Волинський державний університет імені Лесі Українки
Ужгородський національний університет

Я. Р. БАЗЕЛЬ, О. Г. ВОРОНИЧ, Ж. О. КОРМОШ

ПРАКТИЧНИЙ КУРС АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник

Частина 1

Редакційно-видавничий відділ “Вежа”
Волинського державного університету імені Лесі Українки

Луцьк − 2004

УДК 543 (075.8)
ББК 24.4
Б 17

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів (лист № 14/18.2-1416 від 23.06.2004)

Рецензенти:

Балог Йосип Степанович, *д.х.н., професор, завідувач кафедри хімії Ніредьгазької вищої школи (Угорщина);*

Запорожець Ольга Антонівна, *д.х.н., професор кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка;*

Семенишин Дарія Іванівна, *д.х.н., професор кафедри аналітичної хімії Національного університету "Львівська політехніка"*

Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О.

Б17 Практичний курс аналітичної хімії: Навч. посіб.− Луцьк: Ред.-вид. відд. "Вежа" Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 2004.− Ч.1.− 260 с.

ISBN 966-600-153-5

ISBN 966-600-154-3 (ч.1)

У першій частині навчального посібника охарактеризовано хімічні методи аналізу, що є фундаментом підготовки хіміка-аналітика. Посібник складається з передмови, вступу, шести розділів, у яких розлянуто основи якісного та кількісного (титриметрія, гравіметрія) методів аналізу. Пропонується великий вибір лабораторних робіт, зокрема з аналізу реальних зразків. Особливу увагу приділено питанням організації самостійної роботи студентів.

Для студентів хімічних спеціальностей університетів. Може бути використаний студентами різних вищих навчальних закладів II−IV рівнів акредитації, для яких аналітична хімія є профільною дисципліною.

ISBN 966-600-153-5

ISBN 966-600-154-3 (ч.1.)

© Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О., 2004

ЗМІСТ

Передмова 7
Вступ 9
НАВЧАЛЬНА ПРОГРАМА КУРСУ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ” 12
РОБОЧА ПРОГРАМА лабораторних занять з аналітичної хімії для студентів хімічного факультету 17
СХЕМА рейтингової системи оцінки знань студентів з курсу “Аналітична хімія” 19
РОЗДІЛ 1. ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ ЯКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ 20
1.1. Загальні положення 20
1.2. Класифікації іонів на аналітичні групи (угруповання) 23
1.3. Обладнання, необхідне для проведення якісного аналізу 26
1.4. Техніка виконання аналітичних реакцій виявлення 30
1.5. Техніка виконання операцій розділення речовин 35
1.6. Загальні вказівки щодо виконання лабораторних робіт 39
1.7. Правила поведінки студентів у лабораторії 40
1.8. Правила техніки безпеки та охорони праці 41
1.9. Перша допомога при нещасних випадках 41
1.10. Вимоги до оформлення лабораторного журналу 46
РОЗДІЛ 2. РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІВ 47
2.1. Якісний аналіз катіонів 47
2.2. Якісний аналіз аніонів 83
2.3. Якісний аналіз деяких реальних об’єктів 100
2.3.1. Аналіз металів та сплавів 100
2.3.2. Речовини розчинні у воді (солі, мінеральні добрива) 102
2.3.3. Аналіз речовини, нерозчинної у воді 103
2.4. Аналіз органічних речовин 107
2.5. Тест-методи аналізу 107
РОЗДІЛ 3. ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ 113
3.1. Відбір і підготовка проб 113
3.2. Правила користування хіміко-аналітичним посудом 117
3.3. Техніка приготування розчинів реактивів 122

3.4. Розрахунки в титриметрії 127
3.5. Розрахунки в гравіметрії 129
3.6. Статистична обробка результатів аналізу 131
3.7. Оцінка сумнівних результатів. Q-тест 133
3.8. Оцінка адекватності результатів, отриманих декількома методами 134
3.9. Значущі цифри і правила заокруглення 135
РОЗДІЛ 4. ТИТРИМЕТРІЯ 138
4.1. Принцип методу титриметрії 138
4.2. Кислотно-основне титрування 142
4.2.1. Вихідні речовини. Приготування робочого розчину бури 143
4.2.2. Приготування розчину хлоридної (соляної) кислоти 144
4.2.3. Стандартизація розчину HCl 145
4.2.4. Приготування робочого розчину лугу 146
4.2.5. Стандартизація розчину натрію гідроксиду 147
4.2.6. Визначення Na_2CO_3 та $NaHCO_3$ у суміші 147
4.2.7. Визначення амоніаку в солях чи мінеральних добривах 149
4.3. Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія) 152
4.3.1. Перманганатометрія 153
4.3.1.1. Приготування розчину оксалатної кислоти 155
4.3.1.2. Приготування робочого розчину калій перманганату 155
4.3.1.3. Стандартизація розчину калій перманганату 156
4.3.1.4. Визначення оксалатної кислоти в розчині 157
4.3.1.5. Визначення Феруму в солі Мора 157
4.3.1.6. Визначення окислювальності води 158
4.3.1.7. Визначення двовалентного Мангану 159
4.3.1.8. Визначення Кальцію 161
4.3.1.9. Визначення вмісту гідроген пероксиду в розчині 164
4.3.2. Йодометрія 164
4.3.2.1. Визначення точки кінця титрування 165
4.3.2.2. Приготування робочого розчину калій дихромату 165
4.3.2.3. Приготування робочого розчину натрій тіосульфату 166

4.3.2.4. Стандартизація розчину натрій тіосульфату 167
4.3.2.5. Йодометричне визначення Купруму 168
4.3.2.6. Визначення “активного” Хлору у воді чи хлорному вапні 169
4.3.2.7. Визначення аскорбінової кислоти 169
4.3.3. Хроматометрія 170
4.3.3.1. Визначення двовалентного Феруму 170
4.3.4. Броматометрія 171
4.3.4.1. Приготування робочого розчину калій бромату 172
4.3.4.2. Визначення Стибію 172
4.4. Методи осаджувального титрування 173
4.4.1. Класифікація методів осаджувального титрування 174
4.4.2. Аргентометрія 175
4.4.2.1. Метод Гей-Люсаака 175
4.4.2.2. Метод Мора 175
4.4.2.3. Метод Фольгарда 176
4.4.2.4. Метод Фаянса 176
4.4.3. Робочі розчини аргентометрії 177
4.4.3.1. Приготування стандартного розчину NaCl 177
4.4.3.2. Приготування розчину $AgNO_3$ 177
4.4.3.3. Приготування розчину NH_4CNS (KCNS) та його стандартизація 178
4.4.3.4. Визначення Cl^- в технічній кухонній солі за методом Мора 179
4.4.3.5. Визначення хлорид-іонів за методом Фольгарда 179
4.4.3.6. Визначення хлорид-іонів за методом Фаянса 180
4.4.4. Меркурометрія 181
4.4.4.1. Приготування та стандартизація робочих розчинів 181
4.4.4.2. Визначення хлорид-іонів у технічних зразках солей 181
4.5. Методи комплексиметрії 182
4.5.1. Приготування робочого розчину Трилону Б 184
4.5.2. Встановлення концентрації розчину Трилону Б 184
4.5.3. Визначення загальної твердості води 185
4.5.4. Визначення вмісту у воді Кальцію і Магнію 185
РОЗДІЛ 5. ГРАВІМЕТРІЯ 187

5.1. Принцип методу 187
5.2. Техніка гравіметричних операцій 189
5.2.1. Фільтрування та промивання осадів 189
5.2.2. Висушування і прокалювання осаду 190
5.3. Гравіметричне визначення сульфатів 191
5.4. Гравіметричне визначення феруму (III) 193
5.5. Визначення води в технічному зразку барій хлориду 194
РОЗДІЛ 6. ЗАВДАННЯ ДЛЯ НДРС 196
6.1. Визначення води методом Карла Фішера 196
6.2. Визначення галогенів у органічних речовинах 196
6.3. Визначення Сульфуру в органічних речовинах 197
6.4. Визначення “бромного числа” полімеру 197
6.5. Визначення фенолу 198
6.6. Визначення естерного числа 199
6.7. Визначення карбонових кислот 199
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ 201
ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО ЕКЗАМЕНУ 226
ЛІТЕРАТУРА 231
ДОДАТКИ 233

Передмова

Курс аналітичної хімії вивчається у вищих навчальних закладах України II−IV рівнів акредитації різного профілю. Окрім класичних університетів − це фармацевтичні, медичні, біологічні, сільськогосподарські, хіміко-технологічні та інші вузи. Зрозуміло, що програми курсу аналітичної хімії суттєво відрізняються.

На жаль, поки що нема сучасних підручників та навчальних посібників, які б були орієнтовані на особливості викладання аналітичної хімії у вузах різного рівня та профілю, особливо з врахуванням тих глобальних змін, які відбулись у цій науці за останні десятиліття. Більше того, на даний час нема жодного сучасного підручника з аналітичної хімії українською мовою. Все це призводить до того, що спостерігається невідповідність провідного становища аналітичної хімії в науці, техніці, промисловості зі становищем у вищих навчальних закладах країни. В деяких спеціалістів (фізики, біологи, екологи, навіть хіміки) сформувались уявлення, що аналіз можна зробити і без фахівців-аналітиків. З'явились навіть нові назви, як − "аналітична фізика", "аналітична біологія" тощо. Вважаємо, що всім нам слід пам'ятати відомий вислів академіка І. Алімаріна, що аналітична хімія – це не лише аналіз, це – широка область знань, наука про визначення хімічного складу речовини, *незалежно від того*, якими методами чи способами зроблене це визначення. Зрозуміло, що сучасні реалії змушують нас змінювати акценти при вивченні різних методів у курсі аналітичної хімії. Важливо знайти оптимальне співвідношення часток хімічних, фізико-хімічних, фізичних та біологічних методів аналізу. Але саме в такій послідовності вони повинні вивчатись студентами.

Аналітична хімія – фундаментальна наука з чітко вираженою практичною спрямованістю. Тому робота в лабораторії, практичне засвоєння основ різних методів аналізу – найважливіша складова підготовки висококваліфікованих фахівців. Вивчення студентами практичного курсу аналітичної

хімії вимагає від них вміння зосередитись на детальному вивченні властивостей хімічних елементів та їх сполук, стану речовини у розчинах, засвоєнні теоретичних основ найважливіших типів хімічних перетворень, що є основою різних методів аналізу. При виконанні лабораторних робіт з якісного та кількісного аналізу студенти набувають навичок виконання найважливіших хімічних операцій. Їх знання, інтелект, здібності виявляться при виконанні контрольних робіт з аналізу як модельних, так і реальних об'єктів. У першій частині навчального посібника розглядаються хімічні методи аналізу, що залишаються фундаментом підготовки хіміка-аналітика. В другій частині будуть розглянуті практичні аспекти сучасних фізико-хімічних та фізичних методів аналізу.

Сподіваємось, що після видання сучасного підручника українською мовою, даний посібник може бути складовою комплекту (підручник-практикум-задачник), необхідного для якісного засвоєння студентами вузів курсу аналітичної хімії.

Автори висловлюють вдячність рецензентам Йосипу Степановичу Балогу, доктору хімічних наук, професору, завідувачу кафедри хімії Ніредьгазької вищої школи (Угорщина), Ользі Антонівні Запорожець, доктору хімічних наук, професору кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Дарії Іванівні Семенишин, доктору хімічних наук, професору кафедри аналітичної хімії національного університету "Львівська політехніка" за висловлені зауваження та поради при підготовці цього навчального посібника.

Я. Базель

Вступ

Якісний хімічний аналіз є першою сходинкою при вивченні студентами курсу аналітичної хімії. Його метою є ідентифікація досліджуваних речовин, виявлення присутності в них основних компонентів чи домішок. В останні роки практична цінність такого методу для потреб реальної аналітичної хімії зменшується: він витісняється фізичними та фізико-хімічними методами досліджень. Незважаючи на це, якісний хімічний аналіз залишається фундаментом підготовки кваліфікованого хіміка-аналітика. Він заставляє студента зосередитись на детальному вивченні властивостей хімічних елементів та їх сполук, стану речовин у розчинах, теоретичних основ найважливіших типів хімічних перетворень (реакцій кислотно-основних, осадження, комплексоутворення, окисно-відновних). При виконанні лабораторних робіт із якісного хімічного аналізу студенти набувають навичок виконання найважливіших хімічних операцій. Контрольні роботи з аналізу модельних сумішей чи реальних об'єктів (сплави, метали, мінеральні добрива, стічні води тощо) вимагають знань з вибору аналітичних реагентів, найбільш ефективних у тому чи іншому випадку. Це заставляє студентів глибше вивчати теорію аналітичної хімії, сприяє розвитку логічного хімічного мислення.

Кількісний хімічний аналіз широко використовується для визначення вмісту речовин у різноманітних об'єктах, а також встановлення фізико-хімічних констант та ідентифікації речовин. До таких методів відносять, перш за все, гравіметрію, титриметрію, а також газовий аналіз (газоволюмометрія). У першому − вміст речовини розраховують за точно відомою масою речовини, що виділяється в хімічно чистому стані чи речовини, в яку переводиться визначувана з точно відомим складом. Титриметрія базується на вимірюванні об'єму стандартного розчину, витраченого на еквівалентну взаємодію з визначуваною речовиною. Найчастіше результати кількісного хімічного аналізу визначають у масових частках, іноді − в інших одиницях (відсотках за об'ємом, моль/л, г/см^3, мг/мл тощо).

Матеріал, що аналізується, здебільшого є твердим, рідше − перебуває в рідкому вигляді. Зразок його для аналізу (пробу) відбирають за певними правилами як точну масу (наважку) чи точний об'єм. Метод дозволяє визначати як основні компоненти (1−99 %), так і домішки (<1 %) зразка.

При виконанні хімічного аналізу обов'язковими є такі стадії аналітичного процесу:

Відбір проби. Для того, щоб отримати адекватні результати аналізу, слід відібрати пробу – невелику частину зразка, склад і властивості якої максимально близькі до середнього складу і властивостей всього матеріалу. Іноді відбір проби – більш складний, ніж власне сам процес аналізу. Особливо складно відібрати пробу у випадку неоднорідності зразка. Розрізняють такі види проби – генеральну (первинну), лабораторну і аналітичну. Слід запам'ятати правило: хімік не може дозволити собі почати аналіз, доки не переконається, що частина речовини, з якою він збирається працювати, дійсно ідентична складу всього досліджуваного матеріалу.

Підготовка проби. Тверді зразки слід подрібнити, добре перемішати, щоб забезпечити їх однорідність. Іноді для відділення певних фракцій використовують сита. Крім цього, для усунення помилок, пов'язаних із вологістю зразка, прийнято проводити аналіз висушеної проби. Найчастіше аналіз проводять у розчині проби – тому основна операція підготовки проби – її розчинення. В ідеалі розчинник повинен розчиняти весь зразок легко, швидко і без втрат визначуваної речовини. При цьому розчинник не повинен заважати наступним стадіям аналізу. Зразки, нерозчинні в рідких розчинниках, переводять в розчин сплавленням з твердими плавнями з наступним розчиненням розплавленої маси у воді чи розведеній кислоті.

Визначення речовини. Ця стадія є визначальною. Хімік має вибрати метод, який найбільшою мірою відповідає вимогам, серед яких найважливішими є точність, правильність, чутливість, селективність, експресність. Успіх чи невдача аналізу найбільшою мірою залежать від вибраного методу та кваліфікації виконавця. Література з аналітичної хімії переважно орієнтується

на розгляд теоретичних особливостей, практичних можливостей різних методів аналізу. Проте суттєвим залишається суб'єктивний фактор: вибір оптимального методу значною мірою залежить від інтуїції та здорового глузду дослідника.

Обрахунки та обробка результатів. На цій стадії отримують дані, необхідні для виявлення чи розрахунку кількості компонента (компонентів) у зразку. У випадку якісного аналізу фіксують *появу аналітичного сигналу* (осад, колір, лінія в спектрі тощо). При визначенні кількості компонента вимірюють *величину (інтенсивність) аналітичного сигналу,* а тоді розраховують вміст компонента. Зазвичай, аналіз повторюють не менше трьох разів для однієї і тієї ж проби за однакових умов. Оцінюють повторюваність результатів. Важливо вміти коректно оцінити надійність, достовірність, правильність методу аналізу, використовуючи спеціальні метрологічні способи та прийоми.

При вивченні курсу аналітичної хімії рекомендуємо студентам повторити окремі розділи загальної та неорганічної, фізичної, органічної хімії (теорію електролітичної дисоціації, амфотерність, кислотно-основні, окисно-відновні реакції, комплексні сполуки та ін.). Важливими є знання основ фізики, математики, інформатики.

Головним методом засвоєння курсу є самостійна робота студента з підручниками та посібниками з аналітичної хімії (список рекомендованої літератури додається) та робота в хіміко-аналітичній лабораторії.

НАВЧАЛЬНА ПРОГРАМА КУРСУ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ”

№ з/п	Назва теми	Зміст роботи
1	2	3
1	Основні поняття аналітичної хімії	Предмет аналітичної хімії, її місце в системі наук, зв’язок з практикою. Види аналізу: елементний, фазовий, молекулярний, функціональний, ізотопний. Якісний і кількісний аналіз. Основні аналітичні проблеми: межі виявлення, точність, селективність, експресність, локальність. Класифікація методів аналізу. Аналітичний сигнал, об’єм ін формації в аналітичному сигналі
2	Методи виявлення та ідентифікації речовин	Типи реакцій у якісному аналізі. Групові й характерні реакції. Основні характеристики аналітичних реакцій – чутливість і селективність. Відкриваний мінімум, мінімальне розведення, межа виявлення, фактор селективності. Основні методи виявлення. Аналіз сухим і мокрим шляхом. Термохімічний метод, розтирання порошку. Мікрокристалоскопічний, краплинний, безстружковий методи. Способи підвищення чутливості й селективності реакцій. Дробний і систематичний аналіз. Аналітичні класиціікації катіонів на групи (сірководнева, кислотно-основна, амонійно-фосфатна)
3	Методи розділення й концентрування речовин	Загальна характеристика методів розділення. Основні методи розділення, їх вибір і оцінка. Кристалізація, осадження, випаровування, дистиляція, сублімація, екстракція, хроматографія. Загальна характеристика методів концентрування. Абсолютне й відносне, групове і індивідуальне концентрування. Осадження як основний метод розді-

1	2	3
		лення елементів у якісному аналізі. Принцип, види і особливості методів екстракції та хроматографії
4	Рівноваги в гомогенних системах	Основні поняття про термодинамічну та хімічну системи, хімічна рівновага. Закон дії мас. Константи рівноваги (термодина-мічна, концентраційна, умовна). Активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину. Рівняння Дебая−Хюккеля
5	Кислотно-основні (протолітичні) рівноваги	Уявлення про кислоти та основи (Арреніуса, Бренстеда−Лоурі, Льюїса, Усановича). Поняття про дисоціацію та іонізацію. Кислотні та основні властивості розчинників. Автопротоліз. Нівелююча та диференціююча дія розчинників. Іонний добуток води, поняття про pH та pOH. Рівноваги у водних розчинах кислот, основ, солей. Буферні розчини в аналізі. Буферна ємність, розрахунок pH
6	Рівноваги в гетерогенних системах	Схема утворення осаду, залежність структури осаду від умов осадження (концентрація, температура, час тощо). Співосадження, основні види – адсорбція, оклюзія, післяосадження. Корисність і шкідливість співосадження для потреб аналітичної хімії. Особливість утворення та будова колоїдних частинок. Коагуляція, пептизація, седиментація. Добутки розчинності та активності. Зв’язок між ДР та розчинністю. Розчинність осадів у кислотах та в присутності комплексоутворювачів. Вплив іонної сили на розчинність
7	Реакції комплексо-утворення в	Поняття про комплексні сполуки, уявлення Вернера, Сіджвіка, Бабко. Класифікації комплексів. Поняття про різнолігандні ком-

1	2	3
	аналітичній хімії	плекси та іонні асоціати. Константи рівноваги реакцій комплексоутворення, ступінчате комплексоутворення. Вплив різних факторів на комплексоутворення. Найважливіші органічні реагенти, їх переваги та недоліки. Використання реакцій комплексоутворення в аналізі
8	Окисно-відновні реакції в аналізі	Загальна характеристика реакцій окислення-відновлення, їх роль в аналітичній хімії. Поняття про окисно-відновний потенціал, рівняння Нернста. Напрямок протікання реакцій, константа рівноваги, її зв'язок з окисно-відновним потенціалом. Вплив різних факторів на потенціал, залежність величини потенціалу від конкурентних реакцій осадження та комплексоутворення.
9	Метрологічні основи хімічного аналізу	Основні стадії аналітичного процесу. Відбір і підготовка проби. Класифікація похибок. Правильність та відтворюваність методу. Крива нормального та t-розподілу Гауса. Статистична обробка результатів, виявлення промахів. Порівняння різних методів аналізу
10	Основні поняття титриметрії	Класифікація титрометричних методів. Вимоги до реакцій. Точки еквівалентності та кінця титрування. Поняття про індикатори, їх класифікація. Види титрометричних визначень (пряме, методи заміщення і залишків). Концентрації розчинів. Розрахунки в титриметрії. Титранти, первинні і вторинні стандарти, способи їх приготування
11	Кислотно-основне титрування	Загальна оцінка методу. Індикатори (інтервал переходу, показник титрування, найважливіші представники). Криві титрування (на прикладі титрування сильної

1	2	3
		чи слабкої кислоти сильною чи слабкою основами). Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Підбір індикаторів, індикаторні похибки. Приклади аналітичних визначень
12	Окисно-відновне титрування	Принцип методу, класифікація. Способи фіксування кінцевої точки титрування. Специфічні, незворотні, універсальні окисно-відновні індикатори (інтервал переходу, показник титрування, найважливіші представники). Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Підбір індикаторів, індикаторні похибки. Попередня обробка проб (окиснення, відновлення, редуктори Джонса, Уолдена). Характеристика, особливості, аналітичне використання методів перманганатометрії, хроматометрії, йодометрії, броматометрії. Приклади аналітичних визначень
13	Осаджувальне титрування	Принцип методу, обмеження. Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Основні типи індикаторів (осаджувальні, металохромні, адсорбційні). Аргентометрія, методи Гей-Люссака, Мора, Фольгарда, Фаянса. Сульфатометрія, меркурометрія (особливості, використання в аналізі)
14	Комплексонометричне титрування	Принципи та особливості методу. Поняття про комплексони та їх сполуки з іонами металів. Металохромні індикатори (інтервал переходу, показник титрування, принцип дії, найважливіші представники). Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Найважливіші способи

1	2	3
		(пряме, зворотне, заміщення, кислотно-основне). Приклади аналітичних визначень
15	Гравіметрія	Основи та особливості методу. Типи осадів, умови їх отримання. Осаджувальна та гравіметрична форми, вимоги до них. Найважливіші операції методу. Співосадження, основні види. Органічні осаджувачі. Розрахунки, фактор перерахунку. Осадження з гомогенного розчину. Приклади використання методу

РОБОЧА ПРОГРАМА
лабораторних занять з аналітичної хімії
для студентів хімічного факультету

№ з/п	Назва теми
1	2
	1. Якісний аналіз
1.1	Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії. Кислотно-основна класифікація катіонів на аналітичні угрупування. Реакції виявлення катіонів I групи. **Контрольна робота № 1 "Аналіз суміші катіонів I групи"**
1.2	Дія групових реагентів на катіони II та III групи. Реакції виявлення катіонів II−III групи. Розв'язування задач (теми 4, 5). Колоквіум №1 (теми 1−3). **Контрольна робота № 2 "Аналіз суміші катіонів II−III групи"**
1.3	Дія групового реагенту на катіони IV та V групи. Реакції виявлення катіонів IV−V групи. Розв'язування задач (тема 6). Колоквіум № 2 (теми 4, 5). **Контрольна робота № 3 "Аналіз суміші катіонів IV−V групи**"
1.4	Особливості аналізу сплавів та стічних вод. Розв'язування задач (тема 7). Реакції виявлення катіонів VI групи. **Контрольна робота № 4 "Тест-контроль стічних вод".** Колоквіум № 3 (тема 6)
1.5	Аналітична класифікація аніонів на групи. Реакції виявлення аніонів I групи. Розв'язування задач (тема 7). **Контрольна робота № 5 "Аналіз суміші аніонів I групи".** Колоквіум № 4 (тема 7)
1.6	Реакції виявлення аніонів II, III групи. Розв'язування задач (тема 8). **Контрольна робота № 6 "Аналіз суміші аніонів II, III групи".** Колоквіум № 5 (тема 8)
1.7	**Підсумкова контрольна робота № 7 НДРС "Аналіз невідомої речовини"**
1.8	Підсумкове заняття-семінар з якісного аналізу.
	2. Титриметричні методи аналізу
2.1	Метод кислотно-основного титрування. Розрахунки в титри-

1	2
	метрії. Розв'язування задач (тема 10). Приготування робочих розчинів бури, соляної кислоти, лугу
2.2	Розв'язування задач (тема 11). **Контрольна робота № 8 "Визначення карбонатів та бікарбонатів у суміші"**. Колоквіум № 6 (тема 10)
2.3	**Контрольна робота № 9 "Визначення аміаку в солях та добривах методом заміщення".** Колоквіум № 7 (тема 11)
2.4	Метод окисно-відновного титрування. Розв'язування задач (тема 12). Перманганатометрія. Приготування робочих розчинів оксалатної кислоти, калій перманганату
2.5	**Контрольна робота № 10 "Визначення Феруму в солі Мора".** Тестовий контроль знань (тема 12)
2.6	Хроматометрія. Приготування робочих розчинів калій біхромату, натрій тіосульфату. **Контрольна робота № 11 "Визначення Феруму в солі Мора".** Статистична обробка результатів визначення Феруму двома різними методами
2.7	Йодометрія. Розв'язування задач (тема 12). Стандартизація робочих розчинів. **Контрольна робота № 12 "Визначення Купруму в солі"**
2.8	Методи осаджувального титрування. Меркурометрія. Приготування робочих розчинів. **Контрольна робота № 13 "Визначення хлоридів у солях".** Колоквіум № 8 (тема 13)
2.9	Комплексонометрія. Розв'язування задач (тема 13, 14). **Контрольна робота № 14 "Визначення твердості води".** Колоквіум № 9 (тема 14)
2.10	Підсумкове заняття-семінар
	3. Гравіметрія
3.1	Типи осадів, умови їх отримання. Осаджувальна та гравіметрична форми, вимоги до них. Найважливіші операції методу. Розрахунки, фактор перерахунку
3.2	**Контрольна робота № 15 "Визначення сульфатів".** Колоквіум № 10 (тема 15)
3.3	**Контрольна робота № 16 "Визначення Феруму.** Розв'язування задач (тема 15)
3.4	**Контрольна робота № 17 "Визначення вологості зразка"**

СХЕМА
рейтингової системи оцінки знань студентів з курсу
“Аналітична хімія”

№ з/п	Види робіт	Теми	Бали
1	Лекторська контрольна робота № 1	1−8	25
	№ 2	9−15	25
2	Колоквіум № 1	1−3	10
	№ 2	4, 5	10
	№ 3	6	10
	№ 4	7	10
	№ 5	8	10
	№ 6	9, 10	10
	№ 7	11	10
	№ 8	13	10
	№ 9	14	10
	№ 10	15	10
3	Тест-контроль	12	10
4	Розв’язування задач № 1	4, 5	5
	№ 2	6	5
	№ 3	7	5
	№ 4	8	5
	№ 5	9	5
	№ 6	10	5
	№ 7	11	5
	№ 8	12	5
	№ 9	13	5
	№ 10	14	5
	№ 11	15	5
5	Лабораторні роботи з якісного та кількісного хімічного аналізу	1−15	15 × 5 = 85

Всього – 300 балів.

Примітка: Критерії оцінок контрольних лабораторних робіт.

1. В якісному аналізі одна помилка при відкритті іонів знижує оцінку на 1 бал.
2. В кількісному аналізі відносна похибка визначення до 3 % знижує оцінку на 1 бал, до 5 % − на 2 бали, від 5 до 7 % − на 3 бали.

РОЗДІЛ 1
ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ ЯКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1.1. Загальні положення

Для виявлення та ідентифікації речовин можна скористатися різними хімічними, фізико-хімічними та фізичними методами. В даному курсі розглядаються переважно хімічні методи: на речовину, яку аналізують, діють різними аналітичними реагентами так, щоб одержати нові речовини, які можна легко розпізнати (ідентифікувати) і склад яких є відомим. Інакше кажучи – хімічні методи якісного аналізу зводяться до вивчення реакцій речовини, яку аналізують, з певними реагентами. Такі реакції називаються аналітичними і їх поділяють на реакції виявлення (ідентифікації) та розділення (відділення). Мета реакцій виявлення – встановити присутність того чи іншого іона в розчині. Якщо одні іони заважають виявленню інших (присутніх у суміші), то їх слід розділити і тоді використовують реакції розділення (відділення).

Основні вимоги до аналітичних реакцій – чутливість і селективність. Важливими є також простота виконання, помітний аналітичний сигнал, добра відтворюваність.

Чутливість аналітичної реакції найчастіше характеризують такими параметрами:

- m – відкриваний мінімум (найменша кількість (маса) речовини, яку можна виявити даною реакцією); мікрограм, мкг (1 мкг = 10 г), нанограм, нг (1 нг = 10^{-9} г), пікограм, пг (1 пг = 10^{-12} г).
- W – граничне розведення (число мілілітрів розчину, що містить 1 г речовини, при якому дану речовину ще можна виявити)
- C_{min} – мінімальна концентрація речовини, при якій ще спостерігається ефект аналітичної реакції виявлення, г/см^3, г/мл.

Знаючи один з способів вираження чутливості, можна вирахувати інші:

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

де V –найменший об'єм досліджуваного розчину; см^3.

Так як C_{min}=1:W, то

$$W = V \cdot 10^6 / m.$$

Проте для повної характеристики чутливості реакції слід враховувати дуже велику кількість факторів (концентрації та об'єми розчинів реагентів та визначуваних компонентів, кислотність середовища, температуру, іонну силу розчину, наявність і концентрацію сторонніх іонів та ін.).

Методи аналізу залежно від кількості досліджуваної речовини, об'єму розчину й техніки виконання класифікують таким чином (табл. 1).

Крім того, речовини, що входять до складу зразка, що аналізується, залежно від їх вмісту, ділять на макро- (> 0,01 %) та мікро- (< 0,01 %) компоненти.

Таблиця 1

Класифікація методів аналізу

Назва (прийнята раніше і рекомендована IUPAC)	Маса досліджуваної речовини, г	Об'єм досліджуваної речовини, см^3
Макро-(Грам)-метод	1−10	10−100
Напівмікро-(Сантиграм)-метод	0,05−0,50	1−10
Мікро-(Міліграм)-метод	10^{-6}–10^{-3}	10^{-4}–10^{-1}
Ультрамікро-(Мікрограм)-метод	10^{-9}–10^{-6}	10^{-6}–10^{-4}
Субмікро-(Нанограм)-метод	10^{-12}–10^{-9}	10^{-10}–10^{-6}
Субультрамікро-(Пікограм)-метод	< 10^{-12}	-

<u>*Селективність*</u> реакції визначається загальним числом іонів, які здатні давати схожий аналітичний ефект з одним і тим же реагентом. Чим із меншим числом іонів взаємодіє реагент, тим

вищою вважається його селективність. Реакції, в яких реагент взаємодіє лише з одним іоном, називають *специфічними.* На жаль, таких реакцій дуже мало. Але, застосовуючи різні прийоми, селективність реакцій можна суттєво збільшити й наблизити їх до специфічних. Якщо це зробити не вдається, то для відділення сторонніх іонів від визначуваних (чи навпаки) слід використовувати реакції розділення (відділення). Основна вимога до таких реакцій – селективність і ефективність (повнота розділення).

Складність досліджуваної суміші та наявність селективних реакцій виявлення іонів визначають два можливі принципи побудови якісного аналізу: *дробний та систематичний*. При *дробному аналізі* кожний іон відкривають в окремій порції розчину на фоні інших супутніх компонентів. Реакції виявлення проводять з такими реагентами і за таких умов, коли з реактивом взаємодіє лише один із компонентів суміші – той, присутність якого виявляють. У даному методі аналізу супутні компоненти не відділяються, але допускається їх маскування введенням спеціальних (маскуючих) реагентів.

Систематичний аналіз побудований на послідовному застосуванні реагентів, за допомогою яких досліджувана суміш розділяється на групи аж доти, доки не залишаються компоненти, що не заважають виявленню один одному.

Кожен із принципів якісного аналізу має свої переваги та недоліки. Так, дробний аналіз набагато простіший, швидший, але передбачає попередні відомості про складність досліджуваного об’єкта, можливу присутність того чи іншого іона. Дослідник, що проводить аналіз цим способом, повинен досконало знати властивості визначуваних речовин, можливості реакції виявлення, мати певні навички експериментальної роботи, а інколи – і хімічну інтуїцію. Систематичний аналіз здебільшого значно складніший і довготриваліший; він вимагає непростих попередніх операцій розділення (відділення) компонентів досліджуваної суміші. Проте результати, отримані таким чином, гарантують правильність аналізу (при умові виконання всіх

рекомендованих процедур). Рекомендовані схеми виконання якісного аналізу сумішей іонів наводяться нижче.

1.2. Класифікації іонів на аналітичні групи (угруповання)

При проведенні систематичного аналізу студентам слід знати найбільш поширені схеми класифікацій катіонів та аніонів на групи (угруповання).

Таблиця 2

Сірководнева (сульфідна) класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}	Відсутній	Відсутні
II	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, (Pb^{2+})	$(NH_4)_2CO_3$ (у присутності $NH_3 \cdot H_2O$ + NH_4Cl)	Осади ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$) розчиняються в кислотах, не розчиняються в лугах, розчині амоніаку
III	Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}	$(NH_4)_2S$ (у присутності $NH_3 \cdot H_2O$+NH_4Cl)	Осади (ZnS, MnS, NiS, CoS, FeS, Fe_2S_3, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$) розчиняються в кислотах
IV	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. Сульфіди Sb_2S_3, SnS, SnS_2, As_2S_3 розчиняються в полісульфіді амонію $(NH_4)_2S_x$
V	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	HCl	Осади (AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2) не розчиняються в розведених кислотах

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. Проте фактичний час, потрібний для глибокого засвоєння якісного аналізу катіонів за такою сис темою, не відповідає реальній кількості годин, що пла нуються

Таблиця 3

Амонійно-фосфатна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	Na^+, K^+, NH_4^+	Відсутній	Відсутні
II	Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}	$(NH_4)_2HPO_4$ (у присутності $NH_3 \cdot H_2O$)	Осади розчиняються в ацетатній кислоті (крім $AlPO_4$, $CrPO_4$, $FePO_4$, $BiPO_4$)
III	Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$ (у присутності $NH_3 \cdot H_2O$)	В надлишку амоніаку осади фосфатів розчиняються з утворенням комплексних іонів $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$
IV	Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}	HNO_3 (при кип'ятінні)	Утворюються осади H_2SnO_3, H_3SbO_4, H_3AsO_4
V	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	HCl	Осади ($AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2) не розчиняються в розведених кислотах

навчальними програмами курсу для студентів хімічного, а тим паче, нехімічних і біологічного факультетів. Тому ми пропонуємо більш широке використання дробних методів якісного аналізу, що базуються на необхідності достатньо глибокого засвоєння студентам як теоретичних питань курсу, так і практичних навичок. Нижче наводяться три найбільш поширені класифікації катіонів на групи – сульфідна, аміачно-фосфатна та

кислотно-основна (табл. 2–4). Досвід викладання курсу аналітичної хімії в умовах обмеженої кількості годин показує на доцільність використання останньої. Вона економить час аналізу, забезпечуючи одночасно достатню глибину й розуміння завдань якісного аналізу.

Таблиця 4

Кислотно-основна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+	Відсутній	Відсутні
II	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	HCl	Осади ($AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2) не розчиняються в розведених кислотах
III	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, (Pb^{2+})	H_2SO_4	Осади ($CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$) не розчиняються в кислотах, лугах, розчині амоніаку
IV	Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}	NaOH (надлишок)	В надлишку лугу осади гідроксидів розчиняються з утворенням іонів $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}
V	Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}	NaOH	Осади ($Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Sb(OH)_3$) не розчиняються в надлишку лугу та амоніаку
VI	Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}	$NH_3 \cdot H_2O$ (надлишок)	В надлишку амоніаку осади гідроксидів розчиняються з утворенням іонів $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$

Фундаментом якісного аналізу аніонів є класифікація їх на групи, що базується на різній розчинності відповідних солей барію чи аргентуму (табл. 5).

Таблиця 5

Класифікація аніонів на групи

Номер групи	Аніони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, $B_4O_7^{2-}$, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, F^-	$BaCl_2$	Осади солей барію мають різну розчинність у кислотах: $BaSO_4$ нерозчинний у сильних (мінеральних) кислотах; $BaSO_3$, BaC_2O_4, BaF_2 нерозчинні в ацетатній кислоті; інші солі у кислотах розчинні добре
II	Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}	$AgNO_3$ (у присутності HNO_3)	Солі аргентуму нерозчинні у воді та нітратній кислоті
III	NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-	Відсутній	Відсутні

1.3. Обладнання, необхідне для проведення якісного аналізу

Залежно від кількості речовини, що піддається аналізу, об'єму розчину, що аналізують, та техніки виконання окремих операцій розрізняють:

Макроаналіз. Для аналізу беруть 1−5 г сухої речовини, розчиненої в 50−100 мл розчинника. Для проведення однієї реакції витрачають 1−2 мл досліджуваного розчину і такий само об'єм розчину реагенту.

Напівмікроаналіз відрізняється меншими кількостями сухої речовини (50−500 мг) та розчинника (0,5−50 мл). На проведення реакції витрачають 0,1 − 0,3 мл досліджуваного розчину і такий само об'єм розчину реагенту.

Мікроаналіз дозволяє аналізувати 1–1000 мкг в $0{,}1–10^{-4}$ мл досліджуваного розчину. За технікою виконання мікрохімічний аналіз поділяється на мікрокристалоскопічний та краплинний методи аналізу.

Мікро- та напівмікроаналіз мають ряд особливостей у порівнянні з класичним макроаналізом: значно зменшуються затрати часу і реагентів, забруднення оточуючого середовища шкідливими газами та парою, що виділяються при проходженні реакцій.

В особливих випадках (аналіз високотоксичних сполук, мікрооб'єктів) використовують ультра- і субмікрометоди, тобто для аналізу беруть ще меншу масу речовини, ніж у мікроаналізі. Зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Нижче приводимо опис обладнання та техніки виконання аналітичних реакцій виявлення та розділення.

1.3.1. Реактивні склянки

Найзручніше користуватись невеликими склянками місткістю 20−50 мл, в яких зберігаються розчини всіх потрібних реагентів. Зручно такі склянки використовувати в комплекті з піпетками, поміщеними в щільну гумову пробку. Таким чином вміст склянок досить надійно ізолюється від повітря, пилу, бруду тощо. Відбирати вміст склянки можна лише за допомогою піпетки. Не слід наливати розчин прямо зі склянки. Після відбору розчину піпеткою її треба повернути на місце, щоб не переплутати пробок із піпетками з різних склянок. Останнє може призвести до забруднення реактивів. Не слід також торкатися піпеткою стінок пробірки, предметного скла тощо, так як при цьому також можливе забруднення.

Склянки з реактивами розміщуються у визначеному порядку в штативі для реактивів. Кожен штатив встановлюється на робочому столі і служить для індивідуальної роботи. Категорично забороняється виймати склянки з штатива, так як це може призвести до порушення порядку в їх розміщенні. Склянки з недостатньо стійкими, отруйними, смердючими, сухими речовинами, а також концентровані кислоти та основи зберігаються у витяжній шафі і служать для загального користування.

1.3.2. Пробірки

Для індивідуальної роботи студенту надається комплект пробірок – як звичайних, так і центрифужних (рис. 1), які зберігаються в штативі. Пробірки перед використанням ретельно миють, а тоді споліскують дистильованою водою. В деяких випадках вимиті пробірки сушать.

При дослідженні реакцій, що супроводжуються виділенням газів (CO_2, SO_2, H_2S), отвір пробірки закривають пробкою з газовідвідною трубкою. Кінець останньої занурюють у розчин реагенту.

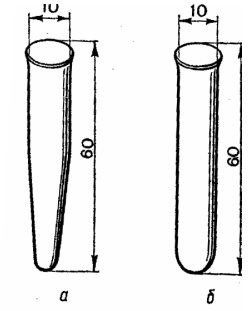


Рис. 1. Центрифужна (а) та звичайна (б) пробірки

1.3.3. Стакани та тиглі

Випаровування розчинів зразків, висушування препаратів, їх розчинення зручно проводити в хімічних стаканах (рис. 2) чи фарфорових чашках (тиглях). Скляні стакани не можна нагрівати на відкритому вогні. Краще це робити на електричній плитці, попередньо поклавши на нагрівник шматок азбестової матерії. Прожарювання, плавлення зразків проводять лише у фарфорових тиглях або в іншому термотривкому посуді у муфельних печах.

1.3.4. Піпетки

Піпетки (рис. 3) використовуються для відбору певної частини (аліквоти) розчинів досліджуваної речовини чи реагенту, інколи – для відділення розчину над осадом. Гумовою грушею заповнюють піпетку, попередньо занурену носиком у відповідний розчин. Невірне користування піпеткою може бути

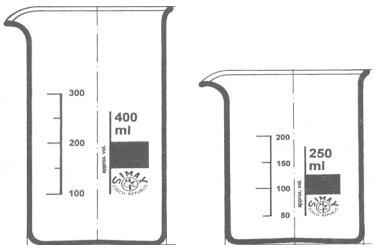
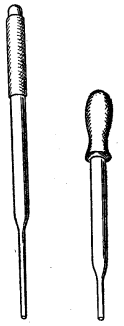


Рис. 2. Хімічні стакани.

причиною багатьох неправильних висновків стосовно складу досліджуваної речовини. Тому слід пам'ятати й дотримуватись найпростіших правил:

- ✓ Піпетки перед використанням ретельно миють, а тоді промивають дистильованою водою.
- ✓ Після роботи не слід класти піпетку на стіл чи штатив, а негайно її вимити й помістити в чисту пробірку.


Рис. 3. Піпетки з гумовими насадками для якісного аналізу

Миття посуду. Хімічний посуд повинен бути чистим. Його миють йоржиками розчинами соди, лугу, миючими засобами. Полоскання здійснюють теплою, тоді холодною та дистильованою водою. *Посуд вважається чистим, якщо з внутрішньої частини вода витікає, не залишаючи краплин.* При наявності краплин посуд слід мити знову.

Іноді для миття використовують хромову суміш, якою заливають посуд. Залишки хромової суміші добре промивають

водою. **При роботі з хромовою сумішшю слід бути дуже обережним.** Висушують посуд у сушильній шафі.

1.4. Техніка виконання аналітичних реакцій виявлення

Мета реакцій виявлення – встановити присутність того чи іншого іона в зразку. Аналітичні реакції виявлення можна проводити з речовинами, що перебувають у твердому, рідкому, рідше – газоподібному стані. В першому випадку говорять про аналіз "*сухим шляхом*", який проводять пірохімічним методом (забарвлення полум'я чи утворення забарвлених перлів). Реакції з речовинами у розчиненому стані (аналіз "*мокрим шляхом*") зручніші і використовуються набагато частіше. Це можуть бути будь-які перетворення, що супроводжуються зміною фізичних властивостей речовин, які можна фіксувати або візуально, або за допомогою якогось приладу (спектральний, люмінесцентний аналіз).

1.4.1. Реакції виявлення, що проявляються у зміні, появі чи зникненні кольору

За технікою виконання ці реакції можна провести в пробірці, на папері чи на пластинці.

1.4.1.1. У *пробірку* вносять невеликий об'єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. При необхідності створюють кисле чи лужне середовище, а тоді добавляють рівний об'єм розчину реагенту. Вміст пробірок перемішують (обережним струшуванням або скляною паличкою). Спостерігають аналітичний ефект (наприклад, зміни, появи чи зникнення кольору), за яким роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента.

1.4.1.2. Досліджувану речовину набирають капіляром і наносять на *фільтрувальний папір* легким дотиком кінчика капіляра. Тоді таким же чином наносять розчин реагенту (рис. 4). Спостерігають аналітичний ефект зміни, появи чи зникнення

кольору, за яким роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента.

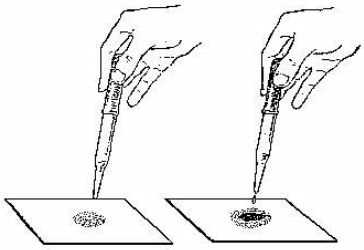


Рис. 4. Техніка виконання реакцій на папері

1.4.1.3. У заглиблення *пластинки* (рис. 5) поміщають 1−3 краплі розчину досліджуваної речовини піпеткою, а тоді добавляють близький об'єм розчину реагенту. Спостерігають аналітичний ефект зміни, появи чи зникнення кольору, за яким роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента.

