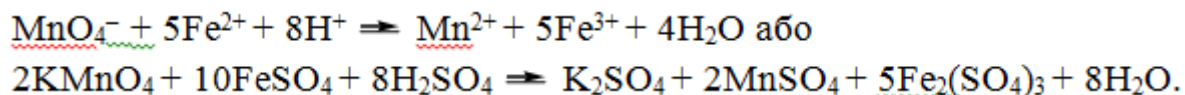
Далі розчин KMnO₄ по краплям додають до гарячого розчину вихідної речовини. Кожну наступну краплю додають тільки після того, як зникне забарвлення від попередньої краплі. Перші краплі розчину KMnO₄ знебарвлюються досить повільно. Як тільки утворюється незначна кількість Mn²⁺, який є каталізатором для даної реакції, подальше знебарвлення відбувається практично миттєво. Треба вловити момент, коли одна крапля перманганату забарвить розчин в блідо-рожевий колір, який не зникне протягом 30 сек.

Титрування проводять не менше трьох разів та з вимірювань, які сходяться (тобто різниця між ними не більше 0,1 мл) вираховують середнє.

Розрахунок нормальності розчину KMnO₄ :
$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

П р и к л а д 3. Визначення концентрації іонів Fe²⁺ в розчині.

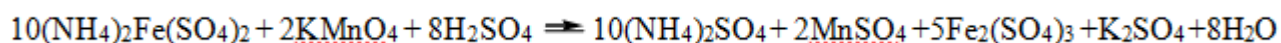
Розчин солі заліза(II) титрують у кислому середовищі робочим розчином перманганату калію. Реакція відбувається за таким рівнянням:



Метод застосовують головним чином для визначення заліза в рудах, силікатах і шлаках з великим вмістом заліза. Ці матеріали для переведення заліза в розчин безпосередньо обробляють кислотами, а ті, що не розчиняються в кислотах, спочатку сплавають з карбонатом натрію або іншими речовинами.

Тому перед титруванням розчином перманганату залізо(III) відновлюють до заліза(II). Для відновлення можна застосовувати газу, розчини відновників або тверді речовини.

Визначення заліза в розчині солі Мора. Сіль Мора – подвійна сіль складу: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Реакція титрування солі Мора перманганатом відбувається за наступним рівнянням:



Як можна побачити з рівняння, еквівалент солі Мора дорівнює його молекулярній масі. Таким чином, для приготування 100 мл 0,05н. розчину солі Мора треба взяти: $m = V_{\text{колби}} \cdot N_{\text{солі Мора}} \cdot E_{\text{солі Мора}} = 100 \cdot 0,05 \cdot 392,14 = 1,9607 \text{ г}$.

Хід виконання аналізу: Зважити на годинниковому склі приблизно 2 г об'єкту (з точністю до 0,0001 г). Сіль кількісно перенести в 100 мл мірну колбу, додати невелику кількість H_2O та 3 мл 2н. розчину H_2SO_4 . Розчинити сіль. Якщо, після розчинення, розчин буде каламутним - в колбу додати 2-3 краплі концентрованої сірчаної кислоти. Після чого довести об'єм розчину до мітки.

В колбі для титрування до 20 мл розчину задачі додати 20 мл 2 н. H_2SO_4 (розчин задачі не нагрівати, тому що при підвищенні температури залізо(II) переходить в залізо(III)). Титрувати до появи блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хвилини. Титрувати декілька разів до сходження результатів.

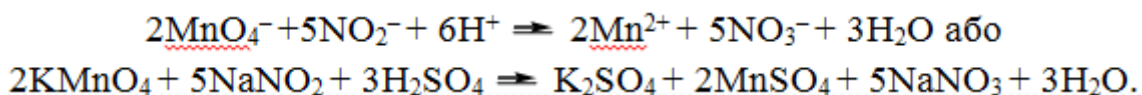
Формула для розрахунку процентного вмісту заліза в солі Мора :

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot E_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot g \cdot V_{\text{мітки}}},$$

де N – нормальність розчину реагенту; V – об'єм розчинів в мл; E – еквівалент заліза, що чисельно дорівнює його атомній масі; g – наважка солі Мора, г.

Приклад 4. Визначення нітритів.

Нітрити в кислих розчинах можуть виявляти помітні окисні властивості. Але проміжний ступінь окислення нітрогену в нітритах зумовлює також відновні властивості цих сполук і такі сильні окисники, як перманганат, дихромат і деякі інші, окислюють нітрити і переводять їх у нітрати. Реакція окислення нітритів перманганатом калію лежить в основі методу кількісного визначення цих солей. Взаємодія відбувається за таким рівнянням:

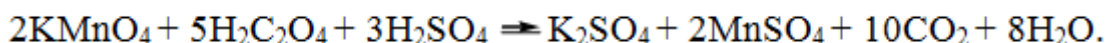


З рівняння видно, що еквівалент нітриту натрію в цій реакції дорівнює половині молекулярної маси, тому що кожний іон нітриту віддає два електрони. З рівняння також видно, що окислення нітритів перманганатом потребує присутності в розчині вільної кислоти. Але сильні кислоти витискують з нітритів слабкішу нітритну кислоту: $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$.

Нітритна кислота - нестійка сполука, яка досить легко розкладається, виділяючи оксиди азоту в повітря: $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Отже, побічні реакції виділення азотистої кислоти та її розкладання за наведеними вище рівняннями є причиною того, що пряме титрування підкислених розчинів нітритів перманганатом не дає вірних результатів. Тому тут застосовують іншу техніку визначення, яка полягає в наступному.

До відміряної кількості робочого розчину перманганату добавляють розведену сульфатну кислоту, суміш нагрівають і доливають до неї нейтральний розчин нітриту з таким розрахунком, щоб після повного окислення останнього в розчині залишився ще певний надлишок KMnO_4 . При цих умовах оксиди азоту не виділяються в повітря, бо в розчині весь час є великий надлишок перманганату. Далі треба визначити надлишок введеного в розчин перманганату. Це можна зробити, користуючись робочим розчином щавлевої кислоти, яка реагує з перманганатом за рівнянням:



Але пряме титрування перманганату щавлевою кислотою також не можна застосувати, тому що в цьому випадку реакція проходить повільно з утворенням проміжних сполук – оксидів марганцю різного складу, які виділяються у вигляді осаду і утруднюють визначення точки еквівалентності. Тому надлишок перманганату відновлюють, добавляючи до розчину відразу значну кількість розчину щавлевої кислоти, щоб після відновлення всього перманганату в ньому ще залишалась певна кількість щавлевої кислоти. Нарешті, надлишок $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ окислюють при титруванні розчином перманганату.

У загальному вигляді формула для обчислення результатів аналізу матиме такий вигляд:

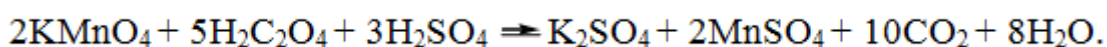
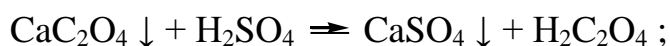
$$\omega(\%) = \frac{(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot E_{\text{NaNO}_2} \cdot V_{\text{колб}}}{10 \cdot g \cdot V_{\text{аліксоми}}}$$

$$B(\%) = \frac{(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot E_{\text{NaNO}_2}}{1000}$$

Хід визначення. У конічну колбу на 200-250 мл вливають 50 мл 0,05н. розчину перманганату калію, доливають 20 мл розведеного розчину сульфатної кислоти (1 : 4), нагрівають суміш до 35-40 °С і добавляють аліквоту розчину нітриту, після чого суміш витримують при зазначеній температурі 15-20 хв, час від часу збовтуючи її в колбі. Потім розчин нагрівають до 70-80 °С і добавляють 30 мл 0,05н. розчину щавлевої кислоти; червонувато-фіалковий колір перманганату повинен при цьому зникнути. Якщо розчин залишається забарвленим, добавляють ще деяку кількість щавлевої кислоти. Безбарвний розчин титрують 0,05н. розчином перманганату до появи рожевого забарвлення. Вміст нітриту у зразку знаходять за наведеною вище формулою.

П р и к л а д 5. Титриметричне визначення Ca^{2+} ; Sr^{2+} методом перманганатометрії.

Принцип методу: Метод визначення полягає у тому, що катіон металу (Ca^{2+} ; Sr^{2+}) осаджують у вигляді оксалату. Одержаний осад розчиняють у сульфатній кислоті, а щавлеву кислоту, яка при цьому виділяється, відтитровують перманганатом калію у кислому середовищі:



Вказаний метод має ту перевагу, що за його допомогою можна визначити кількість кальцію в присутності магнію, наприклад, в мінералі доломіті.

Посуд та пристосування:

- 2 конічні колби на 250 мл;
- стакан на 400 мл;
- бюретка на 50 мл;
- штатив;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези;
- паперовий фільтр «синя стрічка»;
- годинникове скельце;
- циліндр чи дозатор;
- нагрівальний пристрій.

Реактиви: хлоридна кислота HCl (1 : 1); 5% розчин $(NH_4)_2C_2O_4$; розчин $NH_3 \cdot H_2O$ (1:20); індикатор метиловий червоний; розчин H_2SO_4 (1: 4); розчин $KMnO_4$ з установленою нормальністю (~ 0,1 н.).

Порядок роботи: Наважку об'єкту аналізу (біля 0,5 г), зважену на аналітичних терезах, кількісно перенести у конічну колбу на 250 мл, підкислити

хлоридною кислотою до слабо кислої реакції за індикатором метиловим червоним. Додати ще 0,5-1 мл надлишку HCl (1 : 1), нагріти до кипіння і додати 10 мл гарячого 5% розчину оксалату амонію. Суміш у колбі обережно прокип'ятити протягом 1-2 хв., не допускаючи бурхливого кипіння, нейтралізувати гідроксидом амонію до зміни забарвлення індикатору і залишити на 40 хв. Потім осад CaC₂O₄ відфільтрувати, збираючи фільтрат і промивні води в стакан на 400 мл. Лійку з фільтром помістити над конічною колбою, в якій проводилося осадження, проколоти фільтр скляною паличкою і змити осад з фільтра водою з промивалки. Фільтр і воронку обробити соляною кислотою (1 : 1), а потім знову водою. Цей розчин нагріти і осадити кальцій так, як описано вище. Переосадженням оксалату кальцію досягається більш повне відокремлення кальцію від сторонніх домішок, наприклад, магнію. Коли осад оксалату кальцію відстоїться, його відфільтрувати, промити водою і перенести з фільтром в ту ж колбу, в якій проводилося осадження. У колбу налити 50-70 мл гарячої води (70-80 °С), 10-15 мл сульфатної кислоти (1 : 1). Щавлеву кислоту, що при цьому виділяється, відтитрувати 0,1н. розчином перманганату калію до стійкого рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1-2 хв.

Процентний вміст оксиду кальцію обчислюють за формулою:

$$\% \text{CaO} = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot N(\text{KMnO}_4) \cdot 0,028 \cdot 5 \cdot 100}{m},$$

де $N(\text{KMnO}_4)$ - нормальність розчину KMnO_4 , г-екв/л; $V(\text{KMnO}_4)$ - об'єм розчину KMnO_4 , використаного для титрування, мл; m - маса вихідного об'єкту аналізу.

§ 31. Застосування методу йодометрії

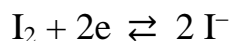
Йодометрією називається метод титриметричного аналізу, в якому про кількість речовини, що визначають, роблять висновок за кількістю затраченого або виділеного йоду.

Вільний йод, як і інші галогени, здатний забирати електрони у речовин-відновників і в реакціях веде себе як окисник: $\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2 \text{I}^-$ (I_2 - окисник).

Іони I^- під впливом речовин, здатних приєднувати електрони (тобто окисників), легко віддають свої електрони і, відповідно, є відновниками:



Таким чином, йодометричний метод аналізу базується на окисно-відновних процесах, пов'язаних з цими властивостями йоду та його іонів:



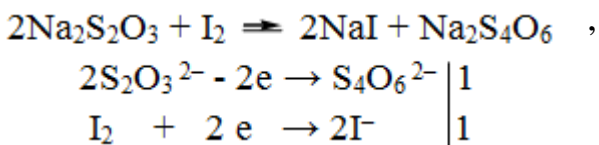
Стандартний окисний потенціал системи: $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,54 \text{В}$. Значення стандартного окисного потенціалу цієї системи займає проміжне положення

між значеннями потенціалу для типових сильних окисників та сильних відновників. Тому йодометричний метод використовують як для визначення відновників, так і для визначення окисників.

Речовини, окисний потенціал яких менше цієї величини ($E^0 < +0,54\text{В}$) будуть відновниками по відношенню до вільного йоду. А речовини, у яких $E^0 > +0,54\text{ В}$ будуть окисниками по відношенню до іонів I^- .

Таким чином, вимірюючи кількість затраченого або виділеного йоду, цим методом можливо кількісно визначати як відновники, так і окисники. Але треба мати на увазі, що подібні визначення можливі лише в тому випадку, якщо ці оборотні реакції зробити практично необоротними, тобто, щоб вони протікали до кінця в потрібному напрямку.

Визначення відновників. Методом йодометрії проводять визначення ряду відновників: натрію тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сульфідної (H_2S), сульфїтної (H_2SO_3), арсенїтної (H_3AsO_3) кислот та їх солей, хлориду стануму(II) SnCl_2 та ін. Наприклад, дією на розчин тіосульфату натрію вільним йодом відбувається реакція:



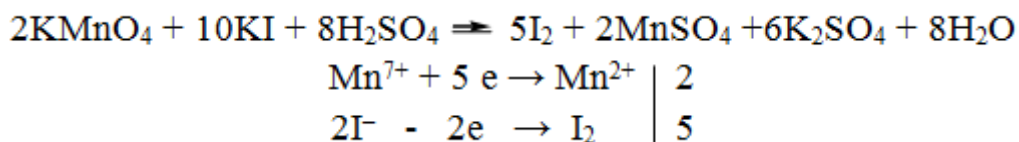
де $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ - тетратіонат натрію (сіль тетратіонової кислоти $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$). Із рівняння видно, що два тіосульфат-іона віддають два електрони і перетворюються в один тетратіонат-іон $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Знаючи нормальність розчину йоду і об'єми розчинів, використаних на титрування, обчислюють концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в досліджуваному розчині.

Визначення окисників. При йодометричному визначенні окисників використовують метод заміщення: до досліджуваного розчину окисника додають надлишок йодиду калію, із якого окисник виділить чітко еквівалентну кількість вільного йоду.

Йод, що виділився, відтитрують розчином відновника в присутності крохмалю. Кількість відновника, що витрачається на титрування йоду (що виділився), еквівалентна кількості окисника, що знаходився в розчині.

Наприклад, якщо до підкисленого розчину KMnO_4 (сильний окисник) додати розчин KI , то проходить наступна реакція:



В результаті реакції перманганат калію окислює іони I^- , виділяючи еквівалентну кількість йоду I_2 . Йод відтитровують тіосульфатом натрію $Na_2S_2O_3$ і розраховують нормальність розчину $KMnO_4$.

Таким чином, при йодометричних визначеннях використовують робочі розчини I_2 та $Na_2S_2O_3$: робочий розчин йоду I_2 для прямого титрування відновників і робочий розчин натрію тіосульфату $Na_2S_2O_3$ для визначення окисників і для оберненого визначення відновників.

Нормальність робочого розчину $Na_2S_2O_3$ встановлюють за $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ та іншим окисникам.

Нормальність робочого розчину I_2 встановлюють за титруванням розчином $Na_2S_2O_3$.

Маючи в своєму розпорядженні стандартизований розчин $KMnO_4$, можна прийняти такий порядок роботи: спочатку готують розчин тіосульфату натрію і встановлюють його нормальність титруванням йоду, що виділився з розчину KI при взаємодії з певним об'ємом розчину $KMnO_4$. Потім готують розчин I_2 і встановлюють його нормальність по тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$.

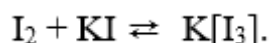
Перевага методу йодометрії перед іншими полягає в більшій точності встановлення точки еквівалентності, що обумовлено високою чутливістю індикатора - розчину крохмалю. Але метод має і певні особливості, які обмежують його використання.

Умови проведення йодометричних визначень:

- 1) Йодометричні визначення ведуть тільки на холоді, бо йод при підвищенні температури випаровується. Крім того, з підвищенням температури зменшується чутливість крохмалю як індикатора.
- 2) Титрування не можна проводити в сильнолужних розчинах, бо йод взаємодіє з лугами і утворює сполуки, які не діють на крохмаль:

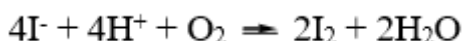


- 3) При визначенні окисників потрібно брати значний надлишок розчину KI . Вільний йод, що виділяється, рідко розчинний у воді і може випасти в осад. В присутності надлишку KI цього не відбувається, бо йод розчиняється в розчині KI з утворенням комплексної сполуки - полійодиду калію:



Утворення цієї сполуки не заважає титруванню йоду тіосульфатом натрію. В процесі титрування рівновага реакції зміщується вліво, полійодид поступово розкладається, посилюючи в розчин все нові й нові кількості йоду. Крім того, надлишок KI прискорює реакцію окислення іонів I^- .

- 4) Деякі реакції в йодометрії оборотні (не проходять до кінця). Збільшення концентрації іонів I^- часто збільшує швидкість окислення I^- до I_2 .
- 5) Швидкість реакції окислення I^- до I_2 мала, незважаючи на використання надлишкової кількості розчинів йодиду калію і кислоти. Тому для завершення реакції суміші окисника з розчином KI необхідно дати постояти 7 - 10 хв. і тільки після цього титрувати тіосульфатом.
- 6) Реагуючу суміш залишають стояти (7-10 хв.) в темному місці, бо світло прискорює реакцію окислення іонів I^- до I_2 киснем повітря:



7. Крохмаль адсорбує відносно значні кількості йоду і дуже повільно повертає їх у розчин. Тому, щоб запобігти помилок при титруванні I_2 тіосульфатом натрію, крохмаль додають в кінці титрування, коли йоду в розчині залишається мало і буре забарвлення розчину стає блідо-жовтим.