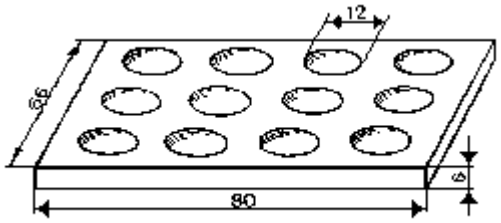


Рис. 5. Пластинка для виконання краплинних реакцій

1.4.2. Реакції виявлення, що проявляються у появі осаду

Такі реакції найзручніше проводити в пробірці. Для цього в пробірку вносять невеликий об'єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. При необхідності створюють кисле чи лужне середовище, а тоді добавляють рівний об'єм розчину реагенту. Спостерігають аналітичний ефект появи муті чи осаду, по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту. При необхідності суміш переносять у центрифужну

пробірку, останню ставлять у гніздо центрифуги і центрифугують протягом 1−3 хвилин (не забути зрівноважити іншою пробіркою з відповідним об'ємом води!). Після повної зупинки центрифуги пробірку виймають, розчин над осадом зливають, осад промивають і досліджують (колір, розчинність тощо).

1.4.3. Реакції з виділенням газу

Такі реакції проводять у пробірці або газовій камері.

1.4.3.1. У пробірку вносять невеликий об'єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. Тоді добавляють рівний об'єм розчину реагенту і спостерігають аналітичний ефект (виділення газу). Ідентифікацію газу проводять за його фізичними (колір, запах) чи хімічними властивостями. В останньому випадку пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у пробірку з розчином відповідного реагенту. В деяких випадках наносять розчин реагенту на фільтрувальний папір, який підносять до отвору пробірки.

1.4.3.2. Іноді зручніше такі реакції проводити в газовій камері. Складають газову камеру з двох однакових скляних посудин (чашки Петрі, годинникові скельця). На внутрішню частину однієї посудини ставлять папірці, змочені розчином реагенту (або індикаторні папірці). На нижню частину другої посудини вносять розчини досліджуваної речовини та реагенту. Складають камеру і спостерігають аналітичний ефект на фільтрувальному (чи індикаторному) папері.

1.4.4. Мікрокристалоскопічна реакція

По одній краплі розчинів досліджуваної речовини та реагенту наносять на предметне скло за допомогою піпеток чи скляних паличок. Тоді краплі з'єднують, не перемішуючи, скляною паличкою і через кілька хвилин спостерігають під мікроскопом аналітичний ефект (форму та колір утворених кристалів осаду).

1.4.5. Екстракційна реакція

Такі реакції найзручніше проводити в пробірці з пришліфованою пробкою чи ділильній лійці (рис. 6). Для цього вносять невеликий об'єм розчину досліджуваної речовини піпеткою і, при необхідності, створюють кисле чи лужне середовище. Тоді добавляють близький об'єм розчину реагенту й суміш перемішують. Після цього доливають органічного розчинника (екстрагента), закривають посудину пробкою і струшують. Фіксують зміну кольору однієї з фаз. При необхідності фази розділяють у ділильній лійці.



Рис. 6. Ділильна лійка

1.4.6. Розтирання сухих речовин

У фарфоровий тигель (можна скористатись також фарфоровими чашкою чи пластинкою) поміщають кілька кристалів досліджуваної речовини й реагенту, а тоді добре розтирають суміш фарфоровою паличкою чи ступкою. Спостерігають появу чи зміну кольору суміші і роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту в досліджуваній речовині.

Приклади деяких реакцій виявлення методом розтирання порошку наводяться в табл. 6.

1.4.7. Метод забарвлення полум'я

Платинову чи ніхромову дротинку (рис. 7) зі спіраллю опускають в концентровану хлоридну кислоту і прожарюють в полум'ї пальника. Тоді на петлю розжареної дротинки

поміщають порошок аналізованої речовини і вносять її у малозабарвлене (аналітичне) полум'я пальника (спиртівки). Фіксують зміну забарвлення полум'я, по чому судять про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній пробі.

Таблиця 6

Виявлення іонів методом розтирання порошку

Іон	Реактив	Продукт реакції	Колір
Fe^{3+}	NH_4SCN	$Fe(NCS)_3$	Червоний
Cd^{2+}	Na_2S	CdS	Жовтий
Hg^{2+}	KI	HgI_2	Оранжевий
Ba^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	$BaCrO_4$	Жовтий
Br^-	$AgNO_3$	$AgBr$	Жовтий
I^-	$Hg(NO_3)_2$	HgI_2	Оранжевий



Рис. 7. Дротина для дослідження речовин методом забарвлення полум'я

Приклади визначення деяких речовин таким методом наводяться в табл. 7.

1.4.8. Метод забарвлення перлів

Платинову чи ніхромову дротинку зі спіраллю опускають в розчин концентрованої хлоридної кислоти і прожарюють у полум'ї пальника. Тоді на петлю розжареної дротинки поміщають небагато сухої бури (можна гідрофосфату натрію-амонію) і визначуваної речовини і нагрівають у полум'ї пальника (спиртівки) до розплавлення й утворення склоподібної маси (перла). Фіксують колір перла й роблять висновок про

присутність (відсутність) визначуваного компоненту в досліджуваній речовині.

Таблиця 7

Виявлення речовин за їх здатністю забарвлювати полум'я

Елемент	Забарвлення полум'я	Елемент	Забарвлення полум'я
Li	Карміново-червоне	Ba	Жовто-зелене
Na	Жовте	Cu	Зелене
K	Фіалкове	Bi	Зелене
Ca	Цегляно-червоне	Pb	Блакитне
Sr	Карміново-червоне	As	Блакитне
Sb	Блакитне	B	Зелене

Колір перлів сполук деяких елементів наводиться в табл. 8.

Таблиця 8

Колір перлів сполук деяких елементів

Елемент	Гарячий перл	Холодний перл
Cu	Зелений	Блакитний
Co	Блакитний	Блакитний
Fe	Жовтий	Жовто-червоний
Cr	Зелений	Зелений
Ni	Жовтий	Коричневий
Mn	Фіалковий	Фіалковий
Bi, Sb	Жовтий	Безбарвний

1.5. Техніка виконання операцій розділення речовин

Чимало реакцій виявлення речовин є недостатньо селективними і тому малопридатними, особливо при необхідності аналізу складних сумішей речовин. В багатьох випадках цьому можна зарадити використанням маскуючих агентів – речовин, що зв'язують сторонні компоненти в

комплексні сполуки, які не заважають аналізу. Проте цього вдається досягти далеко не завжди. В таких випадках перед проведенням реакцій виявлення доводиться проводити попереднє розділення компонентів досліджуваної речовини (відділення сторонніх чи визначуваного компонентів). Частковим випадком розділення можна вважати концентрування. Фізико-хімічні принципи, що лежать в основі обох методів, ідентичні. У загальному випадку після концентрування досягається зменшення межі виявлення. Метою ж розділення є спрощення методів визначення вмісту аналізованих речовин. Класифікація методів розділення та концентрування за фазовим станом наводиться в табл. 9. Найбільш поширеними в якісному аналізі є методи осадження, випаровування, екстракції, сорбції.

1.5.1. Розділення речовин методом *осадження* (співосадження) проводять у пробірках – звичайних чи центрифужних, в які поміщають розчин досліджуваної суміші та реагенту. При необхідності створюють кислотність середовища чи нагрівають суміш на водяній бані. **Обов'язково перевіряють повноту осадження!** Для цього в пробірку з фільтратом (після відділення осаду центрифугуванням) добавляють краплю реагенту-осаджувача. При утворенні муті добавляють ще розчин реагенту, перемішують, центрифугують і знову перевіряють повноту осадження. Відділення осаду здійснюють центрифугуванням чи фільтруванням.

Центрифугування. У гнізда центрифуги (рис. 8) поміщають парне число центрифужних пробірок (одну проти одної), із приблизно однаковим об'ємом розчинів. Якщо відділяють розчин від осаду в одній пробірці, то в другу наливають такий же об'єм води. Закривають центрифугу кришкою і включають на 1−3 хвилини. Після повної зупинки виймають пробірку й обережно зливають фільтрат, відділяючи його від осаду. **Категорично забороняється зупиняти центрифугу рукою чи якимось предметом!**

Таблиця 9

Класифікація методів розділення і концентрування

Фазовий стан системи в процесі розділення чи концентрування	Кінцевий фазовий стан аналіту	Метод
Рідина–рідина	Тверде тіло	Пробірне топлення
		Екстракція розплавом
	Рідина	Рідинна екстракція
Рідина–тверде тіло	Тверде тіло	Осадження і співосадження
		Сорбція
		Часткове розчинення матриці
		Електроосадження
		Цементація
		Мокра мінералізація
		Відгонка з попереднім хімічним перетворенням
		Фільтрація
		Флотація
		Спрямована кристалізація
		Зонне топлення
Рідина–газ	Рідина або газ	Випаровування
		Мокра мінералізація
		Сорбція
	Рідина або тверде тіло	Відгонка
Тверде тіло-газ	Тверде тіло	Суха мінералізація
		Фільтрація газів
	Тверде тіло або газ	Сублімація
	Тверде тіло або рідина	Сорбція
Рідина	Рідина	Діаліз або електродіаліз
		Електродифузія
		Електроосмос
		Електрофорез
Газ	Газ	Термодифузія

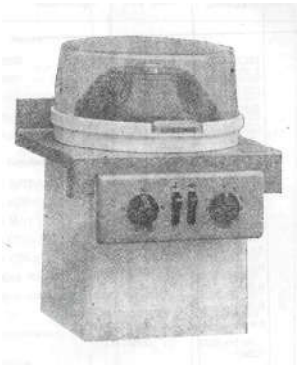


Рис. 8. Центрифуга

Фільтрування можна проводити різними способами.

1. Кружок фільтрувального паперу складають вчетверо й обрізують ножицями, щоб складений фільтр не доходив до країв лійки на кілька міліметрів. Один шар відділяють від інших і отриманий таким чином конус вкладають у скляну лійку. Змочивши фільтр дистильованою водою, притискують його до стінок лійки, тоді вливають суміш, що потребує розділення, і фільтрують. Для прискорення фільтрування можна скористатися насосом.
2. Фільтрування через вату. В нижній кінець піпетки вставляють вату і набирають розчин, затримуючи осад на ваті.

Промивання й розчинення осадів. Відділений від розчину осад, який потребує подальшого дослідження, добре промивають на фільтрі водою чи розчином якогось реагенту. Зручно для цього скористатись промивалкою. При центрифугуванні фільтрат відділяють обережним зливанням із пробірки, а до осаду добавляють води чи розчину потрібного реагенту. Добре перемішують скляною паличкою і знову центрифугують. Таку операцію повторюють кілька разів.

Осад розчиняють на фільтрі чи в центрифужній пробірці, додаючи краплями розчинник і, помішуючи скляною паличкою (у пробірці).

1.5.2. Для розділення речовин методом *випаровування* їх розчини в пробірках нагрівають на водяній бані (але не на відкритому вогні). Зручно скористатись стаканом, а також фарфоровими тиглем чи чашкою, які можна нагрівати на електроплитці, повітряній чи піщаній бані. Залишок після випаровування розчиняють і аналізують. **Обов'язково перевіряють повноту розділення речовин!**

1.5.3. Для розділення речовин методом *екстракції* найзручніше скористатися ділильною лійкою. Для цього вносять розчин досліджуваної речовини, добавляють рівний об'єм розчину реагенту й суміш перемішують. Після цього доливають органічного розчинника (екстрагенту), закривають посудину пробкою і струшують. Після встановлення рівноваги фази розділяють у ділильній лійці. (Внизу завжди буде фаза з більшою густиною!).

1.6. Загальні вказівки щодо виконання лабораторних робіт

Робота в лабораторії буде ефективною та успішною лише тоді, коли студент, крім знання найважливіших теоретичних положень методу та вміння виконувати хіміко-аналітичні операції, буде дотримуватись таких основних правил:

- ✓ Порядок у лабораторії повинен підтримуватись з початку і до закінчення заняття всіма присутніми. Всі предмети, якими користувались, повинні бути повернуті на своє місце.
- ✓ Запорука успіху – чистота та акуратність у роботі. Кожен працюючий повинен слідкувати за чистотою реагентів як загального, так і індивідуального користування, а також чистотою посуду та робочого місця. Слід пам'ятати, що одна з основних причин можливих помилок при виконанні аналізу – це брудні реактиви та посуд.
- ✓ Студенти працюють в лабораторії у халатах. За загальний порядок у лабораторії, наявність необхідних реагентів та посуду відповідає черговий.
- ✓ Роботи з якісного аналізу потребують чіткого розуміння процесів, на яких базується виявлення того чи іншого

компонента. Механічна робота, хай навіть виконана дуже сумлінно, не принесе ніякої користі.

- ✓ Слід ретельно дотримуватись вимог щодо методики виконання тієї чи іншої операції (виявлення, розділення тощо). Результати спостережень потрібно негайно фіксувати в робочому журналі, не покладаючись на пам'ять. Це дуже важливо, оскільки може допомогти виявити помилку аналізу.
- ✓ Зразок, отриманий для досліджень, ніколи не витрачають повністю. Достатньо відібрати певну його частину, а інше залишити для контролю чи повторного аналізу (у разі необхідності).
- ✓ Здебільшого достовірний результат можна отримати, якщо провести не менше двох реакцій виявлення з чітким аналітичним сигналом.
- ✓ При роботі в лабораторії необхідно дотримуватись правил техніки безпеки.

1.7. Правила поведінки студентів у лабораторії

- ✓ Працювати в лабораторії слід у халаті.
- ✓ Будьте дуже обережними й зосередженими. Неохайність, необережність, неуважність, незнання властивостей речовин може не лише призвести до помилок у роботі, але і до нещасного випадку.
- ✓ Підтримувати чистоту й порядок у лабораторії, на своєму робочому місці. Не залишати за собою сміття, збирати й викидати його в спеціальні урни.
- ✓ Не тримати на лабораторному столі нічого зайвого.
- ✓ Старатись виконувати всі дослідження самостійно, але не забувати продумати схему й послідовність робіт. Під час роботи дотримуватись тиші.
- ✓ Всі отримані результати занотовувати у лабораторний зошит негайно після виконання досліду. Не робити ніякі позначки на окремих листках паперу.
- ✓ Не відкривати без необхідності крани водопроводу чи газу, не вмикати без необхідності електроприлади.

- ✓ Проаналізувати місце знаходження протипожежних засобів, аптечки. Навчитися користуватись ними.

1.8. Правила техніки безпеки та охорони праці

У хімічній лабораторії приходиться мати справу з багатьма отруйними, вибухо- та вогненебезпечними речовинами, робота з якими потребує особливої уваги.

- ✓ Випаровування летких сполук слід проводити лише у витяжній шафі. Не можна залишати без нагляду водяні бані, електричні плитки та інші електронагрівальні прилади.
- ✓ Концентровані розчини кислот, лугів, а також токсичні речовини набирають спеціальними піпетками (із грушею).
- ✓ При нагріванні розчинів у пробірці слід користуватись пробіркотримачем. Ефект реакції спостерігають збоку, тримаючи пробірку на рівні очей. Нагріваючи рідину в пробірці, слід тримати її отвором у глибину витяжної шафи. При цьому слід уникати місцевого перегріву, внаслідок чого рідину може викинути з пробірки.
- ✓ Для набирання рідини піпеткою бажано користуватись грушею, а не засмоктувати рідину ротом.
- ✓ Неприпустимо працювати з вибухо- та вогненебезпечними речовинами поблизу пальника з відкритим вогнем чи нагрівального приладу.
- ✓ Категорично забороняється пробувати реактиви на смак. Нюхати будь-які речовини слід з обережністю, не нахиляючись над посудиною, а спрямовуючи до себе пару чи газ рухами руки.
- ✓ Гарячі предмети ставлять на керамічну плитку чи спеціальну підставку.
- ✓ Ніколи не вживайте їжу в лабораторії. Після закінчення роботи ретельно вимийте руки.

1.9. Перша допомога при нещасних випадках

Втрата свідомості. Потрібно покласти людину горизонтально і забезпечити доступ свіжого повітря. Можна піднести водний

розчин амоніаку, направляючи долонею повітря від склянки до людини. Тоді змочити шию та частину голови холодною водою. При стані коми чи шоку терміново викликають швидку допомогу.

Поранення. Краї рани слід промити водою, присипати порошком стрептоциду і накласти пов'язку. Якщо пошкодження серйозне, слід перетягнути руку чи ногу вище місця пошкодження гумовою трубкою чи джгутом. При *пораненні очей* необхідно добре промити їх водою і викликати лікаря.

Опіки термічні та хімічні. Виділяють опіки трьох ступенів. При опіках першого ступеня ушкоджується тільки верхній шар клітин шкіри. Спостерігається почервоніння шкіри, біль, іноді невеликий набряк. Такі опіки не становлять небезпеки, проте є болючими. Для опіків другого ступеня характерні глибші ушкодження шкіри, які охоплюють частину дерми. У результаті утворюються пухирі, водянки або помітний сильний набряк. Такі опіки не є небезпечними, якщо вони охоплюють незначну площу шкіри. Опіки третього ступеня небезпечні для життя. Ушкоджена шкіра стає червоною, білою, коричневою або чорною. Пухирі не утворюються, проте відзначається сильний набряк. Шкіра втрачає здатність захищати організм від хвороботворних мікробів. В цьому випадку необхідна негайна кваліфікована допомога.

При термічних опіках для зменшення болю місце опіку поміщають у холодну воду, тоді роблять примочки 3−5%-м розчином таніну і змазують маззю від опіків. Для збереження антисептики можна скористатись 0,1%-м розчином пікринової кислоти, перманганату калію. Ні в якому разі не користуйтеся мазями на жировій основі. Не варто проколювати пухирі, знімати ушкоджену шкіру: в рану може проникнути інфекція.

При *опіках кислотами* спочатку добре промивають місце опіку водою, тоді накладають компрес з 2−3%-м розчину соди чи амоніаку, а потім пов'язку з вати, змоченої 3−5%-м розчином таніну чи перманганату.

При *опіках лугами* місце опіку добре промивають водою, доки не відчувається лужність, 1%-м розчином ацетатної кислоти, а

тоді ставлять пов'язку з вати, змоченої 3−5%-м розчином таніну чи перманганату.

Особливо небезпечними можуть бути хімічні опіки очей. Якщо в очі попала кислота, їх слід негайно промити великою кількістю води, а тоді − 2−3%-м розчином соди. При опіці лугом після води для промивання використовують 2%-й розчин боратної кислоти.

Отруєння. Допомога при отруєнні визначається типом отрути, але є і загальні методи допомоги.

Коли отрута потрапила в шлунок, слід негайно викликати штучне блювання. Для цього потерпілому дають 3−4 стакани мильної води, півстакана розчину мідного купоросу (0,5 г на стакан води). Далі отруту треба по можливості знешкодити. При отруєнні кислотою дають потерпілому паленої магнезії (2 столових ложки на стакан води), при отруєнні лугом – 1%-й розчин ацетатної кислоти.

Якщо отруєння викликане газом, то потерпілого слід винести на свіже повітря. Особливо небезпечними є отруєння, викликані попаданням в організм солей важких металів, що мають здатність акумулюватись життєво-важливими людськими органами.

У лабораторії має бути аптечка з усіма необхідними препаратами та розчинами. При отруєнні необхідно обов'язково звернутись до лікаря.

Нижче подаємо коротку характеристику деяких часто вживаних в хіміко-аналітичних лабораторіях речовин із точки зору їх токсичності, вибухо- (вогне-) небезпечності.

Таблиця 10

Небезпечні речовини

Назва	Вплив на організм	Вогне- (вибухо-) небезпечність	Умови зберігання в лабораторії
Бром	Подразнення дихальних шляхів, опіки	При зіткненні з органічними речовинами	Скляний посуд, ізольований від горючих речовин

Продовження таблиці 10

Магній	Дим при спалюванні викликає захворювання “литійна пропасниця”	Легко запалюється, гасять піском	Герметичний посуд
Ртуть	Дуже отруйні пари	-	Скляні товстостінні чи стальні посудини
Амоніак	Отруєння при концентрації у повітрі 0,5 % (об.)	-	Балони з позначкою
Сірководень	Отруєння при концентрації у повітрі 0,05 %(об.)	Вибухові суміші з повітрям при концентрації 4−46 %	Стальні балони з позначкою
Хлор	Подразнює слизову, викликає набряк легенів. Отруєння при концентрації у повітрі 0,004 %(об.)	-	Стальні балони з позначкою
Нітратна кислота	Подразнює слизову, викликає опіки шкіри	Запалює горючі речовини, вибухає в сумішах з відновниками	Скляні банки, ізольовано
Фторидна (плавикова) кислота	Сильна отрута	-	Свинцевий, ебонітовий, поліетиленовий

Продовження таблиці 10

			посуд
Сульфатна (сірчана) кислота	Подразнює слизову, викликає опіки шкіри	Запалює горючі речовини, гасити піском, водою не можна	Скляні банки, ізольовано
Хлоридна (соляна) кислота	Подразнює слизову, викликає опіки шкіри	-	Скляні банки, ізольовано
Фосфатна (фосфорна) кислота	Сильні опіки шкіри	-	Скляні банки
Калію чи натрію гідроксид	Сильні опіки шкіри, впливає на очі	-	Ізольовано в сухому місці
Солі барію, міді, свинцю, ртуті, кадмію	Отруйні при попаданні в шлунок	-	-
Солі нікелю	Захворювання шкіри	-	-
Калій перман-ганат	Небезпечне вдихання пилу	Вибухає при контакті з концентрованою сульфатною кислотою, спиртом, ефіром.	Ізольовано в сухому місці
Гідроген пероксид	Подразнення й опіки шкіри	Займання горючих речовин	Скляні чи поліетиленові банки

Закінчення таблиці 10

Ацетон	Отруйні пари	Горить, утворює вибухові суміші; гасити діоксидом вуглецю	Скляні банки
Метанол	Сильна отрута	Горить, утворює вибухові суміші	Скляні банки, зберігати ізольовано в замкненій шафі
Етанол	Наркотик	Горить, утворює вибухові суміші	Скляні банки, зберігати ізольовано

1.10. Вимоги до оформлення лабораторного журналу

Лабораторний журнал є єдиним документом, в якому відображено всю роботу студента. Журнал заповнюється ручкою, ведеться чітко та акуратно. Студент обов'язково повинен мати запис методики виконання лабораторної роботи, ним вносяться записи всіх проведених операцій, реакцій виявлення, розділення речовин, формули, розрахунки та інше.

Для запису реакцій виявлення можна скористатись таблицею (додаток 5), в яку вносять: визначуваний іон, реагент, рівняння реакції виявлення (в іонному чи молекулярному вигляді), умови виконання реакції (pH, температура тощо), аналітичний ефект.

Результати контрольних робіт оформляються згідно протоколу і підписуються викладачем (оцінка, дата, підпис).

РОЗДІЛ 2. РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІВ

2.1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ

2.1.1. Катіони I аналітичної групи (NH_4^+, Na^+, K^+, Li^+)

Катіони I аналітичної групи характеризуються тим, що більшість їх солей добре розчинні у воді і розчини їх є безбарвними. Групового реагенту, який осаджував би дані катіони за кислотно-лужною системою, немає.

Найважливіші реакції виявлення

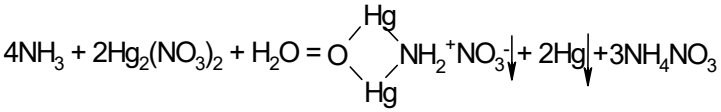
1. Реакції іонів NH_4^+

1.1. NaOH (KOH) – натрій чи калій гідроксид.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі амонію (NH_4Cl), додають 5−6 крапель розчину їдкого натру. Над пробіркою зверху тримають змочений водою лакмусовий папірець або змочену розчином димеркурій динітрату смужку фільтрувального паперу і нагрівають пробірку. Спостерігають посиніння лакмусового папірця або почорніння фільтрувального паперу.

$$NH_4Cl + NaOH + t^\circ = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

$$NH_4^+ + OH^- + t^\circ = NH_3\uparrow + H_2O$$



1.2. $K_2[HgI_4]$ з KOH – дикалій тетрайодомеркурат (реактив Неслера).

У пробірку поміщають 1−3 краплі розчину солі амонію (NH_4Cl), додають 2−3 краплі реактиву Неслера. Фіксують появу червоно-бурого осаду $[NH_2Hg_2I_2]I$. Реакцію можна проводити на фільтрувальному папері.

$$NH_3 + 2K_2[HgI_4] + KOH = [NH_2HgI_2]I\downarrow + 5KI + H_2O$$

2. Реакції іонів K^+

2.1. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – натрій гексанітрокобальтат (III).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі калію (KCl), добавляють кілька краплин розчину $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Спостерігають утворення кристалічного осаду жовтого кольору. Вивчають розчинність осаду в кислотах (HCl, CH_3COOH) та лузі (NaOH), роблять висновки щодо умов проведення реакції. Реакцію можна провести і мікрокристалоскопічним способом.

$$2KCl + Na_3[Co(NO_3)_6] \Leftrightarrow K_2Na[(Co(NO_2)_6]\downarrow + 2\ NaCl$$

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \Leftrightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$$

2.2. $NaHC_4H_4O_6$ – натрій гідрогентартрат.

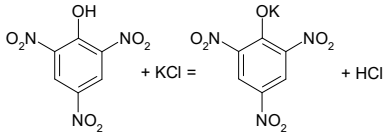
У пробірку поміщають 4−6 крапель розчину солі калію (KCl), добавляють таку ж кількість розчину $NaHC_4H_4O_6$. Пробірку охолоджують, потирають внутрішні стінки скляною паличкою і спостерігають утворення білого кристалічного осаду. Вивчають розчинність осаду в кислотах (HCl, CH_3COOH) та лузі (NaOH), роблять висновки щодо умов проведення реакції. Реакцію можна провести і мікрокристалоскопічним способом.

$$KNO_3 + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6\downarrow + NaNO_3$$

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6\downarrow$$

2.3. $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ − пікринова кислота.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі калію (KCl), добавляють кілька крапель розчину пікринової кислоти. Спостерігають утворення голчатих кристалів жовтого кольору.



2.4. Забарвлення полум’я.

Кілька кристалів солі калію вносять в аналітичну частину полум’я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу синього відтінку).

3. Реакції іонів Na^+

3.1. $K[Sb(OH)_6]$ – калій гексагідроксостибат (V).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі натрію ($NaNO_3$) і 2−3 краплі розчину $K[Sb(OH)_6]$. Для прискорення

реакції суміш охолоджують (можна під струменем води) і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою. Спостерігають випадання білого дрібнокристалічного (не аморфного!) осаду $Na[Sb(OH)_6]$.

$$NaNO_3 + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KNO_3$$

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- = Na[Sb(OH)_6]\downarrow$$

3.2. $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ – цинк триуранілоктаацетат.

На предметне скло помішають 1 краплю розчину солі натрію ($NaNO_3$) і поряд – 1 краплю розчину $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$. Обережно змішують краплі скляною паличкою із загостреним кінцем і через 2−3 хвилини розглядають під мікроскопом форму утворених кристалів $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$. Можна спостерігати і флуоресценцію кристалів при опроміненні ртутно-кварцовою лампою.

$$NaCl + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + 9H_2O + CH_3COOH =$$
$$= NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O\downarrow + HCl$$

$$Na^+ + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COOH + 9H_2O =$$
$$= NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O\downarrow + H^+$$

3.3. Забарвлення полум’я.

Кілька кристалів солі натрію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум’я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу жовтого відтінку).

4. Реакції іонів Li^+

4.1. NH_4F – амоній фторид .

У дві пробірки поміщають по 2−3 краплі розчину солі LiCl, по 1 краплі концентрованого розчину $NH_3 \cdot H_2O$ і по 3−4 краплі розчину NH_4F. Спостерігають виділення білого осаду LiF.

4.2. 8-Оксихінолін.

Декілька кристаликів солі LiCl розчиняють в 3−5 краплях 95%-го етилового спирту і додають 20−25 крапель суміші, що складається з 2 ч. 0,03%-го розчину 8-Оксихіноліну, 1 ч. 0,12%-го розчину КОН і 14 ч. 0,08%-го розчину CH_3COOH. Спостерігають флуоресценцію розчину. Реакцію можна проводити на фільтрувальному папері.

4.3. Забарвлення полум’я.

Кілька кристалів солі літію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум’я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява карміново-червоного кольору) через синє скло.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи

У першу чергу виявляють присутність іонів NH_4^+. Якщо в досліджуваному розчині виявлено іони NH_4^+, то перед тим, як виявляти катіони K^+, Na^+, Li^+, іони NH_4^+ потрібно видалити. Це можна зробити двома способами.

1 спосіб. Частину досліджуваного розчину переносять у фарфоровий тигель, випарюють насухо, злегка прожарюють до повного видалення іонів NH_4^+ (реакція з реактивом Неслера). Сухий залишок розчиняють у 10−15 краплях води і виявляють іони K^+, Na^+, Li^+.

2 спосіб. Іони NH_4^+ зв’язують з формальдегідом в органічну сполуку гексаметилентетрамін (уротропін)

$$6CH_2O + 4NH_4^+ + 4OH^- = (CH_2)_6N_4 + 10H_2O$$

До аналіту додають рівний об’єм 40%-го водного розчину формальдегіду і подвійний об’єм розчину K_2CO_3 до лужної реакції за фенолфталеїном. Якщо з’являється осад, то суміш нагрівають 1−2 хв, відділяють осад центрифугуванням і відкидають. Центрифугат підкислюють розчином CH_3COOH до зникнення червоного забарвлення й припинення виділення CO_2, після чого виявляють іони K^+, Na^+, Li^+ характерними реакціями.

2. Катіони II аналітичної групи

Катіони II аналітичної групи (Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}) утворюють хімічні елементи різних груп періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, однак вони мають однакову електронну будова, що зумовлює їх однакове відношення до всіх мінеральних кислот та їх розчинних солей і лугів.

Від усіх інших катіонів їх легко можна відокремити дією хлоридної кислоти (груповий реагент). Хлориди катіонів II групи характеризуються різною розчинністю у воді (11; 0,002; 0,0002 г/л відповідно для $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2); при нагріванні до 100 °C розчинність плюмбум хлориду зростає в 3 рази, а розчинність інших солей залишається практично незмінною. Цю властивість можна використати для відділення катіонів Pb^{2+}.

Аргентум хлорид легко розчиняється навіть у розведеному розчині амоніаку на відміну від димеркурій дихлориду, який під дією амоніаку розкладається з утворенням малорозчинних меркурій амід хлорид (білого кольору) та металічної ртуті (чорного кольору). Це дозволяє відокремити аргентум і меркурій та ідентифікувати їх.

Найважливіші реакції виявлення

5. Реакції іонів Ag^{+}

5.1. HCl − хлоридна кислота чи розчинні хлориди (NaCl, KCl).

У чотири пробірки поміщають по 3−4 краплі розчину солі $AgNO_3$ і стільки ж 2 М розчину HCl. Визначають розчинність отриманого осаду AgCl у HCl, HNO_3 і концентрованому розчині $NH_3 \cdot H_2O$. Одну пробірку з осадом залишають, спостерігаючи розклад осаду під дією світла. Аргентум хлорид у розведених кислотах не розчиняється, зате легко розчиняється в розчинах амоніаку (амонію карбонату, калію ціаніду, натрію тіосульфату) з утворенням комплексних іонів. Якщо до утвореного аміачного розчину влити кислоти, то знов випадає осад аргентум хлориду.

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl$$

$$AgCl + 2NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

5.2. KI або KBr – калій йодид або бромід.

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі $AgNO_3$ і 2−3 краплі розчину KI або KBr. Спостерігають випадання жовтого осаду AgI або блідо-жовтого AgBr.

$$AgNO_3 + NaI = AgI\downarrow + NaNO_3$$

$$Ag^+ + I^- = AgI.$$

5.3. K_2CrO_4 або $K_2Cr_2O_7$ – дикалій хромат або дикалій дихромат.

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі $AgNO_3$ і 2−3 краплі розчину K_2CrO_4 або $K_2Cr_2O_7$. Спостерігають утворення відповідно цеглисто-червоного осаду Ag_2CrO_4 або темно-червоного $Ag_2Cr_2O_7$.

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$$

5.4. HCOH – формальдегід (аміачний розчин).

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі $AgNO_3$, і додають водний розчин амоніаку до розчинення утвореного осаду. До отриманої суміші додають 2−3 краплі розчину формальдегіду і підігрівають на водяній бані. Спостерігають утворення металевого срібла на стінках пробірки.

$$2[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HCHO + 2H_2O = 2Ag\downarrow + 2NH_4Cl + 2HCOONH_4$$

6. Реакції іонів Pb^{2+}

6.1. KI – калій йодид.

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель 2 М розчину KI. Спостерігають утворення жовтого осаду PbI_2. Одержаний осад ділять на дві частини. До однієї частини доливають невелику кількість води, 2 М розчину ацетатної кислоти і нагрівають до повного розчинення осаду. Безбарвний гарячий розчин PbI_2 різко охолоджують в струмені водопровідної води. При цьому виділяється осад PbI_2 у вигляді блискучих золотисто-жовтих кристалів. Ця реакція відома під назвою “золотого дощу”:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2KNO_3$$

$$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2$$

До другої частини осаду PbI_2 додають надлишок KI. Осад PbI_2 розчиняється, утворюючи розчинну комплексну сполуку.

6.2. H_2SO_4 – сульфатна кислота та розчинні сульфати лужних металів.

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель 2 М розчину H_2SO_4. Спостерігають утворення осаду $PbSO_4$, який не розчиняється в розведеній H_2SO_4 та HCl.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + 2HNO_3$$
$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$$

6.3. HCl − хлоридна кислота та розчинні хлориди (NaCl, KCl)..

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель 2 М розчину NaCl. Спостерігають утворення білого осаду $PbCl_2$, який погано розчиняється в холодній воді і добре – в гарячій.

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ HCl = PbCl_2\downarrow + 2HNO_3$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2$$

6.4. K_2CrO_4 – дикалій хромат.

У пробірку поміщають 5−6 крапель розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель розчину K_2CrO_4. Спостерігають утворення жовтого осаду $PbCrO_4$, який добре розчиняється в їдких лугах (з утворенням плюмбітів), погано – в розведеній нітратній кислоті. Виявленню іонів Pb^{2+} заважають іони Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ag^+, Hg^{2+} .

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + 2HNO_3$$
$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$$

7. Реакції іонів Hg_2^{2+}.

7.1. Хлоридна кислота чи розчинні хлориди (NaCl, KCl).

У чотири пробірки поміщають по 3−4 краплі розчину солі $Hg_2(NO_3)_2$ і стільки ж розчину 2 М HCl. Визначають розчинність отриманого осаду Hg_2Cl_2 у HCl, HNO_3 і концентрованому розчині $NH_3{\cdot}H_2O$. Одну пробірку з осадом залишають, спостерігаючи розклад осаду під дією світла. Меркурію хлорид у розведених кислотах не розчиняється, зате специфічно розчиняється в розчинах амоніаку з утворенням осаду димеркурій амід хлориду,

який розкладається на малорозчинний меркурій амід хлорид білого кольору і металеву ртуть чорного кольору. Цю властивість використовують для дробного відкриття іонів $[Hg_2]^{2+}$.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2\downarrow + 2\ NaNO_3$$

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$$

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = [Hg_2NH_2[Cl\downarrow + NH_4Cl + 2H_2O$$

$$[Hg_2NH_2]Cl = [HgNH_2[Cl\downarrow + Hg\downarrow$$

7.2. KI – калій йодид.

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі меркурію (I), додають одну краплю 2 М розчину KI. Спостерігають утворення зеленого осаду Hg_2I_2, який розчиняється в надлишку KI з утворенням розчинної комплексної сполуки $K_2[HgI_4]$ та виділенням осаду Hg.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI = Hg_2I_2\downarrow + 2KNO_3$$

$$Hg_2^{2+} + 2I^- = Hg_2I_2$$

7.3. K_2CrO_4 – дикалій хромат.

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі меркурію (I), додають 1−2 краплі розчину K_2CrO_4. Спостерігають утворення осаду Hg_2CrO_4. Виявленню іонів Hg_2^{2+} заважають іони Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ag^+ .

$$Hg_2\ (NO_3)_2 + K_2CrO_4 = Hg_2CrO_4\downarrow + 2HNO_3$$

$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} = Hg_2CrO_4\downarrow$$

7.4. $SnCl_2$ – станум (II) хлорид.

У пробірку поміщають 2−3 краплі розчину солі меркурію (I), додають 3−4 краплі розчину $SnCl_2$. Спостерігають утворення осаду Hg_2Cl_2, який швидко змінює свій колір внаслідок утворення металевої ртуті. Реакції заважають іони Hg^{2+} .

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$

7.5. Металева мідь.

На мідну пластинку наносять 1−2 краплі розчину солі меркурію (I) і краплю розчину HNO_3. Через 2−3 хвилини пластинку протирають фільтрувальним папером і фіксують колір плями на мідній пластинці. (Дослід виконується у витяжній шафі!).

$$Hg_2Cl_2\downarrow + Cu = CuCl_2 + 2Hg\downarrow$$

Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи

Для аналізу катіонів другої групи потрібно поступово виділити кожний катіон із суміші, бо жодним реактивом не можна виявити той чи інший катіон у присутності інших катіонів.

1. У пробірку виливають невелику кількість досліджуваного розчину, додають 2 М розчин HCI до повного осадження хлоридів. Утворений осад відділяють центрифугуванням і промивають холодною водою. Центрифугат і промивні води не використовують.

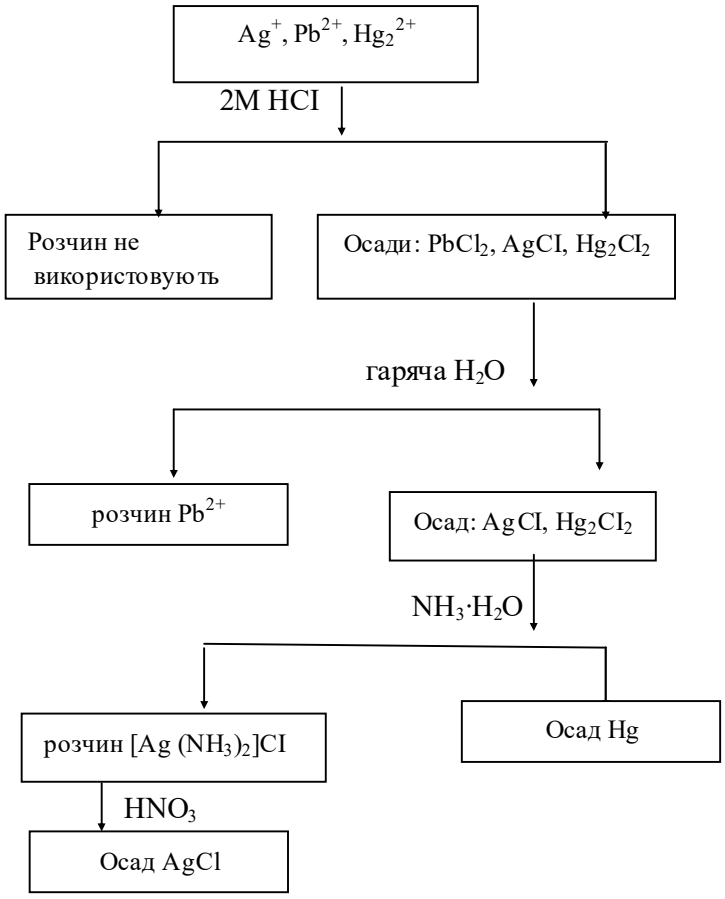
2. Промитий осад обробляють гарячою водою: плюмбум хлорид переходить у розчин, а аргентум і меркурію (I) хлориди залишаються в осаді, який відцентрифуговують.

3. Залишок розчину після центрифугування й відділення від твердої фази може містити іони плюмбуму, присутність яких можна виявити відповідними характерними реакціями.

4. В осаді виявляють катіони Ag^+, Hg_2^{2+}. Для цього до осаду вливають краплями розчин амоніаку. Якщо присутні катіони Hg_2^{2+}, осад почорніє. Аргентум хлорид під дією амоніаку переходить у розчин у вигляді комплексного аміакату $[Ag(NH_3)_2]CI$, а сіль $[HgNH_2]Cl$ і вільна ртуть залишаються в осаді. Осад відокремлюють.

5. Центрифугат розділяють на дві пробірки, до однієї добавляють калій йодид, а до другої – нітратну кислоту. При наявності іонів Ag^+ у першій пробірці випадає блідо-жовтий осад аргентум йодиду AgI, у другій – білий осад аргентум хлориду AgCI.

Схема ходу аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи



3. Катіони III аналітичної групи

Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є розведена сульфатна кислота, яка утворює з ними осади білого кольору. Найбільш розчинним є кальцій сульфат, найменш розчинний – барій сульфат.

До групових реагентів на катіони III аналітичної групи можна віднести і розчин амоній (натрій) карбонату, який осаджує катіони з нейтральних розчинів у вигляді білих осадів.

Усі солі катіонів III аналітичної групи білого кольору (у розчині безбарвні), за винятком солей, утворених за участю забарвлених аніонів (наприклад, хромати).

Найважливіші реакції виявлення.

8. Реакції іонів Ca^{2+}

8.1. H_2SO_4 – сульфатна кислота чи розчинні сульфати (Na_2SO_4).

У дві пробірки поміщають 3−4 краплі розчину солі кальцію. В першу пробірку додають 2−3 краплі 2 М розчину Na_2SO_4; у другу пробірку спочатку додають 3−4 краплі розчину $(NH_4)_2SO_4$, а потім його надлишок. Спостерігають утворення осаду $CaSO_4$, який розчиняється в надлишку $(NH_4)_2SO_4$. Реакцію можна провести мікрокристалоскопічним способом, спостерігаючи під мікроскопом утворення кристалів гіпсу $CaSO_4 \cdot H_2O$, які мають форму голок.

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

8.2. $(NH_4)_2C_2O_4$ – диамоній оксалат.

У пробірку поміщають 3−4 краплі розчину солі $CaCl_2$, додають стільки ж крапель розчину $(NH_4)_2C_2O_4$. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду кальцій оксалату.

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4$$

8.3. Забарвлення полум’я.

Кілька кристалів солі кальцію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум’я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява цегляно-червоного кольору).

9. Реакції іонів Sr^{2+}

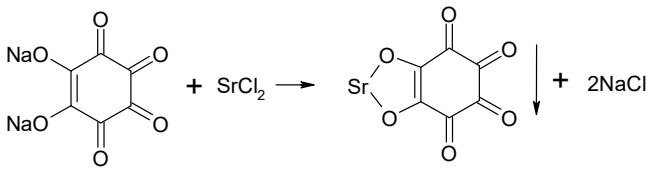
9.1. $CaSO_4$ − кальцій сульфат.

До 4−5 крапель розчину солі стронцію додають стільки ж насиченого розчину $CaSO_4$. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду, який розчиняється в надлишку $(NH_4)_2SO_4$.

$$SrCl_2 + CaSO_4 = SrSO_4\downarrow + CaCl_2$$

9.2. $C_6O_6Na_2$ − натрій родизонат.

На фільтрувальний папір наносять 1 краплю солі стронцію й краплю розчину натрій родизонату. Появляється червоно-буре забарвлення стронцій родизонату, яке зникає при додаванні 1 краплі 2 М розчину HCl.



9.3. Забарвлення полум’я.

Кілька кристалів солі стронцію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум’я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява карміново-червоного кольору).

10. Реакції іонів Ba^{2+}

10.1. H_2SO_4 – сульфатна кислота чи розчинні сульфати.

До 4−5 крапель розчину солі барію додають 1 краплю розчину $KMnO_4$, 4-5 крапель розчину Na_2SO_4 і прибавляють H_2O_2 і HCl до знебарвлення розчину над осадом. Фіксують зміну кольору та характер осаду.

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

10.2. $K_2Cr_2O_7$ – дикалій дихромат.

До 4−5 крапель розчину солі барію додають 3−4 краплі розчину CH_3COONa і 3−4 краплі розчину $K_2Cr_2O_7$. Спостерігають утворення жовтого осаду барій хромату, нерозчинного в ацетатній кислоті.

$$BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2\ HCl$$

10.3. K_2CrO_4 – дикалій хромат.

До 4−5 крапель розчину солі барію додають 3−4 краплі розчину CH_3COONa і 3−4 краплі розчину K_2CrO_4. Спостерігають утворення жовтого осаду хромату барію.

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4\downarrow + 2KCl$$

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4\downarrow$$

10.4. $(NH_4)_2CO_3$ – амоній (натрій) карбонат.

До 4−5 крапель розчину солі барію додають 3−4 краплі розчину $(NH_4)_2CO_3$. З нейтральних або лужних розчинів солей Барію випадає білий аморфний осад барій карбонату, розчинний у мінеральних кислотах (крім H_2SO_4) і ацетатній кислоті.

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$$

10.5. $(NH_4)_2C_2O_4$ – диамоній оксалат.

До 4−5 крапель розчину солі барію додають 3−4 краплі розчину $(NH_4)_2C_2O_4$. Спостерігають випадання білого аморфного осаду барію оксалату, який добре розчиняється в HCl і HNO_3, а при кип’ятінні – в ацетатній.

$$BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = BaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} = BaC_2O_4\downarrow$$

10.6. Забарвлення полум’я.

Кілька кристалів солі барію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум’я спиртівки. Леткі солі барію забарвлюють безбарвне полум’я в жовто-зелений колір.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи

У досліджуваному розчині катіони Ba^{2+} відокремлюють від катіонів Sr^{2+} і Ca^{2+}, додаючи ацетатну кислоту й розчин дикалій хромату. При цьому катіони Ba^{2+} переходять в осад $BaCrO_4$, а катіони Sr^{2+}, Ca^{2+} залишаються в розчині. Осад фільтрують і перевіряють повноту осадження катіонів Ba^{2+}. Фільтрат ділять на дві частини.

До однієї частини фільтрату додають гіпсову воду (насичений водний розчин гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) і нагрівають суміш на водяній

бані 7−10 хв; якщо випадає осад, то це означає, що в розчині присутні катіони Sr^{2+}.

До іншої частини фільтрату додають Na_2CO_3 і відокремлюють осади $CaCO_3$, $SrCO_3$, які промивають дистильованою водою і розчиняють в ацетатній кислоті. До розчину добавляють $(NH_4)_2SO_4$, катіони Sr^{2+} переходять в осад у вигляді $SrSO_4$, а катіони Ca^{2+} залишаються в розчині. Фільтрат розділяють на дві частини, до однієї добавляють $(NH_4)_2C_2O_4$. Поява осаду свідчить про наявність у розчині іонів Ca^{2+}.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої, другої і третьої аналітичних груп

1. У першу чергу, виявляють присутність іонів NH_4^+. Якщо в досліджуваному розчині виявлено іони NH_4^+, то перед тим, як виявляти катіони K^+, Na^+, Li^+, іони NH_4^+ потрібно видалити.

2. Відокремлення та відкриття катіонів другої аналітичної групи.

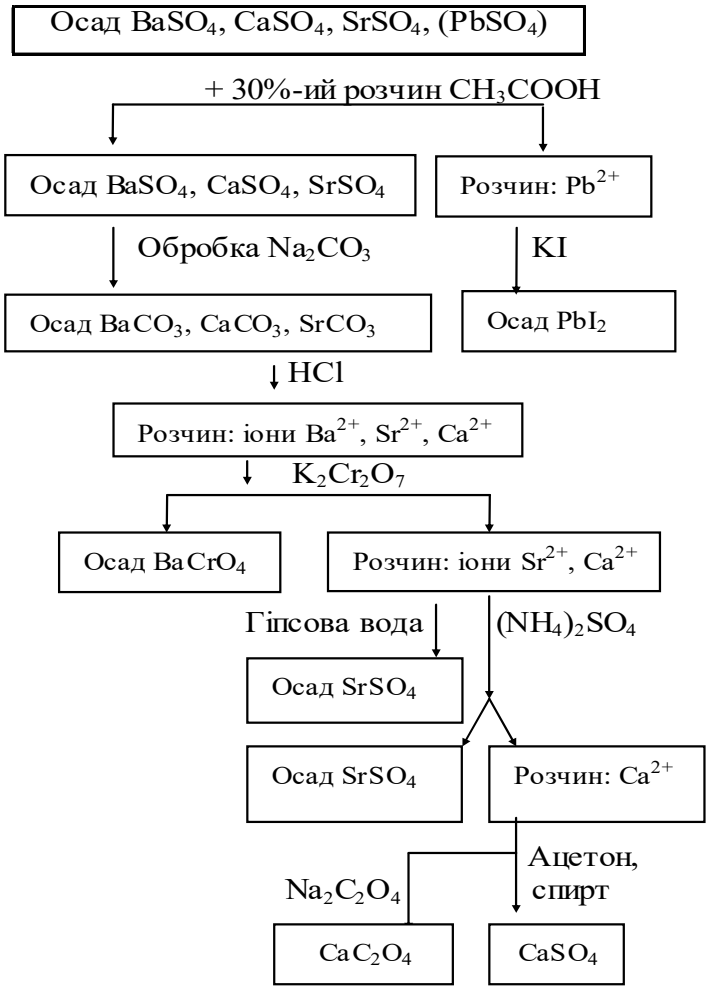
У пробірку виливають невелику кількість досліджуваного розчину, додають 2 М розчин HCI до повного осадження хлоридів. (Перевіряють повноту осадження катіонів). Утворення осаду засвідчує про присутність катіонів групи хлоридної кислоти.

Одержаний осад 1 відділяють центрифугуванням і відфільтровують. Фільтрат 1, що містить катіони першої і третьої аналітичних груп, залишають для подальшого аналізу, а осад 1 хлоридів на фільтрі промивають 2−3 рази холодною дистильованою водою, підкисленою хлоридною кислотою. Подальший аналіз осаду 1 проводять за систематичним ходом аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.

3. Відокремлення та виявлення катіонів третьої аналітичної групи.

Фільтрат 1 окрім катіонів першої і третьої аналітичних груп може містити Pb^{2+} ($PbCI_2$ має значну розчинність). Присутність Pb^{2+} ускладнює відкриття катіонів третьої аналітичної групи,

Схема ходу аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи



тому його видаляють. Його присутність перевіряють додаванням розчину калій йодиду. Утворення жовтого осаду PbI_2 підтверджує присутність Pb^{2+}.

В окремій порції фільтрату 1 виявляють присутність катіонів сульфатної кислоти додаванням насиченого розчину амоній сульфату. При утворенні осаду його відокремлюють фільтруванням. Фільтрат 2 містить катіони першої групи та Ca^{2+}. Осад 2 промивають 2−3 рази холодною водою і переносять в фарфорову чашку для переведення сульфатів у карбонати. Додають Na_2CO_3 і кип'ятять 5−6 хвилин. Відокремлюють утворені карбонати фільтруванням, промивають дистильованою водою і розчиняють в ацетатній кислоті. До розчину добавляють калій йодид до повного осадження Pb^{2+}. Осад PbI_2 відокремлюють фільтруванням та ідентифікують, а в фільтраті виявляють катіони Ba^{2+} та Sr^{2+}.

4. Аналіз фільтрату 2, який містить катіони першої групи та Ca^{2+}. В окремій порції фільтрату відкривають Ca^{2+} диамоній оксалатом. Для виявлення іонів Na^+, K^+ до порції фільтрату доливають розчин калій або натрій карбонат для повного осадження іонів Ca^{2+}. Утворений осад кальцій карбонату відфільтровують і в фільтраті виявляють Na^+ або K^+ .

4. Катіони IV аналітичної групи

До четвертої аналітичної групи відносять катіони, здатні утворювати амфотерні гідроксиди. Для виявлення і розділення катіонів цієї групи широко використовують реакції утворення і розчинення осадів, одержання комплексних сполук, окиснення та відновлення.

Близькі електронна будова і радіус катіонів четвертої аналітичної групи зумовлює однакове їх відношення до сильних основних гідроксидів – лугів. Взаємодія катіонів четвертої аналітичної групи з надлишком лугу (NaOH чи KOH) є груповими реакціями. Продуктами цієї взаємодії є аніони $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$.

Найважливіші реакції виявлення

11. Реакції іонів Zn^{2+}

11.1. NaOH, KOH – натрій чи калій гідроксиди.

У пробірку поміщають 4−5 краплі розчину солі цинку, додають 5−6 крапель розчину натрій гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду цинк гідроксиду, який має амфотерні властивості і тому розчиняється в кислотах і лугах.

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

11.2. $NH_3 \cdot H_2O$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі цинку, додають 5−6 крапель розчину $NH_3 \cdot H_2O$. Спостерігають утворення білого осаду цинк гідроксиду, який розчиняється в надлишку амоніаку з утворенням комплексної сполуки.

$$ZnSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 = [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

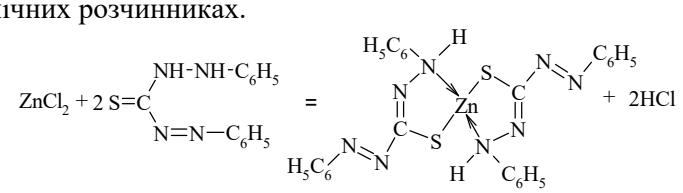
11.3. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат (II).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі цинку, додають стільки ж крапель розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Спостерігають утворення білого осаду $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, який не розчиняється в кислотах, а розчиняється в лугах з утворенням цинкату.

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4$$

11.4. Дитизон (дифенілтіокарбазон).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі цинку, додають суміш рівних об'ємів розчину ацетатної кислоти й розчину натрій ацетату і 2−4 мл розчиненого в $CHCl_3$ дитизону. Спостерігають утворення комплексної сполуки червоного кольору, яка добре розчиняється в хлороформі, бензені та інших органічних розчинниках.



11.5. $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ − амоній тетрамеркурат (II).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі цинку, додають 2−3 краплі розчину солі $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ і спостерігають утворення білого осаду. Реакції заважають іони Co^{2+} та Cu^{2+}. У присутності Cu^{2+} в кислому середовищі утворюється осад оливково-зеленого кольору, а присутності Co^{2+} − темно-синього.

$$ZnSO_4 + (NH_4)_2[Hg(SCN)_4] = Zn[Hg(SCN)_6]\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$Zn^{2+} + 2[Hg(SCN)_4]^{2-} + Cu^{2+} = Zn[Hg(SCN)_6]\cdot Cu[Hg(SCN)_6]\downarrow$$

12. Реакції іонів Al^{3+}

12.1. NaOH, KOH – натрій чи калій гідроксиди.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі алюмінію, додають 5−6 крапель розчину натрій гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду алюміній гідроксиду, який має амфотерні властивості і тому розчиняється в кислотах і лугах.

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6].$$

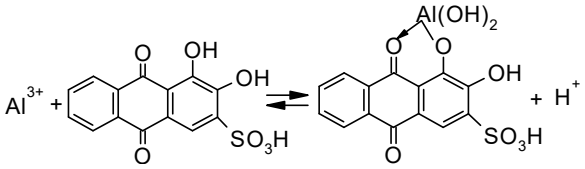
12.2. $NH_3\cdot H_2O$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі алюмінію, додають 5−6 крапель розчину $NH_3\cdot H_2O$. Спостерігають утворення білого осаду алюміній гідроксиду.

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3\downarrow + NH_4Cl$$

12.3. Алізариновий червоний S.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі алюмінію, додають розчин натрій гідроксид до сильно лужної реакції. Якщо випадає осад, його відокремлюють і до прозорого розчину додають 1−2 краплі розчину Алізарину S. Спочатку з’являється фіолетове забарвлення, потім додають краплями розчин ацетатної кислоти до зникнення фіолетового забарвлення. У присутності іонів алюмінію розчин забарвлюється в червоний колір.



12.4. Алюмінон.

У пробірку поміщають 3−4 крапель розчину солі алюмінію, додають 2−3 краплі розчину ацетатної кислоти і 3−5 крапель розчину Алюмінону. Нагрівають суміш на водяній бані, перемішують, додають розчин амоніаку до лужної реакції (проба на лакмус) і 2−3 краплі амоній карбонату. У присутності іонів алюмінію, залежно від концентрації, розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоний осад.

13. Реакції іонів Cr^{3+}

13.1. H_2O_2 – окислення гідроген пероксидом.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі хрому, додають розчин лугу (до розчинення осаду $Cr(OH)_3$), 5−7 крапель 3%-го розчину H_2O_2. Отриману суміш нагрівають і спостерігають утворення CrO_4^{2-} жовтого кольору. Вміст пробірки охолоджують і додають розведену H_2SO_4 до переходу жовтого забарвлення в оранжеве. У другій пробірці готують суміш із рівних невеликих об’ємів розведеного розчину H_2SO_4, органічного розчинника (амілового спирту) і 3%-го розчину H_2O_2. До отриманої суміші приливають розчин оранжевого кольору з першої пробірки і після енергійного струшування спостерігають синє забарвлення органічного шару, зумовлене утворенням надхромової кислоти.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + H_2O$$

$$Cr^{3+} + 2H_2O_2 + 4OH^- = CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = 2CrO_5 + 5H_2O + Na_2SO_4$$

$$CrO_5 + H_2O = H_2CrO_6 \text{ або } H_3CrO_8\ (H_7CrO_{10})$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ = 2CrO_5 + 5H_2O$$

13.2. $KMnO_4$ – калій перманганат.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі хрому, додають 3−4 краплі 2 М розчину H_2SO_4, 3−4 краплі розчину калій перманганату, суміш нагрівають. Спостерігають зміну кольорів.

$$2Cr(NO_3)_3 + 2KMnO_4 + 5H_2O = H_2Cr_2O_7 + 2MnO(OH)_2\downarrow + 2KNO_3 + + 4HNO_3$$

$$2Cr^{3+} + 2MnO_4^- + 5H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 2MnO(OH)_2\downarrow + 6H^+$$

14. Реакції іонів Sn^{2+}

14.1. $HgCl_2$ – меркурій (II) хлорид.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі стануму (II), додають 1−2 краплі розчину $HgCl_2$. Спостерігають випадання чорного осаду Hg.

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$

$$Sn^{2+} + 2Hg^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+}$$

$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2Hg\downarrow + 2Cl^-$$

14.2. $Bi(NO_3)_3$ – бісмут (III) нітрат.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі стануму (II), приливають надлишок NaOH і додають 1−2 краплі розчину $Bi(NO_3)_3$. Спостерігають випадання чорного осаду Bi.

$$3Na_2SnO_2 + 2Bi(NO_3)_3 + 6NaOH = 2Bi\downarrow + 3Na_2SnO_3 + 6NaNO_3 + + 3H_2O$$

15. Реакції іонів As^{3+}

15.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі Na_3AsO_3, додають 2−3 краплі розчину $AgNO_3$. Спостерігають випадання осаду Ag_3AsO_3.

$$Na_3AsO_3 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3\downarrow + 3NaNO_3$$

$$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_3$$

Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи

Хід аналізу катіонів четвертої групи складається з трьох стадій:

1) виявлення та відокремлення катіонів Al^{3+}, Sn (IV);
2) виявлення та відокремлення катіонів цинку;
3) виявлення та відокремлення катіонів Cr^{3+} і As^{3+}.

До досліджуваного розчину (об’ємом близько 1 мл) додають 1 мл розчину амоніаку і стільки ж гідроген пероксиду. Суміш нагрівають на водяній бані. Утворений осад алюміній та станум (IV) гідроксидів відокремлюють центрифугуванням. Осад розчиняють у хлоридній кислоті, розділяють на дві частини і характерними реакціями виявляють іони алюмінію і стануму.

Центрифугат, який може містити іони CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ нейтралізують ацетатною кислотою, 2−3 хв нагрівають на водяній бані і додають розчин натрій карбонату для осадження цинку. Осад основної солі $Zn_2(OH)_2CO_3$ відокремлюють і розчиняють у невеликій кількості ацетатної кислоти. Виявляють Zn^{2+} у добутому розчині за допомогою дитизону або $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$.

Фільтрат після відокремлення основної солі $Zn_2(OH)_2CO_3$ може містити хромат- і арсенат-аніони. Хромат-аніони виявляють реакцією утворення надхромової кислоти H_2CrO_6, арсенат-аніон – відновленням до AsH_3.

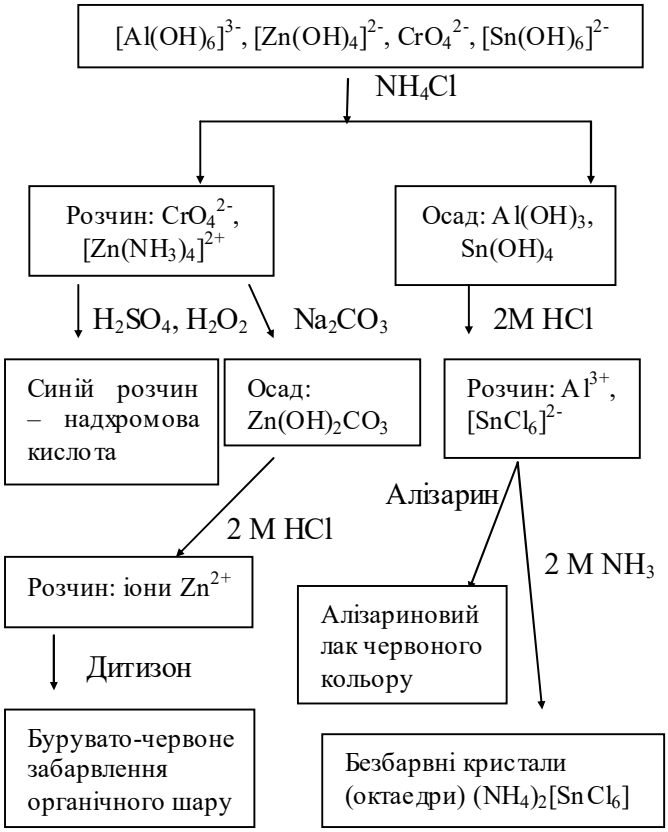
Дробний метод аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи

До досліджуваного розчину додають розчин лугу до лужної реакції, 0,5 мл розчину гідроген пероксиду і злегка нагрівають до повного розкладання гідроген пероксиду. При цьому іон Cr^{3+} окислюється до CrO_4^{2-}, а іон AsO_3^{3-} − до AsO_4^{3-}.

Утворений розчин поділяють на чотири частини:

1. Виявляють іон CrO_4^{2-} реакцією окисленням до CrO_5.
2. Виявляють Алюміній Алізарином.
3. Виявляють Цинк Дитизоном або $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$.
4. Виявляють Станум, додаючи до лужного розчину розчин хлоридної кислоти до кислої реакції та стружок алюмінію. При цьому іон Sn^{4+} перейде в Sn^{2+}, який легко виявити в лужному розчині дією солей бісмуту.

Схема ходу аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи



5. Катіони V аналітичної групи

Катіони V аналітичної групи утворюють атоми металічних (Mg, Mn, Fe) і амфотерних елементів (Sb) та елементів, у яких переважають металічні властивості (Bi). Для них властиві змінні валентність, ступінь окиснення і заряд іонів, за винятком Mg^{2+}; реакції окиснення-відновлення; забарвлення їх іонів і сполук; здатність утворювати координаційні сполуки.

Катіони V аналітичної групи взаємодіють з лугами з утворенням гідроксидів, малорозчинних у воді та надлишку лугу, але добре розчинних у мінеральних кислотах (крім свіжоосадженого стибій гідроксиду, що розчиняється і в надлишку лугу).

Найважливіші реакції виявлення

16. Реакції іонів Fe^{2+}

16.1. о-Фенантролін.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю розчину солі феруму (II), додають 2 краплі 0,2 М розчину хлоридної кислоти й краплю розчину фенантроліну. У присутності Fe^{2+} утворюється червона пляма.

16.2. $K_3[Fe(CN)_6]$ − калій гексаціаноферат (III).

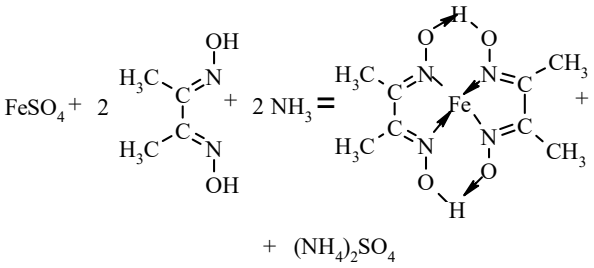
У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3−4 краплі розчину $K_3[Fe(CN)_6]$. Спостерігають утворення синього кольору осаду "турнбулевої сині".

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = 3K_2SO_4 + Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

16.3. Диметилгліоксим (реактив Чугаєва).

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (II), додають краплю розчину диметилгліоксиму і краплю розчину амоній гідроксиду. У присутності Fe^{2+} з'являється цегляно-червона пляма.



+ $(NH_4)_2SO_4$

17. Реакції іонів Fe^{3+}

17.1. $K_4[Fe(CN)_6]$ − калію гексаціаноферат (II).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води, 5−6 крапель розчину HCl і 3−4 краплі розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Спостерігають утворення синього кольору осаду "берлінської блакиті".

$$4Fe(NO_3)_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KNO_3$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

17.2. KSCN або NH_4SCN − калій або амоній тіоціанат.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (III), краплю розведеного розчину HCl і 2−3 краплі розчину калій або амоній тіоціанату. У присутності Fe^{3+} з'являється червона пляма.

$$Fe(NO_3)_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 + 3KNO_3$$

$$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$$

18. Реакції іонів Mn^{2+}

18.1. H_2O_2 – окислення гідроген пероксидом.

У пробірку поміщають 1−2 крапель розчину солі мангану (II), додають 4−5 крапель розчину HNO_3, 5−7 крапель 3%-го розчину H_2O_2 і нагрівають до кипіння. Спостерігають утворення осаду манганатної (IV) кислоти.

18.2. $NaBiO_3$ – окислення натрій бісмутатом.

У пробірку поміщають 1−2 краплі розчину солі мангану, додають 4−5 крапель розчину HNO_3, перемішують і присипають невелику кількість $NaBiO_3$. Спостерігають появу рожевого відтінку характерного для перманганат-іона.

$$4MnSO_4 + 10NaBiO_3 + 14H_2SO_4 = 4NaMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 14H_2O$$

$$4Mn^{2+} + 10BiO_3^- + 28H^+ = 4MnO_4^- + 10Bi^{3+} + 14H_2O$$

19. Реакції іонів Bi^{3+}

19.1. H_2O (гідроліз солей бісмуту (III).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі вісмуту (III) і приливають 8−10 мл дистильованої води. Спостерігають утворення білого осаду.

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl\downarrow + 2HCl$$

19.2. KI − калій йодид.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі Бісмуту, додають краплю розчину KI і спостерігають утворення чорної зони, що відповідає сполуці BiI_3, а також жовтого кільця (комплекс $K[BiI_4]$).

$$BiCl_3 + KI = BiI_3\downarrow + KCl$$

$$BiI_3 + KI = K[BiI_4]$$

19.3. $SnCl_2$ – відновлення станум (II) хлоридом.

$$SnCl_2 + 4NaOH = Na_2[Sn(OH)_4] + 2NaCl$$

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$

$$3Na_2[Sn(OH)_4] + 2Bi(OH)_3 = 3Na_2[Sn(OH)_6] + 2Bi\downarrow$$

У пробірку поміщають 2−3 краплі свіжоприготовленого розчину станум (II) хлориду, краплями додають міцний розчин натрій гідроксиду, поки осад, що утворився, повністю розчиниться в надлишку лугу. До одержаного розчину додають 1−2 краплі розчину солей вісмуту (III). Спостерігають утворення чорного кольору осаду металічного Бісмуту.

20. Реакції іонів Mg^{2+}

20.1. Na_2HPO_4 − динатрій гідрогенфосфат.

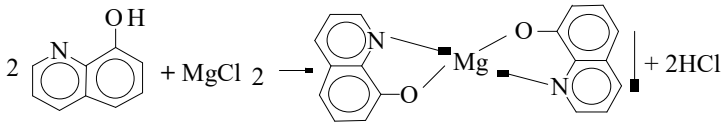
У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі магнію, додають по 1 краплі розчину амоній хлориду, 2−3 краплі розчину амоній гідроксиду і 4−5 крапель розчину Na_2HPO_4. Спостерігають утворення кристалічного осаду – магній–амоній фосфату білого кольору.

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 \cdot H_2O = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \cdot H_2O = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$$
$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4Cl = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + HCl$$
$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4^+ = MgNH_4PO_4\downarrow + H^+$$

20.2. 8-Оксихінолін − C_9H_6NOH.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі магнію, додають 2 краплі розчину амоній гідроксиду, декілька крапель розчину амоній хлориду (до розчинення осаду $Mg(OH)_2$) і додають 2−3 краплі розчину 8-Оксихіноліну. Спостерігають утворення жовто-зеленого кристалічного осаду комплексної сполуки оксихінолінату магнію, який розчиняється в кислотах.



21. Реакції іонів Sb (III) і Sb (V)

21.1. $Na_2S_2O_3$ − динатрій триоксотіосульфат.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі стибію (III), додають 2−3 краплі розчину $Na_2S_2O_3$. Спостерігають випадання оранжево-червоного осаду Sb_2OS_2 .

$$SbCl_3 + 2Na_2S_2O_3 + H_2O = Sb_2OS_2\downarrow + 4NaCl + 2HCl$$

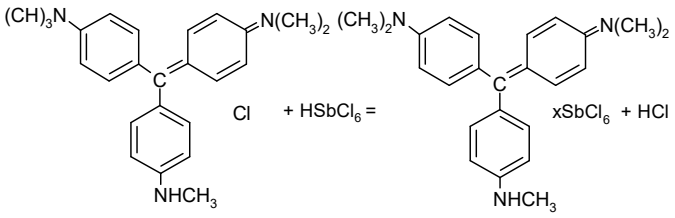
21.2. Залізні або алюмінієві ошурки, магній, цинк.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі стибію (III) або стибію (V), додають 2−3 краплі концентрованої HCl, небагато залізних ошурок і нагрівають. Спостерігають виділення елементного Стибію.

$$H_3SbCl_6 + Fe = FeCl_3 + Sb\downarrow + 3HCl$$
$$2H[SbCl_6] + 5Mg = 5MgCl_2 + 2Sb\downarrow + 2HCl$$

21.3. Метиловий фіалковий.

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі стибію (V), додають 2−3 краплі концентрованої HCl, 2−3 краплі 3%-го гідроген пероксиду, перемішують її злегка нагрівають. Краплю цього розчину переносять на фільтрувальний папір, додають краплю Метиленового фіалкового. В присутності стибію (V) пляма забарвлюється у фіолетово-синій колір.



Систематичний хід аналізу суміші катіонів V аналітичної групи

При систематичному ході аналізу суміші катіонів п’ятої аналітичної групи слід врахувати: гідроліз солей бісмуту і стибію, розчинність основних солей стибію у винній кислоті, нерозчинність оксиду мангану (IV) у розведеній нітратній кислоті та розчинність магній гідроксиду в амоній хлориді.

Спочатку в окремих пробах виявляють Fe^{2+}, Fe^{3+} у присутності всіх інших катіонів за реакціями 16.2 та 17.1.

Якщо катіони п’ятої групи містяться у вигляді осаду гідроксидів, його розчиняють у HCl. Кислий розчин нейтралізують 0,5 М розчином NaOH доти, поки не з’явиться незначна каламуть, яку розчиняють, добавляючи кілька крапель HCl. Потім добавляють п’ятикратний об’єм дистильованої води. У присутності солей бісмуту й стибію випадає **осад (I)** SbOCl, BiOCl, який відокремлюють центрифугуванням і обробляють винною кислотою. У виннокислому розчині за допомогою характерних реакцій виявляють іони стибію.

Осад (II), що містить основні солі бісмуту, розчиняють у концентрованій HCl і відкривають катіони Bi^{3+} стануму (II) хлоридом у лужному розчині (реакція 19.3).

Центрифугат (I) після відділення осаду (I), що містить катіони Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, обробляють розчином їдкого лугу, добавляючи гідроген пероксид, і нагрівають.

Осад (III) відокремлюють центрифугуванням і обробляють амоній хлоридом для розчинення магній гідроксиду. Іони

Магнію виявляють у центрифугаті за допомогою натрій гідрогенфосфату або Магнезону-І.

Осад (IV) (суміші феруму (ІІІ) і мангану (IV) гідроксидів) обробляють розведеною HNO_3 для розчинення $Fe(OH)_3$.

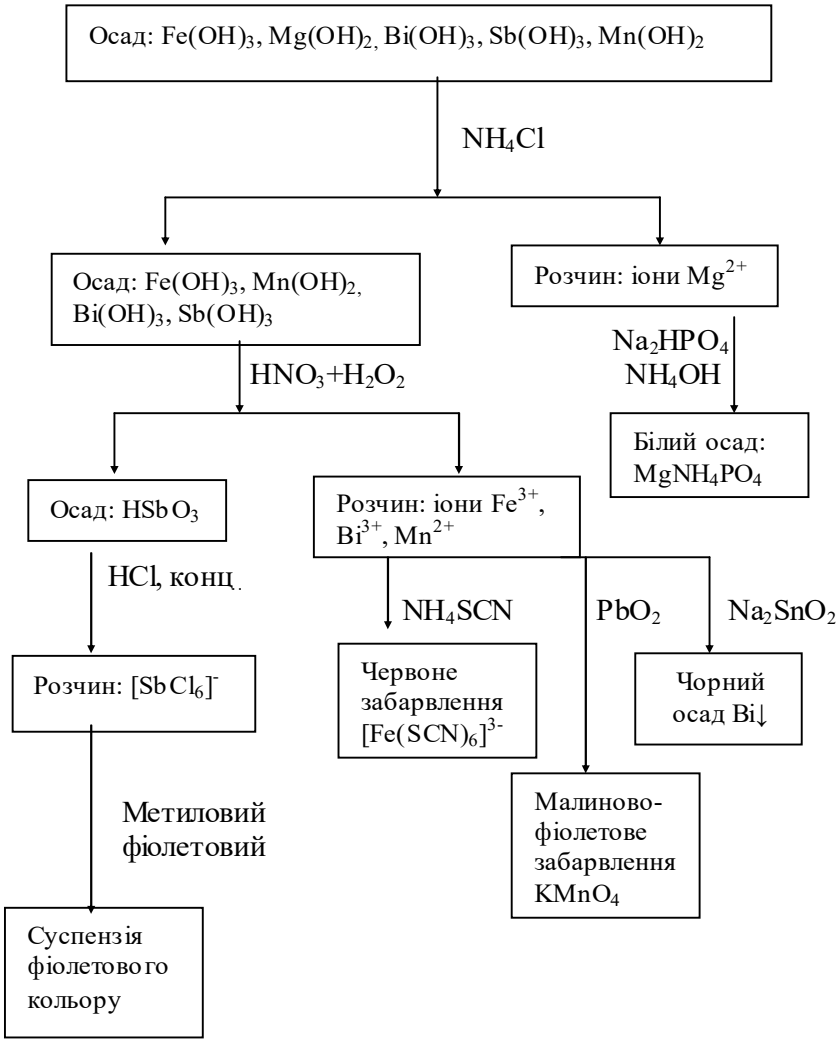
Осад (V) оксиду мангану (IV) розчиняють у HCl і виявляють характерними реакціями катіони Mn^{2+} .

Схема дробного методу аналізу катіонів V групи

В окремих пробах виявляють присутність:

Bi^{3+} дією лужного розчину натрію тетрагідроксостаніту
Fe^{3+} дією NH_4SCN або $K_4[Fe(CN)_6]$
Fe^{2+} дією $K_3[Fe(CN)_6]$
Mn^{2+} дією $NaBiO_3$ у кислому середовищі
Mg^{2+} дією Na_2HPO_4 у присутності $NH_3 \cdot H_2O$
Sb(III) і Sb(V) реакцією відновлення в кислому середовищі

Схема ходу аналізу суміші катіонів V аналітичної групи



6. Катіони VI аналітичної групи

Груповим реагентом на катіони VI аналітичної групи є надлишок водного розчину амоніаку, який переводить катіони в розчинні аміачні комплекси ($[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ та ін. аналогічні). Сполуки меркурію (II) розчиняються лише в концентрованому розчині амоніаку в присутності натрій хлориду.

Груповим реагентом на катіони VI аналітичної групи є розчини їдких лугів, які утворюють з катіонами малорозчинні у воді осади гідроксидів (або основних солей). Катіони цієї групи можуть проявляти змінний ступінь окиснення. Тому для них властиві реакції окиснення, які часто є характерними якісними реакціями.

Найважливіші реакції виявлення

22. Реакції іонів Co^{2+}

22.1. NH_4SCN або KSCN – амоній або калій тіоціанат.

У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі кобальту, добавляють стільки ж насиченого розчину NH_4SCN або KSCN, 1–2 кристалики натрій фториду, суміш амілового спирту й етеру (1:1) об'ємом 0,5 мл, а тоді збовтують. У присутності кобальту неводний шар після відстоювання забарвлюється в синій колір.

$$Co(NO_3)_2 + 4KSCN = K_2[Co(SCN)_4] + 2KNO_3$$

$$Co^{2+} + 4SCN^- = [Co(SCN)_4]^{2-}$$

22.2. $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ – діамоній тетратіоціанатомеркурат (II).

У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі кобальту, добавляють одну краплю розчину $ZnSO_4$ і 2–3 краплі розчину $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Спостерігають утворення синього осаду. Реакції заважають іони Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}.

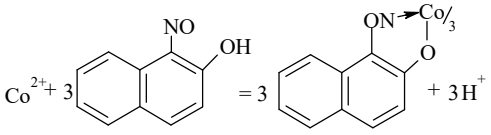
$$CoSO_4 + 2(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] = Co[Hg(SCN)_6]\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$$

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Co[Hg(SCN)_6]$$

22.3. 1-Нітрозо-2-гідроксинафталін – реактив Ільїнського .

У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі кобальту, добавляють 3–4 краплі розчину HCl і нагрівають до кипіння, додають свіжоприготовлений насичений розчин 1-Нітрозо-2-

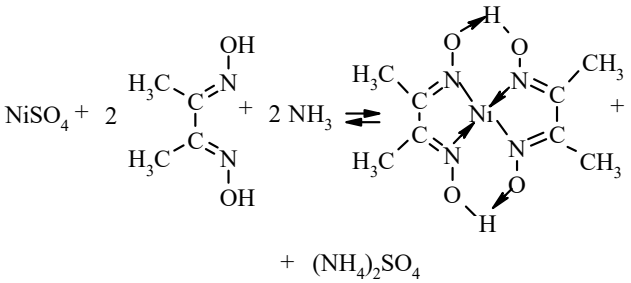
гідроксинафталіну і знову нагрівають. У присутності Кобальту, залежно від концентрації, розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоно-бурий осад.



23. Реакції іонів Ni^{2+}

23.1. Диметилгліоксим – реактив Чугаєва.

На смужку фільтрувального паперу наносять одну краплю розчину солі нікелю, одну краплю розчину Диметилгліоксиму і тримають смужку над склянкою з концентрованим розчином аміаку. У присутності нікелю (II), залежно від концентрації, розчин забарвлюється в рожевий колір або випадає червоно-бурий осад.



$$+ \ (NH_4)_2SO_4$$

23.2. $NH_3 \cdot H_2O$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі нікелю, додають 3–4 краплі розчину $NH_3 \cdot H_2O$. Спостерігають за випаданням зеленого осаду $Ni(OH)_2$, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку.

$$NiSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = Ni(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

24. Реакції іонів Cu^{2+}

24.1. $NH_3 \cdot H_2O$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі купруму, додають 3–4 краплі розчину $NH_3 \cdot H_2O$. Спостерігають за випаданням осаду, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням аміакату купруму інтенсивного синього кольору.

$$2CuSO_4 + 2\ NH_3 \cdot H_2O = Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 6\ NH_3 \cdot H_2O_{(K.)} + (NH_4)_2SO_4 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O$$

$$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

24.2. KI – калію йодид.

У пробірку поміщають 1–2 краплі розчину солі купруму, додають 3–4 краплі розчину KI. Спостерігають утворення осаду CuI та виділення вільного йоду, який ідентифікують за допомогою крохмалю (йодокрохмального папірця).

$$2CuSO_4 + 4\ KI = 2CuI + I_2 + 2K_2\ SO_4$$

24.3. $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ – тетіоціанатомеркуріат (II) амонію.

У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі купруму, добавляють 2–3 краплі розчину $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Спостерігають утворення "смарагдово-зеленого" осаду. Реакції заважають іони Fe^{3+}, Ni^{2+}.

$$CuSO_4 + 2(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] = = Cu\ [Hg(SCN)_6]\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$$

$$Cu^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Cu\ [Hg(SCN)_6]$$

25. Реакції іонів Cd^{2+}

25.1. Na_2S – натрію сульфід.

У пробірку поміщають 1–2 краплі розчину солі кадмію, додають 3–4 краплі розчину Na_2S. Спостерігають утворення "канарково-жовтого" осаду сульфіду кадмію. Реакції заважають іони Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} та інші.

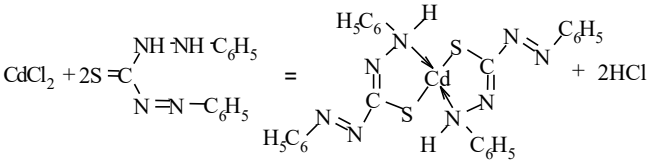
$$Cd(NO_3)_2 + H_2S = CdS\downarrow + 2HNO_3$$

$$Cd^{2+} + H_2S = CdS + 2H^+$$

25.2. Дитизон (Дифенілтіокарбазон).

У пробірку поміщають 4−5 крапель розчину солі кадмію, додають суміш рівних об'ємів розчину ацетатної кислоти й розчину натрій ацетату і 2−4 мл розчиненого в $CHCl_3$ Дитизону. Спостерігають утворення комплексної сполуки червоного

кольору, яка добре розчиняється в хлороформі, бензені та інших органічних розчинниках.



26. Реакції іонів Hg^{2+}

26.1. KI – калій йодид.

На смужку фільтрувального паперу наносять одну краплю розчину солі меркурію (II), одну краплю розчину KI. Спостерігають утворення плями червоно-оранжевого кольору. Осад HgI_2 легко розчиняється в надлишку KI з утворенням безбарвного калій тетрайодомеркурату (II). Лужний розчин цієї солі називається реактивом Неслера.

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2\downarrow + 2KNO_3$$
$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2\downarrow$$
$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

26.2. $SnCl_2$ – станум (II) хлорид.

У пробірку поміщають 1−2 краплі розчину хлоридної солі меркурію (II), додають 3−4 краплі розчину $SnCl_2$ (можна всипати суху сіль). Спостерігають утворення білого осаду меркурію (I) хлориду чи виділення чорного осаду металічної ртуті.

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$
$$Sn^{2+} + 2Hg^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+}$$
$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2Hg\downarrow + 2Cl^-$$

Аналіз суміші катіонів VI аналітичної групи

Виявлення присутності катіонів дробним методом:

1. Іони NH_4^+ дією лугу.
2. Іони Mn^{2+} окисненням бісмутатом до манганатної кислоти.

3. Іони Fe^{3+} дією амонію тіоціанату.
4. Іони Fe^{2+} дією $K_3[Fe(CN)_6]$ у солянокислому середовищі.
5. Іони Cu^{2+} дією калію йодиду в присутності толуену.
6. Іони Ni^{2+} дією Диметилгліоксиму в амонійно-лужному середовищі.
7. Іони Co^{2+} дією кристалічного амоній тіоціанату в присудності амілового спирту та етеру.
8. Іони Sn^{2+} дією солей Бісмуту в лужному середовищі.
9. Іони Hg_2^{2+}, Hg^{2+} за допомогою мідної дротини.

Попередні дослідження:

1. Якщо розчин безбарвний, то відсутні іони Co^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} і, можливо, Fe^{3+}
2. До невеликої кількості досліджуваного розчину добавити 2 М розчин HCl. Якщо осад не випадає, то відсутні іони Hg_2^{2+}, Ag^+ і, можливо, Pb^{2+} .
3. До невеликої кількості досліджуваного розчину додають 2 М розчин H_2SO_4. Якщо осад не випадає, то відсутні іони Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} і, можливо, Ca^{2+}.
4. До окремої порції добавляємо розчин натрій гідроксиду й олова (II) хлориду. Якщо чорний осад не з'являється, можна вважати, що в розчині немає катіонів Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+} .

Досліджуваний розчин суміші катіонів усіх аналітичних груп може бути **без осаду**, а може містити **осад**. Розглянемо хід аналізу досліджуваного розчину в першому й другому випадку.

Аналіз осаду

Якщо в досліджуваному розчині є осад, то він може мати такий склад:

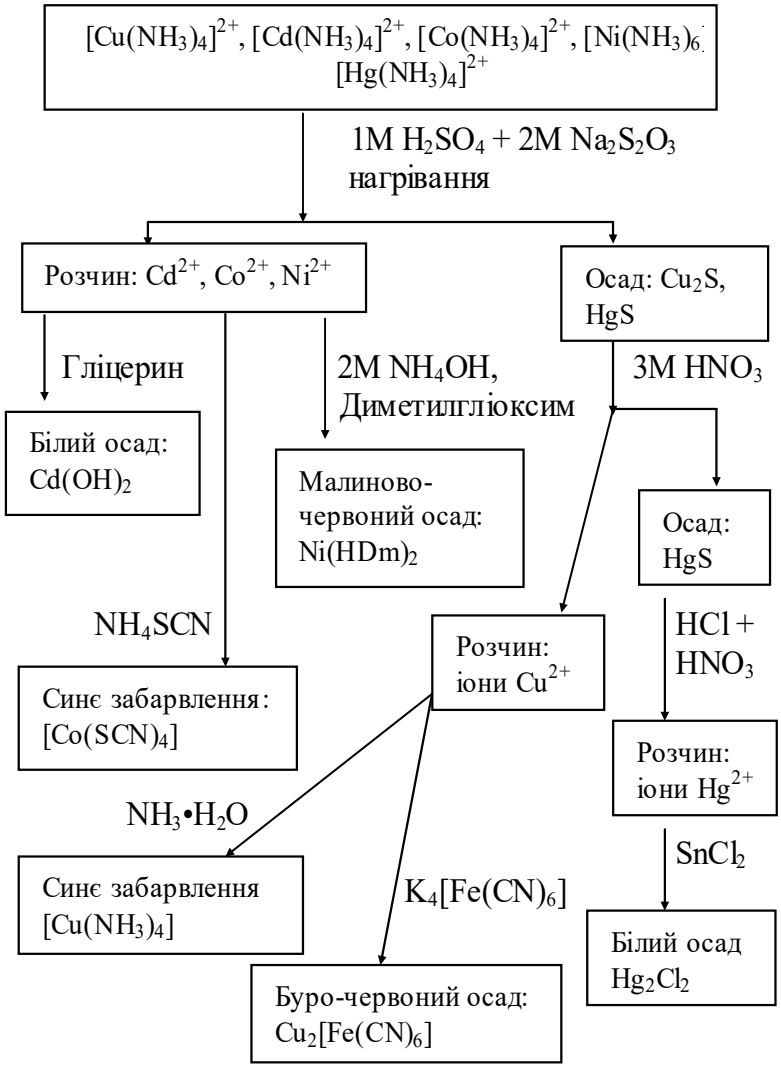
а) продукти гідролізу солей бісмуту та стануму;

б) хлориди катіонів II групи;

в) сульфати катіонів III групи та іони Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+ при достатній концентрації останніх.

У такому випадку в досліджуваний розчин (з осадом) вливають невелику кількість 2 М розчин HNO_3 і нагрівають до кипіння.

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи



При цьому продукти гідролізу іонів стануму та бісмуту переходять у розчин, а малорозчинні хлориди й сульфати залишаються в осаді. Осад відділяють і окремо аналізують осад 1 і фільтрат.

Аналіз осаду 1.

В осаді 1 можуть бути хлориди катіонів II групи або сульфати барію, кальцію, плюмбуму, аргентуму, меркурію (I).

Аналіз хлоридів проводять за систематичним ходом аналізу катіонів II групи.

Аналіз сульфатів у відсутності хлоридів.

Осад обробляють гарячою водою. При цьому в розчин перейде іон Ag^+. Осад відфільтровують, а фільтрат перевіряють на присутність у ньому іону Ag^+ за допомогою калій йодиду. Осад решти сульфатів обробляють сумішшю 30%-го амоній ацетату та 2 М розчину амоній гідроксиду. При цьому в розчин переходить іон Pb^{2+}, а від присутності іону Hg_2^{2+} осад стає чорним. Осад відділяють і діють на нього концентрованою HNO_3 при нагріванні. При цьому в осаді залишаються сульфати катіонів III групи, а в розчині буде іон Hg^{2+}, який виявляють характерною реакцією.

Осад обробляють концентрованим розчином амоній сульфату. При цьому іон Ca^{2+} переходить у розчин і його виявляють характерною реакцією. Сульфати, що залишились в осаді, переводять у карбонати, розчиненням в ацетатній кислоті й аналізують по ходу аналізу суміші катіонів III групи.

2.2. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ АНІОНІВ

Хоча загальноприйнятої класифікації аніонів на групи немає, аніони здебільшого класифікують на три аналітичні групи (див. табл. 5). Такий поділ базується на різній розчинності у воді їхніх солей барію та аргентуму.

Для виявлення аніонів використовують багато реакцій, детальні умови виконання яких наводимо раніше. Тому їх детально розглядати нема змісту. Перелік найважливіших реагентів для виявлення аніонів, а також рівняння відповідних реакцій приводимо в додатку 5.