Крохмаль як індикатор. Крохмаль нерозчинний у воді і використовується у вигляді колоїдного розчину, який одержують при нагріванні суспензії крохмалю до кипіння.

Чутливість крохмалю до розчину йоду досить велика, але вона ще збільшується в присутності KI. Крохмаль утворює адсорбційну сполуку інтенсивно синього кольору в присутності полійодид-іона $[I_3]^-$. З підвищенням температури чутливість йод-крохмальної реакції зменшується.

Крохмаль може частково відновлювати деякі окисники, які визначають методом йодометрії. Тому, на відміну від багатьох інших індикаторів, крохмаль додають в кінці титрування, коли більша частина йоду вже відтитрована.

Для приготування колоїдного розчину крохмалю зважують 2 г порошку, розтирають з декількома мілілітрами води. Отриману пасту переносять в 500 мл киплячої дистильованої води і кип'ятять ще 2-3 хвилини (поки розчин не стане прозорим) і гарячим фільтрують.

Розчин крохмалю малостійкий, бо у ньому розмножуються мікроорганізми. Тому, для запобігання утворення плісняви і розкладання бактеріями, в розчин крохмалю додають трохи йодиду ртуті, хлориду цинку чи саліцилової кислоти. На титрування 50 мл розчину беруть 2-3 мл індикатора - крохмалю. Якщо індикатор приготовлений правильно, то з краплею 0,02 н. розчину йоду в 50 мл води, 2-3 мл крохмалю дає чисте синє забарвлення. Розчин крохмалю, що дає з йодом фіолетово-червоне забарвлення, для роботи непридатний.

Приготування робочого розчину тіосульфату натрію.

Тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ є кристалічною речовиною. Приготувати титрований розчин тіосульфату натрію за точною наважкою неможливо, бо $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не задовольняє вимоги щодо вихідних речовин: кристали тіосульфату натрію вивітрюються на повітрі і їх хімічний склад не завжди відповідає формулі.

Тому готують розчин приблизної концентрації, а потім встановлюють його нормальність за розчином будь-якого окисника з відомим титром. Як окисники можуть бути використані KMnO_4 (у кислому середовищі), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (у кислому середовищі) або I_2 .

П р и к л а д 6. Приготування 100 мл приблизно 0,05 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

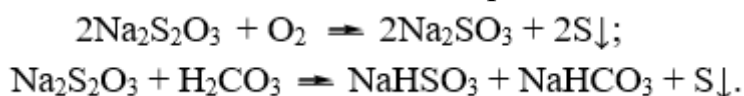
Грам-еквівалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ визначають за його реакцією з йодом, в якій кожна молекула тіосульфату втрачає один електрон:

$$E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{1} = \frac{248,21}{1} = 248,21.$$

Для приготування 100 мл приблизно 0,05 н. розчину потрібно:

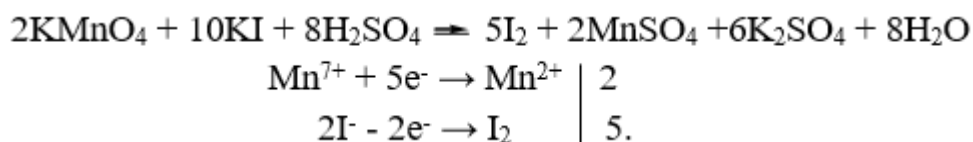
$$m = 0,05 \cdot 248,21 \cdot 0,1 = 1,24 \text{ г } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

На технохімічних терезах беруть наважку тіосульфату натрію приблизно 1,2-1,3 г, переносять її в мірну колбу на 100 мл. Наважку розчиняють в дистильованій воді. Розчин витримують 8-10 днів, бо титр розчину з часом змінюється. Розчин тіосульфату зберігають у темних склянках, обладнаних пристроями проти проникнення вуглекислого газу з повітря, оскільки тіосульфат розкладається під дією кисню повітря, CO_2 та сонячних променів:



П р и к л а д 7. Встановлення нормальності розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за перманганатом калію.

В конічну колбу для титрування переносять мірним циліндром (чи дозатором) 10 мл 10% розчину KI , потім 30-40 мл 2 н. H_2SO_4 (циліндром або дозатором) і ще додають 20 мл (піпеткою) титрованого розчину KMnO_4 . Колбу закривають годинниковим склом и ставлять в темне місце для завершення реакції:



Після цього додають 50-60 мл H_2O і титрують (без крохмалю) розчином $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ з бюретки, повільно, при перемішуванні розчину, до переходу темnobуруго забарвлення розчину в солом'яно-жовте. Потім додають 2-3 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до повного зникнення синього забарвлення. Синє забарвлення крохмалю повинно зникнути від однієї надлишкової краплі тіосульфату натрію. Титрування повторити 2-3 рази:



Із приведених реакцій видно, що $KMnO_4$ безпосередньо з $Na_2S_2O_3$ не взаємодіє, але число затрачених грам-еквівалентів $Na_2S_2O_3$ дорівнює числу грам-еквівалентів I_2 , що виділяється в реакції, а останнє дорівнює числу еквівалентів $KMnO_4$. Тобто, 1 грам-еквівалент $KMnO_4$ виділяє під час реакції 1 грам-еквівалент I_2 , на титрування якого витрачається також 1 грам-еквівалент $Na_2S_2O_3$. Таким чином, кількості $KMnO_4$ і $Na_2S_2O_3$ виявляються еквівалентними:

$$N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = N_{I_2} \cdot V_{I_2}$$

$$N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} = N_{I_2} \cdot V_{I_2}$$

$$\text{Тому } N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}$$

Знаючи нормальність розчину $KMnO_4$ та об'єми $KMnO_4$ та $Na_2S_2O_3$, можна розрахувати концентрацію тіосульфату натрію:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

$$T_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot \varepsilon_{Na_2S_2O_3}}{1000}$$

П р и к л а д 8. Приготування робочого розчину йоду і встановлення його нормальності за титрованим розчином тіосульфату натрію.

Для йодометричного визначення відновників потрібний титрований розчин I_2 . Нормальність його встановлюють за тіосульфатом натрію.

Приготування 100 мл приблизно 0,05 н. розчину I_2 . При взаємодії з $Na_2S_2O_3$ молекула I_2 приєднує 2 електрона. Тому, грам-еквівалент йоду складає

$$\frac{1}{2} \text{ грам-молекули: } \varepsilon_{I_2} = \frac{253,82}{2} = 126,91.$$

Тому для приготування 0,1 л 0,05 н. розчину I_2 потрібно його взяти:

$$m = 0,05 \cdot 126,91 \cdot 0,1 = 0,6346 \text{ г.}$$

Для цього на технохімічних терезах беруть наважку $\approx 0,65$ г I_2 , переносять в мірну колбу на 100 мл, додають 10 мл 25% розчину KI і доводять об'єм водою до мітки. Розчин перемішати до повного розчинення наважки йоду.

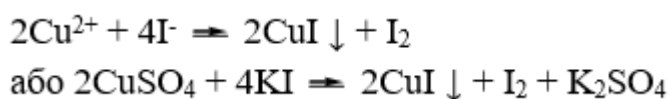
Встановлення нормальності розчину I₂ за тіосульфатом натрію.

В колбу для титрування піпеткою переносять 20 мл розчину I₂, додають 40-50 мл дистильованої води і титрують робочим розчином тіосульфату натрію. Коли буре забарвлення розчину стає солом'яно-жовтим, додають 2 мл крохмалю (розчин стає синім) і продовжують титрувати до зникнення забарвлення. Титрування повторити 2-3 рази, взяти середнє значення і розрахувати нормальність розчину I₂:

$$N_{I_2} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}} .$$

П р и к л а д 9. Визначення вмісту міді в розчині.

В основу визначення вмісту міді покладено взаємодію іонів Cu²⁺ з іонами I⁻ за рівнянням:



При цьому іони Cu²⁺ відновлюються до Cu⁺ і виділяється еквівалентна кількість I₂. Йод, що виділяється, відтитровують розчином тіосульфату натрію. Реакція проходить кількісно зліва направо в зв'язку з утворенням нерозчинного йодиду міді(I) - CuI.

Порівнявши значення стандартних потенціалів систем, Cu²⁺/Cu⁺ = 0,17 В, і I₂/2I⁻ = 0,54 В, приходимо до висновку, що йод є більш сильним окисником, ніж мідь Cu(II).

Тому реакція повинна була б проходити зправа наліво, а не навпаки, як це відбувається в дійсності. Напрямок реакції 2Cu²⁺ + 4I⁻ → 2CuI + I₂ зумовлений утворенням осаду CuI. Концентрація іонів Cu⁺ у розчині зменшується, що, в свою чергу, веде до підвищення окисно-відновного потенціалу системи Cu²⁺/Cu⁺ і, як наслідок, іони Cu²⁺ виявляють окисні властивості відносно іонів I⁻ і тому реакція проходить зліва направо.

Встановлено, що оптимальна кислотність при реалізації цієї реакції перебуває в межах рН від 4,5 до 5,5.

Хід визначення : Наважку CuSO₄ · 5 H₂O беруть з таким розрахунком, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 н. розчину сульфату міді. То ж, наважка повинна бути така: m = N · E · V = 0,05 · 249,7 · 0,1 = 1,2485 ≈ 1,25 г, враховуючи, що грам-еквівалент CuSO₄·5H₂O, як окисника, дорівнює 249,7 г, а грам-еквівалент міді дорівнює її грам-атому - 63,54 г.

Наважку 1,2-1,3 г CuSO₄ · 5 H₂O беруть на аналітичних вагах, переносять з годинникового скла в мірну колбу на 100 мл і розчиняють у воді. В колбу

додають 8-10 мл 2 н. CH_3COOH і доводять до риски водою. Добре перемішують розчин.

В колбу для титрування переносять мірним циліндром (чи дозатором) 10 мл 10% розчину KI , потім додають 20 мл (піпеткою) розчину задачі. Колбу накривають годинниковим склом, ставлять в темне місце на 5-6 хв. і потім титрують суміш робочим розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до солом'яно-жовтого забарвлення. Додають 2-3 мл крохмалю і продовжують титрувати до повного зникнення синього забарвлення (розчин стає безбарвним).

Титрування слід повторити 2-3 рази з новими порціями розчину сульфату міді до співпадання результатів.

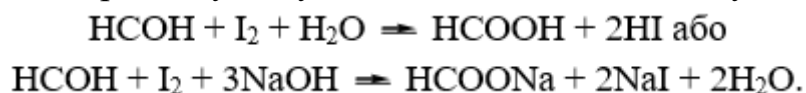
Процентний вміст міді в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обчислюють за формулою:

$$\% \text{Cu} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} E_{\text{Cu}} V_k}{10gV_{\text{п}}},$$

де $N_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ - нормальність тіосульфату натрію; $V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ - об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування; $E_{(\text{Cu})}$ - грам-еквівалент міді; g - наважка $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; V_k - об'єм мірної колби; $V_{\text{п}}$ - об'єм піпетки.

П р и к л а д 10. Визначення вмісту формальдегіду в розчині формаліну.

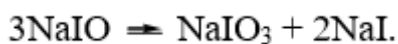
Для визначення кількості формальдегіду в розчині формаліну використовують метод окислення формальдегіду до мурашиної кислоти за допомогою лужного розчину йоду, який додають в надлишку:



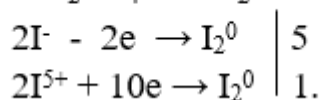
В дійсності процес окислення більш складний. Йод взаємодіє з лугом, утворюючи гіпйодид: $2\text{NaOH} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{NaIO} + \text{H}_2\text{O}$.

Гіпйодид (сіль йодноватистої кислоти) окислює формальдегід до мурашиної кислоти за рівнянням: $\text{НСОН} + \text{NaIO} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{НСООН}$.

При цьому частина гіпйодиду натрію окислюється до йодату натрію:



Після того, як весь формальдегід буде окислений, додають H_2SO_4 для виділення йоду з NaI і NaIO_3 :



Загальний процес окислення формальдегіду можна відобразити рівнянням:



Оскільки для окислення однієї грам-молекули формальдегіду потрібна 1 грам-молекула йоду (два грам-еквівалента), то грам-еквівалент формальдегіду дорівнює: $\varepsilon_{\text{формальдегіда}} = \frac{M}{2} = \frac{30,026}{2} = 15,0132$.

Надлишок розчину йоду (взятого для аналізу) після підкислення розчину відтитрують робочим розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Хід визначення: В колбу для титрування переносять піпеткою 20 мл розчину задачі, додають надлишок титрованого розчину йоду (40 мл), потім додають 10 мл 1н. розчину NaOH . Розчин перемішують і ставлять в темне місце на 7-10 хв. Потім додають 11 мл 1н. розчину H_2SO_4 і відтитрують йод, що не прореагував, титрованим розчином тіосульфату натрію. Титрують розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до солом'яно-жовтого забарвлення розчину, потім додають 2-3 мл розчину крохмалю (розчин забарвлюється в синій колір) і продовжують титрувати тіосульфатом натрію до повного знебарвлення розчину.

Розрахунки:

1) Визначити об'єм розчину йоду, що не прореагував: $V_{I_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{N_{I_2}}$.

2) Обчислити об'єм розчину йоду, використаного на окислення формаліну:

$$V_{I_2}^{\prime}(\text{прореагував}) = V_{I_2}(\text{загальний}) - V_{I_2}(\text{не прореагував})$$

3) Знаючи об'єм і нормальність йоду, що прореагував з формаліном, розрахувати нормальність розчину формаліну:

$$N_{\text{форм}} = \frac{V_{I_2}(\text{прореаг}) N_{I_2}}{V_{\text{форм}}}$$

$$\text{або } N_{\text{форм}} = \frac{\left[V_{I_2}(\text{загальн}) - \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{N_{I_2}} \right] N_{I_2}}{V_{\text{форм}}} = \frac{V_{I_2}(\text{загальн}) N_{I_2} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{форм}}}$$

Встановивши нормальність формаліну, можна далі розрахувати:

4) Титр формаліну $T_{\text{форм}}$.

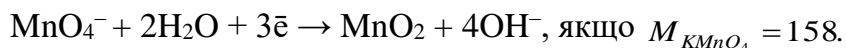
5) Кількість формальдегіду в 100 мл задачі.

§ 121. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних питань редоксметрії

1. Яким вимогам повинна відповідати окисно-відновна реакція, яка лежить в основі кількісних визначень ?
2. Яка реакція лежить в основі перманганатометричного титрування ?
3. В чому суть методу перманганатометрії?
4. В якому середовищі застосовується титрування розчином KMnO_4 і чому?
5. Як фіксується точка еквівалентності в методі перманганатометрії?
6. Пояснити, як готується робочий розчин KMnO_4 .
7. Які фактори впливають на зміну концентрації робочого розчину? Чому KMnO_4 не використовують в якості вихідної речовини?
8. Які вихідні речовини використовують для встановлення точної концентрації робочого розчину KMnO_4 ?
9. Яка речовина є каталізатором при перманганатометричних визначеннях ?
10. Використовуючи метод електронного балансу скласти ОВ-реакції:
$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$$
$$\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$$
11. Скільки грамів KMnO_4 потрібно взяти для приготування 2 л розчину з титром 0,003510 г/мл.
12. Поняття про оксидиметрію (редоксиметрію). Окисно-відновні реакції.
13. Вплив середовища на напрям окисно-відновних реакцій (на прикладі KMnO_4). Чому фактор еквівалентності KMnO_4 відрізняється в залежності від рН розчину? Розрахуйте його значення в різних середовищах.
14. Підібрати коефіцієнти в рівнянні окисно-відновної реакції і визначити фактор еквівалентності для окислювача і відновника:
$$\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
15. Окисник, це атом, молекула або іон який: а) є донором електронів; б) приймає участь в процесі окиснення; в) приєднує електрони; г) віддає електрони; д) окислюється.
16. В чому полягає суть методу йодометрії ?
17. Чому в перманганатометрії використовують лише окислені, а не відновлені форми відповідних редокс-пар ? Чому на відміну від цього у йодометрії використовують обидві форми редокс-пари ?
18. Як виконати визначення окислювачів і відновників методом йодометрії ?
19. Яких умов необхідно дотримуватись для йодометричних вимірювань ?
20. Які особливості приготування титрованих розчинів йоду і натрію тіосульфату ?
21. Чому для йодометричного визначення окислювачів використовують великий надлишок KI ?
22. У чому особливості використання в якості індикатора крохмалю для йодометрії ?
23. Що таке індикатори в методах редоксметрії? Які вони бувають ?

24. Чому виникає необхідність стандартизації розчину тіосульфату натрію і як її проводять? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
25. З якою метою при визначенні міді йодометричним методом до титрованого розчину додають сульфатну кислоту?
26. Як пояснюється напрямок реакції, що використовується для йодометричного визначення міді?
27. Чому при титруванні щавлевої кислоти перші краплі розчину перманганату знебарвлюються повільно, тоді як в подальшому це знебарвлення проходить миттєво?
28. Навести приклад окислювально-відновних реакцій, які можна застосувати у методі редоксметрії, і вказати характерну ознаку для їх використання
29. За якими показниками встановлюють придатність ОВ-реакції для кількісних визначень
30. На яких типах реакцій не можуть базуватися титриметричні методи аналізу?
31. Скласти рівняння реакцій для встановлення нормальності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за титрованим розчином KMnO_4 з використанням йодиду калію. Довести можливість використання таких реакцій за законом еквівалентів.
32. Дайте визначення поняття «титрований розчин»
33. Дайте визначення нормальної (еквівалентної) концентрації розчину
34. У чому різниця між розчином з приготованим титром і встановленим титром?
35. Дайте визначення молярної концентрації і що означає термін моль?
36. Навести приклад окислювально-відновних реакцій, які можна застосувати у методі перманганатометрії, і вказати характерну ознаку для їх використання
37. В якому методі у якості індикатора використовується крохмаль і на який іон він вказує?
38. Дайте визначення нормальної (еквівалентної) концентрації розчину і як математично вона зв'язана з процентною концентрацією?
39. На що вказує індикатор в методі перманганатометрії і які речовини можна використати для цього?
40. Яким вимогам повинна задовольняти вихідна (початкова) речовина методу йодометрії. Наведіть приклади таких речовин.
41. Сформулюйте закон еквівалентів стосовно методів титриметрії і наведіть для цього відповідний математичний вираз для взаємодії перманганату калію з щавлевою кислотою?
42. Дайте визначення титру розчину і як математично ця одиниця концентрації пов'язана з молярністю?
43. Навести приклад окислювально-відновних реакцій, які можна застосувати у методі йодометрії, і вказати характерну ознаку для їх використання.
44. Дайте визначення поняття «титриметрія» стосовно методу перманганатометрії.
45. Складіть вираз константи рівноваги для ОВ-реакції тіосульфату натрію з йодом.
46. Яким вимогам повинна задовольняти вихідна (початкова) речовина методу перманганатометрії. Наведіть приклади таких речовин.

47. Дайте визначення титру розчину і як математично ця одиниця концентрації пов'язана з процентною концентрацією?
48. Розрахувати еквівалент KMnO_4 для реакції :

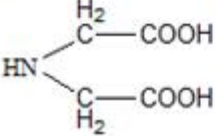
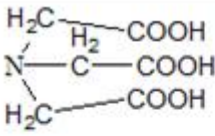
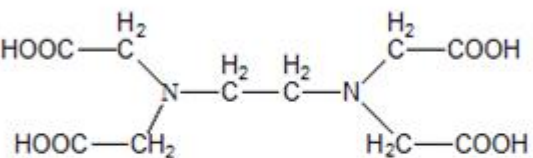
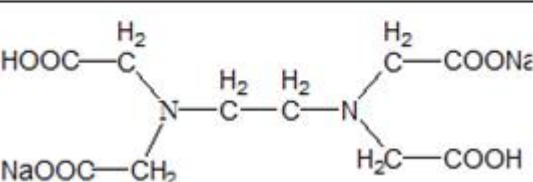


49. Розрахувати величину наважки щавлевої кислоти для приготування 200 мл 0,05 N розчину і визначити його титр.
50. Складіть вираз константи рівноваги для ОВ-реакції солі Fe^{3+} з йодідами.
51. Розрахувати наважку KMnO_4 для приготування розчину з установленим титром концентрацією 0,05 N для ОВ-реакції в кислому середовищі
52. Розрахувати еквівалент KMnO_4 для ОВ-реакції в кислому і лужному середовищах, якщо $M_{\text{KMnO}_4} = 158$.
53. Розрахувати наважку солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для приготування 0,05 N розчину для ОВ-реакції з перманганатом калію в кислому середовищі
54. Скласти рівняння реакцій для встановлення нормальності CuSO_4 за титрованим розчином тіосульфату натрію з використанням йодиду калію. Довести можливість використання таких реакцій за законом еквівалентів.
55. Розрахувати еквівалент KMnO_4 для реакцій в кислому і нейтральному середовищах, якщо $M_{\text{KMnO}_4} = 158$.
56. Розрахувати величину наважки $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для приготування 500 мл 0,1 N розчину для методу перманганатометрії і визначити його титр.
57. Розрахувати наважку KMnO_4 для приготування розчину з установленим титром концентрацією 0,1 N для ОВ-реакції в нейтральному середовищі
58. Скласти рівняння реакцій для встановлення нормальності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за титрованим розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з використанням йодиду калію. Довести можливість використання таких реакцій за законом еквівалентів.
59. Розрахувати величину наважки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготування 500 мл 0,1 N розчину для ОВ-реакції з йодидом калію і визначити його процентну концентрацію, прийнявши густину розчину 1 г/мл.
60. Розрахувати ЕРС і визначте умови реакції KMnO_4 і KI для здійснення методом перманганатометрії за стандартними редокс-потенціалами: $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,52\text{В}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = +0,54\text{В}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = +0,57\text{В}$; $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,53\text{В}$
61. Скласти рівняння реакцій для встановлення нормальності тіосульфату натрію за титрованим розчином KMnO_4 з використанням йодиду калію. Довести можливість використання таких реакцій за законом еквівалентів.

§ 33. Методи комплексоутворення

Реакції утворення комплексних і малодисоційованих сполук є основою методів визначення концентрації ряду іонів в розчині. Найбільше значення в титриметричному аналізі має комплексоутворення іонів металів з галогенід- та псевдогалогенід-іонами (SCN^- , CN^-), а також з групою поліамінокарбонових кислот, що об'єднуються загальною назвою “комплексони” (Таблиця 18).

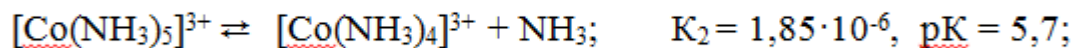
Таблиця 18 – Речовини, що утворюють в розчині комплексні йони

Ліганди	Назва ліганду в сполуці	Катіони металів, що утворюють комплексні йони з лігандом
NH_3	<u>аміно-</u>	Cu^{2+} , <u>Ag^+</u> , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}
SCN^-	<u>тіоціанато-</u>	Fe^{2+} , Co^{2+} , <u>Ag^+</u> , Ni^{2+} , Pb^{2+}
CN^-	<u>ціано-</u>	<u>Ag^+</u> , <u>Cu^{2+}</u> , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
Cl^-	<u>хлоро-</u>	Hg^{2+} , Co^{2+} , <u>Fe^{3+}</u> , Al^{3+}
F^-	<u>фторо-</u>	Hg^{2+} , Co^{2+} , <u>Fe^{3+}</u> , Al^{3+}
I^-	<u>йодо-</u>	Hg^{2+} , Co^{2+} , <u>Fe^{3+}</u> , Al^{3+}
	<u>імінодіацетатова кислота</u>	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+}
	<u>нітрилотріацетатова кислота (комплексон I, НТА, H_3Y)</u>	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , <u>Ag^+</u> , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
	<u>етилендіамінтетраацетатова кислота (комплексон II, ЕДТА, H_4Y)</u>	Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Al^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , <u>Ag^+</u> , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+}
	<u>динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (комплексон III або трилон Б або $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)</u>	Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Al^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , <u>Ag^+</u> , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+}

Характерною особливістю комплексних сполук для хімічного аналізу є досить висока стійкість комплексного іону в розчині, яка в кількісному плані характеризується константою дисоціації (константою нестійкості) та

оберненою їй величиною – константою стійкості (величини ступінчатих констант стійкості наведено в Додатку 7):

Наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} + \text{NH}_3; K_1 = 7,75 \cdot 10^{-6}, pK = 5,1;$



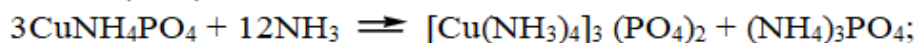
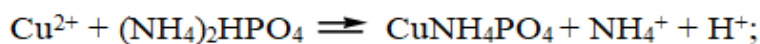
Чим менше значення константи нестійкості комплексного іону або чим більше значення константи його стійкості, тим більш стійкий він у розчині.

Зовнішньою ознакою утворення комплексної сполуки часто є забарвлення розчинів, розчинення осаду. Це широко використовується в якісному аналізі не лише для відкриття іонів, а й для їх розділення та маскуванню.

Наприклад:

1) розчинення осадів з метою розділення катіонів:

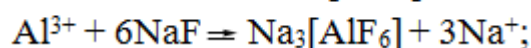
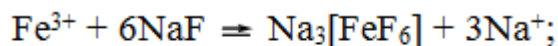
фосфати Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} розчиняються в надлишку NH_3 і можуть бути відділені від фосфатів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} та інших:



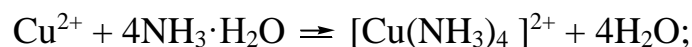
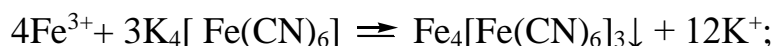
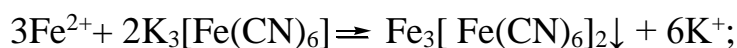
відділення AgCl від AgI :



2) зв'язування сторонніх іонів, що заважають відкриттю певних катіонів: маскуванню Fe^{3+} та Al^{3+} з допомогою NaF при відкритті Co^{2+} та інших катіонів:



3) якісні кольорові реакції відкриття іонів (специфічні):



В кількісному хімічному аналізі реакції комплексоутворення знайшли надзвичайно широке застосування в методах комплексонометричного титрування, які базуються на реакціях утворення міцних комплексних сполук іонів металів з органічними реагентами, що мають загальну назву комплексонів і містять в молекулі атоми N, S та (або) P і карбоксильні, фосфонові, фосфоністі групи. Комплексонометричні реакції утворюють в розчині з катіонами перехідних, лужно-земельних і деяких лужних металів стійкі внутрішньокмлексонні сполуки – комплексонати різного складу.

В титриметричному аналізі на основі реакцій комплексоутворення іони металу і аніони зазвичай сполучаються в легкорозчинну комплексну сполуку, яка залишається в розчині; лише в окремих випадках визначення супроводжується утворенням малорозчинної сполуки, що виділяється в осад.

Для встановлення точки еквівалентності в комплексометричному титруванні застосовують найчастіше два способи:

- 1) у розчин вводять речовину, яка є індикатором на один з реагуючих іонів і утворює з ним забарвлену або малорозчинну сполуку. Індикатор підбирають так, щоб забарвлення або осад виникали (або зникали) тільки після того, коли майже всі іони, що визначаються, будуть зв'язані відповідними іонами робочого розчину в комплексну сполуку;
- 2) еквівалентне співвідношення реагуючих речовин визначають за зміною рН розчину. У цьому випадку для визначення точки еквівалентності застосовують загальноприйняті кислотно-основні індикатори.

Серед поширених титриметричних методів комплексоутворення – *меркурометрія і комплексонометрія.*

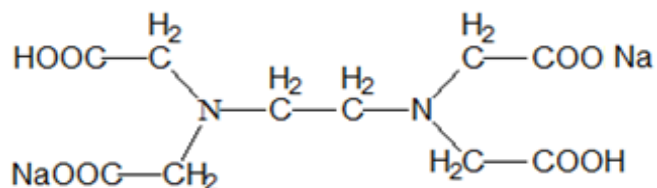
§. 34. Комплексонометричне титрування

У основі методу комплексонометричного титрування (комплексонометрії) лежать реакції утворення внутрішньоконкомплексних сполук між іонами металів і комплексоутворюючими органічними реагентами – комплексонами. Комплексонометричні комплекси складаються з іонами металів стійкі комплекси складу 1:1 (комплексонати), що спрощує аналіз і відповідні розрахунки. Метод комплексонометричного титрування має високу чутливість (до 10^{-3} моль/л) і точність (похибка 0,1 – 0,3 %), він швидкий і простий для виконання, достатньо селективний, що забезпечує його практичне застосування.

Широко використовують комплексонометрію для аналізу води, наприклад, при визначенні загальної твердості, яка обумовлена присутністю солей кальцію і магнію. При аналізі мінералів, ґрунтів і рослинної сировини метод комплексонометричного титрування дозволяє визначати різні елементи за їх одночасної присутності. Комплексонометрія має важливе значення для аналізу промислових відходів і стічних вод, а також для визначення “чистоти” природних об'єктів. У фармації комплексонометричне титрування використовують для кількісного визначення препаратів кальцію (хлорид, глюконат, лактат та ін.), цинку (оксид і сульфат, цинк-інсулін), феруму (гліцерофосфат, лактат, аскорбінат, сульфат та ін.), кобальту (ціанкокобальтамін,

коамід, ферковен), препаратів, які містять солі магнію, бісмуту, плюмбуму, гідраргіуму та інших металів. Методами зворотного і замісного комплексонометричного титрування можна визначати аніони, що здатні утворювати малорозчинні сполуки з катіонами, які титруються комплексонами (сульфати, фосфати, арсенати, оксалати та ін.).

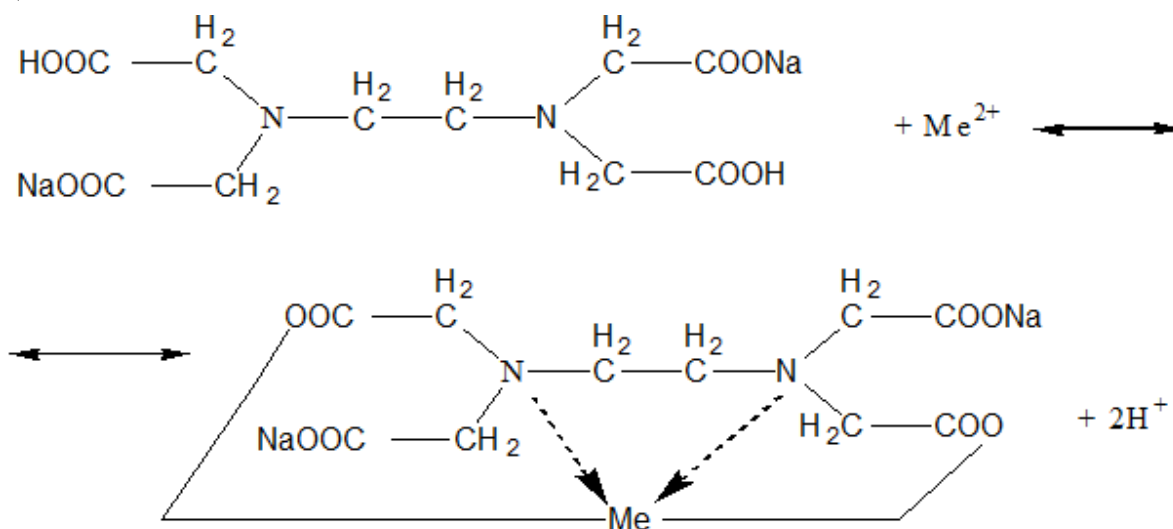
Комплексонометричне титрування сьогодні часто узагальнюють як метод титриметричного аналізу, що базується на використанні реакцій іонів металів з комплексоном II, тобто з *етилендіамінтетраоцтовою кислотою* (ЕДТА) :



або її динатрієвою сіллю (комплексон III) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, відомою з назвою *трилон Б*.

Трилон Б утворює з багатьма катіонами дво- та тривалентних металів досить міцні і розчинні в воді внутрішньокмплесні сполуки за рахунок :

- а) заміщення атомів водню функціональних груп оцтової кислоти;
- б) утворення координаційних зв'язків між атомами азоту та атомами металу, що визначається:



Метод комплексонометричного титрування має ряд переваг у порівнянні з іншими методами визначення концентрації металів у розчині:

- характеризується високою чутливістю (до 10^{-2} моль/л);
- реакції відбуваються швидко та стехіометрично, тобто у еквівалентних відношеннях реагентів;
- має високу вибірковість, що дозволяє його використовувати для аналізу розчину, що містить суміш катіонів.

Розчин трилону Б містить іони, що є продуктами дисоціації вихідної сполуки:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} &\rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} && \text{pH} = 4,5; \\ \text{H}_2\text{Y}^{2-} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HY}^{3-} && (K_3 = 6,92 \cdot 10^{-7}; \text{p}K_3 = 6,16) \quad \text{pH} = 8,5; \\ \text{HY}^{3-} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^{4-} && (K_4 = 5,50 \cdot 10^{-11}; \text{p}K_4 = 10,26) \quad \text{pH} > 9. \end{aligned}$$

При цьому, судячи за величиною рК, найбільш міцні комплексні сполуки здатні утворювати найменш протонізовані аміноацетатні ліганди. Збільшення ступеню дисоціації трилону Б залежить від рН розчину, в якому відбувається реакція комплексоутворення. Так, відповідно за рН = 4,5 в розчині, в основному, присутні іони H_2Y^{2-} , за рН = 8,5 - іони HY^{3-} , а за рН > 9 – іони Y^{4-} .

Стійкість комплексних іонів залежить також від природи катіону – комплексоутворювача.

Так, катіони тривалентних металів (Fe^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+}) утворюють досить міцні комплекси з трилоном Б навіть в кислому середовищі. При цьому в кислому середовищі іони двовалентних металів з ЕДТА практично не взаємодіють і не заважають визначенню Me^{3+} .

Стійкість комплексів двовалентних металів збільшується в лужному середовищі і досягає максимуму при рН = 8-9. Тому для визначення катіонів двовалентних металів за допомогою трилону Б використовують буферний розчин ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$).

В сильнолужному середовищі (рН = 9,5-11) більшість металів (перехідних) утворюють осаді гідроксидів. Тому титрування їх в таких умовах можливе лише за попереднього зв'язування допоміжними комплексоутворюючими речовинами, більш слабкими, ніж трилон Б. Наприклад, іони Mn^{2+} триетаноламіном.

Крім того, в сильнолужному середовищі трилоном Б можна титрувати лужноземельні метали.

Визначення точки еквівалентності в трилонометрії. Точку еквівалентності в комплексонометричному титруванні, як і в інших методах, визначають за допомогою індикаторів. Найбільше значення і поширення одержали металоіндикатори, тобто органічні барвники, що утворюють забарвлені комплексні сполуки з катіонами дво- та тривалентних металів.