1. Аніони I аналітичної групи

До першої групи відносять аніони, які з катіонами барію утворюють малорозчинні у воді солі. Розчинність таких солей у воді та кислотах різна, що можна використати для їх виявлення чи розділення. Так, барій сульфат практично нерозчинний у воді та мінеральних кислотах. Оксалат, сульфіт та фторид барію розчинні у хлоридній, але нерозчинні в ацетатній кислотах. Всі інші солі Барію розчинні у мінеральних та ацетатній кислотах.

Важливою аналітичною властивістю аніонів I групи є відношення їх до дії окисників чи відновників, а також здатність розкладатись з виділенням газів у кислому середовищі. Сульфіт-, оксалат-, тіосульфат-іони є відновниками і здатні знебарвлювати розчин калій перманганату в сірчанокислому середовищі (оксалат – лише при нагріванні). Леткими аніонами є сульфіт, тіосульфат (у кислому середовищі розкладаються з виділенням SO_2), а також карбонат і оксалат (виділяють CO_2).

Найважливіші реакції виявлення

1. Реакції іонів SO_4^{2-}

1.1. $BaCl_2$ – барій хлорид (у присутності $KMnO_4$)

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють одну краплю розчину $KMnO_4$ і кілька крапель

розчину $BaCl_2$. Після завершення осадження добавляють гідроген пероксид і хлористоводневу кислоту до знебарвлення розчину над осадом. Фіалковий колір осаду повинен залишитись без змін. Така реакція є високоселективною.

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 + KMnO_4 = BaSO_4 \cdot KMnO_4\downarrow + 2NaCl$$
$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} + K^+ + MnO_4^- = BaSO_4 \cdot KMnO_4$$

2. Реакції іонів SO_3^{2-}

2.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення білого осаду. Перевіряють його розчинність у мінеральних кислотах, надлишку натрій сульфіту, амоніаку. При кип'ятіння спостерігається розклад солі з виділенням металічного срібла.

$$Na_2SO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SO_3\downarrow + 2NaNO_3$$
$$SO_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2SO_3$$
$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 = 2Na[AgSO_3]$$
$$Ag_2SO_3 + SO_3^{2-} = 2[AgSO_3]^-$$
$$2Na[AgSO_3] + t^\circ = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2Ag\downarrow$$
$$2[AgSO_3]^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2Ag\downarrow$$
$$Ag_2SO_3 + 4NH_3 \cdot H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH + (NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$$
$$Ag_2SO_3 + 2NH_3 \cdot H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$$

2.2. I_2, Br_2 – реакція з йодною чи бромною водою.

У пробірку поміщають 3–4 крапель розчину Na_2SO_3, 2–3 краплі розведеної сульфатної кислоти і 1–2 краплі розчину йодної чи бромної води. Спостерігають знебарвлення розчину йодної чи бромної води. Реакції заважають інші відновники, наприклад, сульфід- чи нітрит-іони.

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$$
$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2I^-$$

2.3. $KMnO_4$ – калій перманганат.

У пробірку поміщають 3–4 краплі розчину Na_2SO_3, 2–3 краплі розведеної сульфатної кислоти і 1–2 краплі розчину $KMnO_4$. Спостерігають знебарвлення розчину $KMnO_4$. Реакції заважають інші відновники.

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + + 3H_2O$$

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

2.4. Реакція з мінеральними кислотами.

У пробірку, оснащену газовідвідною трубкою, поміщають 6–7 крапель розчину Na_2SO_3 і стільки ж розведеної сульфатної кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, яку вносять у розчин кальцій гідроксиду (чи баритової води). Спостерігають помутніння розчину. Дослід повторюють, але вносять трубку у розведений розчин $KMnO_4$. Спостерігають знебарвлення розчину.

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O$$

3. Реакції іонів $S_2O_3^{2-}$

3.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення білого осаду $Ag_2S_3O_3$, який при стоянні чорніє внаслідок утворення аргентум сульфіду Ag_2S. Перевіряють його розчинність у мінеральних кислотах, надлишку натрій тіосульфату, амоніаку.

$$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S_3O_3\downarrow + 2NaNO_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + H_2SO_4$$

$$S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2S_2O_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

3.2. I_2, – реакція з йодною водою.

У пробірку поміщають 3–4 краплі розчину $Na_2S_2O_3$, 2–3 краплі розведеної сульфатної кислоти і 1–2 краплі розчину йодної води. Спостерігають знебарвлення розчину йоду. Реакції заважають інші відновники, наприклад, сульфіт-, сульфід- чи нітрит-іони.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

3.3. Реакція з мінеральними кислотами.

У пробірку, оснащену газовідвідною трубкою, поміщають 6–7 крапель розчину Na_2SO_3 і стільки ж розведеної сульфатної

кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, яку вносять у розведений розчин $KMnO_4$. Спостерігають знебарвлення розчину, а також помутніння розчину в пробірці внаслідок утворення сірки.

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$$
$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$$

4. Реакції іонів CO_3^{2-}

4.1. Реакція з мінеральними кислотами.

У пробірку, оснащену газовідвідною трубкою, поміщають 6–7 крапель розчину Na_2CO_3 і стільки ж розведеної сульфатної чи хлористоводневої кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у розчин кальцій гідроксиду (чи баритової води). Спостерігають помутніння розчину. Реакції заважають сульфіт- та тіосульфат-іони, які попередньо окислюють до сульфату дією гідроген пероксиду чи калій перманганату.

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

5. Реакції іонів $C_2O_4^{2-}$

5.1. $KMnO_4$ – калій перманганат.

У пробірку поміщають 3–4 краплі розчину $Na_2C_2O_4$, 2–3 краплі розведеної сульфатної кислоти і 1–2 краплі розчину $KMnO_4$. Суміш нагрівають (але не до кипіння). Спостерігають знебарвлення розчину $KMnO_4$. Реакції заважають інші відновники.

$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$
$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

6. Реакції іонів PO_4^{3-}

6.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають

утворення жовтого осаду Ag_3PO_4. Перевіряють його розчинність у мінеральних кислотах, надлишку водного розчину амоніаку.

$$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$$

$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4$$

6.2. Суміш $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3 \cdot H_2O$ – магнезіальна суміш.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину магнезіальної суміші. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду – амоній магній фосфату.

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 \cdot H_2O = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_4^+ = MgNH_4PO_4 + H^+$$

6.3. Молібденова рідина (розчини амоній молібдату, амоній нітрату та нітратної кислоти).

У три пробірки вносять по 4 краплі розчину амоній молібдату, добавляють 5 крапель розчину HNO_3, 2–3 краплі розчину NH_4Cl (або NH_4NO_3), 1–2 краплі розчину фосфату (або гідрофосфату) і трохи підігрівають. Спостерігають утворення жовтого кристалічного осаду $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. Вивчають відношення осаду до дії хлористоводневої кислоти, розчину амоніаку, надлишку фосфату. Реакції заважають відновники, які можна попередньо виділити кип'ятінням з концентрованою HNO_3.

$$(NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 24HNO_3 = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow +$$
$$+ 24NH_4NO_3 + 10H_2O$$

$$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 4H^+ = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O$$

7. Реакції іонів $B_4O_7^{2-}$

7.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення білого осаду аргентум метаборату. У дуже розведених розчинах на холоді, а в більш концентрованих – при нагріванні, утворюється бурий осад аргентум оксиду.

$$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 + 3H_2O = 2AgBO_2\downarrow + 2NaNO_3 + 2H_3BO_3$$

$$B_4O_7^{2-} + 2Ag^+ + 3H_2O = 2AgBO_2 + 2H_3BO_3$$

$$2AgBO_2 + 2H_2O = Ag_2O\downarrow + 2H_3BO_3$$

7.2. Проба на забарвлення полум'я.

У фарфоровий тигель поміщають 6–10 крапель розчину $Na_2B_4O_7$, випаровують досуха й охолоджують. До сухого залишку приливають при перемішуванні скляною паличкою кілька крапель концентрованої сульфатної кислоти (обережно!), а потім 4–5 крапель спирту (метанолу або етанолу). Після перемішування суміш запалюють. Спостерігають зелений колір полум'я, характерний для горіння борно-метилового етеру.

$$3CH_3OH + H_3BO_3 = (CH_3O)_3B\uparrow + 3H_2O$$

8. Реакції іонів AsO_3^{3-}

8.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення жовтого осаду Ag_3AsO_3.

$$Na_3AsO_3 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3\downarrow + 3NaNO_3$$
$$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_3$$

9. Реакції іонів AsO_4^{3-}

9.1. $AgNO_3$ –аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення осаду "шоколадного кольору" Ag_3AsO_4.

$$Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4\downarrow + 3NaNO_3$$
$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_4$$

9.2. Молібденова рідина.

У пробірку вносять кілька крапель розчину молібденової рідини, тоді добавляють кілька крапель досліджуваної проби. Спостерігають утворення жовтого кристалічного осаду $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$. Реакції заважають фосфат-іони, які ведуть себе аналогічно (див. реакцію 6.3).

$$(NH_4)_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 24HNO_3 = (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 24NH_4NO_3 + 10H_2O$$
$$AsO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 4H^+ = (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O$$

10. Реакції іонів SiO_3^{2-}

10.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення білого осаду.

$$Na_2SiO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SiO_3\downarrow + 2NaNO_3$$

$$SiO_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2SiO_3$$

10.2. NH_4Cl – амоній хлорид.

У пробірку наливають 4–6 крапель натрій силікату, добавляють 0,5–1,0 мл дистильованої води і 2–3 кристалики амоній хлориду. Суміш нагрівають, спостерігають утворення драглистого осаду H_2SiO_3.

$$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl + 2H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2NH_4OH + 2NaCl$$

$$SiO_3^{2-} + 2NH_4^+ + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2NH_4OH$$

10.3. Реакція з мінеральними кислотами.

У пробірку поміщають 6–7 крапель розчину натрій силікату і стільки ж розведеної сульфатної чи хлористоводневої кислоти. Спостерігають утворення драглистого осаду H_2SiO_3.

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow$$

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3$$

11. Реакції іонів F^-

11.1. H_2SO_4 – концентрована сульфатна кислота.

Розчин фториду у пробірці обережно випаровують, тоді охолоджують і добавляють кілька крапель концентрованої H_2SO_4. Пробірку закривають пробкою з вставленою скляною паличкою, кінець якої змочують. Гідроген фторид, що утворюється, взаємодіє зі склом, тому кінець палички мутніє.

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

$$Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2 + 28HF = 4SiF_4\uparrow + Na_2SiF_6 + CaSiF_6 + 14H_2O$$

$$SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4\downarrow + 4HF$$

11.2. Знебарвлення комплексного тіоціанату феруму (III).

У пробірку вносять 2–3 крапель розчину солі феруму (III) і стільки ж розчину натрій (чи амоній) тіоціанату. Спостерігають утворення комплексного тіоціанату феруму інтенсивно криваво-

червоного кольору. Тоді добавляють кілька крапель розчину фториду. Спостерігають знебарвлення розчину. Реакції заважають фосфат-іони, які поводять себе аналогічно.

$$Fe(NCS)_3 + 6NaF = Na_3[FeF_6] + 3NaNCS$$

$$Fe(NCS)_3 + 6F^- = [FeF_6]^{3-} + 3NCS^-$$

Аналіз суміші аніонів I групи

Виявлення аніонів у суміші проводять здебільшого дробним методом. Тільки в особливо складних випадках використовують попереднє розділення аніонів. Оптимальною можна вважати таку схему аналізу.

1. Попередні дослідження

1.1. Визначення pH розчину (за допомогою індикаторного папірця). В кислих розчинах не можуть бути присутніми аніони летких кислот, а також аніони-відновники, якщо розчин має жовтий колір, притаманний хромат- чи біхромат-іонам.

1.2. Дія розчином барій хлориду в нейтральному й солянокислому середовищі. Якщо осад не утворюється в нейтральному середовищі, це свідчить про відсутній аніонів I групи. Утворення осаду в солянокислому середовищі дозволяє стверджувати про присутність сульфат-іонів.

1.3. Знебарвлення розчину калій перманганату (в сульфатнокислому середовищі) дозволяє встановити присутність іонів-відновників. Якщо знебарвлення відбувається при нагріванні розчину (але не доводити до температури кипіння!), то це може свідчити про присутність оксалат-іонів.

1.4. Виділення вільного йоду при взаємодії досліджуваного розчину з розчином йоду може свідчити про присутність окисників (хромат- чи арсенат-іонів).

1.5. Виділення бульбашок газу при дії на досліджуваний розчин розведеною хлористоводневою чи сульфатною кислотою вказує на присутність аніонів летких кислот (сульфіт-, тіосульфат- карбонат-іони).

2. Ідентифікація окремих аніонів

2.1. Виявлення аніонів SO_3^{2-} та $S_2O_3^{2-}$.

Спочатку виявляють $S_2O_3^{2-}$ дією розчином HCl та $AgNO_3$ (реакції 3.1). Якщо тіосульфат присутній, то проводять відділення дією надлишку розчину солі стронцій хлориду чи нітрату (тіосульфат-іони залишаються в розчині, а осаджуються іони сульфіту у вигляді $SrSO_3$). Осад відділяють, промивають водою, розчиняють у HCl і виявляють присутність SO_3^{2-} реакцією 2.2.

2.2. Виявлення аніонів PO_4^{3-} проводять дією розчинами магнезіальної суміші та молібдату амонію (реакції 6.2 або 6.3). У випадку присутності в розчині іонів AsO_4^{3-}, їх маскують розчином винної кислоти.

2.3. Виявлення аніонів CO_3^{2-} проводять дією розведеною хлористоводневою чи сульфатною кислотою. Якщо присутні іони SO_3^{2-} та $S_2O_3^{2-}$, то досліджуваний розчин попередньо обробляють надлишком $KMnO_4$ (до рожевого забарвлення).

2.4. Виявлення аніонів $B_4O_7^{2-}$ проводять реакцією утворення борно-етилового етеру і спостерігають за кольором полум'я при його запалюванні.

2.5. Виявлення аніонів SiO_3^{2-} проводять, діючи сіллю NH_4Cl (кристали). При нагріванні має спостерігатись утворення драглистого осаду H_2SiO_3.

2.6. Аніони F^- можна ідентифікувати за їх здатністю руйнувати комплексний тіоціанат феруму (III) (кривавo-червоного забарвлення), що проявляється в його знебарвленні.

2. Аніони II аналітичної групи

До другої групи відносять аніони, які з катіоном аргентуму утворюють солі, малорозчинні у воді та розведеній нітратній кислоті. Важливо проводити розділення аніонів I і II аналітичних груп з азотнокислого середовища, інакше малорозчинні солі з іонами аргентуму можуть утворювати і деякі аніони I групи (зокрема, фосфат-, арсенат-, силікат-, тіосульфат-іони).

Найважливіші реакції виявлення

12. Реакції іонів Cl^-

12.1 $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення білого осаду. Перевіряють його розчинність у розведеній мінеральній кислоті, водному розчині амоніаку, розчинах натрій тіосульфату та амоній карбонату.

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl$$

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \circ H_2O = [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O$$

$$AgCl\downarrow + 2NH_4^+ + 2OH^- = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ = AgCl + 2NH_4^+$$

$$2AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_2[Ag_2(S_2O_3)] + 2NaCl$$

$$2AgCl + 2S_2O_3^{2-} = [Ag_2(S_2O_3)]^{2-} + 2Cl^-$$

$$AgCl + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$

$$AgCl + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^+ + Cl^-$$

12.2. $KMnO_4$ – калій перманганат

До 3–4 кристалів натрій хлориду (якщо аналізують водний розчин хлориду, то його попередньо випаровують досуха) добавляють 2–3 кристали $KMnO_4$, а тоді 3–4 краплі концентрованої сульфатної кислоти і підігрівають (Обережно! У витяжній шафі!). Краплю утвореної суміші переносять на йод-крохмальний папірець і спостерігають його потемніння.

$$10NaCl + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Cl_2 + 5Na_2SO_4 + \\ + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

13. Реакції іонів Br^-

13.1 $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення жовтуватого осаду. Перевіряють його розчинність в розведеній мінеральній кислоті, водному розчині аміаку, розчинах тіосульфату натрію та карбонату амонію.

$$NaBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + NaNO_3$$

$$Br^- + Ag^+ = AgBr$$

$$AgBr\downarrow + 2NH_3\circledcirc H_2O = [Ag(NH_3)_2]Br + H_2O$$

$$AgBr\downarrow + 2NH_4^+ + 2OH^- = [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]Br + 2HNO_3 = AgBr\downarrow + 2NH_4NO_3$$

$$Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H^+ = AgBr + 2NH_4^+$$

$$2AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_2[Ag_2(S_2O_3)] + 2NaBr$$

$$2AgBr + 2S_2O_3^{2-} = [Ag_2(S_2O_3)]^{2-} + 2Br^-$$

$$AgBr + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaBr$$

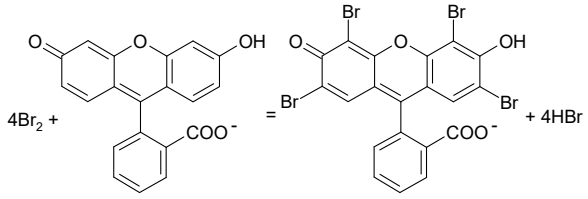
$$AgBr + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^+ + Br^-$$

13.2. Cl_2 **–** розчин хлорної води.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють стільки ж хлорної води. Спостерігають утворення вільного брому, який добре екстрагується багатьма органічними розчинниками (бензен, хлороформ та ін.), забарвлюючи їх в оранжевий колір. Ідентифікувати бром можна також за допомогою флуоресцеїну, який в присутності брому змінює колір з жовтого на червоний.

$$2NaBr + Cl_2 = Br_2 + 2NaCl$$

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$



14. Реакції іонів I^-

14.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення жовтого осаду. Перевіряють його розчинність в розведеній мінеральній кислоті, водному розчині амоніаку, розчинах натрій тіосульфату та амоній карбонату.

$$NaI + AgNO_3 = AgI\downarrow + NaNO_3$$

$$I^- + Ag^+ = AgI$$

$$2AgI + 2Na_2S_2O_3 = Na_2[Ag_2(S_2O_3)] + 2NaI$$

$$2AgI + 2S_2O_3^{2-} = [Ag_2(S_2O_3)]^{2-} + 2I^-$$

$$AgI + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaI$$

$$AgI + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + I^-$$

14.2. $KMnO_4$ – калій перманганат.

У пробірку поміщають 3–4 крапель розчину KI, добавляють по 2–3 краплі розчинів H_2SO_4 та $KMnO_4$ і трохи хлороформу. Після перемішування спостерігають забарвлення хлороформного шару (нижній шар) у червоно-фіолетовий колір внаслідок виділення йоду.

$$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

14.3. Cl_2 **–** розчин хлорної води.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють стільки ж хлорної води. Спостерігають утворення вільного йоду, який добре екстрагується багатьма органічними розчинниками (бензен, хлороформ та ін.), забарвлюючи їх в червоно-фіолетовий колір. Ідентифікувати йод можна також за посинінням Крохмалю (або йод-крохмального папірця). Якщо хлору ввести надлишок, то фіолетове забарвлення зникає.

$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$$

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H$$

14.4. $HgCl_2$ – меркурій (II) хлорид.

На фільтрувальний папір наносять по одній краплі розчинів калій йодиду та меркурій (II) хлориду. Спостерігають утворення плями оранжево-червоного кольору.

$$2KI + HgCl_2 = HgI_2\downarrow + 2KCl$$
$$HgI_2 + 2KI_2 = K_2[HgI_4]$$
$$2I^- + Hg^{2+} = HgI_2$$
$$HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^-$$

15. Реакції іонів CN^-

15.1. $AgNO_3$ – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4–5 крапель досліджуваного розчину, добавляють кілька крапель розчину $AgNO_3$. Спостерігають утворення білого сирнистого осаду.

$$NaCN + AgNO_3 = AgCN\downarrow + NaNO_3$$
$$CN^- + Ag^+ = AgCN$$
$$(NH_4)_2S_2 + KCN = KSCN + (NH_4)_2S$$

16. Реакції іонів SCN^-

16.1. $Hg(NO_3)_2$ – меркурій (II) нітрат.

У пробірку вносять по 3–5 крапель розчинів калій тіоціанату та меркурій (II) нітрату. Спостерігають утворення осаду білого кольору. При дії надлишку калій тіоціанату осад розчиняється внаслідок утворення комплексної сполуки.

$$2KSCN + Hg(NO_3)_2 = Hg(SCN)_2\downarrow + 2KNO_3$$
$$2SCN^- + Hg^{2+} = Hg(SCN)_2$$
$$Hg(SCN)_2 + 2KSCN = K_2[Hg(SCN)_4]$$
$$Hg(SCN)_2 + 2SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-}$$

16.2. Ферум (III) нітрат.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (III), краплю розведеного розчину HCl і 2–3 краплі розчину калій або амоній тіоціанату. У присутності Fe^{3+} з'являється червона пляма.

$$6KSCN + Fe(NO_3)_3 = K_3[Fe(SCN)_6] + 3KNO_3$$
$$6SCN^- + Fe^{3+} = [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

17. Реакції іонів S^{2-}

17.1. $Cd(NO_3)_2$ – кадмій нітрат.

У пробірку вносять по 3–5 крапель розчинів Na_2S та кадмій нітрату $Cd(NO_3)_2$. Спостерігають утворення осаду характерного жовтого кольору.

$$Na_2S + Cd(NO_3)_2 = CdS\downarrow + 2NaNO_3$$
$$S^{2-} + Cd^{2+} = CdS$$

17.2. $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ – натрію нітропрусид.

У пробірку вносять 3–5 крапель розчину Na_2S, добавляють по 2–3 краплі розчинів натрію нітропрусиду та натрію гідроксиду. Спостерігають утворення комплексної сполуки червоно-фіолетового кольору.

$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] = Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$
$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} = [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$$

Аналіз суміші аніонів II групи

Аніони II групи можуть заважати виявленню один одного, тому їх ідентифікацію слід проводити в певній послідовності.

1. Виявлення іонів S^{2-} проводять дією хлористоводневої кислоти. У присутності іонів S^{2-} виділяється H_2S, який можна ідентифікувати за специфічним запахом (обережно, отруйна речовина!) або почорнінням фільтрувального паперу, змоченого сіллю Плюмбуму при внесенні його в пари H_2S.

Якщо іони S^{2-} виявлені, їх слід відділити, так як вони заважають ідентифікації інших аніонів групи. Для цього до досліджуваного розчину добавляють при нагріванні розчин цинку сульфату до повного осадження ZnS. Осад відділяють центрифугуванням, а в розчині виявляють інші аніони.

2. Виявлення іонів SCN^- іонів проводять дією розчину ферум (III) хлориду. При наявності іонів SCN^- спостерігається інтенсивне криваво-червоне забарвлення.

3. Виявлення іонів I^- проводять дією хлорної води й хлороформу. У присутності йодид-іонів хлороформний шар (знизу!) забарвлюється у фіолетовий колір.

3. Аніони III аналітичної групи.

Аніони III аналітичної групи не мають групового реагенту. Для їх виявлення використовують дію розчином Дифеніламіну в сильнокислому середовищі. Схожу реакцію дають лише хромат- (дихромат-) іони.

Найважливіші реакції виявлення

18. Реакції іонів NO_3^-

18.1. Металічна мідь.

Очищені металічні стружки поміщають у пробірку, добавляють (обережно!) 0,5–1,0 мл концентрованої H_2SO_4 та 3–5 крапель розчину калій нітрату. Суміш нагрівають: спостерігають виділення нітроген двооксиду NO_2 рудого кольору. Реакцію проводять у витяжній шафі!

$$2KNO_3 + 3Cu + 4H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 2NO\uparrow + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$2NO + O_2 = NO_2$$

$$2NO_3^- + 3Cu + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

18.2. $FeSO_4$ – ферум (II) сульфат .

У пробірку поміщають 5–6 крапель розчину KNO_3, 7–8 крапель насиченого розчину $FeSO_4$, перемішують і обережно по стінках пробірки вливають концентрованої H_2SO_4. Спостерігають забарвлення межі розділу водного шару і H_2SO_4, у темно-коричневий колір, що викликано утворенням $[Fe(NO)]SO_4$.

$$2KNO_3 + 6FeSO_4 + 4H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

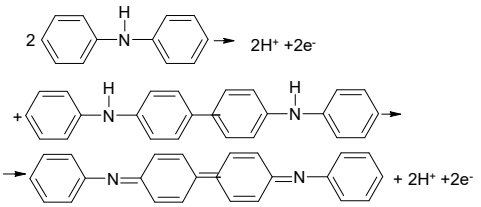
$$2NO_3^- + 6Fe^{2+} + 8H^+ = 6Fe^{3+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4$$

$$Fe^{2+} + NO = [Fe(NO)]^{2+}$$

18.3. Дифеніламін.

У пробірку вносять 2–3 краплі розчину Дифеніламіну, а тоді одну краплю розчину KNO_3. Спостерігають утворення на стінках пробірки сполуки синього кольору. Реакції заважають інші окисники (зокрема, аніони NO_2^-).



19. Реакції іонів NO_2^-

19.1. Реакція з кислотами.

У пробірку поміщають 3–4 краплі розчину $NaNO_2$ і 1–2 краплі розчину H_2SO_4. Спостерігають виділення оксиду нітрогену NO_2 бурого кольору. Реакцію проводять у витяжній шафі!

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$$

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2$$

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

$$2NO + O_2(\text{пов.}) = 2NO_2\uparrow$$

19.2. Металічний алюміній.

У пробірку поміщають по 3–5 крапель розчину $NaNO_2$ і концентрованого розчину натрій гідроксиду. До суміші добавляють шматок алюмінію і нагрівають. Виділяється амоніак, який ідентифікують внесенням до отвору пробірки змоченого водою червоного лакмусового папірця (колір його змінюється на синій). Іони NO_3^- поводяться аналогічно.

$$KNO_2 + 2Al + KOH + H_2O = 2KAlO_2 + NH_3\uparrow$$

$$NO_2^- + 2Al + OH^- + H_2O = 2AlO_2^- + NH_3$$

19.3. $KMnO_4$ – калій перманганат.

У пробірку поміщають 3–4 краплі розчину KNO_2, добавляють 2–3 краплі розчину H_2SO_4 та 1–2 краплі розчину $KMnO_4$. Після перемішування спостерігають знебарвлення розчину $KMnO_4$.

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

20. Реакції іонів CH_3COO^-

20.1. H_2SO_4 – розведена сульфатна кислота.

До 5–6 мл розчину натрій ацетату добавляють 3–4 мл розведеної H_2SO_4 і обережно нагрівають. Виділяється ацетатна кислота, яку розпізнають за специфічним запахом.

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$
$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

20.2. Реакція утворення естерів.

До 5–6 мл розчину натрій ацетату добавляють 3–4 мл концентрованої H_2SO_4 і стільки ж амілового спирту. Суміш обережно нагрівають на водяній бані, після чого виливають у холодну воду. Спостерігається утворення амілацетату, який розпізнають за характерним запахом “грушевої есенції”.

$$CH_3COOH + C_5H_{11}OH = CH_3COOC_5H_{11} + H_2O$$

20.3. $FeCl_3$ – феруму (III) хлорид.

У пробірку поміщають 5–6 крапель розчину $FeCl_3$, добавляють стільки ж крапель розчину натрій ацетату, розводять суміш 1–2 мл дистильованої води і кип’ятять. Спостерігають утворення оранжево-червоного кольору в розчині, а тоді появу такого ж кольору осаду.

$$CH_3COONa + FeCl_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + NaCl + 2HCl$$
$$CH_3COO^- + Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+$$

2.3. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ ДЕЯКИХ РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТІВ

2.3.1. Аналіз металів та сплавів

Сплав є твердий розчин кількох металів або металів і неметалів. У технічно чистих металах вміст основного компонента (метала) складає 95−97%, а інколи доходить до 99,99% і більше. Вміст окремих металів у сплавах, звичайно, становить від кількох десятих процента до кількох процентів. Властивості сплавів залежать як від складу, так і від їх структури. Метали і їх сплави визначаються за такими фізичними ознаками: блиск, твердість, колір, ковкість, інколи магнітність. Залежно від основи (металу, який переважає) сплави поділяють на:

а) чорні сплави (на основі заліза) – чавун, сталь, надтверді сплави. Сплави заліза розчиняються в хлоридній та сульфатній кислотах. Концентрована HNO_3 робить "пасивним" залізо і його сплави. Деякі сплави заліза розчиняються в "царській водці". Іноді доводиться користуватись окислювачами при розчинення сплавів у хлоридній та сульфатній кислотах;

б) кольорові сплави (на основі міді) − бронзи, латунь, мельхіор, нейзильбер;

в) легкі сплави (на основі алюмінію та магнію) – дюралюміній, магналій, силумін;

г) важкі сплави (на основі свинцю та олова) – бабіти, припої, друкарські сплави.

Пробу металу необхідно перш за все подрібнити. Якщо стружка забруднена маслом, її необхідно промити органічним розчинником, а потім провести попередні дослідження.

Вибір розчинника. Розчинність зразка в тому чи іншому розчиннику часто є характерною ознакою того чи іншого металу.

Невеликі кількості порошку або стружки досліджуваного зразка набирають у 5 пробірок і поступово додають:

в першу пробірку	воду;
у другу	HCI (1:1);
у третю	HNO_3 (1:2);

в четверту	HNO_3 : HCI (1:3);
в п’яту	6 М розчин NaOH.

Кожну з цих пробірок нагрівають протягом 3−5 хв на водяній бані або обережно на невеликому полум’ї пальника, час від часу збовтуючи вміст пробірки. Відмічають, в якій із пробірок проба розчиняється повністю. На основі результатів розчинення можна прийти до таких висновків:

1) якщо зразок розчинився у воді, він складається з лужних і (або) лужноземельних металів;

2) розчинення зразка в HCI з виділенням водню вказує на вміст металів, розміщених у ряді напруги вліво від водню. Хімічно чисті цинк і свинець погано розчиняються в HCI (1:1) і не розчиняються в ній метали, розміщені в ряді напруги вправо від водню, однак, мідь і ртуть частково розчиняються.

Часто також при розчиненні в HCI утворюється нерозчинний темний осад, який складається з вуглецю, карбідів, силіцидів. Цей осад відфільтровують і досліджують окремо. Крім цього при розчиненні в HCI можуть бути загублені As, P, S, Si, так як вони утворюють при цьому газоподібні сполуки: AsH_3, PH_3, H_2S, SiH_4;

3) при дії HNO_3 (1:2) при нагріванні виділяються білі аморфні осади метаолов’яної і метасурм’яної кислот: всі інші метали розчиняються, крім олова й платини.

$3\ Sn + 4\ HNO_3 + H_2O \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + 4\ NO$ (розведена),

$Sn + 4\ HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + H_2O + 4\ NO_2$ (концентрована);

4) “царська водка” розчиняє всі метали й більшість сплавів. Нітратна кислота, яка входить в склад “царської водки” при нагріванні окислює хлоридну кислоту до вільного хлору, який тут же дуже активно взаємодіє з усіма металами, навіть з платиною;

5) у лугах легкорозчинні Алюміній, Цинк, дещо важче – Олово, Миш’як. Деякі сплави нерозчинні ні в одному з перерахованих розчинників, тому для їх розчинення приходиться застосовувати суміші кислот, таких як сульфатна з фосфорною і хлорною кислотами або суміш нітратної й плавикової кислот та інші. Для розкладу сплавів, які містять велику кількість Кремнію і

силікатів, їх сплавляють з содою у співвідношенні (1:6) або із сумішшю натрій-калій карбонатів. Реакція відбувається за таким рівнянням:

$$CaO{\cdot}Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_3 + 7\ Na_2CO_3 = 6\ Na_2SiO_3 + CaCO_3 + 2\ NaAlO_2 + 6\ CO_2\uparrow.$$

Сплав охолоджують, обробляють концентрованою хлоридною кислотою й розчин випарюють досуха. Сухий залишок розчиняють у 2 М хлоридній кислоті, відфільтровують осад, а в розчині виявляють катіони, які входили до складу силікатів.

Після переведення сплаву у розчин, проводять пробні реакції на катіони дробним методом, попередньо нейтралізувавши досліджуваний розчин до слабкокислого середовища. При розчиненні сплаву у нітратній кислоті (“царській водці”) надлишок її видаляють випаровуванням до “вологих солей”.

2.3.2. Речовини, розчинні у воді (солі, мінеральні добрива)

Аналіз невідомої речовини дає можливість виявити, які катіони й аніони входять до її складу, і встановити хімічну формулу речовини.

Взяту для аналізу суху сполуку слід уважно розглянути й визначити деякі її властивості, звертаючи увагу на колір та кристалічну структуру. Забарвлення й характер кристалів можуть бути додатковим фактором при визначенні даної сполуки. Якщо кристалики рожеві, можна передбачити сполуку мангану. Зелений колір мають сполуки нікелю та хрому. Синьо-блакитний колір – сполуки купруму, червоний колір – сполуки кобальту, жовто-коричневий та жовто-зелений – сполуки феруму.

Досліджуваний зразок розділяють на дві частини: першу використовують для виявлення катіонів і аніонів, а другу – для проведення повторних досліджень.

Суху речовину розчиняють у дистильованій воді і перевіряють кислотність розчину індикатором. Посиніння лакмусового папірця, наприклад, свідчить, що дана сполука є:

а) розчин у воді гідрооксиду або окису металу;

б) розчин солі сильної основи і слабкої кислоти.

Якщо індикатор покаже кисле середовище, то можуть бути присутніми солі сильної кислоти і слабкої основи, кислої солі та ін.

Після визначення середовища приступають до виявлення катіонів і аніонів. З окремих проб за допомогою групових і деяких загальноаналітичних реакцій визначають належність до тієї чи іншої групи катіонів чи аніонів. Потім характерними реакціями виявляють окремі катіони чи аніони даної групи.

2.3.3. Аналіз речовини, нерозчинної у воді

При аналізі сухої речовини, що не розчиняється у воді, перед аналітиком ставиться завдання підібрати відповідний розчинник і умови розчинення.

Для цього невелику порцію досліджуваної речовини обробляють (на холоді або при нагріванні) невеликою кількістю 2 М мінеральної кислоти (хлоридної, сульфатної, нітратної). Якщо досліджувана речовина розчиняється в будь-якій з цих кислот, то тоді аналізують розчин на виявлення катіонів за методикою, описаною в пункті 3.2. Але при аналізі такого розчину слід пам’ятати:

1) що розчин має кислу реакцію;

2) що даний розчин не містить катіонів I групи;

3) якщо при розчиненні в кислоті виділяються бульбашки газу, то досліджувана речовина може бути сіллю карбонатної, сульфітної, сульфідної (сірководневої) та інших кислот;

4) коли речовина розчинилася в хлоридній кислоті, то в розчині не може бути катіонів II групи; коли розчинилася в сульфатній, то відсутні катіони III групи та іон Pb^{2+};

5) деякі солі гідролізують і, коли добавити кислоти, легко переходять у розчин (солі стануму, бісмуту, феруму та інші).

2.4. Аналіз органічних речовин

Якісний аналіз органічних сполук тісно пов'язаний з якісним аналізом неорганічних речовин, але має ряд характерних особливостей: складність складу і відмінність у будові органічних речовин від неорганічних, однотипність властивостей органічних речовин одного класу та інші. Якісний аналіз невідомої органічної сполуки складається з етапу перевірки або виявлення присутності тих чи інших хімічних елементів – **елементний** аналіз, встановлення присутності тих чи інших функціональних груп – **функціональний** аналіз, визначення класу органічної сполуки – **молекулярний** аналіз та **ідентифікація** індивідуальної сполуки.

При аналізі органічних речовин використовують переважно хроматографічні методи, але в багатьох випадках можна скористатись і хімічними методами якісного аналізу.

Якісний **елементний** аналіз органічних речовин.

Переважним чином до складу органічних речовини входить Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген. Для проведення якісного елементного аналізу необхідно перевести органічні речовини в неорганічні сполуки.

Визначення Карбону.

Невелику кількість органічної речовини змішують з великим надлишком прожареного купрум (II) оксиду. Суміш поміщають у пробірку, закриту пробкою зі вставленою скляною трубкою, наповненою $CuSO_4$. Вільний кінець трубки вставляють у насичений розчин гідроксиду кальцію. Вміст пробірки нагрівають. Виділення карбон діоксиду викликає помутніння розчину барій гідроксиду, а пари води − посиніння купрум (II) сульфату.

Визначення Нітрогену. 5−10 мг органічної речовини (наприклад, сечовини) поміщають в суху пробірку, добавляють металічного натрію (обережно!) і нагрівають до однорідного стану. Після остигання пробірки добавляють 5 крапель етанолу. Після закінчення виділення газу добавляють 5 крапель води і нагрівають до розчинення. Тоді добавляють краплями розчини

фенолфталеїну і феруму (II) сульфату. В центр листа фільтрувального паперу наносять краплю мутного розчину з пробірки, а тоді краплю 2 М розчину HCl. Синій колір плями свідчить про присутність у зразку Нітрогену.

Визначення Сульфуру. Декілька кристалів органічної речовини (наприклад, стрептоцид, сульфанілова кислота) поміщають у суху пробірку, добавляють металічного натрію (обережно!) і нагрівають, встановлюючи пробірку вертикально. Після остигання пробірки добавляють 5 крапель етанолу. Після закінчення виділення газу добавляють 5 крапель води і нагрівають до розчинення. Рідину наносять у 2 різні місця фільтрувального паперу. Так як в рідині Сульфур міститься у вигляді сульфіду, то його виявляють дією плюмбум ацетату (появляється темно-коричневе забарвлення) та нітропрусиду (появляється червоно-фіалкове забарвлення).

Нижче приводимо приклади виконання якісних реакцій **функціонального аналізу** деяких органічних речовин.

Виявлення вуглеводнів.

Аналіт змішують з великим надлишком прожареного оксиду купруму і суміш поміщають у пробірку, закриту пробкою зі вставленою скляною трубкою. Вільний кінець трубки вставляють у насичений розчин гідроксиду кальцію. Вміст пробірки сильно нагрівають і спостерігають помутніння розчину гідроксиду внаслідок виділення газу.

Про наявність гідрогену можна судити по утворенню крапель води у верхній частині пробірки. Але надійніше виявляти гідроген прожарюванням суміші досліджуваної речовини із сульфітом чи тіосульфатом натрію. Виділяється гідроген сульфід, який ідентифікують або за запахом (тухлих яєць) або утворенням чорного осаду при пропусканні газу через розчин солі Плюмбуму.

Для виявлення алкенів до досліджуваного розчину добавляють 30%-й розчин $SbCl_3$ у хлороформі і спостерігають появу жовто-коричневого кольору. Надійним є також метод, що базується на здатності алкенів знебарвлювати розчин брому.

Виявлення фенолів.

1. Феноли реагують із ферум (III) хлоридом (1%-й розчин), утворюючи інтенсивно-забарвлені комплексні сполуки (фіалкового чи синього кольору). Інтенсивність кольору підвищується зі збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулах фенолів.

2. За реакцією Лібермана можна виявляти фенол і його похідні. Для цього кілька крапель досліджуваного розчину добавляють у пробірку і випаровують. В окремій пробірці готують 1%-й розчин $NaNO_2$ в концентрованій H_2SO_4. Кілька крапель цієї суміші додають до випареного досліджуваного розчину. Через 3−4 хв додають (**дуже обережно!**) краплю дистильованої води і створюють лужне середовище 4 М розчином NaOH. Поява фіолетово-синього забарвлення, яке переходить у червоний, а потім у зелений свідчить про наявність фенолу.

Виявлення етерів.

Розчин йоду в дисульфіді карбону об'ємом 1−2 мл вносять в пробірку і добавляють до нього 0,5−1 мл досліджуваного зразка. При наявності в зразку етеру спостерігається зміна кольору розчину йоду з фіолетового-червоного до світло-жовтого.

Виявлення альдегідів.

1. Невелику кількість хромотропової кислоти розчиняють у декількох мілілітрах концентрованої сульфатної кислоти. До цього розчину добавляють одну краплю досліджуваного розчину і нагрівають на водяній бані до 60 °С. У присутності формальдегіду спостерігається інтенсивно синє забарвлення.

2. Для виявлення ацетальдегіду використовують суміш 1 мл 1%-го розчину диметиламіну і 1 мл 1%-го розчину натрій нітропрусиду. Присутність у зразку ацетальдегіду стверджується появою синього кольору, що повільно переходить у фіалковий.

Виявлення кетонів.

Для виявлення кетонів розчиняють декілька кристаликів м-динітробензолу в етанолі, добавляють 3−5 крапель 15%-го розчину натрій гідроксиду і декілька крапель досліджуваного зразка. Спостерігають появу продукту червоно-фіолетового кольору.

Для ідентифікації ацетону досліджуваний зразок розчиняють у 5 мл води, добавляють 2 мл 1%-го розчину натрій нітропрусиду і 10 крапель 15%-го розчину натрій гідроксиду. При наявності ацетону спостерігається поява коричнево-червоного кольору.

Виявлення органічних кислот.

До невеликої кількості досліджуваного зразка добавляють надлишок метанолу (можна використати абсолютний етанол) і концентрованої сульфатної кислоти. Суміш обережно нагрівають протягом 2 хвилин, охолоджують і виливають у розчин карбонату натрію. Присутність карбонових кислот установлюють за характерним фруктовим запахом у формі естерів.

Виявлення амінів.

Розчин нікель сульфату (7,7 г/л) змішують з 1%-м етанольним розчином диметилгліоксиму, осад відфільтровують, а до розчину добавляють зразок, що містить амін. Спостерігають утворення червоного осаду диацетилдіоксимату нікелю.

2.5. Тест-методи аналізу

Тест − швидка та проста оцінка наявності та (або) вмісту хімічних компонентів досліджуваного зразка за допомогою тест-засобів. Загальний принцип більшості тест-методів полягає у використанні кольорових реакцій за умов, які дозволяють просто і швидко зафіксувати ефект реакції – візуально, рідше – за допомогою спеціальних пристроїв.

За принципом дії тест-методи можна умовно поділити на хімічні, біохімічні і біологічні. В основі хімічних тест-методів лежать реакції і реагенти, які дозволяють візуально або за допомогою портативного пристрою спостерігати аналітичний ефект. Біохімічні включають ферментні та імунологічні методи. Біологічні засновані на використанні мікроорганізмів, комах та більш високоорганізованих організмів.

Історично першими поширеними формами аналітичних реагентів для тест-систем є кислотно-основні індикаторні папірці для визначення кислотності (pH). Розвиток діагностичних тестів почався з появи індикаторних папірців для визначення глюкози в

сечі (50-і роки XX ст.). В останній час інтенсивно розвиваються тест-методи визначення неорганічних і органічних забруднювачів природних об'єктів.

Аналітичні реакції проводять на різного роду носіях: паперах, силікагелях, іонообмінниках. Найбільш поширеними носіями є волокнисті матеріали, наповнені іонообмінниками, які мають високі сорбційні та кінетичні властивості, а також стійкість до хімічних і механічних взаємодій. Основою створення тест-засобів є іммобілізація реагентів на твердих основах. Відомі чотири методи закріплення реагентів на поверхні інертних матриць, які застосовуються в тест-методах: хімічна іммобілізація (ковалентне закріплення), імпрегнування, фізична іммобілізація (фізична адсорбція і абсорбція), золь-гель метод.

Фізична іммобілізація. Відносно слабка фіксація адсорбційно закріплених водорозчинних реагентів на поверхні носія і за рахунок цього часткове змішування їх при контакті з розчином, що і є головним недоліком даного методу іммобілізації. Надають перевагу малорозчинним у воді реагентам, так як вони утворюють більш стійкі при зберіганні тест-форми. При іммобілізації цих реагентів використовують їх розчини в органічних розчинниках або наносять на носії у вигляді тонкодисперсного порошку.

Хімічна іммобілізація. В 1964 р. був запропонований спосіб одержання кислотно-основних папірців із ковалентним закріпленням індикатора на папір-основу. Згодом був запропонований технічно легший спосіб одержання індикаторних папірців. Як носії використовують уже хроматографічний папір, модифікований гліцидилметакрилатом і епіхлоргідрином. Папір насичують етанольним розчином метилового червоного, етилового червоного, бутилового червоного та ін. висушують і піддають термічній обробці при 140 ºС протягом 0,5−1,0 год, промивають папір еталоном і знову висушують. Одержаний папір використовується для тест-визначення Феруму, Купруму, Меркурію, Цинку. Ковалентні закріплення реагентів, на відміну від адсорбційних, призводять до того, що їх можна використовувати неодноразово, після

руйнування утвореного при визначенні комплексу, наприклад, промивання водою або кислотою.

У хімічних тест-методах присутність чи концентрацію компонентів визначають, як правило, візуально або за допомогою спеціальних пристроїв за інтенсивністю забарвлення носія або ж рідини, після внесення в неї реагентів. Для концентрування продуктів реакції через носій пропускають певний об'єм проби або перемішують розчин з носієм для сорбції визначуваного компоненту.

Зручним є використання готових сумішей реактивів у вигляді таблеток чи порошків. Але найпростішим методом визначення концентрації є занурення в досліджуваний розчин індикаторних папірців (ІП), які насичені необхідними реактивами. ІП є дуже практичними і простими у виготовленні.