З такими індикаторами іони металів, наприклад Ca^{2+} , Mg^{2+} , та інші, утворюють внутрішньокомплексні сполуки червоного кольору. Особливість полягає в тому, що ці сполуки менш стійки, ніж комплекси цих же металів з ЕДТА. Тому при титруванні розчину, що підлягає аналізу, комплекс металу з

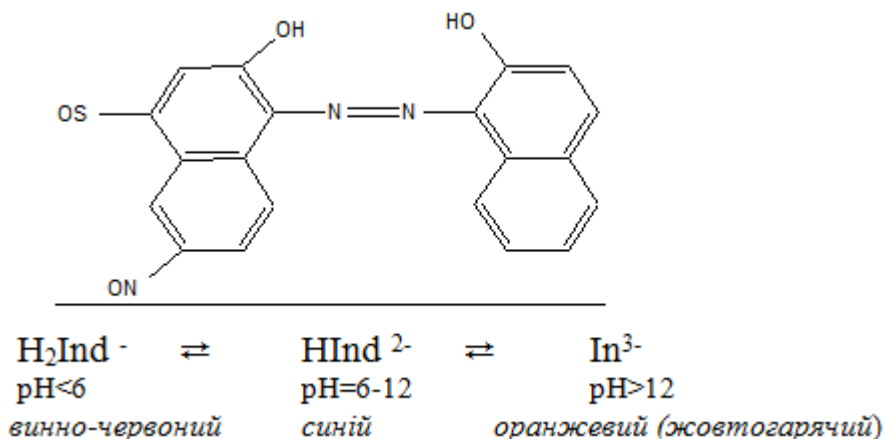
індикатором руйнується під дією титранту (ЕДТА або $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) і утворюється комплекс MeEDTA :

Індикатори повинні відповідати таким вимогам:

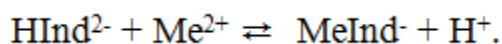
- Забезпечувати чутливу та селективну реакцію з іонами металів, що визначаються. Тому розрізняють універсальні та $\text{MeInd}^- + \text{EDTA} \rightarrow \text{MeEDTA} + \text{H}_2\text{Ind}^-$ специфічні індикатори;
- Утворювати з іонами металів достатньо міцні комплексні сполуки, які поступаються лише комплексонатам, утвореним ЕДТА з цими металами;
- Зміна забарвлення в кінцевій точці титрування повинна бути контрастною та різкою; комплексні сполуки індикаторів з іонами металів повинні бути лабільними і досить швидко обмінюватися лігандами з ЕДТА.

Найбільш поширеним індикатором для комплексонометрії є:

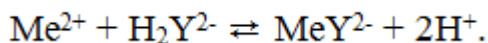
- еріохром чорний Т (H_2Ind^-) відповідає формулі



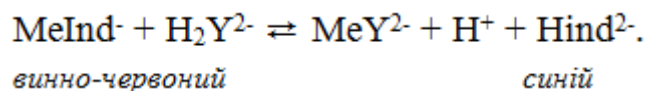
Це універсальний індикатор, який використовується для визначення Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} та інших катіонів. Має дуже інтенсивне синє забарвлення. Тому для використання його змішують з сухим NaCl в співвідношенні від 1 : 100 до 1 : 400. Для кожного титрування беруть 20–30 мг суміші. Визначення з цим індикатором проводиться при $\text{pH} = 7-11$, де переважна кількість індикатора перебуває у вигляді забарвлених у синій колір йонів HInd^{2-} . При додаванні невеликої кількості індикатора до розчину солі металу весь індикатор переходить у забарвлену комплексну сполуку з катіоном металу, наприклад:



Титрування розчином ЕДТА полягає у зв'язуванні вільних йонів металу в комплексну сполуку:



Після цього ЕДТА взаємодіє з йонами MeInd^- :

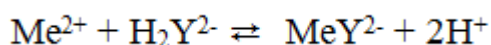


Отже точка еквівалентності характеризується зміною винно-червоного кольору розчину (забарвлення йонів MeInd^-) на синій (забарвлення йонів індикатора Hind^{2-}).

На практиці застосовують і інші індикатори:

- мурексид (пурпурат амонію) – за $\text{pH} \leq 9$ він червоно-фіалковий, $\text{pH} = 9-10$ – фіолетовий, $\text{pH} > 11$ – синьо-фіолетовий. З катіонами Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} утворює комплекси червоного або жовтого кольору. В твердому стані індикатор застосовують у вигляді розтертої з NaCl суміші у співвідношенні 1:100, а у розчиненому стані як насичений водний розчин.
- ксиленоловий оранжевий – забарвлений в жовтий колір. Найчастіше використовують для визначення Fe^{3+} ($\text{pH} = 1-1,5$); Al^{3+} ($\text{pH} = 2-4$); Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} та Hg^{2+} ($\text{pH} = 5-6$), Tl^{3+} ($\text{pH} = 4-5$), Bi^{3+} ($\text{pH}=2-3,5$). Використовують у вигляді розчину у воді з додаванням 1М розчину NaOH .
- кислотний хром темно-синій – забарвлений у синій колір. Використовують для титрування розчинів катіонів металів стандартизованими розчинами трилону Б за певних значень pH , наприклад катіонів Zn^{2+} ($\text{pH} 9-10$), Mg^{2+} ($\text{pH} 10-11$), Mn^{2+} ($\text{pH} 10$), Ca^{2+} ($\text{pH} > 12$). Комплекси з катіонами металів забарвлені у вишнево-червоний колір.

У другому варіанті трилонометричних визначень точку еквівалентності встановлюють, виходячи із змін кислотно-основних властивостей системи під час титрування. Тоді до розчину солі додають надлишок робочого розчину ЕДТА:



Внаслідок реакції катіони металу витискують еквівалентну кількість йонів водню. Визначення закінчується титруванням виділеної кислоти робочим розчином лугу, використовуючи звичайні кислотно-основні індикатори для встановлення точки еквівалентності. Цей метод має обмежене використання.

Буферні суміші у комплексометрії. Титрування комплексом III проводять за строго визначених умов, з яких найбільше значення має дотримання визначеного показника pH розчину, що титрується. Комплексоутворенню стійких комплексних сполук сприяє підвищення значення pH розчину під час титрування. Слід також мати на увазі, що при утворенні комплексу визначуваного катіона з комплексом вивільняються

іони гідрогену, рН розчину при цьому знижується. Тому, якщо розчини при титруванні не захищені дією буферної суміші, зниження рН розчину може досягати декількох одиниць рН і потрібна комплексна сполука може не утворюватися. Щоб підтримувати рН розчину на потрібному (завданому) рівні, необхідно проводити титрування в буферних розчинах, що підтримують певне значення рН.

У трилонометрії для приготування буферних сумішей з різним діапазоном рН використовують наступні речовини:

- рН = 1 : 1М розчини НСІ або ННО₃;
- рН = 2-4: Змішуванням гліколю та його солянокислої солі. Використовують тверду амінокислоту, яку по мірі необхідності додають до розчинів, що аналізуються;
- рН = 4-6,5: Змішуванням 1М розчинів оцтової кислоти та ацетату натрію;
- рН = 6,5-8: Змішуванням 1М розчинів триетаноламіну та його солянокислої солі. Триетаноламін N(C₂H₄ОН)₃ – хелатоутворююча речовина, яка утворює комплекси з багатьма металами, що зменшує стрибок титрування в точці еквівалентності. Тому концентрація вільного триетаноламіну в розчині повинна бути якнайменшою;
- рН = 8-11: Змішуванням 1М розчинів аміаку та солі амонію;
- рН = 10 : 70 г хлориду амонію змішують з 570 мл концентрованого розчину аміаку (густина 0,90 г/см³) і розбавляють розчин до 1 л;
- рН = 11-13: 1М розчин NaOH.

Основні етапи комплексонометричного аналізу. Виконання досліджень методом комплексонометричного титрування передбачає наступні види робіт: 1) розрахунок наважки трилону Б для приготування робочого чи титрованого розчину; 2) взяття наважки та приготування розчину трилону Б; 3) приготування стандартних розчинів металів для визначення або уточнення концентрації трилону Б; 4) приготування буферних сумішей, необхідних для виконання аналізу; 5) приготування розчинів або твердих сумішей індикаторів; 6) встановлення точної концентрації розчину трилону Б (титранту); 7) приготування розчинів, що аналізуються; 8) встановлення концентрації розчинів, що аналізуються, за вмістом окремих компонентів (іонів металів); 9) розрахунок результатів вимірювань.

П р и к л а д 1. Приготування розчину трилону Б (ЕДТА). В переважній більшості випадків є можливість приготувати за точною наважкою титрований

розчин ЕДТА. Ця сіль часто виробляється достатньо чистою (кваліфікації “ЧДА” або “ХЧ”), відповідає формулі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з молярною масою 372,16 г/моль і при зберіганні має вологість від 0,3 до 0,5%. Гігроскопічну вологу можна видалити сушінням препарату за температури 80 °С протягом 1-2 годин.

Для розрахунку наважки трилону Б можна скористатися співвідношенням:

$$m = M \cdot M_m \cdot V_{(л)},$$

де M – молярна концентрація розчину; M_m – молярна маса речовини; $V_{(л)}$ – необхідний об’єм розчину в л;

або: $m = N \cdot E \cdot V_{(л)}$, де N – нормальна концентрація розчину; E – еквівалентна маса речовини; $V_{(л)}$ – необхідний об’єм розчину в л. Еквівалент трилону Б розраховують за

співвідношенням:
$$E = \frac{M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2}.$$

Для приготування 0,100 М розчину трилону Б наважку 37,216 г $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кількісно переносять в мірну колбу на 1 л і доводять дистильованою водою об’єм до позначки.

Приготування робочого 0,05 н. розчину трилону Б: Для одержання 0,05 н. розчину наважку трилона Б, що дорівнює 9,3075 г розчиняють в мірній колбі на 1 л, розраховують титр розчину і потім – його нормальність. Титр робочого розчину трилону Б можна перевірити за розчином солі магнію, кальцію або цинку відомої концентрації; наприклад, за розчином сульфату цинку.

В тому випадку, коли препарат трилону Б недостатньо чистий, із нього готують за такими ж розрахунками робочий розчин, точну концентрацію якого потім встановлюють за титрованими розчинами сполук деяких металів.

П р и к л а д 2. Речовини для встановлення точної концентрації трилону Б.

Для цієї операції можна застосовувати розчини багатьох солей металів, але найбільш придатними сполуками вважаються CaCO_3 , $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnO , Zn , $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, якщо вони за своїм складом відповідають кваліфікації “ХЧ”.

Із них готують титровані розчини потрібної концентрації шляхом взяття точної наважки речовини на аналітичних терезах.

При використанні в якості вихідних речовин аналізу водонерозчинних CaCO_3 , ZnO та Zn їхню точну наважку розчиняють у невеликій кількості розчину HCl або H_2SO_4 кваліфікації “ХЧ”, а потім нейтралізують розчин аміаком і доводять його об’єм дистильованою водою до мітки.

Приклад 3. Приготування індикатора хромоген чорного Т і аміачної буферної суміші.

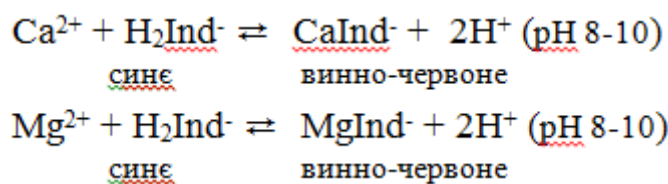
Хромоген чорний в твердому вигляді стійкий, розчини ж його стійкі лише декілька днів. Для їх приготування 0,5 г індикатора розчиняють у 10 мл амонійного буферного розчину і доводять об'єм рідини етиловим спиртом до 100 мл. Цей розчин стійкий лише 10 діб. Можна користуватися сухою сумішшю 1 г хромогена чорного зі 100 г індиферентного наповнювача, наприклад, хімічно чистого хлориду натрію. Суміш ретельно розтирають у фарфоровій ступці. Перед титруванням вносять у розчин 20-30 мг цієї суміші на кінці шпателя.

Аміачно-буферну суміш готують наступним чином: 54 г хлориду амонію розчиняють в 350 мл концентрованого розчину аміаку: доводять до 1 л, розводячи його дистильованою водою. Такий буферний розчин має рН ~ 8,5.

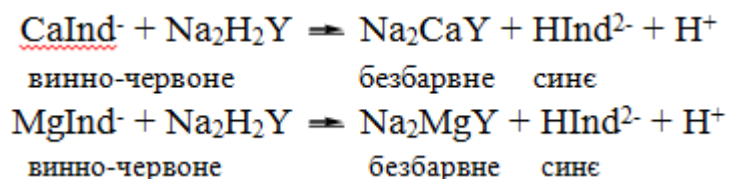
Приклад 3. Експериментальна задача для визначення загальної твердості води.

Принцип метода визначення загальної твердості води. У практиці технічного і агроєкологічного аналізу часто визначають загальну твердість природних вод, яку прийнято характеризувати сумарним числом міліграм-еквівалентів кальцію і магнію в 1 л води.

До досліджуваної води додають амонійну буферну суміш до рН = 10. Індикатором служить хромоген чорний спеціальний ET-00, який утворює з іонами Ca²⁺ і Mg²⁺ розчинні комплекси винно-червоного кольору:



Константи нестійкості цих комплексів дорівнюють відповідно $3,9 \cdot 10^{-6}$ і $1 \cdot 10^{-7}$. Але константи нестійкості комплексів Ca²⁺ і Mg²⁺ з трилоном Б значно менші ($2,7 \cdot 10^{-11}$ і $2 \cdot 10^{-9}$). Тому при титруванні комплекси металів з індикатором руйнуються і утворюють більш стійкі комплекси з трилоном Б:



В точці еквівалентності при рН = 8-10 винно-червоне забарвлення розчину змінюється на синє внаслідок накопичення аніонів індикатора.

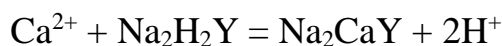
Методика визначення: У колбу для титрування відміряють мірним циліндром 100 мл досліджуваної води. Додають до неї 5 мл буферної суміші, 7-8 крапель індикатора або трошки суміші його з NaCl чи KCl. Після ретельного перемішування розчин забарвлюється у винно-червоний колір. Суміш титрують 0,05 н. розчином трилону Б. На кінець титрування розчин змінює винно-червоне забарвлення на фіалкове. Розчин трилону Б додають повільно по краплям, перемішуючи суміш в колбі після кожної краплі. Титрування досягає кінця, коли після наступної краплі титранту забарвлення розчину зміниться з фіалкового на синє (з зеленкуватим відтінком). Якщо від додавання зайвої краплі трилона Б забарвлення не змінюється, титрування можна вважати закінченим.

$$\text{Розрахунки : } T_{\text{взаг.}} = \frac{N_{\text{трилонаБ}} \cdot V_{\text{трилонаБ}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ де } N_{\text{трилона Б}} - \text{нормальність}$$

розчину трилона Б; $V_{\text{трилона Б}}$ – об'єм робочого розчину трилона Б, затраченого на титрування, мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм води, взятої для дослідження, мл.

Приклад 4. Методика визначення вмісту Ca^{2+} у водному розчині.

Суть роботи: У основі визначення лежить взаємодія йонів кальцію, які знаходяться в досліджуваному розчині, з трилоном Б у присутності аміачного буферного розчину (pH ~ 10) за рівнянням реакції:



Оскільки комплексонат кальцію відносно малостійкий ($\lg K = 10,7$), при аналізі необхідно створювати лужне середовища для зміщення реакції взаємодії вправо. Для визначення кінцевої точки титрування використовують індикатор еріохром чорний Т.

Посуд і реактиви:

- конічні колби для титрування на 250 мл – 2 шт.; бюретка на 50 мл – 1 шт.; піпетка на 20 чи 25 мл – 1 шт.; шпатель; мірний циліндр на 5 мл – 1 шт.;
- аміачна буферна суміш (pH ~ 10); суха індикаторна суміш (еріохром чорний Т); розчин трилону Б точно відомої концентрації.

Хід виконання: За допомогою піпетки відбирають аліквотну частину досліджуваного розчину і переносять його у конічну колбу для титрування, додають 5 мл аміачної буферної суміші, суху індикаторну суміш (на кінці шпателя), ретельно перемішують і титрують розчином трилону Б до переходу винно-червоного забарвлення у синє від однієї краплі. За показниками бюретки визначають об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування, а отриманий результат заносять у таблицю. За результатами трьох титрувань, якщо вони

співпадають ($\Delta V \leq 0,1$ мл) розраховують нормальність розчину солі кальцію, у іншому випадку відтитровують ще одну пробу.

$$\text{Розрахунки: } N_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{N_{\text{трилона Б}} \cdot V_{\text{трилона Б}}}{V_{\text{проби}}}, \quad \text{де } N_{\text{трилона Б}} - \text{нормальність}$$

розчину трилону Б, г-екв/л; $V_{\text{трилона Б}}$ – об'єм робочого розчину трилону Б, затраченого на титрування, мл; $V_{\text{проби}}$ – об'єм розчину солі кальцію, взятий для аналізу, мл

Нормальність (еквівалентна концентрація) розчину солі кальцію вказується з точністю до четвертого знаку після коми.

Оптимальним варіантом є трилонометричне визначення кальцію у сильнолужному середовищі ($\text{pH} > 12$) з індикатором мурексидом. При цьому використовується пряме титрування, перехід забарвлення індикатору видно досить чітко. Крім того, до переваг слід віднести те, що при такому значенні рН йон магнію не заважає, бо його комплексна сіль не утворюється.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви: Трилон Б, 0,05 N розчин; 20%-ний розчин натрій гідроксиду; індикатор – мурексид (1:100, 1 г індикатора : 100 г NaCl).

Порядок роботи: До аліквоти досліджуваного розчину, що містить не більше 25 мг Ca^{2+} (або відповідно розбавленого), додати мірним циліндром 5 мл 20% NaOH та кілька кристалів індикатору мурексиду. Розчин забарвиться у яскраво-рожевий колір. Титрувати розчином трилону Б до переходу забарвлення індикатору у бузково-ліловий колір.

Концентрацію йону Ca^{2+} (мг/л) у досліджуваному розчині розраховують за формулою:
$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{Ca}^{2+}) \cdot K}{V_{\text{проби модельного розчину}}},$$

де $N(\text{трилону Б})$ - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л; $V(\text{трилону Б})$ - об'єм розчину трилону Б, використаний на титрування, мл; $E(\text{Ca}^{2+})$ – еквівалентна маса йону Ca^{2+} , 20,04 г/Г-екв; $V_{\text{проби модельного розчину}}$ - об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл; K – коефіцієнт розбавлення.