Оцінка інтенсивності забарвлення реакційної основи. Одним із найпоширеніших методів визначення концентрації є тест-системи, в яких аналітичний реагент іммобілізований на твердих носіях і, як правило, це є целюлозний папір. Вміст компонентів визначають за інтенсивністю забарвлення, яке виникає після контактування носія з досліджуваною рідиною, шляхом порівняння її з кольоровою шкалою (рис. 9).

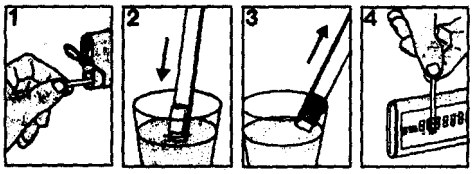


Рис. 9. Процедура тестування досліджуваного розчину

Такі тест-системи придатні і для більш складних аналізів, наприклад, визначення кислотності атмосферних опадів (рис.10).

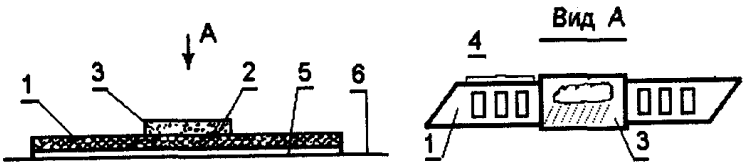


Рис. 10. Екологічний індикатор кислотності атмосферних опадів
1 – пластинка-носій, 2 – засіб для прикріплення, 3 – індикаторний шар з лакмусового паперу, 4 – набір еталонів, 5, 6 – кріплення для користувача

Вимірювання довжини забарвленої чи знебарвленої зони паперових тест-смужок. Залежність площі забарвленої плями від концентрації визначають у паперовій хроматографії (пляма досліджуваної речовини знаходиться у вужчій частині паперу, де її і вимірюють). Ці ж принципи використані і тест-методах аналізу, але на відміну від паперової хроматографії, використовують носії, які вже містять реагенти, а рухомою фазою є досліджувана рідина. Місце контакту рідини та реакційного папірця обмежують прозорою полімерною плівкою. При піднятті досліджуваної рідини за рахунок капілярних сил по ІП, досліджуваний компонент утворює малорозчинні сполуки з реагентом, який нанесений на папір. При цьому на тест-смужці утворюється забарвлена чи знебарвлена зона, площа поверхні чи довжина якої пропорційна концентрації (див. рис. 11). Для визначення концентрації даним методом сформовані спеціальні вимоги для підбору імпрегованих на папері реактивів:

- мала розчинність у воді іммобілізованих на папері реагентів (при різних значеннях pH та іонній силі розчину);
- мала розчинність утвореного на папері продукту реакції ($K_s \leq 10^{-6}–10^{-10}$). Продукт реакції, який утворюється, повинен залишатися в порах паперу на місці його утворення та не вимиватись потоком рухомої рідини;
- у випадку забарвлених реагентів чи сполук, продукт реакції повинен бути або забарвлений або знебарвлений з контрастністю $\Delta\lambda \geq 60$ нм, так як менша контрастність

перешкоджає візуальному аналізу довжини забарвленої зони продукту реакції. Швидкість реакції повинна бути достатньою для утворення продуктів реакції (3−5 хв).

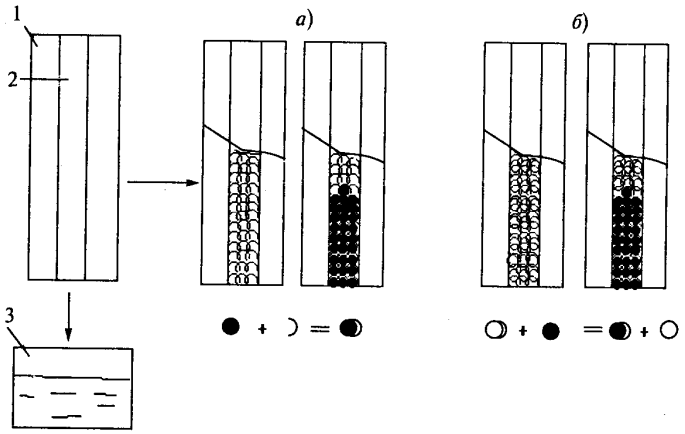


Рис. 11. Схема формування осадкових хроматограм на паперових тест-смужках:
1 – полімерна плівка, 2 – індикаторний папір, 3 - аналіт.
а – реакція комплексоутворення, б – реакція обміну.

Основна перевага тест-систем – можливість швидкого якісного і кількісного аналізу в польових та екстремальних умовах. Головним недоліком їх є обмежена селективність та невисока точність визначення.

Розроблено широкий асортимент тест-систем: індикаторні трубки (ІТ), індикаторні пінополіуретани (ППУ), індикаторні порошки (ІП), реагентні індикаторні папірці (РІП), силікагельні таблетки (СТ), диски з волокнистих сорбентів, наповнені іонітами (ВС). Кожна з форм має свої переваги щодо чутливості та вибірковості тестування об’єктів (табл. 11).

Таблиця 11

Визначення деяких інгредієнтів у зразках вод
за допомогою тест-засобів

Визначувана речовина	Межа виявлення, мг/л (форма)				
	ІТ	ППУ	ІП	РІП	ВС
Аніонні ПАР	18	1		100	
Катіонні ПАР	10	0,4		0,1	
Фенол		0,01	0,001	0,01	
Ферум	0,05	0,02		0,01	0,1
Кобальт	0,06	0,1	0,06	0,05	0,05
Купрум	0,06		0,001	0,001	0,05
Нітрат	10			5	
Нітрит	0,5	0,3		0,01	

РОЗДІЛ 3
ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

3.1. Відбір і підготовка проб

Аналітичне дослідження включає ряд послідовних операцій, результатом яких є отримання достовірних даних відносно якісного та кількісного складу зразка. До основних етапів аналітичного дослідження відносять:

1. Відбір представницької проби досліджуваного зразка.
2. Отримання інформації стосовно якісного складу проби.
3. Вибір оптимального методу кількісного визначення відповідних компонентів.
4. Обробка проби для її перетворення в зручну для визначення форму.
5. Вимірювання аналітичного сигналу, за яким визначається кількість компонента;
6. Обчислення і статистична обробка отриманих результатів.

Класифікація проб

Реальні зразки зазвичай не бувають однорідними. Тому відбір середньої проби і правильна її підготовка мають важливе значення. Якщо проба взята невірно і не характеризує досліджуваний об’єкт як єдине ціле, то результат аналізу в жодному випадку не буде правильним. Щоб проба була представницькою, вона повинна адекватно відображати загальний склад досліджуваного об’єкта, враховувати всі особливості розподілу компонентів в пробі. Розрізняють такі види проб:

Середня (або первинна) проба – невелика кількість речовини, середній склад якої ідентичний середньому хімічному складу всього досліджуваного об’єкта.

Проба матеріалу, представлена в лабораторію, називається лабораторною пробою. Інколи з неї відбирають аналітичні проби для визначення того чи іншого компонента, а також для повторних визначень.

Спосіб відбору проб залежить від агрегатного стану і ступеня однорідності досліджуваного об'єкта. Найпростіше відбирати проби газів та рідин; найважче – проби крупнозернистих і великих шматків твердих матеріалів.

Відбір проби газів здійснюють за допомогою скляних (рідше металевих) газових піпеток. У системах, що знаходяться під вакуумом, проби відбирають в евакуйовані посудини – аспіратори. Розрізняють такі види проб газів:

Середня проба газу – характеризує середній склад потоку газу за даний період часу. При зміні швидкості потоку змінюється і час відбору проби.

Верхня, центральна, нижня проба – відбирається із різних частин апарата або горизонтально розміщеної трубки.

Складна проба – суміш різних проб, взятих у різний час із одного й того ж апарата.

Періодична проба – відбирається через певний проміжок часу.

Разова проба – відбирають із балона, цистерни.

Відбір проби рідин. Рідини можуть бути гомогенні і гетерогенні. Перші відбирають піпетками, бюретками чи мірними колбами. Інколи відбирають пробу на різній глибині батометрами, які являють собою циліндричну ємність 1–3 л, закриту зверху і знизу. Гетерогенні рідкі проби відбирають за об'ємом і масою. Рідину або гомогенізують (змінюючи температуру, перемішуючи, піддаючи вібраційній дії) або, навпаки, дають осаду осісти.

Відбір проби твердих речовин. Тверді проби використовують у вигляді порошків, а також шматків різного розміру, стержнів, злитків, зазвичай неоднорідних. Тому відбирають достатньо велику кількість первинної проби, яку за певними правилами переводять у лабораторну пробу. Обов'язковою стадією є гомогенізація проби. Для цього первинну пробу подрібнюють у кульових млинах, ступках (фарфорових, агатових, кварцевих). Тоді її добре перемішують і скорочують квартуванням, шаховим способом або за допомогою спеціальних механічних пристроїв.

Щоб провести аналіз проби, її необхідно перевести в зручну для аналізу форму (найчастіше – розчинну). Це надзвичайно

відповідальний етап при проведенні хімічного аналізу. Найчастіше проводять три етапи підготовки проби до аналізу:

а) висушування;

б) розклад;

в) видалення сторонніх (тих, що заважають аналізу) компонентів.

Зразок містить змінну кількість води. Це може бути хімічно незв'язана вода:

а) адсорбована на поверхні проби твердої речовини;

б) сорбована щілинами і капілярами аморфних речовин;

в) оклюдована порожнинами мінералів, руд, гірських порід.

Кількість води змінюється залежно від температури, вологості, способу відбору проби, її зберігання, ступеня подрібнення тощо.

Крім того, в зразку може бути хімічно зв'язана вода:

а) кристалізаційна вода ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$);

б) конституційна вода (гідроксиди, оксигенвмісні кислоти, кислі та основні солі):

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O;$$

$$2KHSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O.$$

Для видалення води найчастіше зразок висушують у сушильних шафах до сталої маси при температурі 105–120 ºС. Інколи пробу сушать в ексикаторах, наповнених $CaSO_4 \cdot ½H_2O$ (драйєрит), $CaCl_2$, P_2O_5. Можна використати вакуумну сушку або мікрохвильове випромінювання.

Переведення проби в розчин.

При розчиненні проби слід врахувати її хімічний склад, хімічні властивості визначуваних компонентів, природу основи (матриці).

Розрізняють "сухі" (термічний розклад, сплавлення, спікання) і "мокрі" (розчинення в кислотах, лугах) способи розкладу проб.

У табл. 12 наведено найбільш поширені рідкі реагенти для розчинення деяких твердих проб.

Рідше використовуються "сухі" методи, так як тут можливе зростання похибки внаслідок втрати летких сполук при високотемпературній обробці та забруднення проби введенням

великих надлишків плавнів. При сплавленні пробу змішують з 8–10 кратною кількістю плавня і нагрівають до 300–1000 ºС. Приклади використання сплавлення для пробопідготовки деяких об'єктів наведено в табл. 13.

Таблиця 12

Реагенти для розчинення твердих проб

Кислота	Об'єкт
HCl	Метали, оксиди металів, залізні руди, карбонати, органічні аміни
HF	Силікатні породи, мінерали, стекла, кераміка.
HNO_3 (конц.)	Метали (окрім Au, Pt, Cr, Al), сплави, сульфіди, арсеніди, органічні сполуки
H_2SO_4 (конц.)	Метали (Sb, Sn), оксиди металів, арсеніди, феротитан, органічні сполуки
$HClO_4$ (конц.)	Сплави заліза, нержавіюча сталь
$HNO_3 + H_2SO_4$	Більшість неорганічних речовин, органічні сполуки
$HF + HNO_3$	Сплави W, Mo, Ta, Zr, силікати, феромолібден
$HF + H_3BO_3$	Сплави рідкісних та розсіяних елементів, кераміка
$HCl + HNO_3$ (3:1)	Au, Pt, Pd, сульфідні руди, органічні сполуки
$H_2SO_4 + HClO_4 +$ $+ H_3PO_4$	Феросплави, залізні руди
$HCl + H_2SO_4 + Br_2$	Метали (Zn, Sb), деякі органічні сполуки

При аналізі органічних речовин використовують термічний розклад без (піроліз) і в присутності (сухе озолення) повітря, що реагують зі сполукою.

Піроліз ведуть у присутності інертного газу (азот, гелій) або у вакуумі. Вперше його було використано при аналізі каучуку. Для сухого озолення найчастіше використовують кисень. Для зменшення леткості компонентів додають H_2SO_4, інколи

карбонати або оксиди лужних металів. Рідше проводять розклад з використанням відновлення воднем чи аміаком.

Таблиця 13

Умови сплавлення деяких проб

Плавні	Температура	Об'єкти	Тигель
Na_2CO_3	853	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
K_2CO_3	903	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
KOH	380	Карбіди, силікати	Au, Ag, Ni
$Na_2B_4O_7$	1000 – 1100	Алюмосилікати, кисневі сполуки Al, Sn, Zn, РЗЕ	Pt
B_2O_3	577	Силікати, оксиди металів	Pt

3.2. Правила користування хіміко-аналітичним посудом

Для проведення кількісного аналізу, окрім звичайного скляного хімічного посуду (стакани, колби тощо), необхідно мати точно градуйований вимірювальний посуд, яким є бюретки, піпетки, вимірювальні колби. В кількісному аналізі можна користуватися тільки дуже чистим посудом. На забруднених стінках посуду після виливання з нього розчину залишається втраченою для аналізу значна кількість крапель розчину; забруднення також впливає на виразність і форму меніска і заважає правильно провести відлік об'ємів, що позначається на точності аналізу.

Через те що мити посуд зобов'язаний сам працюючий, треба добре засвоїти техніку очищення скла. При цьому слід звернути увагу на додержання обережності при виготовленні хромової суміші або лугу та при користуванні ними. Хромова суміш і луг при попаданні на одяг або шкіру роз'їдають їх. При очищенні посуду механічним способом − протиранням йоржиком тощо, потрібно, щоб йоржик сам був чистий, щоб не попали крупинки піску і щоб місце протирання обов'язково було вкрите водою.

Найкращою ознакою чистоти стінок посуду може бути відсутність збирання крапель води на них після виливання з посуду дистильованої води. З чистих стінок вода стікає рівномірно і не збирається в краплі.

Після промивання звичайною водою хімічний посуд треба обов'язково сполоснути дистильованою водою.

Хімічний посуд не витирають зсередини, а лише зовні.

Від правильного користування вимірювальним посудом значною мірою залежить точність вимірювання об'ємів рідини, а звідси і точність аналізу. Необхідно засвоїти правильне користування бюретками, піпетками і вимірювальними колбами.

Бюретки (рис. 12) призначені для відмірювання довільного об'єму розчину в межах об'єму, зазначеного рисками на них.

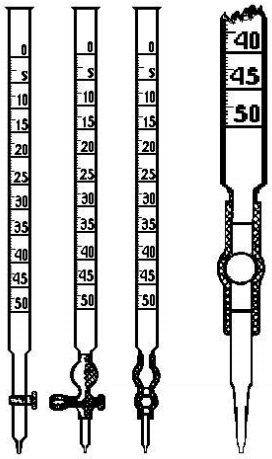


Рис. 12. Бюретки

Чисту бюретку перед наповненням розчином реактиву споліскують 5−10 мл цього розчину. Потім розчин випускають через капіляр бюретки в зливний посуд і за допомогою лапки закріплюють бюретку в штативі у вертикальному положенні. Після цього в бюретку наливають розчин реактиву (на 3−5 см вище від нульової риски) і випусканням розчину через капіляр (стискуванням затискувача чи повертанням крана) досягають

повного заповнення розчином нижньої частини бюретки (пухирці повітря не повинні залишатися). Якщо цього не вдається досягти, то бюретку заповнюють розчином знизу (при відкритому крані), затягуючи розчин за допомогою груші. Далі виливанням розчину по краплях через капіляр встановлюють рівень так, щоб нульова риска бюретки стала дотичною до угнутості меніска розчину.

Для правильного встановлення положення меніска рідини потрібно, щоб око працюючого обов'язково було на рівні дотичної до угнутості меніска (рис. 13). Якщо ця дотична розміщується між рисками, то приблизно оцінюють положення угнутості меніска в сотих частках мілілітра. Виливати рідину з бюретки треба повільно, щоб рідина встигала стікати її стінками.

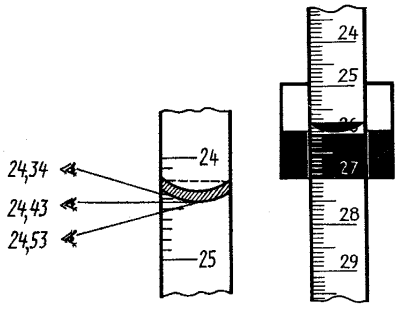


Рис. 13. Відлік показів бюретками

Піпетки (рис. 14) призначаються для відмірювання лише певних постійних об'ємів і виготовляються переважно місткістю 5, 10, 20, 25, 50 і 100 мл. Для відмірювання невеликих змінних об'ємів рідин іноді користуються вимірювальними піпетками, які градуйовані так само, як і бюретки. Зверху вони закінчуються відтягнутою вузькою трубкою, а знизу − відтягнутим капіляром, через який втягується або виливається потрібний об'єм рідини. Відмірювання ними постійного об'єму менш точне, ніж звичайними піпетками, і тому в об'ємному аналізі користуватися ними не рекомендуємо.

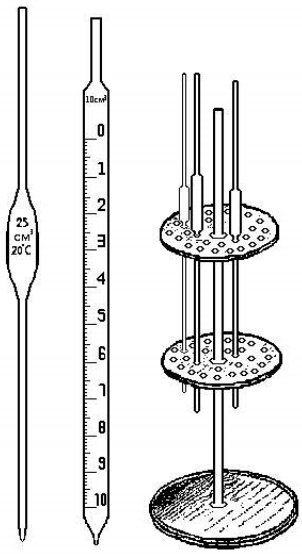


Рис. 14. Піпетки для титриметрії

Слід добре ознайомитися з правилами користування піпетками.

Під час всмоктування рідини положення зануреної в рідину піпетки необхідно фіксувати, тримаючи твердо лівою рукою нижню трубку її й одночасно посуд так, щоб капіляр піпетки не міг висунутися з рідини, а верхню трубку тримати між великим і середнім пальцями з відхиленим вказівним пальцем правої руки так, щоб після всмоктування рідини зручно було кінцем вказівного пальця притиснути верхній отвір піпетки. Для всмоктування рідини верхній кінець трубки беремо губами і всмоктуємо повітря (зручніше для цього скористатися грушею!). При цьому піпетку тримаємо настільки похило, щоб можна було бачити риску, якою позначено рівень її об'єму. Натягнувши рідину на 3−5 см вище риски піпетки, швидко затискаємо кінцем вказівного (***не великого***!) пальця отвір трубки. Потім піпетку виймаємо з розчину і, тримаючи її у вертикальному положенні, ослабленням натиску вказівного пальця (не відкривати отвору трубки) випускаємо краплями рідину так, щоб вона повільно

знижувала свій рівень до риски. За рівнем рідини спостерігаємо оком, яке обов'язково повинно бути на рівні риски. Коли риска трубки стане дотичною до меніска, тоді торкаємось капіляром піпетки до стінки близько до дна посуду і, відхиливши вказівного пальця, даємо витікати рідині з піпетки. Після витікання рідини через певний, завжди рівний проміжок часу (наприклад, по лічбі до трьох), віднімаємо капіляр від стінки посуду і відкладаємо піпетку. Перед тим як набирати в піпетку порцію розчину реактиву, потрібно прополоскати її цим розчином для видалення води, якою змочені стінки піпетки.

Вимірювальні колби (рис. 15) використовують для вимірювання постійних об'ємів при виготовленні в них розчинів заданої концентрації. Найбільш вживані вимірювальні колби місткістю 100, 200, 250, 500, 1000 мл. Вказані об'єми на вимірювальних колбах зазвичай помічено круговою рискою на довгій, вузькій шийці.

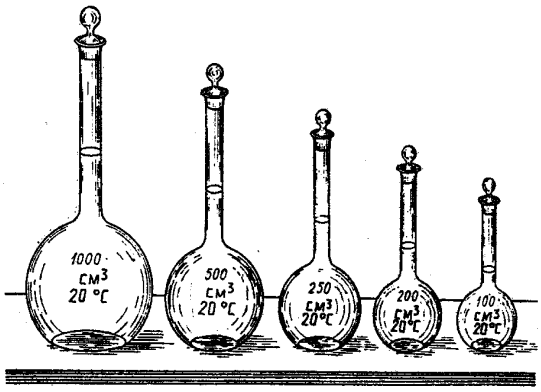


Рис. 15. Мірні колби

Для наповнення вимірювальної колби спочатку рідину наливаємо через лійку нижче від риски на шийці, а потім обережно піпеткою доливаємо, доки від останньої краплі риска не стане дотичною до увігнутості меніска рідини. Стежачи за рівнем рідини, треба обов'язково тримати око на рівні риски.

Нагрівання вимірювальних колб з метою прискорення розчинення речовини не допускається, бо колби при цьому змінюють свою місткість і стають непридатними для подальшого використання.

Температура, при якій калібруються вимірювальні прилади, проставляється на стінках. Різниця в температурі на декілька градусів практично мало позначається на зміні об'єму розчину і її можна не брати до уваги. Значні відхилення температури калібрування приладу зменшуватимуть точність аналізу, тому потребують поправок на встановлення об'єму.

3.3. Техніка приготування розчинів реактивів

Реактиви, які застосовуються для приготування розчинів, не є абсолютно чистими. Вони можуть містити деяку кількість домішок, інколи − навіть домішки визначуваних компонентів. За ступенем чистоти реактиви поділяються на марки: "ч" – чисті, "ч.д.а." – чисті для аналізу, "х.ч." − хімічно чисті. Реактиви спеціального призначення для прецизійних аналізів мають марку "ос.ч" – особливо чисті. Зазвичай на етикетках вітчизняних та імпортних реактивних розфасовок вказана марка реактиву, а також наведена додаткова інформація щодо вмісту основного компонента та окремих домішок.

Для маркування реактивів високої чистоти застосовують спосіб, що базується на десяткових індексах. У відповідності до цього речовини поділяють на три класи: А, В, С і десять підкласів: $А_1$ – $А_2$; $Б_3$ – $Б_6$; $С_7$ – $С_{10}$. Вміст домішок у підкласі не перевищує 10^{-n} % , де n – номер підкласу.

В окремих випадках з врахуванням специфіки методів аналізу, використовують реактиви спеціальних марок. Наприклад, розчинники для ІЧ-спектроскопії інколи мають кваліфікацію "спектроскопічно чистий" або "спектрально чистий". У таких реактивах вміст води має бути мінімальним, оскільки вода має широкі, інтенсивні смуги поглинання в області характеристичних частот багатьох органічних сполук.

Найбільш поширеним розчинником для приготування розчинів є вода. Достатній чистоті для проведення більшості звичайних аналізів задовільняє дистильована вода. В окремих випадках при проведенні аналізів використовують бідистильовану воду або деіонізовану, очищену за допомогою іонітів. При довгому збереженні дистильована вода може поглинати CO_2 з повітря, а також вилужнювати іони натрію та силікатну кислоту зі скла. З урахуванням цих особливостей для приготування особливо чистих розчинів необхідно використовувати свіжоперегнану дистильовану воду і зберігати її в поліетиленовому або фторопластовому посуді.

Розчини реагентів готують, використовуючи такі загальні прийоми, що забезпечать безпеку роботи.

1. Розраховують за відповідними формулами наважку (в грамах) чи об'єм рідкого реактиву. При цьому для сухого реактиву враховують наявність кристалізаційної води, а для рідини − густину.
2. Сухі реактиви для швидшого розчинення перед зважуванням розтирають у фарфоровій ступці.
3. Реактиви зважують на технохімічних чи аналітичних вагах у спеціальній тарі − годинниковому склі, хімічному стакані, іноді на кальці (залежно від маси реактиву). Масу реактиву знаходять за різницею мас тари з та без реактиву. *Точні наважки беруть на аналітичних терезах, попередньо знайшовши приблизну масу на технохімічних терезах.* Рідкі реактиви відмірюють за допомогою сухих, чистих мензурок, циліндрів, мірних колб, піпеток (залежно від необхідної точності).
4. Розчинення реактивів проводять у хімічних стаканах, колбах, приливши спочатку невеликий об'єм (менше половини) розчинника (найчастіше дистильованої води). Розчинення прискорюють перемішуванням розчину скляною паличкою. Іноді розчин нагрівають. Після розчинення та охолодження доливають розчинник до потрібного об'єму.

5. Рідкі реактиви − концентровані кислоти, луги тощо розчиняють (розводять), вливаючи їх повільно у воду. Такі операції проводять у витяжній шафі.
6. Точну наважку розчиненої речовини вносять у мірну колбу через лійку. Потім лійку добре промивають дистильованою водою, а тоді заповнюють мірну колбу водою до мітки Останні краплі розчинника добавляють обережно за допомогою піпетки чи промивалки (рис. 16), доводячи рівень розчину до потрібного об'єму за меніском, що співпадає з міткою на колбі. Колба при цьому повинна стояти вертикально, спостерігають за рівнем розчину в колбі в горизонтальній площині з міткою колби. Тоді колбу закривають пробкою й вміст добре перемішують, декілька раз повертаючи її горловиною вниз і повертаючи у вихідне положення.

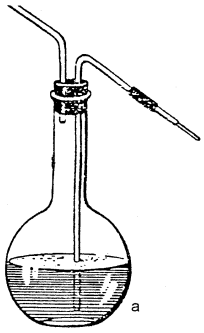


Рис. 16. Промивалка

Технохімічні ваги. Зважування, що не потребують високої точності, проводять на технохімічних, рис. 17 (до 200 г) чи технічних (до 1000 г) вагах. Тягар поміщають на ліву шальку терезів. На праву шальку накладають гирі з комплекту різноважок (рис. 18) до зрівноваження, яке визначають по встановленню стрілки ваг у нульове (середнє) положення. ***Якщо***

терези мають аретир, то всі операції зняття чи накладання гир на шальки проводять при закритому аретирі.



Рис. 17. Технохімічні ваги



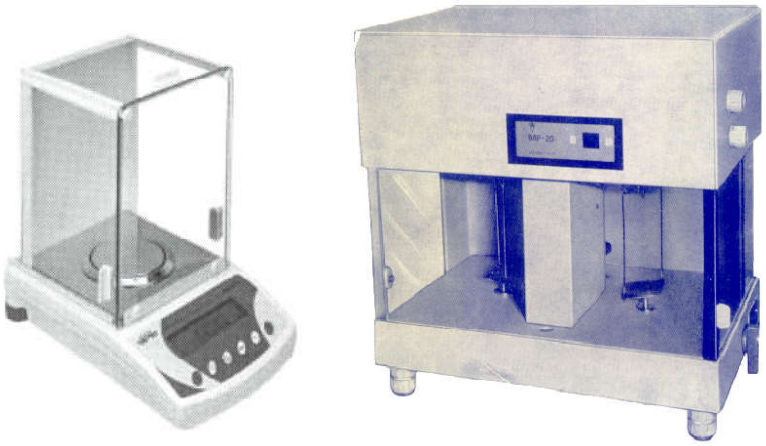
Рис. 18. Різноважки

Аналітичні ваги серії ВЛА (рис. 19) використовуються для точнішого зважування. Вони дуже чутливі і вимагають обережного й дбайливого ставлення. Ваги знаходяться у футлярі, що оберігає їх від руху повітря, дихання, пилу, вологості. Футляр має двоє бокових дверцят, які відкривають при загрузці ваг. **При зважуванні слід дотримуватись таких правил**:

- ✓ Маса тягаря не повинна перевищувати 200 г.
- ✓ Температура предметів повинна бути кімнатною.
- ✓ Речовини, що зважуються, поміщають у спеціальну тару (бюкси, чашки, стакани, тиглі тощо).
- ✓ Предмети, що зважуються, ставлять на ліву шальку, гирі − на праву.
- ✓ Гирі та предмети ставлять і знімають лише при закритому аретирі через бокові дверцята.
- ✓ Перед і після кожного зважування перевіряють нульову точку ваг.
- ✓ *Предмет врівноважують лише грамовими гирями*. Десяті та соті частки грама навішуються на праве коромисло за допомогою спеціальних важелів (рис. 20). Міліграми та

десяті частки міліграмів відраховують по освіченій мікрошкалі.

- ✓ Після закінчення зважування аретир закривають, записують результат, знімають тягар і закривають дверцята.



WPS ВЛА

Рис. 19. Аналітичні ваги

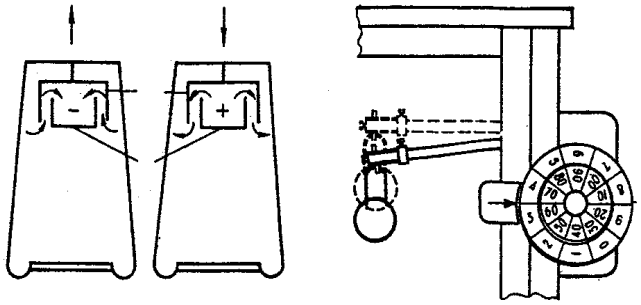


Рис. 20. Принцип дії аналітичних ваг

Більш простим та зручним для користування є електронні ваги (серії WPS та ін.). Для зважування з їх допомогою спочатку необхідно “виставити нуль” натискуючи на кнопку “Т”. При цьому на дисплеї висвічується значення: 0,0000 г. Після цього легким рухом кладуть предмет на шальку ваги і зчитують покази з дисплея.

3.4. Розрахунки в титриметрії

Для проведення розрахунків у титриметричному аналізі студент повинен отримати навички користування величинами моль, моль-еквівалент, молярна та моль-еквівалентна − “нормальна” концентрації.

В основі всіх розрахунків у титриметрії лежить закон еквівалентів. Згадаємо, що еквівалент − це умовна частинка, що може приєднувати, звільняти або якимось іншим чином взаємодіяти з одним іоном гідрогену або одним електроном. Звідси − фактор еквівалентності − число, що показує, яка частка умовної частини речовини реагує (еквівалентна) з одним йоном гідрогену чи електроном, а молярна маса еквівалента речовини − маса одного моля еквівалентів речовини, що дорівнює добутку фактора еквівалентності *f* на молярну масу речовини:

$$M_{екв} = f_{екв} \cdot M_r. \qquad (3.1)$$

Фактор еквівалентності для різних типів реакцій вираховується по різному. Так, в кислотно-основному титруванні враховується число реакційноздатних іонів гідрогену:

$$f_{екв}(HCl) = 1,\ f_{екв}(H_2SO_4) = 1 \text{ або } 1/2,$$
$$f_{екв}(H_3PO_4) = 1 \text{ або } 1/2, \text{ або } 1/3.$$

Для осаджувального чи комплексоутворюючого титрування фактор еквівалентності визначається як частка від ділення 1 на заряд іона. Фактор еквівалентності аніона визначається через число еквівалентів іона металу, з яким аніон взаємодіє. Наприклад, для реакцій:

$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3$ $\quad f_{екв}(Ba^{2+}) = f_{екв}(CO_3^{2-}) = 1/2;$

$Ag^{+} + PO_4^{3-} = Ag_3PO_4$ $\quad f_{екв}(Ag^{+}) = 1,\ f_{екв}(PO_4^{3-}) = 1/3;$

$Ag^{+} + 2CN^{-} = Ag(CN)_2^{-}$ $\quad f_{екв}(Ag^{+}) = 1,\ f_{екв}(CN^{-}) = 2.$

При розрахунку фактора еквівалентності окисників чи відновників слід поділити 1 на число електронів, які речовина віддає чи приєднує при окисно-відновних перетвореннях. Наприклад, для реакцій:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \Rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$f_{екв}(Fe^{2+})=1, f_{екв}(MnO_4^-)=1/5;$$

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \Rightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

$$f_{екв}(Mn^{2+})=1/2, f_{екв}(MnO_4^-)=1/3.$$

Знаючи величину $f_{екв}$, можна вирахувати молярну масу еквівалента речовини:

$$M_{екв.} = f_{екв} \cdot M_r. \quad (3.2)$$

Перейшовши до концентрації, отримаємо рівняння, що виражає закон еквівалентів:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2, \quad (3.3)$$

де V − об'єм, а C − молярна концентрація − відношення кількості речовини еквівалента до об'єму розчину:

$$C= n/V. \quad (3.4)$$

Термін кількість речовини поширюється на будь-який вид умовних частинок (атоми, молекули, іони, частини речовини тощо). Таким чином, молярну концентрацію вимірюють у моль·дм$^{-3}$ або моль·л$^{-1}$. Часто використовують скорочене позначення (М). Наприклад, $C(HNO_3)$=0,1 моль·л$^{-1}$ або 0,1 М; $C(1/5KMnO_4)$=0,02 моль·л$^{-1}$ або 0,02 М.

Не рекомендується використовувати термін "нормальна" концентрація – це молярна концентрація еквіваленту.

Рідше використовуються інші види концентрації:

Масова концентрація – відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину: $C=m/V$ (г·дм$^{-3}$ або г·л$^{-1}$). Допускається до використання в титриметрії спосіб вираження масової концентрації, що має назву Титр (г·см$^{-3}$ або г·мл$^{-1}$):

$$T = \frac{m}{V} = \frac{C \cdot f_{екв} \cdot M_r}{1000}. \quad (3.5)$$

Інколи треба знайти масу речовини (в грамах). Тоді скористаємось формулою:

$$m = \frac{C \cdot V \cdot f_{екв} \cdot M_r}{1000}. \quad (3.6)$$

Часто склад розчину чи інших об'єктів виражають в частках: як відношення числа частинок компоненту до загального числа частинок об'єкту. Розрізняють молярну (α), масову (ω), об'ємну (φ) частках:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n}; \quad (3.7)$$

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m}; \quad (3.8)$$

$$\varphi = \frac{V_i}{\sum V}; \quad (3.9)$$

Частку виражають у відсотках – процентна концентрація, %; проміле (тисячна частка), мільйонних частках (ppm), мільярдних частках (ppb). При цьому частку слід множити відповідно на 10^3, 10^6, 10^9.

Масову частку речовини в зразку, який аналізується, за результатами титрування вираховуємо за формулою:

$$X(\%) = \frac{C \cdot V \cdot f_{екв} \cdot M_r}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_к}{V_{ал}}. \quad (3.10)$$

При титруванні за методом залишків використовуємо формулу:

$$X(\%) = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f_{екв} \cdot M_r}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_к}{V_{ал}}. \quad (3.11)$$

3.5. Розрахунки в гравіметрії

Гравіметрія – абсолютний (безеталонний) метод. Тому розрахунки результатів аналізу є доволі простими. Достатньо мати точні маси зразка та гравіметричної форми, а також фактор перерахунку (гравіметричний фактор) F – відношення молекулярної маси визначуваної речовини до молекулярної маси гравіметричної форми.

Як правило, процентний вміст речовини у зразку розраховують за формулою:

$$W\% = \frac{m_{ваг.форми} \cdot F}{m_{наважки}} \cdot 100. \qquad (3.12)$$

Приклади розрахунків деяких факторів перерахунку наводимо в табл. 14.

Таблиця 14

Приклади розрахунків деяких факторів перерахунку

Визначувана речовина	Гравіметрична форма	Фактор перерахунку
K	$KClO_4$	$F = \frac{M(K)}{M(KClO_4)}$
Fe	Fe_2O_3	$F = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$F = \frac{2M(Fe_3O_4)}{3M(Fe_2O_3)}$
P	$Mg_2P_2O_7$	$F = \frac{2M(P)}{M(Mg_2P_2O_7)}$
K_2O	$KClO_4$	$F = \frac{M(K_2O)}{2M(KClO_4)}$
S	$BaSO_4$	$F = \frac{M(S)}{M(BaSO_4)}$
Ca	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$F = \frac{M(Ca)}{M(CaC_2O_4 \cdot H_2O)}$
Mg	$Mg_2P_2O_7$	$F = \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)}$

3.6. Статистична обробка результатів аналізу

При будь-якому кількісному визначенні допускається якась похибка. Завдання хіміка-аналітика − оцінити точність та достовірність результатів.

За *способом вираження* розрізняють абсолютні та відносні похибки, за *походженням* − систематичні та випадкові. *Систематичними* називають похибки, викликані відомими причинами або причини яких піддаються встановленню при детальному розгляді процедури хімічного аналізу. Такі похибки визначають **правильність методу**, тобто ступінь наближеності отриманого результату до істинного.

Відтворюваність характеризує відхилення окремих результатів вимірів від середнього арифметичного значення. Часто відтворюваність називають *випадковою похибкою*.

Визначення відтворюваності необхідне для:

- Порівняння різних методик аналізу.
- Контролю якості роботи аналітика.
- Виялення грубих помилок (*Q*-тест).
- Встановлення довірчої межі результату аналізу.

Мірою відтворюваності є стандартне відхилення (*S*).

Найбільш складними при аналітичних визначеннях є систематичні похибки, так як їх не завжди вдається виявити. Для цього можна рекомендувати такі прийоми:

1. Порівняння результатів визначення якоїсь речовини з вмістом її в стандартному зразку, тобто зразку з точно відомим вмістом компонентів.
2. Виконання аналізу декількома (двома) різними методами аналізу.
3. Виконання аналізу методом добавок.

Інколи користуються прийомами релятивізації (нівелювання похибок при проведені аналізу в ідентичних умовах) та рандомізації (переведення систематичної похибки у випадкову) похибок.

При статистичній обробці результатів хімічного аналізу розраховують:

1. *Середнє значення* (*X*) – середнє арифметичне значень виборки:

$$x = \frac{x_1 + x_2 + ... + x_n}{n} \tag{3.13}$$

При невеликій кількості дослідів правильніше використовувати *медіану M* – середнє значення ряду послідовних величин. Якщо *n* парне, то медіану розраховують як середнє значення середніх результатів виборки. При симетричному розподілі результатів *M* дорівнює *X*.

Іноді для оцінки центру розподілу серії результатів використовують *моду* – значення, яке найбільш часто зустрічається у виборці. Перевагою використання моди є простота і швидкість її знаходження. При симетричному розподілі результатів мода, медіана і середнє є тотожними.

2. *Стандартне відхилення* (*S*) – його виражають як квадратний корінь середнього значення квадратів окремих відхилень від середнього:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1}}. \tag{3.14}$$

3. *Відносне стандартне відхилення* (S_r) – використовують частіше, так як воно має теоретичну основу і може використовуватись для оцінки відтворюваності різних методів:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}. \tag{3.15}$$

4. *Інтервал достовірних значень* може бути використаний і для оцінки правильності методу, якщо він позбавлений систематичної похибки. Особливо важливо передбачити в яких межах найбільш ймовірна відповідність середнього значення істинному (μ). Ймовірність такого передбачення не може бути 100%; завжди є довірча ймовірність *P*. Для більшості аналітичних методів ця величина приймається рівною 95%. Інтервал довірчих значень визначається кривою *t*-розподілу (розподіл Стьюдента) і розраховується за формулою:

$$\varepsilon_{P,n} = t_{P,n} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \qquad (3.16)$$

де $t_{P,n}$ - коефіцієнт Стюдента при ймовірності P=0,95 залежно від кількості паралельних дослідів n набуває значень:

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{P,n}$	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2,31	2,26

5. *Результати аналізу представляють у вигляді*:

$$(\overline{X} \pm \varepsilon_{P,n}). \qquad (3.17)$$

Іноді доцільно обрахувати *відносну похибку визначення* (W):

$$W = \frac{\varepsilon_{P,n}}{\overline{X}} \cdot 100\%. \qquad (3.18)$$

3.7. Оцінка сумнівних результатів. *Q*-тест

Для того, щоб визначити, чи слід відкинути сумнівні результати при 3<n<10, використовують Q-тест. Для цього розміщують результати в порядку наростання їх величини ($x_1, x_2, \ldots x_n$). Тоді перевіряють найменше значення величини (x_1):

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}. \qquad (3.19)$$

Після цього перевіряють найбільше значення величини (X_n):

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}. \qquad (3.20)$$

Для найменшого та найбільшого значення порівнюють отримані значення Q із $Q_{табл}$ (див. табл. 15).

Якщо розраховане значення Q дорівнює або більше $Q_{табл}$ сумнівний результат не беруть до уваги.

Таблиця 15

Значення *Q*-критерію

n	$Q_{табл}$		
	P=0,90	*P*=0,95	*P*=0,99
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

3.8. Оцінка адекватності результатів, отриманих декількома методами

Часто виникає необхідність порівняти результати двох різних методів аналізу тієї ж речовини. Для вирішення цього завдання зазвичай використовують *t*-критерій Стьюдента. При цьому попередньо проводять статистичну обробку результатів аналізу, виконаних кожним з методів і знаходять величини середнього значення x_A, x_B, а також стандартні відхилення S_A, S_B (див. розд. 3.1.5). Тоді знаходять середнє стандартне відхилення $S_{A,B}$:

$$S_{A,B} = \sqrt{\frac{(n_A - 1) \cdot S_A^2 + (n_B - 1) \cdot S_B^2}{n_A + n_B - 2}} . \qquad (3.21)$$

Тоді

$$S(X_A - X_B) = S_{A,B} \sqrt{\frac{(n_A + n_B)}{n_A \cdot n_B}} . \qquad (3.22)$$

Тепер можна оцінити значимість розбіжності середніх значень X_A, X_B при певній довірчій ймовірності (як правило, *P*=0,95):

$$t_{A,B} = \frac{X_A - X_B}{S_{A,B}} \cdot \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}}. \qquad (3.23)$$

Розраховане значення $t_{A,B}$ порівнюють із значенням коефіцієнту Стьюдента (число ступенів свободи $f = n - 2$). При $t_{A,B} < t_{табл}$ розходження двох методів незначне і викликане випаковими похибками. Якщо ж $t_{A,B} > t_{табл}$, то методи неадекватні.

На практиці зручно вираховувати значення $t_{A,B}$ зразу за об'єднаною формулою:

$$t_{A,B} = \frac{X_A - X_B}{\sqrt{\frac{[(n_A - 1) \cdot S_A^2 + (n_B - 1) \cdot S_B^2](n_A + n_B)}{(n_A + n_B - 2) \cdot n_A \cdot n_B}}}. \qquad (3.24)$$

3.9. Значущі цифри і правила заокруглення

Вимірюючи будь-яку величину, експериментатор одержує певний набір цифр. Але результатом вимірювання мають бути лише *значущі цифри* – всі достовірно відомі цифри з урахуванням першої з недостовірних цифр. **Отже, усі результати слід заокруглювати до першої недостовірної цифри**. Не завжди просто визначити, які з експериментально одержаних цифр достовірні. Для оцінки достовірності результатів аналізу слід знати реальні можливості застосованого методу. Якщо відсутні метрологічні критерії (стандартне відхилення, розмах варіювання, довірчий інтервал), то недостовірність приймають як таку, що дорівнює ±1 в останній значущій цифрі. Нуль у числах може бути значущим і незначущим. Нулі, які знаходяться на початку числа, завжди є незначущими і використовуються тільки для зазначення місця коми десяткового дробу. Нулі, які знаходяться між цифрами, завжди є значущими. Наприклад, у числі 0,001 є одна значуща цифра, в числі 0,305 є три значущі цифри. Нулі в кінці числа вважають значущими. Якщо ж нуль служить, щоб вказати місце коми в десятковому дробі, його слід виключити й записати число, використовуючи множення на 10^n. Наприклад, в числі

120000, значущими є всі шість цифр. Якщо ж вважають, що значущих цифр лише три, його слід записати у вигляді $1{,}20 \cdot 10^5$.

При будь-яких розрахунках слід вміти визначити кількість значущих цифр у числі, одержаному в результаті арифметичних дій з числами, заданими експериментально, розрахунком або взятими з таблиці.

Заокруглення чисел. Результат обрахунків повинен містити лише значущі цифри незалежно від того, скільки цифр входило в числа, використані при розрахунках. Зазвичай незначущі цифри відкидають, заокруглюючи число, при цьому останню цифру збільшують на одиницю, якщо наступна цифра більша чи дорівнює 5. Якщо цифра менша 5, то останню цифру залишають без змін.

Додавання і віднімання – значущість суми або різниці визначається значущістю числа з найменшою кількістю десяткових знаків:

25,1 + 4 + 0,25 = 29,35 слід заокруглити до 29.

Числа, що містять степені, перетворюють, приводячи показники степенів до найбільшого. Наприклад, при додаванні чисел $4{,}00 \cdot 10^{-2}$, $5{,}55 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-6}$ перетворюємо їх таким чином, щоб всі експоненти були рівні: $4{,}00 \cdot 10^{-2}$, $0{,}555 \cdot 10^{-2}$, $0{,}0001 \cdot 10^{-2}$. Отримуємо число 4,5551, яке заокруглюємо до $4{,}56 \cdot 10^{-2}$.

Множення і ділення – використовують таке правило: значущість добутку або частки визначається значущістю співмножника з найменшим числом значущих цифр. Наприклад, при множенні чисел 1,5·2,35=3,5 (а не 3,525). Проте коректніше опиратись на порівнянні недостовірностей співмножників і добутку (чи частки). Наприклад, при діленні 98 на 87,25 недостовірною є друга цифра після коми, отже 98:87,25=1,12 (а не 1,1232…).