Приклад 5. Експериментальна задача для визначення стронцію у воді.

Визначення з комплексономатом магнію.

Реактиви : ЕДТА, 0,01 М розчин; Еріохром чорний Т; Буферний розчин, рН = 10; Комплекс магнію з ЕДТА, 0,1 М розчин.

Хід визначення : Розчин для аналізу, нейтралізують їдким натром. Потім до кожних 100 мл розчину приливають 10 мл 0,1 М розчину MgY (трилонату магнію), 2 мл буферного розчину і 2-4 краплі еріохрома чорного Т. Титрують розчином ЕДТА (трилону Б) до переходу червоного забарвлення в синє.

Визначення з комплексономатом цинку.

Реактиви : ЕДТА, 0,01М розчин; Еріохром чорний Т; Аміак, концентрований розчин; Комплекс цинку з ЕДТА, 0,1 М розчин; Хлорид амонію, 1 М розчин.

Хід визначення : До приблизно 100 мл нейтрального або нейтралізованого їдким натром розчину, що підлягає аналізу, який містить не більше $5 \cdot 10^{-4}$ г-атом стронцію, приливають 10 мл розчину комплексонату цинку і 1 мл розчину хлориду амонію. Потім додають аміак до його концентрації 0,5 М (3-4 мл 25% розчину аміаку на 100 мл досліджуваного розчину), декілька крапель індикатора і титрують до переходу червоного забарвлення в синє.

Зауваження. Краще проводити титрування при рН = 11. При цьому найбільш точно співпадає стрибок на кривій титрування рZn і область переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т. При рН = 10 забарвлення еріохрома чорного Т змінюється занадто рано, тоді як при рН = 11 перехід забарвлення індикатора відбувається саме в межах різкого збільшення рZn.

Для створення значення рН = 11 з допомогою аміачної буферної суміші необхідно, щоб співвідношення $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$ дорівнювало 0,02. Таким чином, при 0,5 М – найбільш сприятливій концентрації аміаку - концентрація солей амонію не повинна перевищувати 0,01 М.

Приклад 6. Об'ємний трилонометричний метод визначення плюмбуму.

Принцип методу полягає в тому, що іони Pb^{2+} утворюють з індикатором пірокатехіновим фіолетовим забарвлений в синій колір комплекс у розчинах з рН = 4,5 і вище. При рН = 5,5 Pb^{2+} можна досить успішно титрувати трилоном Б з достатньо чітким переходом забарвлення індикатору від синього до жовтого кольору. Відповідне значення рН розчину підтримується додаванням уротропіну.

Вказаний метод розроблений для визначення свинцю тільки в чистих розчинах, тобто за відсутності інших катіонів II-IV груп.

Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2-3 мірні колби на 200 - 250 мл;
- лійка;
- аналітичні терези;
- мірна колба на 1 л;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви: Комплексон II (етилендіамінтетраацетатна кислота ЕДТА, H_4Y) та приготовлена на його основі тетраамонійна сіль; Метилловий оранжевий; Метиленовий синій; Розчин хлориду кальцію $CaCl_2$, нейтралізований до $pH = 5,4$; Пірокатехіновий фіолетовий; 1 н. розчин аміаку; Нітратна кислота, приблизно 2 М розчин; Аміачний буферний розчин $pH = 10$; Уротропін, 10%-ний розчин.

Приготування титрованого розчину тетраамонійної солі комплексону II : 10 г комплексону II розчинити у воді, додати метилловий оранжевий та відтитрувати 1 н. розчином аміаку до появи жовтого забарвлення. Потім додати ще 92% всієї доданої кількості аміаку та довести об'єм дистильованою водою до 1 л. Приготований розчин не повинен змінювати pH розчину $CaCl_2$, нейтралізованого до $pH = 5,4$ (в присутності суміші метилового червоного та метиленового синього), в іншому випадку потрібно довести до відповідного значення pH додаванням азотної кислоти чи аміаку.

Порядок роботи: 100 мл розчину об'єкту аналізу, що містить близько 100 мг плюмбуму, обережно нейтралізувати аміаком до появи помутніння, яке потім розчинити додаванням краплі азотної кислоти. Після введення 5 крапель розчину пірокатехінового фіолетового додати стільки 10%-ного розчину уротропіну, щоб розчин забарвився у глибокий синій колір. Потім титрувати розчином чотирьохамонійної солі комплексону II до переходу забарвлення у сіре. Повторно додати уротропін (біля 1 мл), розчин знову повинен посиніти. Дотитрувати розчином титранту до появи чисто жовтого забарвлення. Знову додаючи уротропін, можна переконатися в тому, чи зв'язаний у комплекс весь

свинець (у цьому випадку не повинно з'являтися синє забарвлення). Для вказаної концентрації свинцю звичайно достатньо 2-4 мл уротропіну.

Для контролю в розчин можна додати аміачний буферний розчин з $pH = 10$. Повинне з'явитися фіолетове забарвлення, яка доводить, що весь свинець зв'язаний комплексом. Вміст свинцю розрахувати за формулою:

$$\% \text{ PbO} = \frac{N(\text{комплексону II}) \cdot V(\text{комплексону II}) \cdot E(\text{PbO}) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}}},$$

де $N(\text{комплексону II})$ – нормальність розчину комплексону II, г-екв/л; $V(\text{комплексону II})$ – об'єм комплексону II, витраченого на титрування, мл; $E(\text{PbO})$ – еквівалентна маса оксиду свинцю, 111,60 г/г-екв; $m_{\text{солі}}$ – наважка вихідної солі – об'єкту, взятого на аналіз, г.

Приклад 7. Комплексометричне визначення феруму(III).

Принцип методу : Звичайно залізо(III) титрують безпосередньо комплексом у присутності саліцилової кислоти або роданіду калію чи амонію. Роданідом як індикатором користуються для визначення вмісту заліза у природних водах.

Тривалентне залізо, зв'язане трилоном Б у комплексну сполуку, реагує в аміачному розчині з еріхромом чорним Т, очевидно в результаті його окислювальної дії. В кінці кінців знову утворюється червоно-фіолетове «необоротне» забарвлення, яке не дозволяє не тільки визначати залізо прямим титруванням або оберненим шляхом, але практично і визначати будь-які інші елементи.

а) Визначення з еріхромом чорним Т.

Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- мірна колба на 100 мл;
- лійка;
- аналітичні терези;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви: Комплексон III (трилон Б) або комплексон IV, 0,05 н. розчин; Сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 н. розчин; Буферний розчин піридину або

уротропіну – 200 г/л, рН \approx 5,5; Індикатор – еріохром чорний Т (1:100, 1 г індикатора : 100 г NaCl).

Комплексонометрично з індикатором еріохромом чорним Т визначають кількісний вміст Fe^{3+} оберненим титруванням розчином сульфату цинку.

Порядок роботи: Приготувати розчин досліджуваного об'єкту в мірній колбі на 100 мл шляхом кількісного перенесення наважки, що розраховується за формулою: $m = N \cdot E \cdot V$, де m - наважка, г; N - нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л (0,05 н.); E - еквівалентна маса солі, г/г-екв; V - об'єм мірної колби для приготування розчину – 0,1 л.

До слабкокислого розчину, який аналізують, і містить не більше 25 мг Fe^{3+} , додати в невеликому надлишку розчин трилону Б, розбавити дистильованою водою до 200 мл. Додати 3-10 мл розчину піридину (уротропіну) та твердого індикатора, відтитрувати надлишок трилону Б розчином сульфату цинку до переходу зелено-синього забарвлення індикатора в червоне.

Процентний вміст заліза(III) в перерахунку на Fe_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)) \cdot E(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л; V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл; $N(\text{ZnSO}_4)$ – нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л; $V(\text{ZnSO}_4)$ – об'єм розчину сульфату цинку, витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл; $E(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ – еквівалентна маса оксиду заліза, 79,85 г/г-екв; $V_{\text{колби}}$ - об'єм мірної колби, мл; $V_{\text{проби}}$ - об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл.

б) Визначення вмісту заліза(III) з індикатором роданідом.

Реактиви: Трилон Б, 0,05 N розчин; Сульфатна кислота H_2SO_4 , 1 н. розчин; Індикатор роданід амонію або калію, 10%-ний водний розчин.

Порядок роботи : 100 мл розчину (при необхідності розбавити) підкислити 4 мл 1 н. розчину H_2SO_4 і титрувати комплексом при 50 °С.

в) Визначення вмісту заліза(III) з індикатором пірокатехіновим фіолетовим (зворотним титруванням).

Порядок роботи : До слабкокислого розчину солі ферум(III), який аналізують, і містить до 25 мг заліза, додати в надлишку трилон Б, розбавити до 100-200 мл і при постійному перемішуванні додати в достатній кількості піридин (3 – 10 мл) або уротропін. Потім додати пірокатехіновий фіолетовий і

відтитрувати 0,05 н. розчином сульфату міді до появи інтенсивно синього забарвлення (перехід забарвлення дуже чіткий).

П р и к л а д 8. Трилометричне визначення Al^{3+} .

Принцип методу : Йони Al^{3+} утворюють з трилоном Б стійкий комплекс ($K = 1,35 \cdot 10^{16}$) із молярним співвідношенням компонентів 1:1. Титрування Al^{3+} проводять при $pH > 4,2$. Пряме титрування виконують у гарячих розчинах, оскільки аквакомплекси алюмінію кінетично інертні, а гідратна оболонка заміщується на трилон Б тільки при нагріванні. Краще використовувати обернене титрування. Надлишок трилону Б відтитровують сульфатом міді(II) у присутності індикатора мурексиду.

Реактиви : Трилон Б, 0,05 н. стандартний розчин; Сульфат міді(II), 0,02 н. стандартний розчин; Ацетат амонію, 50% розчин; Індикатор мурексид (суміш з NaCl 1:100)

Порядок роботи : Наважку солі алюмінію 10-20 мг розчинити у воді в мірній колбі 50 мл. Аліквотну частину (10 мл) відібрати піпеткою і внести в колбу для титрування. Із бюретки додати 10 мл розчину трилону Б і розбавити водою до загального об'єму 50 мл. До утвореного розчину додати 5 мл розчину ацетату амонію (титрований розчин має pH 5-6), нагріти до утворення парів протягом 5 хв., охолодити, додати на кінчику шпателя 20-30 мг мурексиду і відтитрувати розчином сульфату міді(II) до зміни забарвлення розчину із фіолетового на зелено-жовте, стійке не менше 30 с.

Процентний вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 обчислюється за формулою:

$$\%Al_2O_3 = \frac{(N_{тр} \cdot V_{тр} - N_{CuSO_4} \cdot V_{CuSO_4}) \cdot E(Al_2O_3) \cdot V_{колби} \cdot 100\%}{V_{піпетки} \cdot 1000 \cdot m_{соли}}$$

де $N_{тр}$ – нормальність трилону Б, г-екв/л; $V_{тр}$ – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл; N_{CuSO_4} – нормальність розчину сульфату міді(II), г-екв/л; V_{CuSO_4} – об'єм розчину сульфату міді(II), витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл; $E(Al_2O_3)$ – еквівалентна маса алюмінію, $E(Al_2O_3) = M(Al_2O_3)/2 = 50,98$ г/г-екв; $V_{колби}$ – об'єм мірної колби, мл; $m_{соли}$ – наважка солі, г; $V_{піпетки}$ – об'єм піпетки, мл.

§ 35. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних питань комплексонометричного титрування

1. У чому полягає суть методу комплексонометричного титрування ?
2. Які титранти використовують в методі комплексонометрії ?
3. Приведіть приклади індикаторів, що застосовуються у комплексонометричному титруванні.
4. Наведіть у загальному вигляді реакцію, яка протікає при взаємодії іонів металу з трилоном Б, а також схематичну будову комплексу, який при цьому утворюється.
5. Як впливає рН середовища на комплексонометричне титрування ?
6. За допомогою яких речовин можна проводити стандартизацію трилону Б? Наведіть відповідну реакцію.
7. Як визначити точку стехіометричності при комплексонометричному титруванні ?
8. Чому визначення йонів Fe^{3+} за допомогою ЕДТА проводять у кислому середовищі, а йони Ca^{2+} і Mg^{2+} визначають у середовищі аміачного буфера?
9. У чому полягає механізм дії металохромних індикаторів при комплексонометричних визначеннях ?
10. Які сполуки називаються комплексонами ? Що таке хелати ? Напишіть формули внутрішньокомплексних сполук з комплексонами ?
11. Які речовини можна визначати методом комплексонометрії? Відповідь обґрунтуйте.
12. Які індикатори застосовуються при комплексонометричних визначеннях ?
13. Які умови приготування та зберігання титрантів в методі комплексонометрії ?
14. Вимоги до реакцій, які лежать в основі методу комплексонометрії.
15. Виготовлення титрованого розчину трилону Б (комплексону III). Як встановити титр цього розчину ?
16. Чому дорівнює фактор еквівалентності трилону Б при комплексонометричних визначеннях ? Чому дорівнює молярна маса еквіваленту металу, який визначають комплексонометричним методом ? Відповідь обґрунтуйте.
17. На титрування $25,0 \text{ см}^3$ розчину, який містить ферум(II) і ферум(III) витрачається $13,7 \text{ см}^3 0,1 \text{ н.}$ розчину трилону Б при $pH = 2$ і $29,6 \text{ см}^3$ при $pH = 6$. Визначити концентрацію кожного йону феруму в розчині у мг/см^3 .
18. Який об'єм $0,0200 \text{ моль/дм}^3$ розчину трилону Б витрачається на титрування $10,0 \text{ см}^3$ розчину $MgSO_4$ з титром рівним $0,0025 \text{ г/см}^3$?
19. У яких співвідношеннях взаємодіють катіони металів і трилона Б ?
20. Які атомні групи комплексна III утворюють зв'язки з іонами металів і який тип цих хімічних зв'язків ?
22. Вкажіть переваги комплексонометричного титрування перед іншими титриметричними методами
23. В якому методі у якості індикатора використовується еріохром чорний Т і які його хімічні властивості?
24. Складіть вираз константи дисоціації трилону Б за першою і другою стадією та оцініть до якого типу електролітів вони відносяться.

25. Скласти рівняння реакції Fe^{3+} з роданідом калію і визначити за якою ознакою її можна б було використати у методі комплексометрії
26. Дайте визначення поняттям «розчин з приготованим титром» і «розчин з встановленим титром» на прикладі методу комплексонометрії
27. Дайте визначення поняття «титрований розчин»
28. В якому титриметричному методі використовують аміачний буферний розчин і з яким інтервалом рН?
29. На що вказує індикатор в методі комплексонометрії і які речовини можна використати для цього ?
30. Яким вимогам повинна задовольняти вихідна (початкова) речовина методу комплексометричного титрування. Наведіть приклади таких речовин.
31. Сформулюйте закон еквівалентів стосовно методів титриметрії і наведіть для цього відповідний математичний вираз для взаємодії трилону Б з розчином, що містить іони Mg^{2+} ?
32. Які кількісні показники є умовою придатності реакції комплексоутворення для кількісного аналізу?
33. На яких типах реакцій базуються титриметричні методи аналізу?
34. У чому різниця між розчином з приготованим титром і встановленим титром і який із них можна використати у якості початкової речовини комплексометричного аналізу?
35. Дайте визначення нормальної (еквівалентної) концентрації розчину і як вона математично зв'язана з процентною концентрацією
36. Розрахувати еквівалент трилону Б, якщо його молярна маса дорівнює 372 г/моль і обґрунтувати розрахунок будовою молекули
37. Розрахувати величину наважки CaCO_3 для приготування 100 мл титрованого розчину, придатного для встановлення концентрації трилону Б з приблизною нормальністю 0,1 г-екв/л.
38. Розрахувати наважку Zn для приготування 200 мл титрованого розчину, придатного для встановлення концентрації трилону Б з приблизною нормальністю 0,1 г-екв/л .
39. Скласти рівняння реакцій для встановлення вмісту Sr^{2+} за титрованим розчином ЕДТА з буферним розчином рН = 10.
40. Розрахувати г-еквівалент $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для приготування титрованого розчину у методі трилонометрії.
41. Розрахувати величину наважки ЕДТА (372 г/моль) для приготування 200 мл 0,05 М розчину і визначити його нормальність.
42. Розрахувати наважку солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для приготування 100 мл 0,1 N розчину для титрування трилоном Б.
43. Скласти рівняння реакцій для встановлення нормальності розчину CuSO_4 за титрованим розчином ЕДТА з буферним розчином рН = 10.
53. Вказати у якому співвідношенні взаємодіє трилон Б з катіонами дво- і тривалентних металів і пояснити причину цього.
54. Скласти рівняння реакцій титрування трилоном Б (H_2Y^{2-}) іонів двовалентних металів з індикатором еріохромом чорним Т (H_2In^{2-}) у слабколужних розчинах. Пояснити можливість цього процесу.