Піднесення до степеня – відносна недостовірність результатів збільшується в число разів, що дорівнює показнику степеня. Так, при піднесенні до квадрату вона подвоюється.

Добування кореня – відносна недостовірність результату вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого числа. Наприклад, $\sqrt{1{,}00} = 1{,}000$, тому що відносна недостовірність числа

1,00 дорівнює 0,01, а результат добування кореня – 0,005. Тобто, невизначеність закладено в третьому знаку після коми.

Логарифмування **–** кількість значущих цифр у мантисі дорівнює кількості цифр, які має нестепеневий член числа. Наприклад, $lg0{,}1\cdot10^{-2}=-3{,}0$; $lg0{,}10\cdot10^{-2}=-3{,}00$; $lg0{,}1=-1{,}0$. При обчисленні антилогарифмів чисел кількість значущих цифр зменшується, наприклад, $ant\ lg\ 10{,}23=1{,}7\cdot10^{-10}$.

РОЗДІЛ 4
ТИТРИМЕТРІЯ

4.1. Принцип методу титриметрії

Титриметричний аналіз базується на тому, що речовини реагують між собою згідно своїх хімічних еквівалентів. Назва методу зв'язана зі словом "**титр**" (французьке "titre") − одним зі способів вираження концентрації розчину (г/см^3 чи г/мл). Звідси процес приливання одного розчину (який міститься в бюретці) до іншого розчину для визначення концентрації одного з них називають **титруванням**, а розчин з точно відомою концентрацією − **титрованим** (стандартним).

Методи титриметрії класифікують за типом реакції, покладеної в основу методу (кислотно-основна, окисно-відновна, осаджувальна, комплексоутворююча), за робочим розчином методу (наприклад: аргентометрія, хроматометрія, йодометрія); за способом титрування (пряма та непряма, методи заміщення та залишків).

Так як при титруванні витрачається кількість реагенту, еквівалентна кількості визначуваної речовини, необхідно вміти зафіксовувати кінець реакції (точку еквівалентності). Точку еквівалентності вираховують за допомогою кривих титрування − графічних залежностей зміни якогось параметру системи, зв'язаного з концентрацією визначуваної речовини (наприклад: pH, потенціалу), від складу розчину в процесі титрування. На будь-якій кривій (рис. 21) є область різкої зміни розрахованого параметра, що називається **стрибком** титрування. Здебільшого точка еквівалентності знаходиться посередині стрибка титрування. Практично за допомогою індикатора визначають не точку еквівалентності, а точку кінця титрування. Якщо індикатор підібраний вірно, то різниця між цими точками незначна (індикаторна похибка близька до нуля). Реально це зробити досить складно. Тому слід вміти виявити та розрахувати величину індикаторної похибки. Для врахування цих помилок запропоновано ряд формул і методів. Причинами помилок при кислотно-основному титруванні є відхилення pT індикатора від

pH у точці еквівалентності, а також недостатня різкість зміни pH поблизу точки еквівалентності хімічної реакції. Помилки титрування при визначенні сильних кислот і основ, слабких кислот і основ, а також їх солей можна поділити на дві групи.

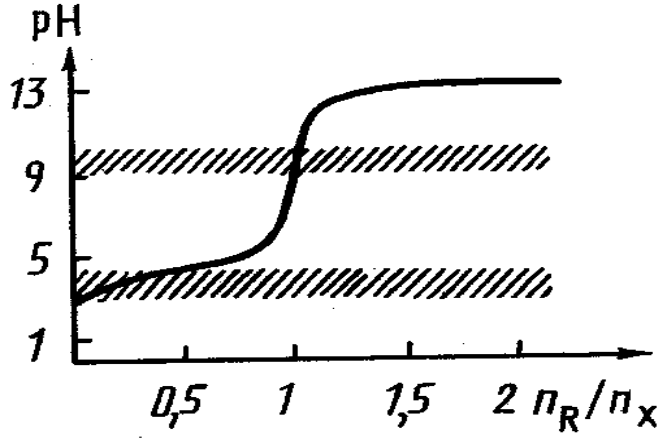


Рис. 21. Типова крива титрування в кислотно-основному методі

До першої групи помилок відносять випадки, коли порівняння pH у точці еквівалентності хімічної реакції і pT індикатора показує, що в кінці титрування у розчині є надлишок вільної кислоти (або основи). Якщо значення pT менше значення pH у точці еквівалентності, то така помилка викликана надлишком H^+-іона називається водневою помилкою (“H^+-помилкою”). Помилка викликана надлишком OH^--іона називається “OH^--помилкою”. При титруванні слабких кислот або основ виникає “кислотна помилка” і відповідно “основна помилка”. Такого роду помилки можна звести до мінімуму продуманим вибором індикатора або проведенням “холостого” досліду.

При вивченні будь-якого методу титриметрії треба звертати увагу на такі питання: а) засвоєння суті методу і тих теоретичних питань, на основі яких ґрунтується даний метод; б) ознайомлення з методикою й умовами виконання аналізу (виготовлення робочих розчинів, вивчення хімічних реакцій тощо); в) для

аналізу яких речовин або складових частин суміші даний метод можна застосовувати.

Чітке усвідомлення процесів, які відбуваються під час аналізу, знання хімічних і фізичних властивостей утворюваних при цьому сполук є запорукою уникнення помилок.

У методі титриметрії визначення кількості досліджуваної речовини або її складової частини в основному встановлюється проведенням певної хімічної реакції визначуваної речовини з відповідним реагентом. При цьому на основі відомих концентрації та об'єму витраченого на реакцію реагенту обчисленням встановлюється вміст визначуваної речовини в досліджуваному розчині.

Для виконання кількісного аналізу методом титриметрії треба добре ознайомитися з вимірювальним посудом (піпеткою, бюреткою, мірними колбами тощо) і навчитися ними користуватися.

У титриметрії для кількісних визначень використовують *стандартні* (*титровані) розчини*, тобто розчини, концентрації яких точно відомі.

Для виготовлення стандартних розчинів використовують три способи:

1. Приблизно обчислену кількість речовини, яка призначена для виготовлення у мірній колбі розчину потрібної концентрації, точно зважуємо на аналітичних терезах. Для цього спочатку точно зважуємо годинникове скло (за відсутністю скла можна взяти фарфорову чашку малого розміру чи скляний стакан) на аналітичних терезах. Потім скло переносимо на хіміко-технічні терези і зважуємо обчислену кількість речовин, насипаючи її на середину скла. Далі скло з речовиною переносимо на аналітичні терези і точно зважуємо. При цьому речовину вже не засипаємо і не відсипаємо, а зважуємо точно ту її кількість, яка є на склі. Різниця між масою скла з речовиною і власною масою скла і буде наважкою. Далі скло з наважкою переносимо до мірної колби і через лійку змиваємо речовину струменем дистильованої води з промивалки так, щоб вона без усяких втрат перейшла у колбу. Промивши скло й лійку, знімаємо лійку і в колбу приливаємо

води більше половини її об’єму. Далі, тримаючи шийку колби рукою, покручуємо колбу так, щоб розчин перемішувався. Лише після повного розчинення наважки доливаємо води майже до риски на шийці колби. При використанні стакану чи фарфорової чашки операції розчинення проби проводять доливанням розчинника безпосередньо в тару. Після розчинення зразка розчин кількісно переносять у мірну колбу, а залишок речовини в стакані ще декілька разів промивають розчинником, збираючи всі порції в мірну колбу.

Потім ставимо колбу на стіл і приливаємо воду краплями до риски так, щоб риска стала дотичною до вигнутості меніска. Після цього отвір шийки колби закриваємо чистою пробкою (якщо для колби є добре пришліфована скляна пробка, то колбу закриваємо нею) і перемішуємо розчин. Для забезпечення доброго перемішування розчину колбу перевертають кілька разів, щоб розчин був увесь час у русі.

Втрата наважки або частини розчину, переливання води вище мітки під час наповнення колби та інші помилки роблять розчин непридатним для користування. В такому випадку розчин слід вилити, колбу сполоснути дистильованою водою й розчин приготувати заново з нової наважки. Лише чисто й акуратно проведена робота може гарантувати правильність виготовлення титрованого розчину.

Точно виготовити розчин певної концентрації можна лише з таких речовин, які:

а) не містять сторонніх домішок;

б) мають певну відому молекулярну формулу;

в) не змінюють свого складу під час зважування і зберігаються в розчині достатньо довгий час без змін.

Речовини, які задовольняють зазначеним вимогам, називаються *вихідними*, а розчини їх називають *первинними стандартами.*

2. Для виготовлення ряду робочих титрованих розчинів часто користуються **фіксаналами**, які містять точну наважку (0,1 моль-екв) вихідної речовини, що вміщена і зберігається в спеціальній запаяній скляній ампулі. Ампула на обох кінцях має скло, угнуте всередину пробірки у вигляді півкулястих ямок.

Скло стінок ямок тонке і легко протикається поштовхом скляної палички або спеціальним пристроєм.

Користування фіксаналом набагато скорочує час, який витрачається на виготовлення титрованих розчинів і гарантує точність концентрації їх.

3. Більшість речовин, розчинами яких користуються в титриметрії, не можуть бути вихідними, бо не відповідають вказаним вище вимогам. Наприклад, $Ca(OH)_2$ і NaOH змінюють свій склад від вбирання вуглекислого газу з повітря, пари води і тому не є вихідними. Титровані розчини цих речовин називатимемо *робочими розчинами*. Робочі розчини виготовляють безпосереднім розчиненням речовин приблизно потрібної концентрації. Точна концентрація їх встановлюється за допомогою розчинів вихідних речовин: титруванням розчинами первинних стандартів. Розчини з встановленою таким чином концентрацією називають ще вторинними стандартами.

Правила титрування. При титруванні слід дотримуватись таких правил. Робоче місце має бути підготовлене і добре освітлене. На основу штатива із закріпленою бюреткою ставлять лист білого паперу (можна білу плитку). Бюретка має бути закріплена вертикально. Титрують невеликими порціями, відкриваючи кран бюретки лівою рукою, а колбу для титрування тримають у правій. При цьому постійно перемішують вміст колби обертальними рухами руки. Відлік ведуть по нижньому (безбарвні розчини) чи верхньому (забарвлені розчини) краю меніска. Для отримання достовірних результатів повторюють титрування не менше трьох разів (відхилення не повинні перевищувати 0,1 $см^3$). Об'єм розчину, взятого для титрування (аліквота) здебільшого становить 10−25 $см^3$). Приблизно такий же об'єм титранту повинен витрачатись на титрування.

4.2. Кислотно-основне титрування

Метод базується на використанні протолітичних реакцій, зокрема, для водних розчинів − реакції

$$H_3O^+ + OH^- \Leftrightarrow 2H_2O.$$

Метод дозволяє визначати концентрацію багатьох неорганічних та органічних речовин, що можуть проявляти кислотно-основні властивості.

Розрізняють ацидиметричне (титрант − кислота) та алкаліметричне (титрант − основа) титрування. Можливість кислотно-основного титрування й підбір індикатора здійснюють за допомогою кривих титрування, які будують у координатах pH − об'єм (частка) титранта.

При титруванні кислотами та основами користуються різними методами встановлення точки еквівалентності. Найбільш широко використовуються для цього різні органічні речовини, які мають характер кислот чи основ і змінюють своє забарвлення залежно від величини pH розчину.

Основною вимогою при виборі індикатора є близькість значень показника титрування індикатора (pT) і pH точки еквівалентності. Таким чином, для вибору індикатора необхідно, перш за все, скласти рівняння реакції і підрахувати pH розчину в точці еквівалентності. Далі знаходять індикатор, в якого величина pT якомога ближча до величини pH в точці еквівалентності. У принципі задовільні результати титрування можна отримати і для тих індикаторів, значення інтервалу переходу забарвлення яких попадає в межі стрибка титрування.

Як робочі титровані розчини, найчастіше використовуються сильні кислоти й основи. Шляхом безпосереднього титрування можна визначити такі групи електролітів: сильні і слабкі основи, солі слабких кислот і сильних основ і, аналогічно, сильні й слабкі кислоти, а також солі слабких основ і сильних кислот. Деякі речовини зручніше визначати методами непрямого титрування.

4.2.1. Вихідні речовини. Приготування робочого розчину бури

Як вихідні речовини найчастіше використовують буру, карбонат натрію, оксид меркурію, йодат натрію, оксалат натрію та ін.

Розглянемо детальніше властивості бури ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), як вихідної речовини. При взаємодії розчину бури із соляною кислотою проходить реакція:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 2NaOH + 4H_3BO_3$$
$$\underline{2NaOH + 2HCl = 2NaCl + 2H_2O}$$
$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$

Перевага бури, як вихідної речовини, у великій еквівалентній масі:

$$M_{екв} = f \cdot M_r = 0{,}5 \cdot 381{,}42 = 190{,}71 \text{ г.}$$

Недоліком бури є те, що десятиводна сіль при зберіганні поступово втрачає частину кристалізаційної води й склад такої вивітреної солі не відповідає хімічній формулі; тому буру потрібно перекристалізувати перед тим, як використати її для встановлення концентрації кислоти.

Для приготування 250 мл розчину бури з концентрацією 0,1 моль-екв/л необхідно на аналітичних терезах відважити потрібну кількість бури, вирахувану з формули:

$$m = 0{,}1 \cdot 250 \cdot 381{,}4/2 \cdot 1000 = 4{,}7678 \text{ г,}$$

тобто наважка має дорівнювати 4,7678 г.

Наважку зважують у стакані ємністю 100−150 мл, приливають у стакан 30−50 мл гарячої води і переносять через лійку в мірну колбу ємністю 250 мл. Стакан і лійку промивають декілька раз водою, збираючи промивну воду в ту ж мірну колбу. Потім доводять розчин водою до мітки і добре перемішують вміст колби. Точну концентрацію (в моль-екв/л) приготованого розчину вираховуємо за формулою:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M_r}.$$

4.2.2. Приготування розчину хлоридної (соляної) кислоти

Спочатку готують приблизно 0,1 моль-екв/л розчин кислоти, а точну концентрацію її потім встановлюють за якою-небудь вихідною речовиною (наприклад, бурою).

Кількість кислоти, необхідної для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину, підраховують так. Концентрована кислота (1,19 г/см^3) є приблизно 37%-ою, тобто в 100 г такої кислоти міститься 37 г HCl.

Молекулярна маса кислоти дорівнює 36,46, тому для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину потрібно взяти 1,823 г HCl.

Така кількість HCl міститься приблизно в 5 г концентрованої кислоти.

Концентровану кислоту зручніше міряти, ніж важити. Для визначення об'єму знайдену масу ділять на питому густину:

$$V = \frac{5}{1{,}19} \approx 4{,}4 \text{ мл.}$$

Таким чином, для приготування 500 мл приблизно 0,1 моль-екв/л хлоридної кислоти відмірюють циліндром чи мензуркою 4,4 мл концентрованої кислоти і доводять водою об’єм до 500 мл.

4.2.3. Стандартизація розчину HCl

Для встановлення концентрації приготованого розчину HCl відбирають у конічну колбу на 100 мл мірною піпеткою аліквоту (10−25 мл) розчину бури і прибавляють до розчину 2−3 краплі індикатора.

Індикатор вибирають так: у точці еквівалентності розчин повинен містити лише хлористий натрій і борну кислоту, яка зумовлює слабкокислу реакцію розчину. Значення pH розчину в точці еквівалентності можна підрахувати, якщо виходити з величини константи дисоціації борної кислоти. Відомо, що для слабкої кислоти

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK} - \frac{1}{2}\lg C_{кисл}\,.$$

Концентрація борної кислоти в кінці титрування дорівнює приблизно 0,1 моль-екв/л, а pK=9,2. Отже,

$$\text{pK} = 4{,}6 - \frac{1}{2}\lg 0{,}1 = 4{,}6 + 0{,}5 = 5{,}1.$$

Титрування буде найбільш точним у тому випадку, якщо взяти індикатор з показником титрування 5,1 або найбільш близьким до цього значення. Найкраще підходить Метилчервоний, так як його значення pT=5. Можна взяти також Метилоранжевий, хоч при титруванні з цим індикатором витрачається деяка надлишкова кількість HCl, що може бути враховано за допомогою “холостого досліду”.

Для того, щоб полегшити спостереження за переходом забарвлення, можна титрувати “зі свідком”. У ролі “свідка”

беруть небагато розчину бури, доводячи його водою до об'єму, однакового з об'ємом досліджуваного розчину в кінці титрування. При користуванні таким "свідком" титрують до появи в досліджуваному розчині оранжевого відтінку, що легко бачити при порівнянні з жовтим забарвленням "свідка".

Концентрацію кислоти вважають встановленою правильно, якщо результати щонайменше трьох послідовних титрувань показують розходження не більше 0,1 мл. Тоді для підрахунку концентрації кислоти беруть середнє арифметичне з одержаних даних.

Розрахунок точної концентрації розчину хлоридної (соляної) кислоти проводять з формули:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

де: C_1 – концентрація розчину бури,

V_1 – об'єм розчину бури, взятого для титрування (в мл),

C_2 – концентрація розчину HCl,

V_2 – об'єм кислоти, витраченої на титрування бури (в мл).

Робочий титрований розчин кислоти зберігають у склянці з пробкою. На склянку наклеюють етикетку, на якій вказують назву кислоти, її концентрацію, дату встановлення концентрації й прізвище виконавця.

4.2.4. Приготування робочого розчину лугу

Для титрування найчастіше використовують розчин гідроксиду калію чи натрію. Розчин їдкого натру підходить більше, бо його легше одержати вільним від домішок карбонатів.

Натрію гідроксид не володіє властивостями вихідної речовини: він гігроскопічний, легко реагує з вуглекислим газом повітря, в ньому часто бувають інші домішки. Тому спочатку готують його розчин приблизно 0,1 моль-екв/л, а потім точну концентрацію встановлюють за вихідною речовиною (можна за відтитрованим розчином HCl). Кількість NaOH, необхідну для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину, підраховують за формулою:

$$m = 0{,}1 \cdot 500 \cdot 0{,}040 = 2 \text{ г}$$

Зважують на технічних вагах 2 г натрій гідроксиду в стакані ємністю 100−150 мл і розчиняють у 30−50 мл води. Після

повного розчинення наважки розчин переносять у циліндр і доводять об'єм до 500 мл водою.

При приготуванні розчину лугу необхідно розбавляти розчин водою, вільною від діоксиду карбону. Дистильовану воду з великим вмістом CO_2 необхідно попередньо прокип'ятити.

4.2.5. Стандартизація розчину натрій гідроксиду

При встановленні концентрації розчину лугу за робочим титрованим розчином хлоридної кислоти можна використовувати як сильні, так і слабкі індикатори. Поблизу точки еквівалентності відбувається значна зміна pH, в межах якої знаходяться інтервали зміни забарвлення багатьох індикаторів

У зв'язку з присутністю в розчині NaOH домішок карбонату натрію краще титрування проводити з Метилоранжем.

Для встановлення концентрації лугу в конічну колбу на 100 мл відбирають піпеткою аліквоту розчину NaOH, добавляють до розчину 2−3 краплі Метилоранжу і титрують із бюретки робочим розчином хлоридної кислоти до появи оранжевого забарвлення.

Титрування повторюють 3−4 рази і для підрахунку концентрації беруть середнє з результатів, що добре сходяться.

Розрахунок точної концентрації розчину NaOH проводять за формулою:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

де C_1 − концентрація розчину лугу,

V_1 − об'єм лугу, взятого для титрування (в мл),

C_2 − концентрація розчину кислоти,

V_2 − об'єм кислоти, витраченої на титрування (в мл).

4.2.6. Визначення Na_2CO_3 та $NaHCO_3$ в суміші

Принцип методу грунтується на тому, що реакція між карбонатом натрію і хлоридною кислотою проходить у дві стадії. Спочатку кислота нейтралізує Na_2CO_3 "наполовину", за реакцією:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl. \quad (1)$$

Потім утворений гідрокарбонат натрію реагує далі з кислотою:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O. \quad (2)$$

Тобто, крива титрування соди кислотою має два стрибки й реакція характеризується двома точками еквівалентності.

Перша точка еквівалентності наступає після того, як весь карбонат натрію нейтралізується кислотою за рівнянням (1) і розчин містить лише гідрокарбонат і хлорид натрію. Величина pH в першій точці еквівалентності дорівнює:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = \frac{6{,}5 + 10{,}2}{2} = 8{,}35,$$

де K_1 і K_2 − константи кислотності карбонатної кислоти.

Найбільше підходить, як індикатор для титрування до першої точки еквівалентності, фенолфталеїн.

Друга точка еквівалентності наступає після того, як весь гідрокарбонат натрію прореагує за рівнянням (2).

Розчин у другій точці еквівалентності містить хлорид натрію і, крім того, насичений вуглекислим газом.

Чисельне значення pH в другій точці еквівалентності можна розрахувати за рівнянням:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_1 - \frac{1}{2}\lg C_{кисл}; \quad \text{pH} = \frac{1}{2}\cdot 6{,}5 - \frac{1}{2}\cdot 5\cdot 10^{-2} = 3{,}0,$$

де: $C_{кисл}$ − концентрація кислоти,

K_1 − перша константа дисоціації карбонатної кислоти.

Найкращими індикаторами для титрування до першої точки еквівалентності є Фенолфталеїн (pT 9), до другої точки еквівалентності − метиловий оранжевий (pT 3).

Хід аналізу

Наважку 1,0−1,5 г досліджуваного зразка, зважену на аналітичних вагах, розчиняють у воді і доводять об’єм розчину в мірній колбі до 250 мл. Для кожного титрування відбирають піпеткою аліквоту розчину в конічну колбу, добавляють 2−3 краплі Фенолфталеїну і титрують розчином хлоридної кислоти до знебарвлення малинового кольору Фенолфталеїну.

Після того, як досягнута перша точка еквівалентності, роблять підрахунок по шкалі бюретки кількості кислоти, що пішла на титрування (V_1). Потім до розчину прибавляють 2−3 краплі Метилоранжу і продовжують титрувати до одержання

оранжевого забарвлення. Роблять другий підрахунок по шкалі бюретки (V_2).

Вміст Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ в пробі підраховують так. Нехай на титрування з Фенолфталеїном пішло V_1 мл 0,1 М розчину хлоридної кислоти, а загальний об'єм кислоти, затраченої на все титрування (з Фенолфталеїном та Метилоранжем), дорівнює V_2 мл. Тоді масова частка натрій карбонату дорівнює:

$$\%\mathrm{Na_2CO_3} = \frac{C \cdot 2V_1 \cdot f \cdot M_{\mathrm{Na_2CO_3}}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C – концентрація розчину хлоридної кислоти (моль/л),

f − фактор еквівалентності (1/2),

M − молекулярна маса.

На титрування $NaHCO_3$ витрачено (V_2-V_1) мл кислоти. Проте не всю кількість кислоти можна брати в розрахунок при підрахунку результатів аналізу. Дійсно, (V_2-V_1) мл хлоридної кислоти витрачено на титрування не лише того $NaHCO_3$, який був у пробі, але і на нейтралізацію $NaHCO_3$, одержаного при реакції (1) між карбонатом натрію й кислотою. На титрування Na_2CO_3 до $NaHCO_3$ витрачено V_1 мл кислоти, значить на нейтралізацію $NaHCO_3$, утвореного при реакції між Na_2CO_3 і кислотою було затрачено ще таку ж кількість хлоридної кислоти, тобто V_1 мл. Тому кількість кислоти, затраченої на титрування $NaHCO_3$, що була в пробі, дорівнює: (V_2-$2V_1$) мл.

Масову частку натрій гідрокарбонату підраховують за формулою:

$$\%\mathrm{NaHCO_3} = \frac{C \cdot (V_2 - 2V_1) \cdot f \cdot M_{\mathrm{NaHCO_3}}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_к}{V_п}.$$

4.2.7. Визначення амоніаку в солях чи мінеральних добривах

За допомогою методу кислотно-основного титрування можна визначити вміст амоніаку в солях амонію (мінеральних добривах). Так як безпосередньо титрувати сіль амонію лугом не можна через відсутність достатньо великого стрибка на кривій титрування, приходиться використовувати непрямі методи

титрування, а саме − метод зворотного титрування (залишків) чи метод заміщення.

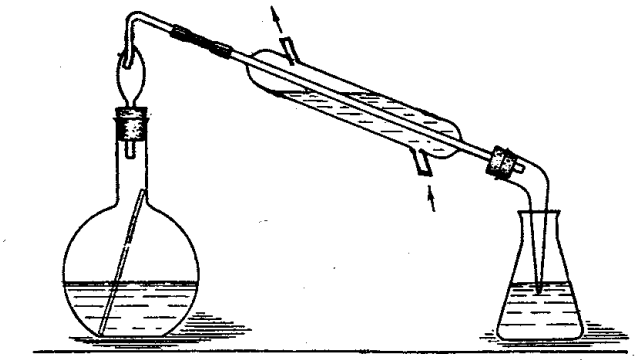


Рис. 22. Установка для визначення амоніаку за методом залишку

Метод зворотного титрування

Досліджуваний розчин обробляють надлишком гідроксиду натрію. Амоніак, що утворюється, відганяють, збираючи відгін у робочий титрований розчин хлоридної кислоти, після чого титрують залишок лугу кислотою.

Цей метод може використуватись у всіх випадках, незалежно від присутності в аналізованому розчині сторонніх кислот, лугів, солей Алюмінію, Феруму тощо. Проте відганяти амоніак треба в спеціальному апараті, що займає досить багато часу. Тому для аналізу препаратів амонійних солей, що не містять вільних кислот і лугів, використовують інший спосіб.

Амонійну сіль обробляють надлишком робочого розчину гідроксиду натрію й амоніак, що утворюється, відганяють кип'ятінням. Залишок NaOH титрують розчином хлоридної кислоти.

Хід аналізу

Зважують на аналітичних вагах наважку амонійної солі з таким розрахунком, щоб одержати 250 мл приблизно 0,1 моль-екв/л розчину.

Так, при аналізі амонію сульфату, величина наважки дорівнює:

m=0,1·250·0,066=1,47 г.

Наважку розчиняють в стакані, переносять у мірну колбу на 250 мл і доводять об'єм розчину до мітки. Відбирають із колби піпеткою аліквоту (10−25 мл) розчину, переносять у конічну колбу на 200 мл і добавляють 50 мл робочого розчину NaOH. Вміст колби кип'ятять до повного видалення амоніаку (контролюють введенням у пари червоного лакмусового папірця або папірця, змоченого розчином меркурій (I) нітрату). Якщо амоніаку нема, лакмусовий папірець не повинен синіти, а папірець, змочений $Hg_2(NO_3)_2$, не повинен чорніти. Коли весь амоніак видалено, розчин охолоджують і титрують 0,1 М робочим розчином хлоридної кислоти в присутності Метилоранжу. Вміст амоніаку в амонійній солі підраховують за формулою:

$$\%NH_3 = \frac{(C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}) \cdot M_{NH_3}}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C_{NaOH}, C_{HCl} – концентрації розчинів натрій гідроксиду і хлоридної кислоти;

V_{NaOH}, V_{HCl} − об'єм розчинів натрій гідроксиду та хлоридної кислоти, затраченої на титрування, у мл;

$V_к$ − загальний об'єм досліджуваного розчину в мл (250 мл);

$V_п$ − об'єм аліквоти, в мл;

q − наважка проби, в г.

Метод заміщення

Метод заміщення полягає в тому, що будь-яку речовину, яку не вдається прямо титрувати відповідним робочим розчином, заміщують еквівалентною кількістю іншої речовини, яка титрується. В даному випадку таке заміщення проводять, добавляючи до розчину солі амонію розчин формальдегіду HCOH (формалін), що реагує з $(NH_4)_2SO_4$ за рівнянням:

$$2(NH_4)_2SO_4 + 6CH_2O \Rightarrow (CH_2)_6N_4 + 2H_2SO_4 + 6H_2O.$$

Утворювана при реакції сполука $(CH_2)_6N_4$ називається гексаметилентетрааміном (або уротропіном). Так як кількість H_2SO_4, що утворюється в реакції, еквівалентна взятій кількості

$(NH_4)SO_4$, то, відтитрувавши H_2SO_4 розчином NaOH, легко підрахувати кількість $(NH_4)_2SO_4$, а значить, і NH_3 у наважці:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \Rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Хід визначення

Відбирають аліквотну частину розчину амонійної солі (див. "Метод зворотного титрування"), що аналізують, добавляють 5 мл 40%-го розчину формаліну і декілька крапель розчину Фенолфталеїну. (Розчин формаліну попередньо повинен бути точно нейтралізований лугом, так як формалін завжди містить домішки форміатної кислоти (HCOOH). Якщо її не нейтралізувати, то визначення дає невірний результат.)

Суміш залишають на декілька хвилин, після чого відтитровують кислоту розчином NaOH до слабкорожевого забарвлення, що не зникає від однієї краплі протягом 30 секунд.

Вміст аміаку в амонійній солі підраховують за формулою:

$$\%NH_3 = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{NH_3}}{10q} \frac{V_к}{V_п}.$$

4.3. МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (РЕДОКСИМЕТРІЯ)

Методи титриметрії, що базуються на передачі електронів, відносяться до методів окислення-відновлення (редоксиметрія). Найважливішими з них є: перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія, броматометрія та інші.

Реакції окислення-відновлення більш складні, ніж кислотно-основні. Для цих реакцій важливе значення має величина окисно-відновного потенціалу учасників реакції. Знаючи їх величину, можна передбачити напрямок процесів.

Величина потенціалу залежить від природи речовин, середовища, концентрації окисленої та відновленої форм і виражається формулою Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{окисл}}{a_{віднов}},$$

де E – окисно-відновний потенціал системи за даних умов;
E^o – нормальний (стандартний) потенціал;
R – газова стала;
T – абсолютна температура;
n – число електронів в даній електронно-іонній рівновазі;
F – число Фарадея;
$a_{окисл}$ і $a_{відн}$ – активності (рівноважні концентрації) окисленої та відновної форм.

Підставляючи відповідні значення постійних величин, одержимо для нормальних умов простіший вираз:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Від}]}$$

Цією формулою користуються для розрахунку впливу концентрації взаємодіючих іонів на окисно-відновний потенціал.

4.3.1. Перманганатометрія

Перманганатометрія − метод аналізу, робочим розчином якого служить калій перманганат $KMnO_4$. Метод було вперше запропоновано для визначення Феруму Маргерітом у 1846 році.

Застосування перманганату ґрунтується на його здатності залежно від умов (кислотність середовища), кількісно відновлюватись до двовалентного або чотиривалентного Мангану.

У сильнокислому середовищі реакція протікає за рівнянням:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O, \qquad E^o = 1{,}52 \text{ В}.$$

Кислоту слід вводити в такій кількості, щоб розчин був приблизно 1 моль/л по відношенню до іонів гідрогену. Найбільш ефективно використувати для цього сульфатну кислоту.

У слабкокислих, нейтральних або слабколужних розчинах перманганат відновлюється до чотиривалентного Мангану, який виділяється з розчину у вигляді нерозчинного осаду:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow MnO_2 + 2H_2O.$$

Осад MnO_2 затрудняє спостереження точки кінця титрування і робить визначення менш зручним. Однак, титрування в слабкокислому або лужному розчині при відповідних умовах

може дати непогані результати, наприклад, при визначенні Мангану й Хрому.

Калій перманганат не відповідає вимогам, що ставляться до первинного стандарту, препарат завжди містить більшу або меншу кількість домішок, яких важко позбутись. Крім того, концентрація розчину перманганату калію з часом змінюється внаслідок його самовільного відновлення під впливом світла, невеликих кількостей органічних речовин, які попадають у розчин у вигляді пилу тощо. Тому розчин перманганату калію точно відомої концентрації не можна приготувати безпосередньо з наважки, взятої на аналітичних терезах. Потрібну кількість препарату відважують на технічних терезах і готують розчин приблизної концентрації. Точну концентрацію розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами. Найчастіше для цього користуються оксалатною кислотою або оксалатом натрію. Іноді використовують також сіль Мора − $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, арсен (III) оксид As_2O_3, калій йодид, калій йодат KIO_3, калій гексаціаноферат (II) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, Ферум Fe, Аргентум Ag, Стибій Sb та інші.

Для кількісних визначень найзручніше користуватися 0,05−0,10 моль-екв/л розчинами каліяй перманганату. Розчини більшої концентрації не застосовують через обмежену розчинність $KMnO_4$ у воді. Більш розведені розчини нестійкі і швидко розкладаються.

При титруванні розчином перманганату, звичайно не застосовують індикаторів. Точку еквівалентності встановлюють за рожевим забарвленням, яке виникає від невеликого надлишку добавленого розчину перманганату; отже, індикатором є сам робочий розчин.

Проте у випадках, коли досліджуваний розчин забарвлений і в ньому важко помітити рожеве забарвлення від однієї надлишкової краплі перманганату, необхідно використовувати індикатори. Найбільш широке застосування в перманганатометрії знайшли такі індикатори як Дифеніламін, Індиго, Фенілантранілова кислота.

4.3.1.1. Приготування розчину оксалатної кислоти

Оксалатна кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ окислюється розчином калій перманганату:

$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \Rightarrow 2CO_2.$$

При окисленні кожний іон $C_2O_4^{2-}$ втрачає два електрони, отже, фактор еквівалентності для оксалатної кислоти дорівнює 1/2 частини молекулярної маси (63,034 г).

Таким чином, для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину оксалатної кислоти слід взяти наважку:

$$m_{\text{о.к.}}=0{,}05 \cdot 250 \cdot 0{,}063034=0{,}7876 \text{ г.}$$

Відважте на аналітичних терезах (з точністю до четвертого знака) близьку до теоретично розрахованої (0,7876 г) кількості оксалатної кислоти. Розчиніть у дистильованій воді, кількісно перенесіть у мірну колбу на 250 мл і доведіть об'єм водою до риски, після чого розчин у колбі старанно перемішайте.

Концентрацію розчину оксалатної кислоти визначають за формулою:

$$C_{о.к.} = \frac{m \cdot 1000}{V_{\text{о.к.}} \cdot f \cdot M_{\text{о.к.}}},$$

де: $C_{\text{о.к.}}$ − концентрація оксалатної кислоти, моль/л;

$V_{\text{о.к.}}$ − об'єм оксалатної кислоти, в мл;

m − наважка кислоти, г;

$M_{\text{о.к.}}$ − молекулярна кислота оксалатної кислоти;

f − фактор еквівалентності.

4.3.1.2. Приготування робочого розчину калій перманганату

При титруванні розчином перманганату в кислому середовищі фактор еквівалентності $KMnO_4$ дорівнює 1/5. Отже, для приготування 500 мл 0,05 моль-екв/л розчину слід взяти наважку:

$$m=0{,}05 \cdot 500 \cdot 0{,}0313 = 0{,}7902 \approx 0{,}8 \text{ г.}$$

Відважте на технічних терезах близько 0,8 г $KMnO_4$. Відміряйте циліндром 500 мл дистильованої води і близько 250 мл її нагрійте майже до кипіння. Невеликими порціями гарячої води обробляйте наважку $KMnO_4$, час від часу зливаючи в чисто вимиту й промиту дистильованою водою склянку на

500 мл. Розчинивши таким чином всю наважку $KMnO_4$, долийте в ту ж саму склянку залишок води і добре перемішайте розчин. Приготовлений розчин $KMnO_4$ зберігають в склянці з темного скла, закритій скляною пробкою.

4.3.1.3. Стандартизація розчину перманганату калію

Дотримуючись усіх правил, відбирають піпеткою аліквоту приготовленого розчину оксалатної кислоти і переносять у конічну колбу для титрування. Добавляють 5−10 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають на електричній плитці до температури 70−80 ^{0}C. При цьому треба стежити за тим, щоб стінки колби вище рівня рідини надто не нагрівались, що може призвести до розкладу оксалатної кислоти:

$$H_2C_2O_4 \Rightarrow CO_2 + CO + H_2O.$$

Замість нагрівання на плитці можна до розчину оксалатної кислоти долити певну кількість кип'яченої води з таким розрахунком, щоб температура суміші в колбі після цього дорівнювала 70−80 ^{0}C. Паралельно з цим готують бюретку з розчином $KMnO_4$. Рівень рідини зручно встановлювати за верхнім меніском. При титруванні оксалатної кислоти перманганатом калію проходить реакція:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \Rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Реакція прискорюється не тільки за рахунок нагрівання й надлишку іонів H^+, але й за рахунок каталізуючої дії Mn^{2+}, що утворюється в процесі самої реакції. Через це перші краплі розчину перманганату знебарвлюються дуже повільно. Коли ж утвориться достатня кількість іонів Mn^{2+}, титрування проходить швидко і робочий розчин можна добавляти більшими порціями.

Наприкінці титрування розчин забарвлюється в рожевий колір, який не зникає протягом 1−2 хвилин, що є ознакою кінця титрування.

Визначення треба повторити з новими кількостями розчину оксалатної кислоти ще 2−3 рази, причому розходження між окремими паралельними пробами не повинно перевищувати 0,1 мл. Визначте середній об'єм розчину $KMnO_4$, який витратився на титрування.

Концентрацію розчину перманганату обчислюють за рівнянням:

$$C_{KMnO_4} = \frac{C_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}.$$

4.3.1.4. Визначення оксалатної кислоти в розчині

Одержану у керівника кількість розчину оксалатної кислоту розведіть водою у мірній колбі до риски і старанно перемішайте. Після цього відберіть у конічну колбу для титрування аліквоту цього розчину і добавте до нього 5−10 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), а тоді нагрійте суміш до 70−80 °С і відтитруйте розчином перманганату. Остання крапля розчину $KMnO_4$ повинна забарвити всю рідину в рожевий колір, який не зникає протягом 1−2 хвилин. Титрування з близькими результатами проведіть щонайменше 2−3 рази, визначте середній об'єм перманганату, що пішов на титрування аліквоти досліджуваного розчину. Обчисліть масу кислоти в розчині за формулою:

$$m_{H_2C_2O_4} = C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot f \cdot M_{H_2C_2O_4} \cdot \frac{V_к}{V_п}.$$

4.3.1.5. Визначення Феруму в солі Мора

Визначення грунтується на окисленні двовалентного феруму калій перманганатом:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \Rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Так як реакція між сіллю Мора й перманганатом супроводжується втратою одного електрона іонами двовалентного феруму Fe^{2+}, що входять у молекулу солі Мора, то фактор еквівалентності дорівнює 1. Оскільки молекулярна маса солі Мора становить 392,1 г, для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину слід взяти наважку:

$$m_{\text{солі Мора}} = 0{,}05 \cdot 250 \cdot 0{,}3921 = 4{,}9 \text{ г}.$$

При аналізі зразків, що містять Ферум в обидвох ступенях окислення, зручно використати для попереднього відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} редуктор (рис. 23).

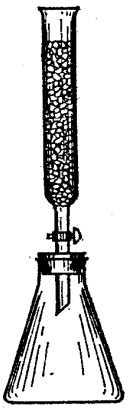


Рис. 23. Редуктор для попереднього відновлення Феруму

Хід аналізу

Відважте на аналітичних терезах з точністю до четвертого знака певну кількість (1−5 г) солі Мора. Розчиніть її, перенесіть кількісно у мірну колбу на 250 мл, добавте 10 мл сульфатної кислоти (1:4). Після цього дистильованою водою доведіть об'єм до мітки й вміст колби старанно перемішайте. Відберіть піпеткою аліквоту приготовленого розчину солі Мора і перенесіть у конічну колбу, добавляючи туди ж 5−10 мл розчину H_2SO_4 (1:4). Відтитровують розчином перманганату калію до рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1−2 хвилин. Масову частку Феруму в зразку обчислюють за формулою:

$$\%\text{Fe} = \frac{C \cdot V \cdot M}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M − молекулярна маса Феруму;

Q − наважка досліджуваного зразка (солі Мора), г.

4.3.1.6. Визначення окиснювальності води

Окислювальність води характеризується кількістю грамів кисню, яка потрібна для окислення органічних речовин, що містяться в 100 мл води. Для питної води цей показник не

повинен перевищувати 1 мг/дм^3. Окислення ведуть за допомогою розчину перманганату в середовищі сульфатної кислоти.

Відберіть 100 мл досліджуваного зразка води і перелийте в конічну колбу об'ємом 300 мл, потім долийте туди ж 5 мл сульфатної кислоти (1:3) і 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину калій перманганату. Суміш нагрівають до кипіння і кип'ятять 10 хв. (У колбу кидають шматочки фарфору або пемзи). Знебарвлення розчину свідчить про недостатню кількість введеного окислювача; у цьому випадку відбирають ще пробу води й визначення повторюють з більшою кількістю перманганату. Після кип'ятіння протягом 10 хвилин до розчину добавляють 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину оксалатної кислоти й надлишок її відтитровують 0,05 моль-екв/л розчином калій перманганату.

Окислювальність води обчислюють за формулою:

$$X = [(V_1 + V_2) \cdot C_{KMnO_4} - V_3 \cdot C_{H_2C_2O_4}] \cdot 1000 \cdot 0{,}008,$$

де X − окиснювальність води;

V_1 − об'єм перманганату калію, який добавляють до води перед кип'ятінням, мл;

V_2 − об'єм перманганату калію, який витратився на титрування надлишку оксалатної кислоти, мл;

V_3 − об'єм добавленої оксалатної кислоти;

C_{KMnO_4} − концентрація розчину калій перманганату;

0,008 − тисячна частина грам-еквівалента Оксигену;

1000 − коефіцієнт перерахунку.

4.3.1.7. Визначення двовалентного мангану

Солі двовалентного мангану окислюються калій перманганатом в слабкокислому, нейтральному або слабколужному розчині до MnO_2; при цьому калій перманганат відновлюється теж до MnO_2:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \Rightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Найбільш сприятливим середовищем є розчин, pH якого дорівнює 5−6. За цих умов концентрація іонів Гідрогену знижена достатньо для того, щоб змістити рівновагу реакції вправо, і в той же час концентрація гідроксильних іонів ще недостатня для того, щоб проходила реакція:

$$Mn^{2+} + 2OH^- + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow MnO(OH)_2.$$

Проте іони двовалентного мангану, що знаходяться в розчині, адсорбуються свіжоосадженим діоксидом мангану, внаслідок чого при титруванні витрачається менша кількість $KMnO_4$, ніж це потрібно за рівнянням реакції. Для того, щоб видалити з осаду іони двовалентного Мангану, необхідно добавити до розчину інші (активніші) катіони, які б могли витісняти іони Mn^{2+}:

$$Mn(MnO_3) + Kt^{2+} \Leftrightarrow Kt(MnO_3) + Mn^{2+}$$

Як показали дослідження, найкращі результати одержуються при введенні Zn^{2+}.

Так як процес окислення проходить за участі двох електронів, то фактор еквівалентності становить 1/2.

Хід аналізу

Одержану у керівника певну кількість розчину солі двовалентного мангану розведіть дистильованою водою і старанно перемішайте. Після цього відберіть у конічну колбу для титрування аліквоту досліджуваного розчину, добавте перемішаний у воді $Zn(OH)_2$ до появи невеликої кількості білого осаду (або муті), розведіть гарячою водою до 300 мл, нагрійте до кипіння і титруйте перманганатом. Після додавання чергової порції перманганату рідину в колбі добре перемішайте, далі почекайте доти, доки не осяде MnO_2 і спостерігайте забарвлення рідини над осадом. Наприкінці титрування коагуляція колоїдного розчину MnO_2 відбувається швидше і діоксид мангану збирається на дні колби у вигляді щільного осаду. Титрування вважається закінченим, коли розчин над осадом забарвлюється в слабкий, але ясний фіолетово-рожевий колір.

Під час титрування потрібно слідкувати за тим, щоб рідина в колбі була нагріта майже до кипіння. Зручніше при відстоюванні розчину ставити його на водяну баню. Нагрівання на плитці слід вести дуже обережно, тому що осад на дні колби легко перегрівається, внаслідок чого розчин може викинути з колби. Через це рідину протягом нагрівання на плитці весь час необхідно перемішувати. При титруванні першої порції

досліджуваного розчину одержують тільки орієнтовний результат.

При титруванні другої порції цього ж розчину, потрібно знайдений об'єм перманганату прилити зразу ж і дотитрувати, доливаючи останні порції $KMnO_4$ по краплях. Для переконання в одержанні правильного результату титрування проводять не менше трьох разів і беруть середнє із близьких за значеннями паралельних проб.