ДОДАТКИ

Додаток 1

ТАБЛИЦЯ РОЗЧИННОСТІ СОЛЕЙ ТА ОСНОВ У ВОДІ

Іон	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	Н	М	P	М	Н	Н	Н	Н	Н	-	М	Н	Н	Н	М	Н	
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	М	P	P	P	Н	М	P	P	Г	P	P	
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Н	М	P	P	Г	P	P	
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	Н	М	-	P	М	P	P	
S ²⁻	P	P	P	P	P	Г	Г	P	Н	Г	Г	Н	Г	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	М
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	-	-	Г	-	Н	Н	Н	-	Н	-	Н	Н	
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	М	Н	М	P	P	P	P	P	М	М	P	P	Г	P	P	
PO ₄ ³⁻	P	М	P	P	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	М	Н	Н	М	-	-	Н	-	Н	М	Н	Г	Н	-	Н	Н	
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	P	P	-	Г	Н	Н	Н	Г	Г	Г	Г	Г	-	Г	Г	Г	Г	Г	Г	
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	
AcO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Г	P	P	Г	P	P	P	P	P	P	P	P	
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	М	Н	М	Г	Г	Г	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Г	Н	Н	

Умовні позначення: AcO⁻ – ацетат-іон CH₃COO⁻; P – речовина розчинна (> 1 г в 100 г води), М – речовина малорозчинна (0,001–1 г в 100 г води), Н – речовина нерозчинна (< 0,001 г в 100 г води), Г – речовина сильно гідролізується, - – речовину не одержано або вона нестабільна

Можливі окислювально-відновні числа деяких елементів

Елемент	Ступінь окислення										
	3-	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Cl			HCl Cl ⁻	Cl ₂	Cl ₂ O HClO ClO ⁻		HClO ₂ ClO ₂ ⁻	ClO ₂	HClO ₃ ClO ₃ ⁻	Cl ₂ O ₆ (ClO ₃)	Cl ₂ O ₇ HClO ₄ ClO ₄ ⁻
Br			HBr Br ⁻	Br ₂	Br ₂ O HBrO; BrO ⁻		HBrO ₂ BrO ₂ ⁻		HBrO ₃ BrO ₃ ⁻		HBrO ₄ BrO ₄ ⁻
I			HI I ⁻	I ₂	HIО IO ⁻				I ₂ O ₅ HIO ₃ IO ₃ ⁻		HIО ₄ ·2H ₂ O або H ₅ IO ₆
O		H ₂ O	H ₂ O ₂	O ₂		F ₂ O					
S		H ₂ S	FeS ₂	S		SO		SO ₂ H ₂ SO ₃ ; SO ₃ ²⁻		SO ₃ H ₂ SO ₄ SO ₄ ²⁻	
N	NH ₃ NH ₄ ⁺	N ₂ H ₄	NH ₂ OH	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃ HNO ₂ ; NO ₂ ⁻	NO ₂	N ₂ O ₅ HNO ₃ NO ₃ ⁻		
P	PH ₃			P			P ₂ O ₃ HPO ₃ ²⁻		P ₂ O ₅ PO ₄ ³⁻		
C	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C		CO		CO ₂ H ₂ CO ₃ ; CO ₃ ²⁻			
Pb				Pb		Pb ²⁺ PbO; PbO ₂ ²⁻		Pb ⁴⁺ PbO ₂ ; PbO ₃ ²⁻			
Al				Al			Al ³⁺ AlO ₂ ⁻ AlO ₃ ³⁻				
Лужно-земельні метали				Me ⁰		Me ²⁺					

Елемент	Ступінь окислення										
	3-	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Лужні метали				Me ⁰	Me ⁺						
Ag				Ag	Ag ⁺	Ag ²⁺					
Cu				Cu	Cu ⁺	Cu ²⁺					
Zn				Zn		Zn ²⁺					
Mn				Mn		Mn ²⁺	Mn ³⁺	MnO ₂		MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
Fe				Fe		Fe ²⁺	Fe ³⁺			FeO ₄ ²⁻	
Co				Co		Co ²⁺	Co ³⁺				
Ni				Ni		Ni ²⁺	Ni ³⁺				
Елемент	Ступінь окислення										
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

**Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем
у водних розчинах**

№ ц/п	Електродний процес	, В
1	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \bar{e} = \text{H}^-$	-2,23
2	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\bar{e} = \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1,50
3	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,40
4	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,05
5	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
6	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$	-0,85
7	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,83
8	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
9	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,61
10	$\text{NO}_3^- + \text{NO} + \bar{e} = 2\text{NO}_2$	-0,58
11	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
12	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
13	$\text{O}_2 + \bar{e} = \text{O}_2^-$	-0,56
14	$2\text{NH}_4^+ + 2\bar{e} = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$	-0,55
15	$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,508
16	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
17	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,45
18	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \quad (\text{pH} = 7)$	-0,414
19	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,40
20	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,30
21	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
22	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
23	$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,09
24	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
25	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05

№ ц/п	Электродный процесс	E_{298}° , В
26	$2H^{+} + 2e^{-} = H_2$	0,0000
27	$NO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} = NO_2^{-} + 2OH^{-}$	0,01
28	$Mn(OH)_3 + e^{-} = Mn(OH)_2 + OH^{-}$	0,10
29	$2NO_2^{-} + 3H_2O + 4e^{-} = N_2O + 6OH^{-}$	0,15
30	$S_4O_6^{2-} + 2e^{-} = 2S_2O_3^{2-}$	0,17
31	$ClO_4^{-} + H_2O + 2e^{-} = ClO_3^{-} + 2OH^{-}$	0,17
32	$SO_4^{2-} + 2H^{+} + 2e^{-} = H_2SO_3 + H_2O$	0,20
33	$2SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} = S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	0,20
34	$PbO_2 + H_2O + 2e^{-} = PbO + 2OH^{-}$	0,248
35	$Pb_3O_4 + H_2O + 2e^{-} = 3PbO + 2OH^{-}$	0,25
36	$JO_3 + 3H_2O + 6e^{-} = J^{-} + 6OH^{-}$	0,26
37	$ClO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} = ClO_2^{-} + 2OH^{-}$	0,35
38	$Fe(CN)_6^{3-} + e^{-} = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
39	$2H_2SO_3 + 2H^{+} + 4e^{-} = 3H_2O + S_2O_3^{2-}$	0,40
40	$O_2 + H_2O + e^{-} = OH^{-} + HO_2^{-}$	0,40
41	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} = 4OH^{-}$	0,401
42	$NH_4OH + 2H_2O + 2e^{-} = NH_4OH + 2OH^{-}$	0,42
43	$H_2SO_3 + 4H^{+} + 4e^{-} = S + 3H_2O$	0,45
44	$IO^{-} + H_2O + 2e^{-} = I^{-} + 2OH^{-}$	0,49
45	$ClO_4^{-} + 4H_2O + 8e^{-} = Cl^{-} + 8OH^{-}$	0,51
46	$2ClO^{-} + 2H_2O + 2e^{-} = Cl_2 + 4OH^{-}$	0,52
47	$I_2 + 2e^{-} = 2I^{-}$	0,534
48	$BrO_3^{-} + 2H_2O + 4e^{-} = BrO^{-} + 4OH^{-}$	0,54
49	$MnO_4^{-} + e^{-} = MnO_4^{2-}$	0,54
50	$JO_3^{-} + 2H_2O + 4e^{-} = JO^{-} + 4OH^{-}$	0,56
51	$MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e^{-} = MnO_2 + 4OH^{-}$	0,57
52	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^{-} = MnO_2 + 4OH^{-}$	0,58
53	$ClO_2^{-} + H_2O + 2e^{-} = ClO^{-} + 2OH^{-}$	0,59

№ ц/п	Электродный процесс	E_{298}^0 , В
54	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
55	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,62
56	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \bar{e} = \text{CuBr}$	0,657
57	$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8\bar{e} = 3\text{NH}_4^+$	0,66
58	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66
59	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
60	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74
61	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
62	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
63	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,80
64	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
65	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89
66	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
67	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
68	$\text{HJO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,99
69	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
70	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	1,0652
71	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HNO}_2$	1,07
72	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{J}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
73	$\text{ClO}_2 + \bar{e} = \text{ClO}_2^-$	1,16
74	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
75	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,195
76	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21
77	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
78	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
79	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{HClO}_2$	1,275
80	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,29
81	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33

№ ц/п	Электродный процесс	E_{298}° , В
82	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
83	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\bar{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,34
84	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	1,3595
85	$\text{JO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{J}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,40
86	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
87	$\text{HJO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,45
88	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,47
89	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
100	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} = \text{Mn}^{2+}$	1,51
101	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
102	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56
103	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,59
104	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,63
105	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,64
106	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
107	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$	1,69
108	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
109	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
110	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	1,82
111	$\text{NH}_3 + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$	1,96
112	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
113	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
114	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	2,65
115	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HF}$	3,06

ОСНОВНІ СПОСОБИ ВИРАЗУ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ ТА ЗВ'ЯЗОК МІЖ НИМИ

Спосіб виразу концентрації		Формула для перерахунку			
Назва та визначення	Позначення та одиниці вимірювання	M	N	T	P
Молярна (молярність) – кількість молів розчиненої речовини в 1 л розчину	C_m , M, моль/л	M	$\frac{N \cdot E}{M_p}$	$\frac{T \cdot 1000}{M_p}$	$\frac{P \cdot 10d}{M_p}$
Нормальна (еквівалентна) – визначається числом моль-еквівалентів (грам-еквівалентів) розчиненої речовини в 1 л розчину	C_n , н., N, г-екв/л	$\frac{M \cdot M_p}{E}$	N	$\frac{T \cdot 1000}{E}$	$\frac{P \cdot 10d}{E}$
Титр – кількість грамів речовини, що містяться в 1 мл розчину	T, г/мл	$\frac{M \cdot M_p}{1000}$	$\frac{N \cdot E}{1000}$	T	$\frac{P \cdot d}{100}$
Процентна – кількість грамів розчиненої речовини в 100 г розчину	P, ω , % (мас.)	$\frac{M \cdot M_p}{10d}$	$\frac{N \cdot E}{10d}$	$\frac{T \cdot 100}{d}$	P
Моляльна – кількість молів розчиненої речовини в 1000 г розчинника	C_{mol} , m, моль/1000 г	$\frac{M \cdot 1000}{1000d - M \cdot M_p}$	$\frac{N \cdot E \cdot 1000}{(1000d - N \cdot E)M_p}$	$\frac{T \cdot 1000 \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M_p)M_p}$	$\frac{P \cdot 10d \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M_p)M_p}$

Позначення: E – еквівалент сполуки; M_p – молярна маса; d – густина розчину.

Добуток розчинності малорозчинних речовин

Сполука	ДР	Сполука	ДР	Сполука	ДР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CsMnO ₄	$9,1 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cs ₂ SiF ₆	$1,26 \cdot 10^{-5}$	Ni ₂ P ₂ O ₇	$1,7 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ⁻)	$2,2 \cdot 10^{-20}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Cu ₃ (PO ₄) ₂	$1,7 \cdot 10^{-25}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻)	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Cu ₂ P ₂ O ₇	$8,3 \cdot 10^{-16}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
AlPO ₄	$5,8 \cdot 10^{-19}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ⁻)	$5,0 \cdot 10^{-16}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂ (Fe ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,0 \cdot 10^{-15}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻)	$3,2 \cdot 10^{-38}$	Pb(OH) ₄	$6,5 \cdot 10^{-71}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	Sn(OH) ₂ (Sn ²⁺ , 2OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-23}$
Bi(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-32}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Sn(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-57}$
Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ CO ₃ (Hg ₂ ²⁺ , CO ₃ ²⁻)	$8,9 \cdot 10^{-17}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Li ₂ CO ₃	$4 \cdot 10^{-3}$	Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻)	$5,5 \cdot 10^{-6}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,1 \cdot 10^{-31}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	SrMoO ₄	$2 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₃	$1,3 \cdot 10^{-8}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂ (Mg ²⁺ , 2OH ⁻)	$6,0 \cdot 10^{-10}$	SrSO ₃	$4 \cdot 10^{-8}$
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-14}$	Tl ₂ SO ₄	$4 \cdot 10^{-3}$
Cd(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-19}$	MgSO ₃	$3 \cdot 10^{-3}$	UO ₂ NH ₄ PO ₄	$4,4 \cdot 10^{-27}$
CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	MnC ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$	U(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-45}$
Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	MgNH ₄ PO ₄	$1 \cdot 10^{-12}$	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$
Co(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-45}$	Mn(OH) ₂ (Mg ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,9 \cdot 10^{-13}$	SrC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Mo(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-50}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
CrPO ₄	$2,4 \cdot 10^{-23}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$

Ступінь дисоціації кислот, основ та солей у водних розчинах при 18 °С

Назва електроліту	Формула	Ступінь дисоціації, %	
		в 1н. розчині	в 0,1н. розчині
Кислоти			
Борна	H_3BO_3	-	0,01
Сірководнева	H_2S	-	0,07
Карбонова	H_2CO_3	-	0,17
Ацетатна	CH_3COOH	0,4	1,3
Фтористоводнева	HF	7	15
Ортофосфатна	H_3PO_4	-	27
Щавлева	$H_2C_2O_4$	-	50
Сірчиста	H_2SO_3	-	34
Сульфатна	H_2SO_4	51	58
Бромистоводнева	HBr	-	90
Йодистоводнева	HI	-	90
Нитратна	HNO_3	82	92
Соляна	HCl	78	91
Основи			
Гідроксид амонію	NH_4OH	0,4	1,3
Їдкий калій	KOH	77	88
Їдкий натрій	$NaOH$	74	84
Гідроксид літію	$LiOH$	-	63
Гідроксид кальцію	$Ca(OH)_2$	-	98
Гідроксид барію	$Ba(OH)_2$	69	80
Гідроксид стронцію	$Sr(OH)_2$	-	98
Солі			
Сульфат міді	$CuSO_4$	-	40
Сульфат натрію	Na_2SO_4	45	65
Сульфат калію	K_2SO_4	53	72
Нітрат срібла	$AgNO_3$	58	81
Солі типу K^+A^-	$KNO_3, NaCl, NaBr$	52-67	86-99
Солі типу $K_3^+A^{3-}$ або $K^3^+A_3^-$	$K_3PO_4, AlCl_3$	-	65
Солі типу $K^2^+A_2^-$ або $K_2^+A^{2-}$	$BaCl_2, K_2SO_4$	-	69-76
Солі типу $K^2^+A^{2-}$	$ZnSO_4, MgSO_4$	-	43-93

Константи дисоціації деяких кислот та основ при 25⁰ С

Сполука	Вираз для константи дисоціації	K _{дис}
HF	$K = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$	6,8·10 ⁻⁴
HCl	$K = \frac{[H^+][Cl^-]}{[HCl]}$	1,0·10 ⁻⁷
HBr	$K = \frac{[H^+][Br^-]}{[HBr]}$	1,0·10 ⁻⁹
HI	$K = \frac{[H^+][I^-]}{[HI]}$	1,0·10 ⁻¹¹
HClO	$K = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]}$	5,0·10 ⁻⁸
HClO ₂	$K = \frac{[H^+][ClO_2^-]}{[HClO_2]}$	1,1·10 ⁻²
HBrO	$K = \frac{[H^+][BrO^-]}{[HBrO]}$	2,5·10 ⁻⁹
HIO	$K = \frac{[H^+][IO^-]}{[HIO]}$	2,3·10 ⁻¹¹
HIO ₃	$K = \frac{[H^+][IO_3^-]}{[HIO_3]}$	1,6·10 ⁻¹
H ₂ S	$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$	5,7·10 ⁻⁸
	$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$	1,0·10 ⁻¹⁴
H ₂ SO ₃	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$	1,6·10 ⁻²
	$K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$	6,3·10 ⁻⁸
H ₂ SO ₄	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$	1,0·10 ³
	$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$	1,2·10 ⁻²
HNO ₂	$K = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$	5,1·10 ⁻⁴

Сполука	Вираз для константи дисоціації	$K_{дис}$
H_3PO_4	$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ $K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$ $6,31 \cdot 10^{-8}$ $1,26 \cdot 10^{-12}$
$H_4P_2O_7$	$K_1 = \frac{[H^+][H_3P_2O_7^-]}{[H_4P_2O_7]}$ $K_2 = \frac{[H^+][H_2P_2O_7^{2-}]}{[H_3P_2O_7^-]}$ $K_3 = \frac{[H^+][HP_2O_7^{3-}]}{[H_2P_2O_7^{2-}]}$ $K_4 = \frac{[H^+][P_2O_7^{4-}]}{[HP_2O_7^{3-}]}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$ $2,3 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$ $4,3 \cdot 10^{-10}$
$HCOOH$	$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
CH_3COOH	$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$
$H_2C_2O_4$	$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$
H_2SiO_3	$K_1 = \frac{[H^+][HSiO_3^-]}{[H_2SiO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+][SiO_3^{2-}]}{[HSiO_3^-]}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$
H_2PbO_2	$K_1 = \frac{[H^+][HPbO_2^-]}{[H_2PbO_2]}$	10^{-11}

Продовження таблиці додатку 7

Сполука	Вираз для константи дисоціації	$K_{дис}$
$H_2B_4O_7$	$K_1 = \frac{[H^+][HB_4O_7^-]}{[H_2B_4O_7]}$ $K_2 = \frac{[H^+][B_4O_7^{2-}]}{[HB_4O_7^-]}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$ $2,0 \cdot 10^{-8}$
$HAIO_2$	$K = \frac{[H^+][AlO_2^-]}{[HAIO_2]}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$
H_2MnO_4	$K_1 = \frac{[H^+][HMnO_4^-]}{[H_2MnO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][MnO_4^{2-}]}{[HMnO_4^-]}$	$\sim 10^{-1}$ $7,1 \cdot 10^{-11}$
$HMnO_4$	$K = \frac{[H^+][MnO_4^-]}{[HMnO_4]}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
H_2CrO_4	$K_1 = \frac{[H^+][HCrO_4^-]}{[H_2CrO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]}$	$6 \cdot 10^{-1}$ $3 \cdot 10^{-7}$
H_2PbO_2	$K_1 = \frac{[H^+][HPbO_2^-]}{[H_2PbO_2]}$	$2 \cdot 10^{-16}$
$AgOH$	$K = \frac{[Ag^+][OH^-]}{[AgOH]}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
$Al(OH)_3$	$K_3 = \frac{[Al^{3+}][OH^-]}{[AlOH^{2+}]}$	$1,38 \cdot 10^{-9}$
$Ba(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Ba^{2+}][OH^-]}{[Ba(OH)^+]}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
$Ca(OH)_2$	$K_1 = \frac{[Ca(OH)^+][OH^-]}{[Ca(OH)_2]}$ $K_2 = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]}{[Ca(OH)^+]}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$ $4,0 \cdot 10^{-3}$
$Co(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Co^{2+}][OH^-]}{[CoOH^+]}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$Cr(OH)_3$	$K_3 = \frac{[Cr^{3+}][OH^-]}{[CrOH^{2+}]}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$

Сполука	Вираз для константи дисоціації	$K_{дис}$
$Cu(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Cu^{2+}][OH^-]}{[CuOH^+]}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{[FeOH^+]}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$Fe(OH)_3$	$K_2 = \frac{[FeOH^{2+}][OH^-]}{[Fe(OH)_2^+]}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	$K_3 = \frac{[Fe^{3+}][OH^-]}{[FeOH^{2+}]}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
$Mn(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Mn^{2+}][OH^-]}{[MnOH^+]}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$Mg(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]}{[MgOH^+]}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$NaOH$	$K = \frac{[Na^+][OH^-]}{[NaOH]}$	5,9
$Ni(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Ni^{2+}][OH^-]}{[NiOH^+]}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
NH_4OH	$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$Pb(OH)_2$	$K_1 = \frac{[Pb(OH)^+][OH^-]}{[Pb(OH)_2]}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
	$K_2 = \frac{[Pb^{2+}][OH^-]}{[Pb(OH)^+]}$	$3 \cdot 10^{-8}$
$Sr(OH)_2$	$K_2 = \frac{[Sr^{2+}][OH^-]}{[SrOH^+]}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$Zn(OH)_2$	$K_1 = \frac{[Zn(OH)^+][OH^-]}{[Zn(OH)_2]}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]}{[Zn(OH)^+]}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Густина водних розчинів основ при 18 °С, г/см³

%	КОН	NaOH	NH ₃	%	КОН	NaOH	NH ₃
4	1,033	1,046	0,983	34	1,334	1,374	0,889
6	1,048	1,069	0,973	36	1,358	1,395	0,884
8	1,065	1,092	0,967	38	1,384	1,416	-
10	1,082	1,115	0,960	40	1,411	1,437	-
12	1,100	1,137	0,958	42	1,437	1,458	-
14	1,118	1,159	0,946	44	1,460	1,478	-
16	1,137	1,181	0,939	46	1,485	1,499	-
18	1,156	1,203	0,932	48	1,511	1,519	-
20	1,176	1,225	0,926	50	1,538	1,540	-
22	1,196	1,247	0,919	52	1,564	1,560	-
24	1,217	1,268	0,913	54	1,590	1,580	-
26	1,240	1,289	0,908	56	1,616	1,601	-
28	1,263	1,310	0,903	58	-	1,622	-
30	1,286	1,332	0,898	60	-	1,643	-
32	1,310	1,352	0,893				

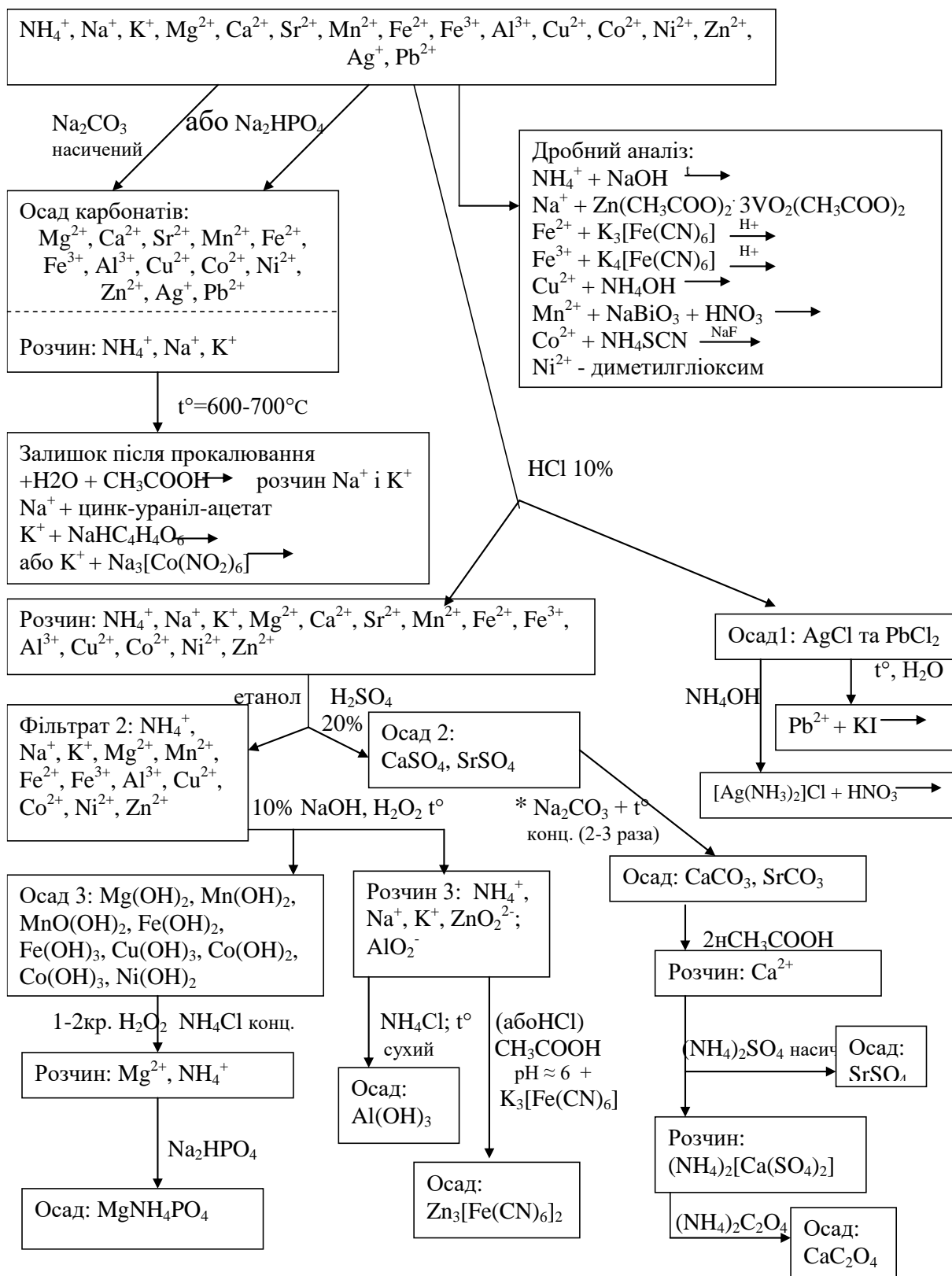
Густина водних розчинів кислот при 18 °С у г/см³

%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
4	1,027	1,020	1,018	52	1,415	1,322	-
6	1,038	1,031	1,028	54	1,435	1,334	-
8	1,052	1,043	1,038	56	1,456	1,345	-
10	1,066	1,054	1,047	58	1,477	1,356	-
12	1,080	1,066	1,057	60	1,498	1,367	-
14	1,095	1,078	1,068	62	1,520	1,377	-
16	1,109	1,090	1,078	64	1,542	1,387	-
18	1,124	1,103	1,088	66	1,565	1,396	-
20	1,139	1,115	1,098	68	1,587	1,405	-
22	1,155	1,128	1,108	70	1,611	1,413	-
24	1,170	1,140	1,119	72	1,634	1,422	-
26	1,176	1,153	1,129	74	1,657	1,430	-
28	1,202	1,167	1,139	76	1,681	1,438	-
30	1,219	1,180	1,149	78	1,704	1,445	-
32	1,235	1,193	1,159	80	1,727	1,452	-
34	1,252	1,207	1,169	82	1,749	1,459	-
36	1,268	1,221	1,179	84	1,769	1,466	-
38	1,286	1,234	1,189	86	1,787	1,372	-
40	1,303	1,246	1,198	88	1,802	1,477	-
42	1,321	1,259	-	90	1,814	1,483	-
44	1,338	1,272	-	92	1,824	1,487	-
46	1,357	1,285	-	94	1,8312	1,491	-
48	1,376	1,298	-	96	1,8355	1,495	-
50	1,395	1,310	-	98	1,8395	1,501	-
				100	1,8305	1,513	-

Константи стійкості деяких комплексних іонів

Комплексоутворювач	Дисоціація комплексного іона	Константа стійкості	$\rho \beta_c$
Ag⁺	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$1,1 \cdot 10^7$	7,03
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{21}$	21,1
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{13}$	13,6
	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{SCN}^-$	$3,7 \cdot 10^8$	7,57
	$[\text{AgEDTA}]^{3-} \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{EDTA}^{4-}$	$2,1 \cdot 10^7$	7,32
Al³⁺	$[\text{AlF}_6]^{3-} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$6,9 \cdot 10^{19}$	19,84
	$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{16}$	16,8
	$[\text{AlEDTA}]^- \Leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,4 \cdot 10^{16}$	16,13
Cd²⁺	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,3 \cdot 10^7$	7,12
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,1 \cdot 10^{18}$	18,85
	$[\text{CdEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$3,1 \cdot 10^{16}$	16,48
Co²⁺	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,6 \cdot 10^5$	5,55
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,3 \cdot 10^5$	5,11
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,3 \cdot 10^{17}$	17,11
	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$6,0 \cdot 10^1$	1,78
	$[\text{CoEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,1
Co³⁺	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \Leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$3,2 \cdot 10^{32}$	32,51
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \Leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{64}$	64,0
	$[\text{CoEDTA}]^- \Leftrightarrow \text{Co}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{36}$	36,0
Cu²⁺	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,7 \cdot 10^{12}$	12,67
	$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,1 \cdot 10^8$	8,04
	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$2,0 \cdot 10^{27}$	27,3
	$[\text{CuEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,8
Hg²⁺	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,9 \cdot 10^{19}$	19,28
	$[\text{HgI}_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$6,7 \cdot 10^{29}$	29,83
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$2,5 \cdot 10^{41}$	41,4
	$[\text{HgEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,4 \cdot 10^{22}$	22,15
Fe²⁺	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{24}$	24,0
	$[\text{FeEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$9,8 \cdot 10^{14}$	14,45
Fe³⁺	$[\text{FeF}_6]^{3-} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,1
	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{20}$	20,2
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{31}$	31,0
	$[\text{FeEDTA}]^- \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,1
Ni²⁺	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$5,4 \cdot 10^8$	8,76
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,4 \cdot 10^{13}$	13,75
	$[\text{NiEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$2,8 \cdot 10^{18}$	18,45
Pb²⁺	$[\text{PbEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	18,2
Zn²⁺	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,9 \cdot 10^9$	9,46
	$[\text{ZnEDTA}]^{2-} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$3,1 \cdot 10^{16}$	16,5
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,7 \cdot 10^{16}$	16,89

Схема аналізу суміші катіонів 1-4 груп



Осад 3: $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$,
 $MnO(OH)_2$, $Fe(OH)_2$,
 $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_3$, $Co(OH)_3$,
 $Ni(OH)_2$

↓ 10% NH_4Cl

Розчин: $[CO(NH_3)_6]^{3+}$,
 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

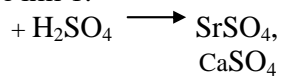
↓ KBr

Осад:
 $[Ni(NH_3)_6]Br_2$

↓ $C_4H_8N_2O_2$
 аміловий спирт

Осад:
 $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$

* Розчин 1:



якщо осад, то: (потім)

Розчин 1 + $(NH_4)_2SO_4$, t°
 насич

↓ осад $SrSO_4$

↓ розчин $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$

↓ + $(NH_4)_2C_2O_4$
 осад CaC_2O_4

Розчин задачі:
 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
 Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ,
 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ,
 Ag^+ , Pb^{2+}

↓ 10% NH_4OH +
 + 2-3 кр. H_2O_2

Осад: $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$,
 $Sr(OH)_2$, $MnO(OH)_2$, $Fe(OH)_3$,
 $Al(OH)_3$, $AgOH$, $Pb(OH)_2$

Розчин: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,
 $[CO(NH_3)_6]^{3+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$,
 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

↓ NH_4OH + NH_4Cl + $(NH_4)_2CO_3$

Осад: $CaCO_3$, $SrCO_3$,
 $(MgOH)_2CO_3$, $FeCO_3$,
 $Fe(OH)CO_3$,
 $(CuOH)_2CO_3$,
 $(ZnOH)_2CO_3$, Ag_2CO_3 ,
 $PbCO_3$, $(NiOH)_2CO_3$,
 $Al(OH)_3$

Розчин:
 NH_4^+ , Na^+ , K^+ ,
 Mg^{2+}

Осад:
 $MgNH_4PO_4$

↓ KBr
 Осад:
 $[Ni(NH_3)_6]Br_2$

↓ $C_4H_8N_2O_2$
 аміловий спирт

Осад:
 $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. – К.: Вища шк., 1982. – 544 с.
2. Крищенко В.П., Агеева В.С.. Практикум по технике лабораторных работ. – М.: Агропромиздат, 1987. – 288 с.
3. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа/ А.П. Крешков., К.Н. Мочалов, Ю.Я. Михайленко и др. – М.: Высш. шк., 1979. – 271 с.
4. Блок Н.И.. Качественный химический анализ. – М.: Госхимиздат, 1952. – 667 с.
5. Скуг Д., Уэст Д.. Основы аналитической химии. Т.1. –М.: Мир, 1979. - 480 с.; Т.2. – 438 с.
6. Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П.. Химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 448 с.
7. Васильев В.П.. Аналитическая химия. В 2 ч. – Ч. 1. – Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
8. Краткий справочник по химии /И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. - 829 с.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Госхимиздат, 1962. – 672 с.
10. Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочные таблицы по аналитической химии. – М.: Из-во МГУ, 1960. – 389 с.
11. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов /Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.:Высш. шк., 2000. – 494 с.
12. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз) /В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко, Л.М. Аббарбарчук та ін. – К.: НАУ, 2002, 2003. – 300 с.
13. Аналітична хімія (хімічний аналіз) /В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко, Л.М. Аббарбарчук, І.Д. Жилияк та ін. – Тернопіль: ТНПУ, 2008. – 300 с.
14. Аналітична хімія. В 2 ч. / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущепівська, Л.В. Войтенко . – К.: ДДП «Експодрук», 2016. – Ч.1 – 216 с.; Ч.2 – 198 с.
15. Аналітична хімія / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущепівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Аббарбарчук, Д.А. Савченко; Під ред. В.А. Копілевича. 2-е вид., випр. І доп. – К.: Редакційно-видавничий відділ НУБіП України. 2020. 259 с.

ФОРМИ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ДЛЯ ЗВІТУВАННЯ У ЕЛЕКТРОННОМУ НАВЧАЛЬНОМУ КУРСІ

Лабораторна робота 1. Техніка безпеки робіт в хімічному аналізі. Основні поняття якісного аналізу. Техніка виконання якісних аналітичних реакцій на прикладі першої групи катіонів: NH_4^+ , Na^+ , K^+

Результати виконання лабораторної роботи 1

Вивчення аналітичних реакцій відкриття катіонів

Реакції катіонів	Дія реагенту	Аналітична реакція і умови виконання
NH_4^+	NaOH	
	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	
K^+		
Na^+		

Таблиця спостережень дії реагентів на катіони I групи

Реагенти	Характерні продукти реакції з катіонами в стандартизованих умовах виконання аналітичної реакції		
	NH_4^+	K^+	Na^+
KOH або NaOH			
Na_2CO_3 або K_2CO_3			
реагент Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$			
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$			
$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$			
$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$			
$\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$			

Лабораторна робота 2. Реакції визначення та методи розділення катіонів 2-ї групи: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (3 бали)

Завдання для виконання лабораторної роботи 2

1. Вивчити аналітичні реакції на катіони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} дією:

$(\text{NH})_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$; KOH або NaOH ; NH_4OH ; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ або Na_2CO_3 ;
 H_2SO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ насичений; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (насичений розчин); $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
 $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$; $\text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3$; $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$;
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) + NH_4OH ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
 NH_4SCN або KSCN ; $\text{CH}_3\text{COONa} + t^\circ \text{C}$; NaOH (надлишок) + $\text{NH}_4\text{Cl} + t^\circ \text{C}$;
Алюмініон

2. Визначити умови селективності реакцій відкриття іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}

3. Скласти рівняння в молекулярному і іонному вигляді реакцій відкриття іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}

4. Скласти таблицю спостережень дії реагентів за п.1 на катіони 2 групи.

4) Таблиця спостережень дії реагентів на катіони 2 групи за завданням 4

Реагент	Характеристика продуктів реакцій катіонів 2 групи з груповими, селективними і специфічними реагентами і умови виконання аналітичних реакцій							
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Дія групового реагенту								
(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH								
+ NH ₄ OH надлишок								
+ CH ₃ COOH								
Дія загальних реагентів								
NaOH								
+ надлишок NaOH								
NH ₄ OH								
(NH ₄) ₂ CO ₃ або Na ₂ CO ₃								
H ₂ SO ₄								
+ (NH ₄) ₂ SO ₄ насичений								
H ₂ SO ₄ (розчинні сульфати) в ацетоні								
+ (NH ₄) ₂ SO ₄ насичений								
CaSO ₄ ·2H ₂ O (насичений розчин)								

Лабораторна робота 3.1: Реакції визначення та методи розділення катіонів 3-ї та 4-ї груп: Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{+} (4 бали).

Завдання для виконання лабораторної роботи 3.1

1. Вивчити аналітичні реакції на катіони 3 групи: Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , дією:

$(NH_4)_2HPO_4$ або Na_2HPO_4 ; KOH або $NaOH$ і їх надлишку; NH_4OH і його надлишку; $(NH_4)_2CO_3$ і його надлишку; KI ; $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; Дитизон ($C_{13}N_4H_{12}S$) у CCl_4 ; NH_4SCN + $(KSCN)$ і аміловий спирт; KNO_2 + CH_3COOH ; α -нітрозо- β -нафтол (реактив Іл'їнського) $C_{10}H_6(NO)OH$; Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) + NH_4OH ;

2. Вивчити аналітичні реакції на катіони 4 групи: Pb^{2+} , Ag^{+} дією:

HCl розведена у стехіометричній кількості; HCl надлишок (або HCl конц.); $(NH_4)_2HPO_4$ або Na_2HPO_4 ; $NaOH$ (KOH); NH_4OH і його надлишку; $(NH_4)_2CO_3$ і його надлишку; Na_2CO_3 ; H_2SO_4 (розведена); K_2CrO_4 ($K_2Cr_2O_7$); KI ; Дитизон ($pH \geq 8$).