При обчисленні результатів потрібно мати на увазі, що концентрація розчину $KMnO_4$ була визначена по оксалатній кислоті, отже, фактор еквівалентності $KMnO_4$ дорівнював 1/5. У даній реакції перманганат відновлюється тільки до MnO_2 і, значить, фактор еквівалентності дорівнює 1/3. В зв'язку з цим концентрація розчину калій перманганату, у випадку визначення двовалентного мангану, становить 3/5 його концентрації, встановленої при титруванні оксалатною кислотою:

$$C_{KMnO_4} = \frac{3}{5} C_з .$$

Тому при обчисленні результатів необхідно користуватись формулою з врахуванням поправочного коефіцієнта (3/5):

$$m_{Mn} = 0{,}6 \cdot C_з \cdot V \cdot f \cdot M \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: m_{Mn} − маса мангану в досліджуваному розчині (г);

$C_з$ − концентрація розчину калій перманганату;

V − об'єм розчину калій перманганату, витраченого на титрування;

$V_к$ − загальний об'єм розчину, що аналізується;

$V_п$ − об'єм розчину, що аналізується, взятого для титрування, в мл.

4.3.1.8. Визначення Кальцію

Метод заміщення

Для визначення іонів кальцію потрібно їх осадити з гарячого досліджуваного розчину оксалатною кислотою або оксалатом амонію:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \Rightarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Пробу (0,5−1,5 г) зважують на аналітичних вагах, розчиняють, переносять у мірну колбу на 250 мл і доводять об'єм водою до мітки. Відбирають в стакан для осадження 25 мл кислого досліджуваного розчину, добавляють надлишок оксалатної кислоти й суміш нагрівають до кипіння. Тоді добавляють до суміші 2−3 краплі Метилоранжу й осаджують кальцій оксалат, поволі приливаючи водний розчин аміаку до зміни кольору індикатора від червоного до жовтого.

Після того, як осад збереться на дні стакану (приблизно через 1 годину), фільтрують прозорий розчин через щільний фільтр і промивають осад в стакані 2−3 рази (метод декантації) холодною водою. Далі переносять осад на фільтр, промивають його водою (поки не зникає реакція на хлорид-іони дією розчином $AgNO_3$). Після цього нахиляють лійку над стаканом і зливають основну частину з фільтра в стакан, в якому проводилося осадження. Тоді ставлять лійку над стаканом і обробляють залишки осаду декілька разів гарячою розведеною (1:5) сульфатною кислотою, збираючи фільтрат у той же стакан з осадом. Вміст стакана старанно перемішують і нагрівають до розчинення осаду, при цьому виділяється еквівалентна Кальцію кількість оксалатної кислоти:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \Rightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4.$$

Фільтр промивають гарячою дистильованою водою і промивні води приєднують до фільтрату від обробки осаду сульфатною кислотою. Фільтрат кількісно переносять у мірну колбу, доводять об'єм розчину до мітки і старанно перемішують. Далі відбирають у конічну колбу для титрування аліквоту цього розчину, добавляють до нього 15−20 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають суміш до 70−80 ^{0}C і відтитровують розчином перманганату. Остання крапля розчину повинна забарвити всю рідину в рожевий колір, який не зникає протягом 1−2 хвилин. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2−3 разів і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування аліквоти досліджуваного розчину. Обчислюють масову частку кальцію в процентах за формулою:

$$\%\text{Ca} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M − молекулярна маса Кальцію;

f = 1/2;

q − наважка солі кальцію;

$V_к$ − загальний об'єм досліджуваного розчину;

$V_п$ − об'єм розчину, взятого для титрування, в мл.

Метод зворотного титрування

Кальцій можна визначити перманганатометрично, якщо для осадження скористатись відміряним об'ємом титрованого розчину оксалатної кислоти або оксалату амонію: надлишок оксалат-іонів, що не прореагували із Ca^{2+} відтитровують перманганатом. Знаючи кількість оксалатної кислоти, доданої для осадження Ca^{2+}, і знаючи її надлишок, за різницею обчислюють кількість щавелевої кислоти, яка вступила в реакцію з Ca^{2+}. Кальцій осаджують оксалатною кислотою, звичайно, з гарячого розчину, після цього охолоджують розчин і (разом з осадом) переливають у мірну колбу. Посуд, в якому проводиться осадження, споліскують дистильованою водою, яку теж зливають у мірну колбу, і доводять об'єм до риски. Після того, як осад повністю осяде (приблизно через 1 годину) для кожного титрування відбирають з колби аліквотну частину прозорого розчину. Перед титруванням (як і раніше) прилити сульфатну кислоту, нагріти суміш до 70−80 ^{0}C і відтитрувати розчином $KMnO_4$ до рожевого кольору, який не зникає протягом 1−2 хвилин. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2−3 разів і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування надлишкової кількості оксалатної кислоти.

Масову частку кальцію в зразку (в %) визначають за формулою:

$$\%\text{Ca} = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C_1 і V_1 − відповідно концентрація й об'єм розчину оксалатної кислоти;

C_2 і V_2 − відповідно концентрація та об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M − молекулярна маса Кальцію;

q − наважка солі кальцію, взята для аналізу;

$V_к$ − загальний об'єм розчину, що аналізується;

$V_п$ − об'єм аліквоти.

4.3.1.9. Визначення вмісту гідроген пероксиду в розчині.

Гідроген пероксид взаємодіє з калій перманганатом за таким рівнянням:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5O_2 + 5H_2O$$

$$f_{екв}(H_2O_2) = ½,$$

$$M_{екв}(H_2O_2) = f_{екв}(H_2O_2) \cdot M(H_2O_2) = 17{,}01 \text{ г/моль}$$

Одержану у керівника кількість розчину гідроген пероксиду переносять піпеткою в мірну колбу місткістю 100 см^3, доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. У конічну колбу на титрування вносять 10,0 см^3 одержаного розчину, додають 10 см^3 2М розчину сульфатної кислоти і титрують до появи блідо-рожевого забарлення. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2−3 разів і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування. На основі отриманих результатів обчислюють масу гідроген пероксиду за формулою:

$$m_{H_2O_2} = C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot f \cdot M_{H_2O_2} \cdot \frac{V_к}{V_п}.$$

4.3.2. Йодометрія

Йодометрією називають метод титриметрії, в основі якого лежить процес:

$$I_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2I^-.$$

Тобто, цей метод заснований на вимірюванні кількості виділеного або поглиненого Йоду.

Нормальний окисно-відновний потенціал системи $I_2/2I^-$ E^0=0,54 В. Тому метод може використовуватися як для

визначення речовин-відновників, так і речовин-окисників. Речовини, потенціал яких більший вказаної величини, є окисниками по відношенню до I^--іонів. У цьому випадку реакція направлена справа наліво з виділенням вільного Йоду. До таких речовин відносяться, наприклад, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $KMnO_4$, Cl_2, Br_2 та інші.

Речовини, окисно-відновний потенціал яких менший вказаної величини, (E<0,54 В) є відновниками по відношенню до вільного йоду. При цьому реакція направлена зліва направо і відбувається з поглиненням Йоду. До таких речовин відносяться, наприклад, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, H_2S, $SnCl_2$ та інші.

Вимірюючи кількість Йоду, виділеного окисниками або поглиненого відновниками, можна розрахувати ту кількість окисників або відновників, що вступили в реакцію.

Робочими розчинами йодометричних визначень служать стандартні розчини натрій тіосульфату та калій біхромату.

4.3.2.1. Визначення точки кінця титрування

Відомо, що розчин йоду має інтенсивне забарвлення (від жовтого до червоно-бурого залежно від його концентрації). Кінцеву точку титрування можна було б визначити за появою або зникненням такого забарвлення, тобто обійтись без використання індикатора. Проте краще йодометричне титрування проводити в присутності специфічного індикатора − розчину крохмалю.

Чутливість крохмалю до водного розчину йоду порівняно невелика, але в присутності йодистого калію (утворюється I_3^-) різко підвищується. Крохмаль при цьому утворює адсорбційну сполуку інтенсивно синього кольору. В точці еквівалентності синє забарвлення зникає. Особливістю титрування є необхідність додавання крохмалю в кінці титрування (в кількості 1−3 мл).

4.3.2.2. Приготування робочого розчину калій біхромату

Найчастіше як первинний стандарт методу використовують дихромат калію $K_2Cr_2O_7$. Його легко одержати в хімічно чистому вигляді перекристалізацією з водного розчину, він не містить кристалізаційної води, розчини його стійкі тривалий час.

Реакція, що проходить між калій біхроматом й калій йодидом, може бути виражена рівнянням:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \Leftrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O.$$

У цій реакції фактор еквівалентності біхромату калію дорівнює 1/6, а його молекулярна маса еквіваленту:

$$M_{екв} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294{,}21}{6} = 49{,}04.$$

Для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину біхромату слід взяти наважку:

$$m = 250 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}04904 = 0{,}6125 \text{ г.}$$

Потрібну наважку зважують на аналітичних вагах, розчиняють у дистильованій воді, кількісно переносять розчин у мірну колбу на 250 мл, доводять об'єм до мітки і старанно перемішують. Концентрацію одержаного розчину калій біхромату розраховують з формули:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M},$$

де: m − практично взята наважка $K_2Cr_2O_7$;

V − об'єм розчину;

M − молекулярна маса $K_2Cr_2O_7$.

4.3.2.3. Приготування робочого розчину натрій тіосульфату

Реакція між натрій тіосульфатом та Йодом проходить за рівнянням:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \Leftrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Як видно з рівняння реакції, дві молекули тіосульфату натрію реагують з двома атомами Йоду. Таким чином, молекулярна маса еквіваленту натрій тіосульфату при реакції з Йодом дорівнює молекулярній масі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, тобто:

$$M_{екв} = M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248{,}19.$$

При зберіганні суха сіль поступово втрачає частину кристалізаційної води. Крім того, свіжоприготований розчин спочатку повільно змінює свій титр внаслідок розкладання $Na_2S_2O_3$. Тому, звичайно готують розчин $Na_2S_2O_3$ приблизної концентрації, а потім встановлюють її точну концентрацію за

іншою вихідною речовиною. Найкраще це робити через 8−10 днів після приготування розчину, коли концентрація його стабілізується.

Для приготування 500 мл 0,05 моль-екв/л розчину $Na_2S_2O_3$ слід взяти наважку:

$$m = 500 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}2481 = 6{,}1 \text{ г.}$$

На технічних вагах зважують потрібну кількість тіосульфату натрію і цю наважку солі розчиняють у мірному циліндрі у відповідній кількості дистильованої води. Розчин повинен зберігатись у темному місці в добре закритій посудині.

4.3.2.4. Стандартизація розчину натрію тіосульфату

Калію дихромат є хорошою вихідною речовиною для встановлення титру $Na_2S_2O_3$. Але безпосереднє титрування калію дихромату тіосульфатом або навпаки, не дає вірних результатів. Тому визначення проводять способом заміщення:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \Leftrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O,$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \Leftrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Як видно з наведених рівнянь реакції калій дихромат, як сильний окисник, виділяє з надлишкової кількості калій йодиду вільний Йод у кількості, еквівалентній кількості калій дихромату. Йод, який виділився, титрують розчином тіосульфату.

Практично поступають так: відбирають у конічну колбу аліквоту розчину калію дихромату, добавляють 3−4-кратний надлишок калію йодиду (10 мл 10%-го розчину KI) і 10 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти. Розчину дають постояти близько 5 хвилин і титрують розчином натрію тіосульфату до світложовтого кольору. Тоді добавляють 2−3 мл свіжоприготованого розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення темно-синього забарвлення розчину й появи світло-зеленого, властивого іонам тривалентного хрому.

З даних титрування вираховують концентрацію $Na_2S_2O_3$ за формулою:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1},$$

де: C_1, C_2 − концентрації розчинів $Na_2S_2O_3$ і $K_2Cr_2O_7$;

V_2 − об’єм розчину $K_2Cr_2O_7$, взятого для титрування;

V_1 − об’єм розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування.

4.3.2.5. Йодометричне визначення Купруму

Йодометричний метод визначення Купруму є одним з найбільш точних методів. Реакція між солями двовалентного Купруму і йодидом проходить за рівнянням:

$$2CuSO_4 + 4KI \Rightarrow I_2 + 2CuI + 2K_2SO_4.$$

Кількість Йоду, що виділився в реакції, еквівалентна кількості двовалентного купруму.

Вільний Йод титрують натрій тіосульфатом:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \Leftrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Оскільки KI є досить дорогим реагентом, його доцільно замінити на суміш KI+KCNS (15 г KI+150 г KCNS в 1л розчину), суміш Брунса.

Тіоціанат одновалентного купруму приблизно в 15 раз менш розчинний, ніж йодид, тому осад CuI здатен перетворюватися в CuCNS:

$$CuI + KCNS \Rightarrow CuCNS + KI.$$

Як видно з рівняння реакції йодид, витрачений на утворення CuI, знову повертається у розчин, що дозволяє використовувати значно меншу його кількість. Крім того, внаслідок меншої розчинності осаду CuCNS реакція є менш оборотною, що дає можливість одержати точніші результати.

Хід аналізу

Наважку досліджуваного зразка (1,0−1,5 г) розчиняють у дистильованій воді і доводять об’єм розчину до 100 мл, старанно перемішуючи. В колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину, добавляють 2−4 мл 2 М розчину H_2SO_4, 10 мл суміші Брунса і титрують розчином натрій тіосульфату. Крохмаль добавляють перед кінцем титрування.

Виходячи з об’єму розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування, вираховують масову частку Купруму в зразку:

$$\%Cu = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об’єм розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування;
q − наважка досліджуваного зразка;
$V_к$ − загальний об’єм досліджуваного розчину;
$V_п$ − об’єм досліджуваного розчину, взятого для титрування.

4.3.2.6. Визначення “активного” Хлору у воді чи хлорному вапні

До відібраного зразка води (0,2−1,0 л води) додають 5 мл ацетатної кислоти і близько 1 г твердого калій йодиду. Дають розчину постояти близько 5 хв, добавляють 1−3 мл свіжоприготованого розчину крохмалю і титрують натрій тіосульфатом до зникнення темносинього забарвлення розчину. Аналогічно титрують “холосту пробу” (зразок дистильованої води). Вміст “активного” Хлору вираховують за формулою:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_m \cdot 35{,}5 \cdot 1000}{V},$$

де: V_1, V_2 – об’єми розчину натрію тіосульфату, витрачені відповідно на титрування досліджуваного зразка та холостого досліду;
$C_т$ − концентрація натрій тіосульфату;
V − об’єм зразка води, мл.

При визначенні хлору у вапні відбирають 2−3 г зразка хлорного вапна, розтирають його з невеликою кількістю води, переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, доводять об’єм до мітки і добре перемішують. Тоді негайно (не дозволяючи частинкам суспензії осісти) відбирають аліквотну частину (20−25 мл) і далі визначення проводять, як у випадку аналізу води.

4.3.2.7. Визначення аскорбінової кислоти

Аскорбінова кислота, або вітамін С при тривалому зберіганні втрачає свою активність внаслідок окиснення киснем повітря. Визначення аскорбінової кислоти ґрунтується на тому, що вона швидко і кількісно окиснюється Йодом до дегідроаскорбінової кислоти $C_6H_6O_6$ за рівнянням:

$$C_6H_8O_6 + I_2 = C_6H_6O_6 + 2HI,$$

$$f_{екв}\ (C_6H_8O_6) = ½,$$

$$M_{екв}\ (C_6H_8O_6) = f_{екв}\ (C_6H_8O_6)\ M\ (C_6H_8O_6) = 88{,}06\ г/моль.$$

Для визначення вмісту аскорбінової кислоти, одержану у керівника кількість препарату (близько 0,176 г) переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. У конічну колбу для титрування вносять 10,0 мл одержаного розчину, додають 10 мл 4 М розчину сульфатної кислоти і титрують робочим розчином йоду в присутності крохмалю до появи синього забарвлення розчину. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2−3 разів і визначають середній об'єм розчину йоду, що пішов на титрування. На основі отриманих результатів обчислюють масову частку аскорбінової кислоти в препараті за формулою:

$$W\% = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм розчину йоду, витраченого на титрування;

q − наважка досліджуваного зразка;

$V_к$ − загальний об'єм розчину, що аналізують;

$V_п$ − об'єм аліквоти, мл.

4.3.3. Хроматометрія

Хроматометрією називають метод титриметрії, в якому робочим розчином слугує калію дихромат або хромат. Кінець титрування встановлюють за допомогою окисно-відновних індикаторів (дифеніламін, фенілантранілова кислота).

Розчин дихромату, виготовлений раніше, використовується тут як робочий розчин.

4.3.3.1. Визначення двовалентного феруму

Реакція, яка проходить при титруванні двовалентного феруму біхроматом, може бути виражена рівнянням:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \Leftrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Кінець титрування визначають, використовуючи Дифеніламін як внутрішній індикатор.

Хід аналізу

Наважку досліджуваного зразка (1−5 г солі Мора) розчиняють у дистильованій воді з додаванням невеликої кількості сульфатної кислоти (для запобігання гідролізу), а тоді доводять об'єм до 100 мл у мірній колбі.

У колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину, добавляють краплю розчину Дифеніламіну, 5 мл фосфатної кислоти і 10 мл сульфатної кислоти (1:4). Титрують розчином калію дихромату до появи фіолетово-синього забарвлення.

Розраховують процентний вміст двовалентного феруму в досліджуваному зразку за формулою:

$$\%\mathrm{Fe} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм розчину калій біхромату, витраченого на титрування;

M − молекулярна маса Феруму;

q − наважка зразка (солі Мора), г;

$V_к$ − загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_п$ − об'єм аліквоти, мл.

4.3.4. Броматометрія

Броматометрія є одним з методів редоксиметрії, в якому використовуються реакції окислення бромат-іоном BrO_3^-:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \Rightarrow Br^- + 3H_2O.$$

Звідси фактор еквівалентності $KBrO_3$ дорівнює 1/6, а його молекулярна маса еквівалента:

$$M_{екв} = \frac{Mr}{6} = \frac{167{,}04}{6} = 27{,}84.$$

Калій бромат є сильним окисником: значення стандартного потенціалу пари BrO_3^-/Br^- (E^o=+1,45 В), проте швидкість реакцій окислення ним не досить велика. Для прискорення реакцій титрування ведуть при нагріванні в сильнокислому розчині.

При титруванні BrO_3^--іони відновлюються до Br^--іонів, які в момент появи в розчині невеликого надлишку бромату, тут же реагують з ним:

$$BrO_3^- + 5Br^- + H^+ + 6e^- \Rightarrow Br_2 + 3H_2O.$$

Вільний Бром забарвлює розчин в блідожовтий колір, проте точку еквівалентності без індикатора зафіксувати важко. В броматометрії частіше всього застосовують кислотно-основні індикатори: Метиловий оранжевий, Метиловий червоний. Окислення даних індикаторів, яке супроводиться знебарвленням їх, є процесом необоротним, тому під кінець титрування необхідно добавити ще декілька крапель індикатора. При повторних титруваннях індикатор вводять у розчин лише після того, коли добавлено майже весь необхідний об'єм розчину $KBrO_3$.

4.3.4.1. Приготування робочого розчину калій бромату

Робочий розчин $KBrO_3$ готують розчиненням точної наважки його у воді і розводять у мірній колбі до риски. Для приготування 250 мл 0,1 моль-екв/л розчину $KBrO_3$ розраховують наважку з формули:

$$m = C \cdot V \cdot f \cdot M / 1000,$$

$$m = 0{,}1 \cdot 250 \cdot 0{,}0278 = 0{,}6950 \text{ г.}$$

Відважують на аналітичних вагах 0,6–0,8 г $KBrO_3$ (з точністю до четвертого знака), розчиняють у дистильованій воді, кількісно переносять розчин у мірну колбу на 250 мл, доводять об'єм до мітки і старанно перемішують. Концентрацію одержаного розчину калій бромату розраховують з формули:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M}.$$

3.4.2. Визначення Стибію

При титруванні розчину Стибію (III) калій броматом у присутності HCl проходить реакція:

$$[SbCl_6]^{3-} + BrO_3^- + 6H^+ + \Rightarrow [SbCl_6]^- + Br^- + 3H_2O.$$

Аліквотну частину (15,0−25,0 мл) досліджуваного розчину розбавляють у конічній колбі водою до 100 мл, добавляють 15 мл концентрованої HCl і нагрівають до ≈70 °С. Добавляють 2−3 краплі Метилового оранжевого (або Метилового червоного) і відтитровують робочим розчином $KBrO_3$. Під кінець титрування, коли розчин стає блідішим, добавляють ще декілька крапель індикатора і продовжують титрування до різкої зміни забарвлення.

При повторному титруванні доливають із бюретки спочатку на 0,5−1 мл розчину $KBrO_3$ менше, ніж було витрачено при першому титруванні, знову підігрівають розчин до ≈70 °С і тільки після цього добавляють індикатор. Повільно відтитровують розчин до знебарвлення індикатора.

Титрування повторюють ще 2−3 рази; з одержаних результатів для обрахунків беруть середній.

Масову частку Стибію в зразку розраховують з формули:

$$\%\mathrm{Sb} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм робочого розчину $KBrO_3$, витраченого на титрування;

q − наважка зразка, г;

$V_к$ − загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_п$ − об'єм досліджуваного розчину, взятого для титрування, мл.

4.4. Методи осаджувального титрування

Методи осаджувального титрування об'єднують ті методи титриметричного визначення, при яких у результаті реакції проходить кількісне осадження визначуваної речовини.

Основну реакцію методу осадження в загальному виді можна виразити рівнянням:

$$m\,\mathrm{Kt^+} + n\,\mathrm{An^-} \Rightarrow \downarrow \mathrm{Kt}_m\mathrm{An}_n.$$

Реакції осадження є надзвичайно поширеними в аналітичній хімії. Однак, широкому використанню їх у титриметрії заважають такі проблеми:

а) у момент еквівалентності між визначуваною речовиною і добавленим титрованим розчином реактиву часто не буває досить повного осадження визначуваного іону;

б) у результаті реакцій осадження часто утворюються аморфні осади. Останні адсорбують на своїй поверхні визначувані та сторонні іони, що заважає точному встановленню точки кінця титрування;

в) осад заважає спостереженню зміни забарвлення індикатора;

г) у зв'язку з різноманітністю складу осадів не існує індикаторів, загальних для методу осадження. Частіше всього в кожному окремому методі користуються спеціальним індикатором.

Основною вимогою, що ставиться до реакції, яка застосовується в методах осадження, є мінімальна розчинність утвореного осаду.

4.4.1. Класифікація методів осаджувального титрування

1. ***Аргентометрія*** − метод титриметрії, оснований на застосуванні стандартного розчину $AgNO_3$. Використовується, зазвичай, для визначення галогенід-іонів:

$$Ag^+ + Hal^- \Rightarrow \downarrow AgHal.$$

2. ***Меркурометрія*** − метод титриметрії, оснований на утворенні малорозчинних сполук одновалентного меркурію:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \Rightarrow \downarrow Hg_2Cl_2.$$

Як індикатор у меркурометрії використовують розчин ферум тіоціанату (характерного "криваво-червоного" забарвлення), який знебарвлюється в присутності надлишку Hg_2^{2+}-іонів:

$$3Hg_2^{2+} + 2Fe(SCN)_3 \Rightarrow 2Fe^{3+} + 3Hg_2(SCN)_2$$

або дифенілкарбазон, який утворює з Hg_2^{2+} комплексну сполуку синього кольору (власне забарвлення індикатора червоне).

3. ***Сульфатометрія*** − метод осаджувального титрування, оснований на застосуванні стандартного розчину Na_2SO_4. Точку кінця титрування встановлюють за допомогою металохромних

індикаторів (Нітхромазо та ін.). У зв'язку з недостатньо низькою розчинністю осадів титрування проводять у водно-органічних середовищах.

4.4.2. Аргентометрія

4.4.2.1. ***Метод Гей-Люссака*** дозволяє встановити точку кінця титрування реакції, яка проходить між Ag^+ та Hal^- без індикатора.

Для цього до аналіту, що містить Cl^--іони, доливають із бюретки малими порціями стандартний розчин $AgNO_3$. При цьому утворюються колоїдні частки й розчин стає мутним. Кожну наступну порцію розчину $AgNO_3$ вводять лише після того, як розчин над осадом злегка просвітліє. Доливання з бюретки стандартного розчину закінчують у той момент, коли наступна крапля долитого розчину $AgNO_3$ не викличе утворення нових кількостей осаду AgCl. У точці еквівалентності розчин над осадом стає прозорим внаслідок коагуляції AgCl.

Точніші результати можна отримати при визначенні точки еквівалентності за методом "рівного помутніння". В момент, близький до точки еквівалентності, відбирають невеликі кількості проби в 2 пробірки і проводять у них реакції з $AgNO_3$ і NaCl. Точка еквівалентності досягається в момент "рівного помутніння" в обох пробірках.

4.4.2.2. ***Метод Мора*** оснований на реакції, яка проходить між Ag^+ і Cl^--іонами в присутності розчину калій хромату (як індикатора).

Визначення проводять так. До аналіту доливають краплями з бюретки стандартний розчин $AgNO_3$. При цьому утворюється осад AgCl. Утворення AgCl продовжується доти, доки до досліджуючого розчину не буде добавлена достатня кількість розчину $AgNO_3$ (еквівалентна вмісту Cl^--іонів в розчині, що аналізують). Зайва крапля титрованого розчину $AgNO_3$, добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе утворення червоного осаду Ag_2CrO_4:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \Leftrightarrow Ag_2CrO_4.$$

Визначення I^-, CNS^- методом Мора не дає задовільних результатів внаслідок адсорбції їх осадом, що утворився.

Метод Мора можна застосувати лише в нейтральному або слабколужному середовищі (pH 7−10), так як у кислому середовищі проходить розчинення Ag_2CrO_4, а в сильнолужному − утворюється бурий осад Ag_2O.

4.4.2.3. ***Метод Фольгарда*** оснований на реакції, яка протікає між Ag^+ і SCN^--іонами в присутності індикатора − іонів Fe^{3+}.

Визначення ведеться так. До аналіту, що містить Ag^+-іони, доливають краплинами з бюретки стандартний розчин NH_4SCN. При цьому утворюється важкорозчинний осад AgSCN:

$$Ag^+ + SCN^- \Rightarrow AgCN.$$

Утворення AgSCN продовжується доти, доки до досліджуваного розчину не буде добавлено еквівалентну кількість розчину NH_4SCN. Зайва крапля розчину NH_4SCN, добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе появу криваво-червоного забарвлення внаслідок взаємодії SCN^--іонів з іонами індикатора: $Fe^{3+} + SCN^- \Rightarrow FeSCN^{2+}$.

Визначення можна проводити в кислому середовищі.

4.4.2.4. ***Метод Фаянса*** базується на великій адсорбційній здатності аморфних осадів. При цьому вони адсорбують на своїй поверхні переважно ті іони, з яких самі утворені. Це веде до того, що заряд частинок осаду змінюється в процесі титрування. При титруванні, наприклад, іонів I^- (або Cl^-) розчином $AgNO_3$ частинки осаду AgI до точки еквівалентності мають від'ємний заряд, у точці еквівалентності − нульовий, а після точки еквівалентності (в присутності надлишку $AgNO_3$) – позитивний:

$$nAgHal + Hal^- \rightarrow [(AgHal)_n \cdot Hal^-]^-,$$

$$nAgHal + Ag^+ \rightarrow [(AgHal)_n \cdot Ag^+]^+.$$

Таким чином, у той момент, коли титрування переходить через точку еквівалентності, проходить зміна заряду поверхні осаду. Якщо під час титрування будемо мати в розчині барвник, у якого забарвленим є аніон, то до кінця титрування, поки поверхня осаду заряджена негативно, забарвлені аніони барвника,

очевидно, будуть відштовхуватися від однойменно зарядженої поверхні осаду й осад буде залишатися незабарвленим. Коли титрування закінчиться й пройде зміна заряду поверхні осаду, забарвлені аніони барвника почнуть притягуватися до протилежно зарядженої поверхні осаду і він забарвиться.

Відомо багато барвників, які можуть бути використані як адсорбційні індикатори. Найчастіше використовують Флуоресцеїн, Ерітрозин та Еозин.

4.4.3. Робочі розчини аргентометрії

Як стандартні розчини в даному методі використовують: NaCl, $AgNO_3$, NH_4CNS.

4.4.3.1. Приготування стандартного розчину NaCl

Наважку, необхідну для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину NaCl, розраховують за формулою:

$$m = C \cdot V \cdot f \cdot 0{,}001M \text{ ,}$$

де m − наважка NaCl;

C – концентрація розчину NaCl;

V − об'єм розчину NaCl;

M − молекулярна маса NaCl.

$$m = 0{,}05 \cdot 250 \cdot 0{,}05845 = 0{,}73 \text{ г.}$$

Зважену на аналітичних терезах наважку хлориду натрію розчиняють у дистильованій воді, кількісно переносять у мірну колбу на 250 мл, доводять розчин водою до мітки, а тоді старанно перемішують. Концентрацію розчину вираховують за формулою:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M}.$$

4.4.3.2. Приготування розчину $AgNO_3$

Розчин $AgNO_3$ (0,05 моль-екв/л) готують розчиненням розрахованої кількості хімічно чистого кристалічного $AgNO_3$. Розчин зберігають у темних склянках або посуді, обгорнутому чорним папером. Точну концентрацію розчину $AgNO_3$ встановлюють за розчином NaCl.

4.4.3.3. Приготування стандартного розчину NH_4CNS (KCNS) та його стандартизація

Для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину вищевказаних солей необхідно взяти відповідну наважку:

$$m_{KCNS} = C \cdot V \cdot f \cdot M = 0{,}05 \cdot 250 \cdot 0{,}0761 = 0{,}9513 \text{ г},$$

$$m_{KCNS} = 0{,}05 \cdot 250 \cdot 0{,}0972 = 1{,}2145 \text{ г}.$$

Як KCNS, так і NH_4CNS внаслідок їх гігроскопічності непридатні як вихідні речовини. Тому готують робочий розчин тіоціанату приблизної концентрації, а тоді встановлюють титр його за іншою вихідною речовиною.

Зважують розраховану кількість тіоціанату на технічних вагах у стакані. Потім обережно переносять наважку через лійку в склянку місткістю 250 мл. Туди ж наливають відміряну циліндром необхідну кількість дистильованої води. Вміст склянки добре перемішують і потім приступають до встановлення титру одержаного розчину за стандартним розчином $AgNO_3$.

Бюретку заповнюють розчином тіоціанату. В конічну колбу для титрування відбирають точний об'єм (аліквота − 10−25 мл) стандартного розчину $AgNO_3$. Титрування тіоціанатом ведуть при енергійному помішуванні в присутності індикатора (солі тривалентного феруму). При цьому протікають такі реакції:

$$Ag^+ + SCN^- \Rightarrow AgCN,$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \Rightarrow FeSCN^{2+}.$$

У точці кінця титрування розчин набуває коричнево-червоного відтінку, що не зникає при перемішуванні.

Розрахунок концентрації проводять за формулою:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

$$\text{звідси: } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1},$$

де: C_1 – концентрація розчину тіоціанату;

C_2 − концентрація розчину $AgNO_3$;

V_1 − об'єм розчину тіоціанату, витраченого на титрування, мл;

V_2 − об'єм розчину $AgNO_3$, мл.

4.4.3.4. Визначення Cl^- в технічній кухонній солі за методом Мора

Визначення іонів хлору базується на прямому титруванні розчину аналіту стандартним розчином $AgNO_3$ у присутності індикатора K_2CrO_4:

$$Ag^+ + Cl^- \Rightarrow \downarrow AgCl$$

Розраховану наважку технічної кам'яної солі ($m = C \cdot V \cdot f \cdot 0{,}001M$) або її розчин переносять у мірну колбу, доводять об'єм водою до мітки і старанно перемішують. Відбирають піпеткою аліквоту (10−25 мл) одержаного розчину і титрують розчином $AgNO_3$ у присутності індикатора K_2CrO_4 до утворення червоного осаду.

Масову частку NaCl або Cl^- в пробі розраховують за формулою:

$$\%Cl^- = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм робочого розчину $AgNO_3$, витраченого на титрування;

M − атомна маса Хлору;

q − наважка проби, г;

$V_К$ − загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_п$ − об'єм аліквотної частини, мл.

4.4.3.5. Визначення хлорид-іонів за методом Фольгарда

Визначення хлорид-іонів за методом Фольгарда проводять методом зворотного титрування. Хлорид-іони спочатку осаджують відповідним об'ємом стандартного розчину $AgNO_3$, взятого в надлишку, а тоді відтитровують залишок $AgNO_3$ стандартним розчином NH_4CNS у присутності залізо-амонійних галунів. За різницею результатів титрувань визначають об'єм розчину $AgNO_3$, який пішов на осадження хлорид-іонів. Таким чином, у системі послідовно протікають три реакції:

$$Ag^+ + Cl^- \Rightarrow \downarrow AgCl,$$
$$Ag^+ + SCN^- \Rightarrow AgCN,$$
$$Fe^{3+} + SCN^- \Rightarrow Fe(NCS)^{2+}.$$

Масову частку NaCl або Cl^- у пробі вираховують за формулою:

$$\%Cl^- = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C_1, V_1 − концентрація та об'єм розчину $AgNO_3$;
C_2, V_2 – концентрація та об'єм розчину NH_4CNS;
$V_к$ − загальний об'єм розчину, що аналізують, мл;
$V_п$ − об'єм аліквотної частини, мл
M − молекулярна маса атома Хлору;
q − наважка проби, взятої для аналізу, г.

4.4.3.6. Визначення хлорид-іонів за методом Фаянса

Метод Фаянса базується на прямому титрування галогенідів стандартним розчином $AgNO_3$ в присутності адсорбційних індикаторів.

Наважку зразка кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у невеликому об'ємі води, доводять об'єм розчину водою до мітки і старанно перемішують. Для визначення вмісту хлориду відбирають аліквотну частину досліджуючого розчину (10−25 мл), переносять у конічну колбу, добавляють 5 крапель розчину Флуоресцеїну і титрують стандартним розчином $AgNO_3$ при неперервному енергійному перемішуванні.

Титрування закінчують, коли білий осад забарвиться в червоний колір.

Масову частку NaCl або Cl^- в пробі вираховують за формулою:

$$\%Cl^- = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм робочого розчину $AgNO_3$, витраченого на титрування;
M − молярна маса атома Хлору;
q − наважка проби, г;
$V_к$ − загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;
$V_п$ − об'єм аліквотної частини, мл.

4.4.4. Меркурометрія

4.4.4.1. Приготування та стандартизація робочих розчинів

Розчин $Hg_2(NO_3)_2$ (0,05 моль-екв/л) готують розчиненням розрахованої кількості хімічно чистого $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Розчин зберігають у темних склянках або посуді, обгорнутому чорним папером. Точну концентрацію розчину $Hg_2(NO_3)_2$ встановлюють за розчином NaCl.

Для цього в конічну колбу для титрування відбирають точний об'єм (аліквота − 10−25 мл) стандартного розчину NaCl, додають 1 мл 0,05 моль-екв/л) розчину NH_4CNS. Бюретку заповнюють розчином $Hg_2(NO_3)_2$. Титрування ведуть при енергійному помішуванні в присутності індикатора (солі тривалентного феруму). Дія індикатора основана на тому, що після осадження хлорид-іонів за реакцією

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \Rightarrow \downarrow Hg_2Cl_2$$

в точці кінця титрування в розчині появляється надлишок Hg_2^{2+}, які тут же вступають у реакцію з тіоціанат-іонами, знебарвлюючи розчин.

$$3Hg_2^{2+} + 2Fe(SCN)_3 \Rightarrow 2Fe^{3+} + 3Hg_2(SCN)_2.$$

Розрахунок концентрації проводять за формулою:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

звідси:
$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1},$$

де: C_1 – концентрація розчину $Hg_2(NO_3)_2$;

C_2 − концентрація розчину NaCl;

V_1 − об'єм розчину $Hg_2(NO_3)_2$, який витратився на титрування, мл;

V_2 − об'єм розчину NaCl, мл.

4.4.4.2. Визначення хлорид-іонів у технічних зразках солей

Визначення іонів хлору базується на титруванні розчину аналіту стандартним розчином $Hg_2(NO_3)_2$ у присутності індикатора: розчинів NH_4CNS та солі тривалентного феруму.

Розраховану наважку технічної кам'яної солі ($m = C \cdot V \cdot f \cdot 0{,}001M$) або її розчин переносять у мірну колбу,

доводять об'єм водою до мітки і старанно перемішують. Відбирають піпеткою аліквоту (10−25 мл) одержаного розчину і титрують розчином $Hg_2(NO_3)_2$ в присутності індикатора до зникнення червоного забарвлення.

Масову частку NaCl або Cl^- в пробі розраховують за формулою:

$$\%Cl^- = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C і V − відповідно концентрація й об'єм робочого розчину $Hg_2(NO_3)_2$, витраченого на титрування;

M − молекулярна маса Хлору;

q − наважка проби, г;

$V_к$ − загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_п$ − об'єм аліквотної частини, мл.

4.5. Методи комплексиметрії

Методи комплексиметрії основані на використанні реакцій комплексоутворення, наприклад:

$$Ag^+ + 2CN^- \Leftrightarrow [Ag(CN_2)]^-,$$

$$Al^{3+} + 6F^- \Leftrightarrow [AlF_6]^{3-}$$

Користуючись методами комплексоутворення, можна кількісно визначити різні катіони (Ag^+, Hg^{2+}, Al^{3+} та інші) й аніони (CN^-, F^-, Cl^- та інші), здатні вступати в реакцію комплексоутворення. Особливе місце серед методів комплексоутворення займає комплексонометрія: метод, що базується на використанні реакцій утворення стійких комплексних сполук елементів з амінополікарбоновими кислотами, найчастіше Трилоном Б.

Серед найважливіших методів комплексоутворюючого титрування слід відмітити такі.

1. ***Меркуриметрія*** − метод комплексоутворюючого титрування, оснований на утворенні комплексних сполук двовалентного меркурію $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$:

$$Hg^{2+} + 2CN^- \Rightarrow \downarrow Hg(CN)_2.$$

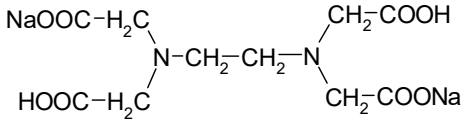
Як індикатор у меркуриметрії використовують натрій нітропрусид $Na[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, який реагує з Hg^{2+}-іонами з утворенням білого осаду $Hg[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, або дифенілкарбазон, який з надлишком іонів меркурію утворює комплексні сполуки, забарвлені в синьо-фіолетовий колір (власне забарвлення індикатора червоне).

2. ***Комплексонометрія*** − метод титриметрії, оснований на використанні реакцій комплексоутворення з комплексонами:

$$H_2Y^{2-} + Ca^{2+} \Rightarrow CaY^{2-} + 2H^+,$$

де HY^{2-} − аніон комплексону.

Комплексони є похідними амінополікарбонових кислот. Найбільшого значення набула етилендиамінтетраацетатна кислота ЕДТА − Комплексон II (H_4Y). На практиці зазвичай застосовують динатрієву сіль етилендиамінтетраацетатної кислоти, яку називають ще Комплексоном III або Трилоном Б (скорочено Na_2H_2Y):



Точку кінця титрування встановлюють за допомогою індикаторів – органічних барвників, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки (металохромні індикатори).

При титруванні Комплексоном III такої забарвленої комплексної сполуки вона поступово розкладається внаслідок утворення нової більш стійкої внутрікомплексної сполуки катіона з комплексоном. У точці еквівалентності початковий колір комплексної сполуки, утвореної металохромним індикатором з певним катіоном, зникає й з'являється забарвлення, властиве вільній формі індикатора.

Наприклад, у кислому або нейтральному середовищі індикатор Мурексид (амонійна сіль одноосновної Пурпурової кислоти) забарвлює розчин у червоний колір, а в лужному середовищі (при pH>9) аніон пурпурової кислоти надає розчину

характерного “лілового” забарвлення. З іонами Ca^{2+} аніон пурпурової кислоти в лужному середовищі утворює комплекс, забарвлений у червоний колір:

$$Ind^- + Ca^{2+} \Rightarrow CaInd^+.$$

Цей комплекс менш стійкий, ніж комплексна сполука Ca^{2+} з трилоном, і при титруванні останнім у точці еквівалентності проходить різка зміна кольору з червоного в “ліловий”:

$$CaInd^+ + H_2Y^{2-} \Leftrightarrow CaY^{2-} + 2H^+ + Ind^-.$$

Метод комплексонометричного титрування придатний для визначення багатьох елементів і поділяється на:

а) метод прямого титрування;

б) метод зворотного титрування;

в) метод титрування замісника;

г) метод алкаліметричного титрування.

4.5.1. Приготування робочого розчину Трилону Б

Трилон Б кристалізується з двома молекулами води. Його загальна формула:

$$Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O.$$

Молекулярна маса еквіваленту Трилону Б дорівнює:

$$M = \frac{Mr_{Na_2H_2Y}}{2} = \frac{372{,}24}{2} = 186{,}12 \text{ г.}$$

Для приготування 1 л 0,1 моль-екв/л розчину трилону Б розчиняють 18,612 г його в гарячій дистильованій воді. Якщо потрібно – фільтрують, а тоді об’єм розчину доводять до 1 л. Розчин Трилону Б стандартної концентрації зручно готувати з фіксаналу. Тоді його точну концентрацію не потрібно встановлювати.

4.5.2. Встановлення концентрації розчину Трилону Б

Відбирають у конічну колбу піпеткою аліквоту виготовленого стандартного розчину Кальцію (0,1 моль-екв/л), добавляють 50 мл дистильованої води, 25 мл аміачної буферної суміші, 2−3 краплі індикатора Еріохром чорного Т і титрують 0,1 моль-екв/л розчином Трилону Б до зміни кольору з червоного на синій. Титрування під кінець реакції слід проводити дуже повільно при

енергійному перемішуванні розчину. Титрування повторюють 2−3 рази, знаходять середнє значення витраченого на титрування об'єму трилону Б і вираховують його концентрацію за формулою:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}.$$

4.5.3. Визначення загальної твердості води

Твердість води виражають числом міліграм-еквівалентів Кальцію й Магнію в 1 л розчину.

Відбирають у колбу для титрування 50−100 мл проби досліджуваної води і приливають 5 мл аміачного буферного розчину. Потім добавляють 2−3 краплі розчину (можна всипати трохи сухого порошку) індикатора Еріохром чорного Т до одержання "винно-червоного" кольору і титрують робочим розчином Трилону Б до зміни забарвлення на синє (із зеленуватим відтінком).

Твердість води в міліграм-еквівалентах на літр води (Н) вираховуємо за формулою:

$$H = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_X},$$

де V − об'єм робочого розчину Трилону Б, витрачений на титрування, мл;

C − концентрація розчину Трилону Б;

V_x − об'єм води, взятої для визначення, мл.

4.5.4. Визначення вмісту у воді Кальцію і Магнію

Визначивши загальну твердість води за допомогою Трилону Б, знаходимо суму мг-екв Кальцію й Магнію. Потім за допомогою Трилону Б в присутності індикатора Мурексиду визначають вміст Кальцію і за різницею − вміст Магнію.

У конічну колбу місткістю 200−250 мл відбирають піпеткою 50−100 мл досліджуваної води. Добавляють 2 мл 2 М розчину NaOH і 10−15 мг сухого індикатора Мурексиду. Титрують розчином Трилону Б при інтенсивному перемішуванні. Перехід забарвлення від червоного до "лілового" свідчить про кінець титрування.

Вміст іонів Ca^{2+} в досліджуваній воді розраховують за формулою:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_X},$$

де V − об'єм робочого розчину Трилону Б, затрачений на титрування, мл;

C − концентрація розчину Трилону Б;

V_x − об'єм води, взятої для визначення, мл.

Вміст іонів Mg^{2+} вираховують за різницею (H-X).

РОЗДІЛ 5. ГРАВІМЕТРІЯ

5.1. Принцип методу

Гравіметрією називають метод кількісного хімічного аналізу, що базується на точному визначенні маси досліджуваної речовини чи її складових частин. Гравіметрія – абсолютний (безеталонний) метод, тому відрізняється високою точністю (відносна похибка − до 0,2 %) і доброю відтворюваністю.

Розрізняють методи відгонки та осадження. Першим дуже часто визначають вміст вологи (води) в зразку. Особливо важливим є використання методу гравіметрії для визначення елементів, що містяться в розчині у вигляді простих чи складних іонів. При цьому визначуваний компонент виділяється у вигляді малорозчинної сполуки (осаджена форма) і осад зважується після виділення, очистки й висушування чи прожарення (гравіметрична форма). Склад осадженої й гравіметричної форм може як співпадати, так і відрізнятися (табл.15):

Таблиця 15

Осаджена та гравіметричні форми

Визначуваний іон	Осаджена форма	Гравіметрична форма
Al^{3+}	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	Al_2O_3
Fe^{3+}	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	Fe_2O_3
Ca^{2+}	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	CaO
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$
K^+	$KClO_4$	$KClO_4$
Mg^{2+}	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$
Ca^{2+}	CaC_2O_4	$CaCO_3$
Ag^+	AgCl	AgCl
Pb^{2+}	$PbSO_4$	$PbSO_4$
Sn	$SnO_2 \cdot nH_2O$	SnO_2
F^-	PbClF	PbClF

За формою осади поділяють на кристалічні та аморфні. Форма осаду визначається як природою сполуки, так і умовами її

отримання. При гравіметричних визначеннях бажано мати справу з крупнокристалічними осадами. Найбільш ефективним способом їх одержання є метод гомогенного осадження. В цьому методі осаджуючий реагент не добавляється безпосередньо до розчину, а поступово утворюється в ньому внаслідок гомогенної хімічної реакції, наприклад:

$$NH_2CONH_2 + 2H_2O = 2NH_3 \cdot H_2O + CO_2.$$

Приклади реагентів, що використовуються для осадження з гомогенного розчину, наводяться в табл. 16.