3. Визначити умови селективності реакцій відкриття іонів Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{+}

4. Скласти рівняння в молекулярному і іонному вигляді реакцій відкриття іонів Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{+}

5. Скласти таблицю спостережень дії реагентів за п.1 і 2 на катіони 3 і 4 груп.

5) Таблиця спостережень дії реагентів на катіони 3 і 4 груп за завданням 5

Реагент	Характеристика продуктів реакцій катіонів 3-4 груп з груповими, селективними і специфічними реагентами і умови виконання аналітичних реакцій					
	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Ag ⁺
1	2	3	4	5	6	7
<i>Дія групового реагенту</i>						
(NH) ₂ HPO ₄ або Na ₂ HPO ₄						
+ NH ₄ OH надлишок						
+ CH ₃ COOH						
HCl						
<i>Дія загальних реагентів</i>						
NaOH						
+ надлишок NaOH						
NH ₄ OH надлишок						
(NH ₄) ₂ CO ₃ надлишок						
H ₂ SO ₄ розведена						
HCl						
K ₂ CrO ₄ (K ₂ Cr ₂ O ₇)						

Дія характерних реагентів						
KI						
K ₄ [Fe(CN) ₆]						
K ₃ [Fe(CN) ₆]						
Дитизон (C ₁₃ N ₄ H ₁₂ S) у CCl ₄						
NH ₄ SCN + (KSCN) і аміловий спирт						
KNO ₂ + CH ₃ COOH						
α-нітросо-β-нафтол (реактив Іл'їнського) C ₁₀ H ₆ (NO)OH						
Диметилгліоксим (реактив Чугасва) + NH ₄ OH						

Лабораторна робота 4 : Експериментальна задача на суміш катіонів 1-4 груп (20 балів)

Завдання для звітування про виконання лабораторної роботи 4

1. Скласти протокол аналізу контрольної задачі з вказанням всіх виконаних операцій і реакцій (згідно ходу аналізу за п.1) та зробленого висновку
2. Перевірити результати аналізу у викладача і здати звіт про виконану роботу (занесення оцінки у журнал обліку)

Результати виконання лабораторної роботи 4

- 1) Подаються у вигляді протоколу аналізу контрольної задачі, скорегованого до кожної чергової перевірки у викладача (до вірної відповіді)
- 2) Кількість перевірок відповіді не обмежується

Протокол № __ від «__» _____ 2020 р.

про аналіз контрольної задачі № ____ на суміш катіонів 1-4 груп

1.

Лабораторна робота 5.1 : Вивчення якісних реакцій визначення аніонів (4 бали)

Завдання для виконання лабораторної роботи 5

1. Вивчити аналітичні реакції на аніони 1-3 групи: BO_2^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- дією:

BaCl_2 ; H_2SO_4 ; AgNO_3 ; KMnO_4 у кислому середовищі ; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ або $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$; Магnezіальна суміш $\text{MgCl}_2 + (\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$; NH_4Cl (інші солі амонія) ; Молібденова рідина $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в присутності HNO_3 ;

H_2O_2 у присутності NH_3 ; FeSO_4 ; NH_4SCN або KSCN в присутності SnCl_2 ;
Хлорна вода (Cl_2) у присутності бензолу ; CuSO_4 ; Al , Zn в присутності лугів ; KI в присутності CH_3COOH або H_2SO_4 ; $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при нагріванні

2. Визначити умови селективності реакцій відкриття аніонів

3. Скласти рівняння в молекулярному і іонному вигляді реакцій відкриття іонів BO_2^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

4. Скласти таблицю спостережень дії реагентів за п.1 на аніони 1, 2 і 3 груп.

4) Таблиця спостережень дії реагентів на аніони за завданням 4

№ п/ п	Реактиви	Аніони												
		SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	BO ₂ ¹⁻ (B ₄ O ₇ ²⁻)	PO ₄ ³⁻	MoO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	CH ₃ COO ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
1.	BaCl ₂													
2.	BaCl ₂ у присутності HNO ₃													
3.	H ₂ SO ₄ (HCl)													
4.	C ₂ H ₅ OH в присутн. H ₂ SO ₄													
5.	Pb(CH ₃ COO) ₂ або Pb(NO ₃) ₂													
6.	Родизонат барія (BaC ₆ O ₆)													
7.	KMnO ₄ (розчин I ₂) в присутності H ₂ SO ₄ розв. (в кислому середовищі)													
8.	NH ₄ Cl (інші солі амонія)													
9.	Магnezіальна суміш MgCl ₂ +(NH ₄ OH+NH ₄ Cl)													

Лабораторна робота 6: Експериментальні контрольні завдання на аналіз хімічних сполук (солі, кислоти, оксиди, основи) - 30 балів

Завдання для виконання лабораторної роботи 6

1. Виконати якісний аналіз контрольних задач речовин за визначеними викладачем номерами
2. Скласти протоколи аналізу контрольних задач з указанням всіх виконаних операцій і реакцій (згідно ходу аналізу за п.1) та зроблених висновків
3. Перевірити результати аналізу у викладача і здати звіт про виконану роботу (занесення оцінки у журнал обліку)

Результати виконання лабораторної роботи 6

- 4) Подаються у вигляді протоколів аналізу контрольних задач, скорегованих до кожної чергової перевірки у викладача (до вірної відповіді)
- 5) Кількість перевірок відповіді не обмежується

Протокол № __ від «__» _____ 2020 р.
про аналіз контрольної задачі № ____ на якісний аналіз хімічної сполуки

Лабораторна робота 8-9: Експериментальна контрольна задача на визначення вмісту барію методом гравіметрії (40 балів)

Завдання для виконання лабораторної роботи 8-9

1. Освоїти на практиці правила:

- приготування реагентів заданої концентрації для методу гравіметрії;
- виконання аналітичних операцій процесу одержання чистих крупнокристалічних осадів, їх кількісного виділення із розчину, зневоднення і одержання вагової форми для методу гравіметрії;
- математичного розрахунку співвідношень між кількістю витратних реагентів аналізу та вмістом окремих інгредієнтів у досліджуваній речовині;
- розрахунку вмісту барію у задачі;
- складання протоколу аналізу;

2. Перевірити результати аналізу у викладача і здати звіт про виконану роботу (занесення оцінки у журнал обліку)

3. Оцінка точності виконаних вимірювань за критеріями наданими викладачем для занесення оцінки у журнал обліку.

Результати виконання лабораторної роботи 8-9

4) Подаються у вигляді протоколу аналізу контрольної задачі визначення вмісту барію у технічному хлориді барію методом гравіметрії з обов'язковим звітом за формою:

Аналітичні операції	Умовні позначення	Маса, г
Маса скла на технохімічних терезах	m_1	
Маса скла на аналітичних терезах	m_2	
Маса скла з $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ на технохімічних терезах	m_3	
Маса скла з $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ на аналітичних терезах	m_4	
Наважка $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	$m = m_4 - m_2$	
Маса тигля на технохімічних терезах	m_5	
Маса тигля на аналітичних терезах	m_6	
Маса тигля з $BaSO_4$ на технохімічних терезах	m_7	
Маса тигля з $BaSO_4$ на аналітичних терезах	m_8	
Маса осаду $BaSO_4$	$m_9 = m_8 - m_6$	
Вміст Ba у $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	$x\%$	

і виконаною розрахунковою частиною роботи :

Лабораторна робота 11 : Експериментальні контрольні задачі для визначення методом нейтралізації (20 балів)

Результати виконання лабораторної роботи 11

3) Подаються у вигляді протоколу аналізу визначення методом нейтралізації у формі таблиць результатів:

Таблиця 1. Приготування розчину бури і розрахунок нормальної концентрації титрованого розчину

№	Аналітична операція	Умовне позначення	Одиниця виміру	Результати вимірювань чи розрахунку
1.	Маса годинникового скельця на технохімічних вагах	m_1	г	
2.	Маса годинникового скельця на аналітичних вагах	m_2	г	
3.	Маса годинникового скельця з бурою на технохімічних вагах	m_3	г	
4.	Маса годинникового скельця з бурою на аналітичних вагах	m_4	г	
5.	Наважка бури	$m_5 = m_4 - m_2$	г	
6.	Об'єм мірної колби	V	мл	
7.	Титр розчину бури	$T = \frac{m_5}{V}$	г/мл	
8.	Нормальна концентрація розчину бури	$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$	г-екв/л	

Таблиця 2. Встановлення нормальності робочого розчину соляної кислоти

№ титрування	Об'єм розчину бури, мл*	Нормальність розчину бури, г-екв/л**	Об'єм HCl, витрачений на титрування, мл	Нормальність розчину HCl, г-екв/л
1				
2				
3				
...				

* - рівний об'єму піпетки, використаної для відбору аліквоти бури

** - визначена в Таблиці 1

Таблиця 3. Встановлення нормальності робочого розчину NaOH

№ титрування	Об'єм розчину NaOH, мл*	Нормальність розчину HCl, г-екв/л**	Об'єм HCl, витрачений на титрування, мл	Нормальність розчину NaOH, г-екв/л
1				
2				
3				

* - рівний об'єму піпетки, використаної для відбору аліквоти луку;

** - наведена в Таблиці 2, остання колонка.

Таблиця 4. Встановлення нормальності контрольної задачі розчину NaOH

№ титрування	Об'єм розчину контрольної задачі NaOH, мл*	Нормальність розчину HCl, г-екв/л**	Об'єм HCl, витрачений на титрування, мл	Нормальність контрольної задачі розчину NaOH, г-екв/л
1				
2				
3				
...				

* - рівний об'єму піпетки, використаної для відбору аліквоти луку;

** - наведена в Таблиці 2, остання колонка.

Таблиця 5. Встановлення тимчасової твердості води

№ титрування	Об'єм досліджуваної води, мл*	Нормальність розчину HCl, г-екв/л**	Об'єм HCl, витрачений на титрування, мл	Тимчасова твердість води, мг-екв/л
1				
2				
3				
...				

* - рівний об'єму води, використаної для відбору мірним циліндром – 100 мл;

** - наведена в Таблиці 2, остання колонка.

4) *Перевірити результати аналізу у викладача і здати звіт про виконану роботу (занесення оцінки у журнал обліку)*

Лабораторна робота 12.1 : Експериментальне контрольне завдання для визначення методом перманганатометрії (10 балів)

Результати виконання лабораторної роботи 12.1

- 1) Подаються у вигляді протоколів приготування розчинів, встановлення їх концентрацій і виконання контрольних експериментальних задач за прописами:

а) Встановлення нормальності розчину перманганату

Таблиця 1. Встановлення нормальності розчину $KMnO_4$

№ титрування	Об'єм розчину щавлевої кислоти, мл*	Нормальність титрованого розчину щавлевої кислоти, г-екв/л	Об'єм $KMnO_4$, витрачений на титрування, мл	Нормальність робочого розчину $KMnO_4$, г-екв/л
1				
2				
3				
...				

* - рівний об'єму піпетки, використаної для відбору аліквоти кислоти;

б) Контрольна задача 1 на визначення заліза

Таблиця 2. Встановлення вмісту заліза у модельному об'єкті солі Мора

№ титрування	Об'єм $KMnO_4$, витрачений на титрування, мл	Нормальність розчину $KMnO_4$ з встановленим титром, г-екв/л	Об'єм розчину солі Мора, мл*	Процентний вміст Fe в зразку солі Мора
1				
2				
3				
...				

* - рівний об'єму піпетки, використаної для відбору аліквоти кислоти;

Лабораторна робота 12.2 : Визначення методом йодометрії. Експериментальна контрольна задача (10 балів)

Результати виконання лабораторної роботи 12.2

Подаються у вигляді протоколів приготування розчинів, встановлення їх концентрацій і виконання контрольних експериментальних задач за прописами:

а) Приготування робочого розчину тіосульфату натрію і встановлення його нормальності за титрованим розчином перманганату калію

Результати виконання завдання у формі таблиці 1.

Таблиця 1. Встановлення нормальності розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

№ титрування	Об'єм KMnO_4 , витрачений на взаємодію з KI , мл	Нормальність титрованого розчину KMnO_4 , г-екв/л	Об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування, мл	Нормальність робочого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г-екв/л
1				
2				
3				
...				

* - рівний об'єму піпетки, використаної для відбору аліквоти кислоти

в) Контрольна задача 1 на визначення вмісту міді в $x\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Результати виконання завдання у формі таблиці 2.

Таблиця 2. Встановлення вмісту міді у контрольній задачі $x\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

№ титрування	Об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування, мл	Нормальність титрованого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г-екв/л	Об'єм розчину KI , використаного в аналізі, мл	Концентрація розчину KI , %	Наважка солі $x\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ для приготування розчину, г	Об'єм розчину контрольної задачі, мл	Процентний вміст Cu в зразку $x\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
1							
2							
3							
...							

Лабораторна робота 13.1 : Експериментальні контрольні задачі для визначення методом трилонометрії (10 балів)

Результати виконання лабораторної роботи 13.1

1) Подаються у вигляді протоколів приготування розчинів, встановлення їх концентрацій і виконання контрольних експериментальних задач за прописами:

а) приготування розчину трилону Б точної концентрації

Результати подаються у вигляді таблиці 1 приготування титрованого розчину трилону Б.

№	Аналітична операція	Умовне позначення	Одиниця виміру	Результати вимірювань чи розрахунку
1.	Маса годинникового скельця на технохімічних вагах	m_1	г	
2.	Маса годинникового скельця на аналітичних вагах	m_2	г	
3.	Маса годинникового скельця з трилоном Б на технохімічних вагах	m_3	г	
4.	Маса годинникового скельця з трилоном Б на аналітичних вагах	m_4	г	
5.	Наважка трилону Б	$m_5 = m_4 - m_2$	г	
6.	Об'єм мірної колби	V	мл	
7.	Титр розчину трилону Б	$T = \frac{m_5}{V}$	г/мл	
8.	Нормальна концентрація розчину трилону Б	$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$	г-екв/л	

б) експериментальна задача встановлення концентрації стронцію у воді

Таблиця 2. Вимірювання вмісту стронцію у воді

№ титрування	Об'єм води, мл	Нормальність розчину ЕДТА, г-екв/л	Об'єм титрованого розчину ЕДТА, мл	Вміст кальцію у воді, мг-екв/л
1				
2				
3				

в) Експериментальна задача 2 для визначення загальної твердості води

Результати виконання завдання у формі таблиці 3.

Таблиця 3. Встановлення загальної твердості води

№ титрування	Об'єм досліджуваної води, мл*	Нормальність трилону Б, г-екв/л**	Об'єм трилону Б, витрачений на титрування, мл	Загальна твердість води, мг-екв/л
1				
2				
3				
...				

ЗМІСТ

Передмова	3
Вступ	4
§1. Предмет і задачі аналітичної хімії.....	5
§2. Правила роботи в хімічній лабораторії, техніка безпеки і оформлення лабораторного журналу.....	7
Розділ I. Якісний аналіз	10
§3. Методи якісного аналізу. Хімічний напівмікрометод.....	10
§4. Посуд, обладнання і реактиви в якісному аналізі.....	10
§5. Деякі загальні елементи техніки лабораторних операцій.....	18
§6. Основні поняття якісного аналізу.....	21
§7. Загальні, групові, селективні реакції і реагенти. Способи розділення, концентрування і маскування іонів.....	24
§8. Принципи аналітичної класифікації біогенних катіонів.....	28
§9. Аміачно-фосфатний метод аналізу катіонів. Перша аналітична група катіонів (NH_4^+ , Na^+ , K^+).....	32
§10. Друга аналітична група катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}).....	38
§11. Третя аналітична група катіонів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).....	52
§12. Четверта аналітична група катіонів (Ag^+ , Pb^{2+}).....	63
§13. Аналіз суміші катіонів I-IV аналітичних груп.....	68
§14. Вправи для контролю самостійної підготовки з якісного аналізу катіонів.....	73
§15. Принципи аналітичної класифікації аніонів.....	77
§16. Перша аналітична група аніонів.....	79
§17. II аналітична група аніонів Cl^- , Br^- , I^-	90
§18. III аналітична група аніонів NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	94
§19. Аналіз суміші аніонів I, II, III груп : SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	97
§20. Якісний аналіз невідомої речовини за катіоном і аніоном.....	101
§21. Вправи для контролю самостійної підготовки з якісного аналізу аніонів та невідомої речовини.....	111
Розділ II. Кількісний аналіз	114
§22. Основні поняття кількісного хімічного аналізу.....	114
§23. Метрологічні характеристики кількісних методів аналізу.....	128
§24. Гравіметричний аналіз.....	132
§25. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних положень кількісного аналізу та гравіметрії.....	140
§26. Загальні положення титриметричного аналізу.....	142
§27. Метод кислотно-основного титрування (метод нейтралізації).....	148
§28. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних положень титриметрії і методу нейтралізації.....	173
§29. Методи окисно-відновного титрування (редоксметрії).....	176
§30. Застосування методу перманганатометрії.....	182
	258

§31. Застосування методу йодометрії.....	188
§32. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних питань редоксметрії.....	197
§33. Методи комплексоутворення.....	200
§34. Комплексонометричне титрування.....	202
§35. Вправи для контролю самостійної підготовки з загальних питань комплексометричного титрування.....	217
Додатки.....	219
Список використаної літератури.....	238
Форми виконання лабораторних робіт для звітування у електронному навчальному курсі.....	239

Навчальне видання

Копілевич Володимир Абрамович

Прокопчук Надія Миколаївна

Ущипівська Тетяна Іванівна

Войтенко Лариса Владиславівна

Абарбарчук Леонід Михайлович

Савченко Дмитро Анатолійович

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

для навчання за спеціальностями 101 «Екологія»

Навчальний посібник

Видання 2-е, виправлено і доповнено

За редакцією професора, доктора хімічних наук В.А. Копілевича

Ум.-друк. арк. 18,5