Таблиця 16

Реагенти, що використовуються для осадження з гомогенного розчину

Реагент	Іон-осаджувач
Сечовина NH_2CONH_2	OH^-
Диетилоксалат $(C_2H_5)_2C_2O_4$	$C_2O_4^{2-}$
Триметилфосфат $(CH_3)_3PO_4$	PO_4^{3-}
Сульфамінова кислота NH_2SO_3H	SO_4^{2-}
Тіоацетамід CH_3CSNH_2	S^{2-}

При утворенні аморфних осадів важливою є стадія колоїдоутворення, тому слід звернути особливу увагу на умови осадження й утворення добре коагульованих форм осадів.

Для правильного й свідомого виконання аналізу потрібно добре зрозуміти умови взаємодії реактиву-осаджувача з визначуваним елементом, а також взаємодію його з усіма іншими присутніми в розчині складовими частинами аналізованої суміші. Так, якщо реактив-осаджувач утворює осад з іншими складовими частинами, що містяться в розчині, і від цих домішок не можна позбавитися під час очистки, то здійснення аналізу стає неможливим.

Важливим також є знання властивостей осаду й впливу фізичних та хімічних факторів на процес осадження. Співосадження сторонніх речовин, стадія колоїдоутворення, зміна розчинності зі зміною температури, кислотності, іонної

сили розчину тощо можуть суттєво вплинути на результат аналізу. Наприклад, якщо осаджувати іони барію Ba^{2+} сульфатом калію, то утворений осад $BaSO_4$ настільки міцно утримує адсорбований K_2SO_4, що звільнитися від нього промиванням осаду водою не вдається. Помилка аналізу досягає в такому випадку кількох відсотків. При застосуванні H_2SO_4 замість K_2SO_4 утворений осад $BaSO_4$ від адсорбованої H_2SO_4 легко звільняється під час прожарювання (при прожарюванні осаду $BaSO_4$ адсорбована H_2SO_4 звітрюється).

Особливу увагу слід приділяти розчинності утворюваних осадів. Розчинність осаду характеризується добутком розчинності ДР, тобто добутком концентрацій іонів, на які дисоціює малорозчинна сполука електроліту в рівноважних умовах. Значення добутків розчинності практично нерозчинних солей, з якими доводиться працювати в кількісному аналізі, наводять у хімічних довідниках, у підручниках з якісного й кількісного аналізу.

Студентові слід добре ознайомитися за підручниками з усіма питаннями, які пов’язані з виконанням аналізу гравіметричним методом. Ці питання легко можна засвоїти самостійно, без спеціальних вказівок.

5.2. Техніка гравіметричних операцій

5.2.1. Фільтрування та промивання осадів

Для фільтрування використовують беззольні фільтри, маса залишку яких після спалювання мінімальна. Для фільтрування аморфних осадів використовують фільтри з червоною стрічкою, для фільтрування кристалічних − з білою стрічкою (для дрібнокристалічних − з синьою). Розмір фільтра вибирають таким чином, щоб осад займав не більше половини об’єму звернутого фільтра, а сам фільтр був нижчим від краю лійки на 0,5−1 см.

Лійку з фільтром ставлять у кільце штатива, підставляють під неї стакан так, щоб кінець трубки торкався стінки стакана. Рідину на фільтр зливають по скляній паличці, нижній кінець якої повинен бути близько до фільтра, але не торкатись його. В

праву руку беруть стакан з рідиною і, торкаючись носиком стакана палички, обережно зливають рідину на фільтр, заповнюючи його на 2/3 вмісту. Коли вся рідина відфільтрується, знову наливають рідину на фільтр. Після того, як на фільтр буде перенесено всю рідину, що знаходиться над осадом, промивають осад *декантацією*. Для цього до осаду добавляють невеликий об'єм промивної рідини, перемішують, дозволяють осаду осісти й зливають рідину по паличці на фільтр.

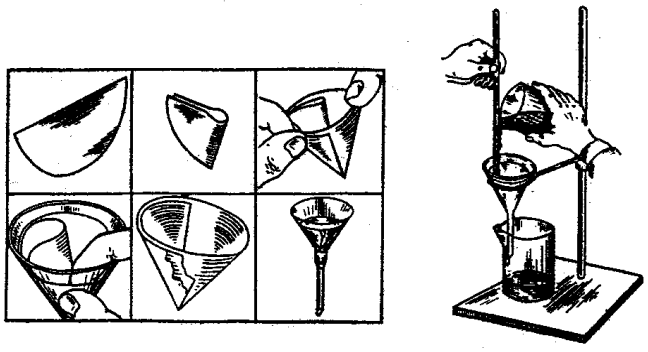


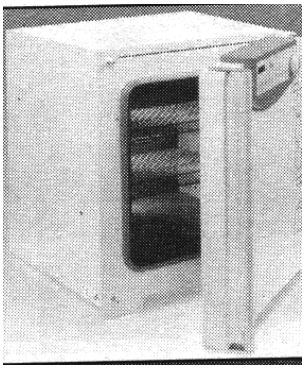
Рис. 24. Операції процесу фільтрування

Так роблять 4−5 разів. Після декантації осад кількісно переносять на фільтр. Для цього осад перемішують з невеликою кількістю промивної рідини і тут же переносять на фільтр. Для перенесення слідів осаду, що залишаються на стінках стакана, акуратно витирають внутрішню поверхню стакана кусочками беззольного фільтру, які поміщають на фільтр. Тоді промивають осад (при необхідності) до повного відмивання домішок.

5.2.2. Висушування і прожарювання осаду

Осад сушать при 100 °С у сушильній шафі. Лійку з осадом закривають папером, який проколюють у кількох місцях скляною паличкою. Після висушування фільтр виймають з лійки, складають у конверт і ставлять у тигель з встановленою масою. (Тигель попередньо прожарюють до отримання сталої маси).

Проводять озолення, після чого тигель з осадом прожарюють у муфельній печі при певній температурі до сталої маси.



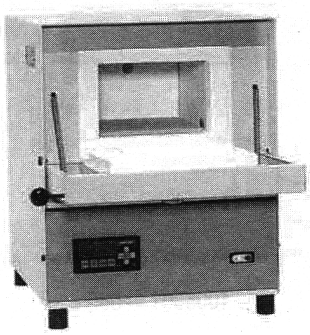


Рис. 25. Сушильна шафа та муфельна піч

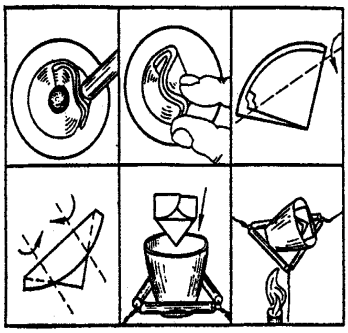


Рис. 26. Складання фільтра перед прожарюванням

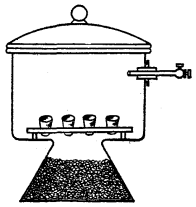


Рис. 27. Ексикатор

5.3. Гравіметричне визначення сульфатів

Метод базується на реакції взаємодії сульфат-іонів з іонами Барію, що супроводжується утворенням малорозчинного дрібнокристалічного осаду барій сульфату. Осад барій сульфату очищають, зважують і розраховують вміст визначуваних сульфатів. На цьому принципі базується визначення “вільної, піритної і сульфідної сірки” в кам’яному вугіллі, рудах і

мінералах з тією лише різницею, що сірку попередньо окислюють до сульфату.

Хід аналізу

На аналітичних вагах зважують 1−5 г зразка, що аналізується і розчиняють його в 100 мл дистильованої води. До розчину добавляють 2−3 краплі індикатора Метилового оранжевого і кілька крапель концентрованої хлоридної кислоти до появи червоного забарвлення, а тоді ще кілька краплин цієї ж кислоти.

Осаджувач готують розчиненням 2 г барій хлориду в 50 мл гарячої води. Аналіт нагрівають до кипіння і поступово по краплях добавляють до нього гарячий розчин барій хлориду. Для цього можна пропускати розчин через лійку з щільним фільтром. Доливання осаджувача продовжують до тих пір, поки не буде досягнута повнота осадження.

Стакан з осадом залишають на 2−3 години для того, щоб барій сульфат повністю виділився з пересиченого розчину (краще залишити стояти до наступного заняття). Відділення осаду від розчину ведуть декантацією. Потім осад переносять на фільтр і промивають 6−7 разів холодною водою. Промивання закінчують тоді, коли проба на повноту промивання дає негативну реакцію на іони Cl^- і Ba^{2+} (з $AgNO_3$ і H_2SO_4).

Лійку з фільтром ставлять у сушильну шафу. Після висушування фільтр з осадом поміщають у зважений фарфоровий тигель і прожарюють у муфельній печі 30−40 хв. при температурі 600−800 ^{0}C. Прожарювання осаду і його зважування повторюють доти, доки не одержать постійної маси.

Масову частку сульфату в пробі вираховують за формулою:

$$X(\%) = \frac{a \cdot M_1}{m \cdot M_2} \cdot 100,$$

де: M_1 − молекулярна маса сульфат-іону;

M_2 − молекулярна маса гравіметричної форми визначуваної речовини ($BaSO_4$);

m − наважка речовини, що аналізується, г;

а − маса гравіметричної форми визначуваної речовини, г.

Оскільки відношення (M_1/M_2) є фактором перерахунку F, формула набуде спрощеного вигляду:

$$X(\%) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100.$$

5.4. Гравіметричне визначення феруму (III)

При гравіметричному визначенні феруму (III) його осаджують розчином аміаку у вигляді аморфного осаду $Fe(OH)_3$. Осад відділяють фільтруванням, очищають, прожарюють і зважують у вигляді Fe_2O_3.

Гідрооксид феруму (III) є типовим аморфним осадом, який легко утворює колоїдні розчини. Для запобігання цьому осадження слід вести при нагріванні, в присутності електроліта-коагулятора. Потрібно також мати на увазі, що при нагріванні розчинів іони Fe(III) сильно гідролізують:

$$FeCl_3 + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2Cl + 2\ HCl$$

$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + HCl$$

Тому розчин перед нагріванням підкислюють нітратною кислотою для запобігання гідролізу, що перешкоджає випаданню осаду. Надалі кислоту нейтралізують аміаком: нітрат амонію, який утворюється при цьому, відіграє роль електроліта-коагулятора.

Хід аналізу

На аналітичних терезах зважують 1−5 г зразка, що аналізують, розчиняють у 20−30 мл дистильованої води, а тоді підкислюють 3−5 мл HNO_3.

Розчин нагрівають до кипіння. До гарячого розчину обережно добавляють краплями до слабкого запаху концентрованого розчину аміаку (1−2 мл). Після цього розчин у стакані енергійно перемішують скляною паличкою, для зменшення адсорбції розбавляють приблизно 100 мл гарячої дистильованої води і залишають на 3−5 хв, доки осад повністю не збереться на дні стакана. Перевіряють повноту осадження обережним додаванням 1−2 крапель розведеного розчину NH_3, а тоді негайно приступають до фільтрування.

Гарячий прозорий розчин зливають по паличці на фільтр (фільтр треба брати нещільний) так, щоб осад залишався на дні стакана. Потім доливають до осаду 5−10 мл гарячої води, добре перемішують і після відстоювання зливають прозорий розчин на фільтр. Таке декантування повторюють 2−3 рази. Після цього переносять осад на фільтр, промивають 5−6 разів на фільтрі гарячою водою доти, доки порція промивної води не перестане давати реакцію на присутність хлорид- або сульфат-іонів (залежно від того, яка сіль була взята для аналізу).

Фільтр з промитим осадом висушують у сушильній шафі, складають у конверт і переносять у попередньо прожарений фарфоровий тигель. Спочатку озоляють фільтр при більш низькій температурі, а тоді прожарюють при температурі 900−1000 ^{0}C до постійної маси.

Масову частку Феруму в пробі вираховують за формулою:

$$X(\%) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100 ,$$

де F – фактор перерахунку: $F = \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}$

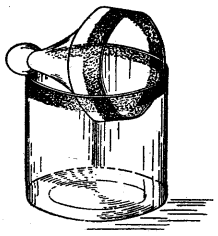


Рис. 28. Положення кришки бюкса при сушці

5.5. Визначення води в технічному зразку барій хлориду

У висушеному й зваженому на аналітичних терезах бюксі (рис. 28) зважують 1,0−1,5 г барій хлориду спочатку на технохімічних, а тоді аналітичних терезах і поміщають у сушильну шафу, не закриваючи кришку бюкса. Висушують при 120 °C протягом 1,5−2 годин, після чого бюкс переносять в

ексикатор і після охолодження зважують, закривши кришкою. Висушування зразка повторюють протягом 1 години при тій же температурі, після чого бюкс знову охолоджують і зважують. Результати зважувань не повинні відрізнятися більше, ніж на 0,0005 г. Якщо відмінність більша, висушування повторюють. Вміст води визначають за формулою:

$$\% (H_2O) = (a\text{-}a_1)\cdot 100/a ,$$

де a − наважка зразку перед висушуванням, г;

a_1 − наважка зразка після висушування, г.

РОЗДІЛ 6. ЗАВДАННЯ ДЛЯ НДРС

6.1. Визначення води методом Карла Фішера

Кількісне визначення води, особливо в органічних матеріалах, є важливою аналітичною задачею, яку можна вирішити з допомогою відомого методу Фішера.

Метод базується в титруванні води розчином безводного метанолу, що містить Йод, сульфур діоксид та надлишок піридину (Ру). Титрування базується на реакції між Йодом і сульфур діоксидом, що протікає лише в присутності води:

$$I_2 \cdot Py + SO_2 \cdot Py + H_2O \rightarrow SO_3 \cdot Py + 2PyH^+I^-.$$

Продукт реакції $SO_3 \cdot Py$ взаємодіє далі з метанолом, утворюючи метансульфат-аніон:

$$SO_3 \cdot Py + CH_3OH \rightarrow PyH^+CH_3SO_4^-.$$

Як видно з наведених рівнянь, на кожен моль води припадає моль Йоду. Тому зразок після розчинення прямо титрують реагентом Фішера до появи забарвлення, притаманного Йоду (жовто-коричневий колір).

6.2. Визначення галогенів у органічних речовинах

Наважку досліджуваного зразка масою 100−200 мг поміщують у круглодонну колбу об’ємом 250 мл, попередньо заповнену абсолютним етанолом (30 мл). Колбу з’єднують зі зворотним холодильником (довжиною не менше 75 см), поміщають у киплячу водяну баню і витримують у ній до повного розчинення досліджуваного зразка. Після розчинення через холодильник (обережно!) протягом 15−20 хв вносять невеликими порціями металічний натрій, попередньо очищений фільтрувальним папером від окисного шару (кількість натрію беруть у 15−20-кратному надлишку по відношенні до наважки зразка). Після цього колбу охолоджують і розводять її вміст дистильованою водою до об’єму 180−200 мл. Тоді додають 2−3 краплі фенолфталеїну і підкислюють суміш нітратною кислотою. Вводять 50 мл 0,1 М розчину аргентум нітрату, надлишок якого відтитровують 0,1 М розчином амоній тіоціанату в присутності індикатора – 5 мл 10%-го розчину залізо-амонійних галунів.

Точку кінця титрування фіксують за появою червоного кольору. Вміст галогену вираховують за формулою

$$\%Cl^- = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

де: C_1, V_1 − концентрація та об'єм розчину $AgNO_3$;
C_2, V_2 – концентрація та об'єм розчину NH_4CNS;
$V_к$ − загальний об'єм аналіту, мл;
$V_п$ − об'єм аналіту, мл;
M − молекулярна маса галогену;
q − наважка проби, взятої для аналізу, г.

6.3. Визначення Сульфуру в органічних речовинах

Наважку досліджуваного зразка масою 8−10 мг загортають у беззольний фільтрувальний папір і обмотують платиновою дротиною, яку прикріплюють до пробки колби. Гніт підпалюють і вносять у колбу, яка попередньо заповнена киснем і містить 20 мл 6 %-го розчину гідроген пероксиду. Після спалювання вміст колби збовтують протягом 20 хв, відкривають пробку і кип'ятять вміст колби протягом 4−5 хвилин (для видалення вуглекислого газу та надлишку гідроген пероксиду). Одержаний розчин, що містить сульфатну кислоту, титрують 0,02 М розчином гідроксидом натрію в присутності 2−3 крапель індикатора – Метилового червоного.

Масову частку Сульфуру вираховують за формулою:

$$\%S = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M \cdot 100}{q}.$$

6.4. Визначення "бромного числа" полімеру

Бромним числом називають кількість Брому (в г), затраченого на приєднання до 100 г досліджуваного зразка.

У колбі об'ємом 500 мл, яка оснащена притертою пробкою з припаяним краном Гейслера, розчиняють або суспендують 0,2−1,0 г досліджуваного зразка полімера в 100 мл чотирихлористого карбону. Тоді добавляють 20 мл 0,2 М розчину брому (в CCl_4), закривають колбу і залишають її стояти в темряві 18 годин. Після цього колбу поміщують в

охолоджувальну суміш, щоб створити невелике розрідження. Бокову трубку крану Гейслера занурюють у воду і відкривають кран, набираючи до 20 мл води. Вміст колби добре струшують, тоді доливають 20−30 мл 10%-го розчину KI і, доливши ще 75 мл води, титрують 0,1 М розчином натрій тіосульфату в присутності індикатора крохмалю. Для визначення початкової кількості Брому проводять “холостий” дослід. Загальна кількість Брому, який вступив у реакцію, відповідає різниці між його кількістю, яка міститься у взятому розчині Брому, та кількістю Брому, що еквівалентна йоду, що виділився. Після закінчення титрування до зразка добавляють 5 мл 2%-го розчину KIO_3. Кількість Йоду, що при цьому виділяється, є еквівалентною кількості бромоводню, що утворюється в реакції заміщення. Виділений Йод титрують 0,1 М розчином натрій тіосульфату і знаходять кількість Брому, що пішла на заміщення гідрогену в полімері.

Бромне число розраховують за формулою:

$$\text{Б.Ч.} = \frac{(a-b-d)\cdot C\cdot f_{\text{екв}}\cdot M\cdot 100}{Q\cdot 1000}$$

де: a − об’єм розчину натрій тіосульфату в холостому досліді;
b − об’єм розчину натрій тіосульфату при титруванні Йоду, еквівалентного Брому;
d − об’єм розчину натрій тіосульфату при титруванні Йоду, еквівалентного гідроген броміду;
C − концентрація розчину натрій тіосульфату;
Q − наважка проби.

6.5. Визначення фенолу

Наважку досліджуваного зразка 1−2 г розчиняють у дистильованій воді, переносять у мірну колбу об’ємом 1000 мл, і доводять об’єм до мітки. Відбирають аліквоту в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 250 мл і додають 50 мл 0,1 М розчину бромід-броматного розчину (9,9167 г KBr і 2,7830 г $KBrO_3$ в 1 літрі водного розчину) і 5 мл концентрованої HCl. Колбу закривають пробкою, збовтують і витримують 150 хв. Тоді додають 2 г калій йодиду і витримують ще 5 хвилин. Виділений Йод титрують 0,1 М розчином натрій тіосульфату в

присутності індикатора крохмалю до зникнення синього кольору. Паралельно проводять холостий дослід.

Вміст фенолу розраховують за формулою:

$$\text{W},\% = \frac{C \cdot (V_2 - V_1) \cdot f_{\text{екв.}} \cdot M \cdot 100 \cdot V_{\text{k}}}{Q \cdot V_{\text{al}}},$$

$$f_{\text{екв.}}=1/6.$$

6.6. Визначення естерного числа

Наважку досліджуваного зразка масою 0,5−1,2 г вносять у конічну колбу, розчиняють у 5 мл етанолу і добавляють 15 мл 1 М розчину натрій гідроксиду. Тоді в колбу кидають 2−3 куски кип'ятильника, оздоблюють її зворотним холодильником і нагрівають на водяній бані 2 години. Після цього колбу охолоджують і вміст її титрують 1 М розчином хлоридної кислоти в присутності Фенолфталеїну. Для уточнення результатів залишок кислоти відтитровують 1 М розчином натрій гідроксиду до появи рожевого кольору.

Молекулярну масу естеру вираховують за формулою:

$$M = \frac{1000 \cdot Q}{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}.$$

6.7. Визначення карбонових кислот

Як відомо, більшість карбонових кислот мають значення $pK_к$ менше 5, тобто є слабкими кислотами. Виходячи з цього, були розроблені методики їх титриметричного визначення. Як титрант можна використовувати розчини натрій гідроксиду, натрій метилату, тетрабутиламоній гідроксиду та ін. При титруванні кислот, нерозчинних у воді, використовують водно-спиртові розчини або розчиняють їх у певній кількості лужного титранту, залишок якого потім відтитровують кислотою. Для аналізу дуже слабких кислот (pK=6−12) використовують титрування гідроксидом тетрабутиламонію в неводному середовищі (піридин, диетилформамід, ацетон).

Наважку зразка 0,1−0,2 г розчиняють у 15−20 мл води, додають 2−3 краплі Фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином натрій гідроксиду до появи рожевого кольору.

При аналізі нерозчинних у воді зразків до 0,1−0,2 г проби добавляють 20−25 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію, після розчинення додають 2−3 краплі Фенолфталеїну і тирують 0,1 М розчином хлоридної кислоти до зникнення забарвлення індикатора.

Вираховують вміст кислоти в пробі.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ

І. Теоретичні основи аналітичної хімії. Якісний аналіз

Тема 1. Рівноваги в розчинах

1. Що таке аналітичні реакції? Назвіть області їх використання.
2. Сформулюйте вимоги до аналітичних реакцій.
3. Якими параметрами (величинами) характеризується чутливість реакцій? Дайте їх стислу характеристику.
4. Назвіть способи підвищення чутливості аналітичних реакцій.
5. Наведіть приклади підвищення селективності аналітичних реакцій.
6. На чому грунтується поділ катіонів на аналітичні групи.
7. Як поділяють хімічні реакції за ознакою оборотності? Наведіть 2−3 приклади. Чим зумовлена незворотність реакції?
8. Що таке хімічна рівновага? В чому полягає принцип рухомої (динамічної) рівноваги Ле Шательє?
9. Як формулюється закон дії мас? Яке його застосування в аналітичній хімії?
10. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації.
11. Назвіть кількісні характеристики процесу дисоціації.
12. Що таке ступінь електролітичної дисоціації? Які фактори впливають на її величину?
13. Який зв’язок між ступінню дисоціації та концентрацією електроліту?
14. Що таке константа рівноваги хімічної реакції? Напишіть вираз для константи рівноваги.
15. Запишіть вираз для константи рівноваги реакції взаємодії натрій гідроксиду і ферум (ІІІ) сульфату.

16. Запишіть рівняння реакції взаємодії ферум (III) хлориду із калій тіоціанатом у молекулярній та іонній формах та вираз константи рівноваги цієї реакції.
17. Межі застосування закону дії мас.
18. Як пов’язані термодинамічна, концентраційна та умовна константи рівноваги?
19. Що таке активність сильного електроліту й коефіцієнт активності? Яке його значення з точки зору термодинаміки?
20. Як пов’язані активність іону та його рівноважна концентрація?
21. Що таке іонна сила розчину? Як змінюється коефіцієнт активності в розведених розчинах електролітів зі зміною іонної сили розчину?
22. Наведіть формули Дебая−Хюккеля та Девіса для обрахунку коефіцієнта активності електроліту залежно від іонної сили розчину.
23. Що таке сольватація й гідратація іонів? Які умови сприяють більш сильній гідратації іонів?
24. Що таке асоціація іонів? Які умови сприяють асоціації іонів? Як впливає асоціація іонів на коефіцієнт активності?
25. Напишіть вираз константи дисоціації для сульфідної кислоти, ацетатної кислоти, водного розчину амоніаку. Знайдіть у довіднику числові значення констант.

Тема 2. Кислотно-основні реакції

1. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Ареніуса. Наведіть приклади таких речовин.
2. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Льюїса. Наведіть приклади таких речовин.
3. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Бренстеда−Лоурі. Наведіть приклади таких речовин.
4. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Усановича. Наведіть приклади таких речовин.
5. Назвіть переваги теорії Бренстеда−Лоурі перед класичною теорією Ареніуса.

6. Що таке спряжена кислотно-основна пара? Наведіть приклади.
7. Як за допомогою величин pK_a і pK_b можна оцінити силу кислот і основ?
8. У чому полягає нівелюючий ефект розчинника?
9. У чому полягає диференціюючий ефект розчинника?
10. Що таке амфоліти? Наведіть приклади амфолітів.
11. Що таке іонний добуток води? Напишіть математичний вираз у звичайній формі й системі зворотних логарифмів (pH і pOH).
12. Що таке реакція автопротолізу? Що таке іони ліату та ліонію?
13. Якими величинами користуються для оцінки кислотності середовища?
14. Які суміші називають буферними розчинами? Наведіть приклади.
15. Що таке буферна ємність? Які фактори впливають на величину буферної ємності?
16. Наведіть приклади буферних систем і поясніть механізм їх дії.
17. Наведіть приклади використання буферних розчинів в якісному аналізі.
18. Як визначити концентрацію іонів $[H^+]$ та pH у розчинах сильних кислот?
19. Як визначити концентрацію іонів $[H^+]$ та pH у розчинах сильних основ?
20. Як визначити концентрацію іонів $[H^+]$ та pH у розчинах слабких кислот?
21. Як визначити концентрацію іонів $[H^+]$ та pH у розчинах слабких основ?
22. Яке середовище в розчині, якщо: а) $[H^+] = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ моль/дм^3; б) pH = 2; в) $[OH^-] = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3; г) pOH = 11?
23. Як розраховують концентрацію іонів Гідрогену з врахуванням іонної сили розчину?

24. Яку реакцію мають водні розчини таких солей: $FeCl_2$, CH_3COOK, $Bi(NO_3)_3$, CH_3COONH_4, NH_4NO_3, $(NH_4)_2S$, $NaNO_3$?
25. Розрахуйте pH розчину калій гідроксиду, якщо в 200 $см^3$ розчину міститься 1,4 г KOH.
26. Розрахуйте pH 0,01 М розчину HCI без врахування іонної сили та з врахуванням іонної сили.
27. Розрахуйте pH розчину, в 1 $дм^3$ якого міститься 2,3 г амоніаку.
28. 20 $см^3$ 0,1 М розчину KOH розвели водою до об'єму 100 $см^3$. Визначити pH отриманого розведеного розчину.
29. 20 $см^3$ 4%-го розчину HCI (густина 1,173 г/$см^3$) розвели водою до 1 $дм^3$. Розрахуйте $[H^+]$ і pH отриманого розчину?
30. Поясніть властивості буферних розчинів на прикладі дії сильної кислоти на ацетатний буферний розчин.
31. Напишіть рівняння реакції, які пояснюють механізм дії фосфатного ($Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$) і карбонатного ($NaHCO_3 + + Na_2CO_3$) буферних розчинів.
32. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і pH ацетатного буферного розчину.
33. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і pH амонійного буферного розчину.
34. Поясніть механізм дії амонійного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCI і NaOH.
35. Поясніть механізм дії ацетатного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH.
36. Чи зміниться pH буферного розчину від розведення його водою в 10 раз?
37. До 100 $см^3$ 0,1 М розчину CH_3COOH додали 100 $см^3$ 0,01 М розчину NaOH. Розрахуйте pH отриманого розчину.
38. Розрахуйте pH розчину, отриманого при змішуванні 19,5 $см^3$ 6,20 М розчину CH_3COOH з 1 $см^3$ 2,0 М розчину CH_3COONa.
39. До 15 $см^3$ 0,05 М розчину CH_3COOH додали 20,00 $см^3$ 0,02 М розчину KOH. Визначте pH отриманого розчину.
40. До 80,7 $см^3$ 0,30 М розчину $NH_3 \cdot H_2O$ додали 70,6 $см^3$ 0,30 М розчину HCI. Розрахуйте pH цього розчину.

41. Розрахуйте pH $5{,}05 \cdot 10^{-4}$ М розчину ацетатної кислоти, 0,03 М розчину нітратної кислоти, 0,05 М розчину натрій гідроксиду.
42. Розрахуйте pH розину, що отримали зливанням 25,6 мл 2,03 М розчину калій гідроксиду та 50,2 мл 1,00 М розчину хлоридної кислоти.
43. Розрахуйте pH розчину, в 1 $дм^3$ міститься 46 г калій гідроксиду.
44. Розрахуйте pH розчину, в 1 $дм^3$ міститься 5,36 г натрій ацетату.
45. Яка концентрація іонів гідрогену в розчині з pH 7,3?
46. У скільки раз необхідно розвести 1,05 М розчин хлоридної кислоти, щоб отримати розчин з pH 3,9?
47. У скільки раз необхідно розвести 0,15 М розчин ацетатної кислоти, щоб отримати розчин з pH 6,3?
48. У скільки раз необхідно розвести 0,09 М розчин літій гідроксиду, щоб отримати розчин з pH 7,9?

Тема 3. Реакції осадження-розчинення

1. Назвіть фізико–хімічну константу, яка є мірою розчинності малорозчинних електролітів.
2. Виведіть формулу добутку розчинності малорозчинних електролітів.
3. До яких електролітів і якого розчину застосовується вираз добутку розчинності?
4. Який зв’язок між добутками розчинності та активності?
5. Як пов’язані добутки рівноважних концентрацій іонів та добутки розчинності в умовах ненасиченого та пересиченого розчинів.
6. Виведіть формулу для розрахунку розчинності сполуки A_xB_y.
7. Як впливають конкуруючі хімічні реакції на розчинність осаду? Наведіть кілька прикладів.
8. Напишіть математичний вираз добутку розчинності для таких сполук: $PbSO_4$, CaC_2O_4, $Fe(OH)_2$, Fe_2S_3, $Ba_3(PO_4)_2$.

Знайдіть величину добутку розчинності вказаних сполук у довідниковій таблиці.

9. Як розрахувати константу рівноваги реакції розчинення малорозчинних сполук у кислоті?
10. Як впливають однойменні іони на розчинність осадів? Наведіть кілька прикладів.
11. Як розрахувати константу рівноваги реакції розчинення малорозчинних сполук за рахунок утворення комплексів?
12. Як впливають конкуруючі реакції окиснення-відновлення на розчинність осаду? Наведіть кілька прикладів.
13. Як досягти повноти осадження суміші іонів Барію, Кальцію, Стронцію дією амоній карбонату.
14. Чому в ацетатно-кислому середовищі із суміші іонів Барію, Кальцію, Стронцію осаджується лише барій хромат?
15. Який вплив на розчинність осаду матиме введення в насичений розчин барію сульфату однойменного іона?
16. Який вплив на розчинність осаду матиме введення в насичений розчин аргентум хлориду однойменного іона.
17. Сформулюйте поняття про дробне осадження. Користуючись табличними даними про ДР аргентум хлориду і хромату, поясніть, який осад буде випадати першим і чому?
18. Осади якого складу утворяться при дії на суміш іонів алюмінію, нікелю та цинку амоній сульфіду? Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
19. Як дією водного розчину амоніаку відділити іони нікелю та кобальту від алюмінію та феруму? Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
20. Як можна виділити зі складної суміші іони аргентуму та плюмбуму? Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
21. Як дією водного розчину лугу відділити іони алюмінію та цинку від мангану та бісмуту? Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.

22. Які аніони утворюють у кислому середовищі малорозчинні сполуки? Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
23. Сполуки $Mn(OH)_2$ та $CoCO_3$ мають близькі значення добутків розчинності. Чи однакова їх розчинність?
24. При якій величині pH розчину (4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0) розчинність FeS буде мінімальна (максимальна)?
25. Чи випаде осад алюміній сульфіду, якщо до 100,2 мл 0,1 М розчину алюміній нітрату добавити 50,5 мл 0,2 М розчину амоній сульфіду? Чому?
26. Розчинність у воді $BaSO_4$ при кімнатній температурі дорівнює $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3. Обчисліть $ДР_{BaSO4}$ і отримані дані порівняйте з табличними.
27. $ДР_{AgJ} = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$. Обчисліть розчинність AgI у моль/дм^3 і г/дм^3 .
28. Скільки грамів Барію міститься в 200 см^3 насиченого водного розчину $BaCO_3$?
29. Чи випаде осад, якщо до 1 дм^3 0,1 М розчину хлоридної кислоти додати 1 см^3 0,01 М розчину $AgNO_3$?
30. Який осад випадає першим і чому, якщо до розчину, який містить іони Ba^{2+} і Sr^{2+} у рівних концентраціях, поступово додавати розчин H_2SO_4?
31. Розрахуйте розчинність CaC_2O_4 в 0,01 М розчині $(NH_4)_2C_2O_4$.
32. Якою повинна бути концентрація іонів S^{2-} для того, щоб концентрація іонів Cd^{2+} у розчині була не більшою, ніж 10^{-7} моль/дм^3?
33. Напишіть формулу для міцели й гранули колоїдної частинки ферум (III) гідроксиду.
34. Напишіть формулу для міцели й гранули колоїдної частинки, що утворюється при додаванні до 35 мл 0,02 М розчину аргентум нітрату 50 мл 0,15 М розчину калій йодиду.
35. Що називається коагуляцією й пептизацією колоїдних розчинів? Перерахуйте фактори, що сприяють і перешкоджають утворенню колоїдних систем.

36. Як попередити утворення колоїдів у хімічному аналізі? Наведіть приклади використання утворення колоїду в хімічному аналізі.
37. У скільки раз зміниться розчинність $Pb(IO_3)_2$ в: а) 0,05 М розчині $Pb(NO_3)_2$; б) 0,05 М розчині KNO_3 в порівнянні з насиченим водним розчином? Впливом іонної сили нехтувати.
38. У скільки раз зміниться розчинність $PbCl_2$ в: а) 0,25 М розчині $Pb(NO_3)_2$; б) 0,25 М розчині NaCl в порівнянні з насиченим водним розчином? Впливом іонної сили нехтувати.
39. Розрахуйте інтервал концентрації іонів гідрогену, в якому можна розділити іони Ni^{2+} та Cu^{2+} в насиченому розчині H_2S (с = 0,1 М), якщо вихідна концентрація кожного іона 0,01 М і зниження концентрації до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ М відповідає кількісному вилученню іона.
40. Розрахуйте інтервал концентрації іонів гідрогену, в якому можна розділити іони Co^{2+} та Cd^{2+} в насиченому розчині H_2S (с = 0,1 М), якщо вихідна концентрація кожного іона 0,01 М і зниження концентрації до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ М відповідає кількісному вилученню іона.
41. Розрахуйте інтервал концентрації іонів гідрогену, в якому можна розділити іони Zn^{2+} та Hg^{2+} в насиченому розчині H_2S (с = 0,1 М), якщо вихідна концентрація кожного іона 0,01 М і зниження концентрації до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ М відповідає кількісному вилученню іона.
42. Яке значення pH розчину (3,0: 7,0; 11,0) забезпечить більш повне осадження іонів алюмінію? Відповідь підвердіть відповідними рівняннями реакцій та розрахунками.
43. Якою повинна бути рівноважна концентрація NH_3, щоб розчинити 0,04 моль твердого $AgClO_3$ у 350 мл водного розчину аміаку?
44. Добуток розчинності $ZnCO_3$ на два порядка вище відповідної константи для $CaCO_3$. Чому кальцій карбонат на відміну від цинк карбонату, не розчиняється в калій гідроксиді?

Тема 4. Окисно-відновні реакції

1. Які реакції відносять до окисно-відновних? Наведіть приклади.
2. Що називають окисно-відновним потенціалом? Як його визначають?
3. Запишіть рівняння Нернста і поясніть значення величин, що входять до нього.
4. У чому різниця між реальним, формальним та стандартним потенціалами?
5. Як можна за величиною стандартних окисно-відновних потенціалів визначити перебіг окисно-відновних реакцій?
6. Як впливає кислотність середовища на величину окисно-відновного потенціалу.
7. Запишіть формулу залежності потенціалу від pH для напівреакцій, що відбуваються за участю іонів гідрогену.
8. Запишіть формулу залежності потенціалу від pH для напівреакцій, що відбуваються за участю іонів гідроксиду.
9. Як впливає іонна сила розчину на величину окисно-відновного потенціалу?
10. Як за допомогою конкуруючої реакції осадження можна змінити величину окисно-відновного потенціалу?
11. Як за допомогою конкуруючої реакції комплексоутворення можна змінити величину окисно-відновного потенціалу?
12. Виведіть формулу для розрахунку константи рівноваги окисно-відновної реакції.
13. Перерахуйте найважливіші речовини-окисники, що використовуються в аналітичній хімії.
14. Перерахуйте важливіші речовини-відновники, що використовуються в аналітичній хімії.
15. Напишіть приклади окисно-відновних реакцій, що пояснюють роль каталізаторів.
16. Наведіть приклад спряжених окисно-відновних реакцій. Вкажіть речовини, що виконують функції актора, акцептора, індуктора.

17. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна розділити іони купруму та кадмію?
18. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна розділити іони мангану (II) та магнію?
19. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна виявити іони бісмуту та меркурію?
20. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна виявити іони мангану (II) та хрому (III)?
21. Як дією розчину калій перманганату встановити присутність у розчині аніонів-відновників? Які саме іони можна виявити?
22. Як дією розчину йоду встановити присутність в розчині аніонів-відновників? Які саме іони можна виявити?
23. Як дією розчину калій йодиду встановити присутність в розчині катіонів-окисників? Які саме іони можна виявити?
24. Запишіть рівняння реакцій взаємодії бромід- та йодид-іонів з хлорною водою. Як ідентифікувати речовини, що утворяться в результаті реакції?
25. Якою реакцією окислення-відновлення можна видалити з розчину нітрит-іони?
26. За яких умов відбувається реакція виявлення оксалат-іонів дією калій перманганату?
27. За яких умов проводять окислення речовин дією амоній персульфату? Запишіть рівняння відповідних реакцій.
28. Обрахуйте потенціал системи NO_3^-/NO_2^- при pH 1.
29. Обрахуйте потенціал системи MnO_4^-/Mn^{2+} при pH 2.
30. Обрахуйте потенціал системи $H_2AsO_4^-/HAsO_2^{--}$ при pH 4.
31. Обрахуйте константу рівноваги окисно-відновної реакції: $Sn^{2+}+2Fe^{3+}= Sn^{4+}+2Fe^{2+}$, використавши величини відповідних стандартних потенціалів пар.
32. Обрахуйте константу рівноваги окисно-відновної реакції: $Ce^{4+}+Fe^{2+} = Ce^{3+}+2Fe^{2+}$, використавши величини відповідних стандартних потенціалів пар.
33. Обрахуйте стандартний потенціал півреакції $Cu^{2+} + I^- + e^- = = CuI$, виходячи із величини стандартного потенціалу Cu(II)/Cu(I).

34. Обрахуйте стандартний потенціал півреакції $Al(OH)_4^- + 3e^- = Al + 4OH^-$, виходячи із величини стандартного потенціалу півреакції $Al^{3+} + 3e = Al$.
35. Обрахуйте стандартний потенціал півреакції $HgI_4^{2-} + 2e^- = Hg + 4I^-$, якщо стандартний потенціал півреакції $Hg^{2+} + 2e^- = Hg$ дорівнює $E°_{Hg2+/Hg} = 0{,}854$ В.

Тема 5. Комплексні сполуки в хімічному аналізі

1. Що таке комплексна сполука? Наведіть приклади комплексів.
2. У чому полягає відмінність комплексних сполук від подвійних солей?
3. Як класифікують комплексні сполуки в аналітичній хімії?
4. Назвіть основні типи комплексних сполук.
5. Наведіть приклади однорідно- та різнолігандних комплексів.
6. Наведіть приклади моно- та поліядерних комплексів.
7. Що таке координаційне число? Наведіть приклади комплексів із різним координаційним числом центрального іона.
8. Що таке дентатність ліганду? Наведіть приклади комплексів із різною дентатністю лігандів.
9. Наведіть приклади координаційно-насичених та координат-ційно-ненасичених комплексів.
10. Що таке хелат? Наведіть приклади хелатів.
11. Що таке внутрішньокомплексні сполуки? Наведіть приклади внутрішньокомплексних сполук.
12. Що таке іонні асоціати? Наведіть приклади іонних асоціатів.
13. У чому полягають основні переваги органічних реагентів?
14. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити сульфіди стибію, стануму, арсену? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
15. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити хлориди аргентуму та меркурію (I)? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

16. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити гідроксиди алюмінію, цинку, плюмбуму? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
17. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити фосфати ніколу, кобальту, цинку, купруму? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
18. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна провести маскування заважаючих іонів? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
19. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для виявлення катіонів.
20. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для виявлення аніонів.
21. Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення катіонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
22. Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення аніонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
23. Наведіть приклади використання органічних реагентів для маскування заважаючих іонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
24. Розрахуйте умовну константу утворення комплексонату кальцію при pH 5.
25. Розрахуйте умовну константу утворення гексафториду феруму при pH 1.
26. Розрахуйте ступінь утворення трихлориду меркурію, якщо відомо, що рівноважна концентрація хлорид-іона в розчині 0,01 М.
27. Який комплекс домінує в розчині, що містить 0,01 М Кадмію та 1 М амоніаку?
28. Розрахуйте рівноважну концентрацію Cu(I) в розчині, що містить 0,10 М $[Cu(NH_3)_2]^+$ та 0,50 М NH_3.
29. Розрахуйте рівноважну концентрацію комплексу $[Pb(OH)_3]^-$ у 0,02 М розчині плюмбум нітрату в присутності 1,00 М натрій гідроксиду.

30. Скільки мілілітрів 3,0 М розчину NH_3 необхідно додати до 200 мл 0,02 М розчину аргентум нітрату, щоб концентрація іонів аргентуму знизилась до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ М?

ІІ. КІЛЬКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Тема 1. Основи кількісного аналізу. Оцінка достовірності результатів

1. Сформулюйте основні завдання кількісного аналізу.
2. Вкажіть основні стадії кількісного визначення речовини.
3. Які методи кількісного хімічного аналізу ви знаєте? Чим відрізняються хімічні методи від фізичних та фізико-хімічних методів аналізу?
4. Вкажіть класифікацію методів кількісного хімічного аналізу.
5. Дайте порівняльну характеристику титриметричного та гравіметричного методів, вкажіть їх переваги та недоліки.
6. Чим відрізняються макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометоди аналізу? Вкажіть переваги та недоліки.
7. Які вимоги ставляться до реакцій, що застосовуються в кількісному аналізі?
8. Які типи хімічних реакцій використовуються в хімічному аналізі?
9. Які є види аналізу за складністю?
10. Що таке аналітичний сигнал? Яку інформацію він несе?
11. Яким чином за величиною аналітичного сигналу визначають концентрацію речовини?
12. У чому різниця між прямими та непрямими методами аналізу? Наведіть приклади.
13. У чому різниця між методом наважок та методом аліквот? Порівняйте можливості цих двох методів.
14. Що таке паралельні визначення? Для чого їх проводять?
15. Що таке середнє значення, мода та медіана? Як їх обраховують?
16. Які джерела похибок кількісних визначень?
17. У чому різниця між істинним значенням та середнім результатом аналізу?
18. Що таке систематичні та випадкові похибки? В чому полягають відмінності між ними?
19. Як оцінюють правильність результатів аналізу?

20. Як оцінюють відтворюваність результатів аналізу?
21. Які відомі способи виявлення систематичних похибок?
22. У чому полягає різниця між нормальним розподілом випадкових величин Гаусса та розподілом Стьюдента?
23. Як визначають дисперсію та стандартне відхилення результатів аналізу?
24. Що таке “холостий дослід” і як він допомагає підвищенню точності визначення? Що називають матрицею?
25. Як виявляють та вилучають грубі похибки (промахи)?
26. Що таке рандомізація похибок? Як її зазвичай проводять?
27. Що таке стандартний зразок? Як його виготовляють?
28. Істинний вміст Fe_2O_3 у зразку 6,25 %, а знайдений у результаті аналізу 6,15 %. Визначити абсолютну та відносну похибки.
29. Знайдіть середнє значення та медіану результатів визначення Кальцію у зразку природної води: 4,25; 4,00; 4,11; 4,32; 4,61; 4, 55.
30. Студент при титруванні розчину хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду отримав такі результати ($см^3$): 12,3; 12,6; 12,5; 12,6; 12,8. Розрахуйте відносне стандартне відхилення.
31. Вміст берилію у бронзі за даними фотометричного аналізу складає (%): 0,26; 0,24; 0,21; 0,35; 0,23; 0,27; 0,30. Чи є величина 0,35% промахом?
32. При визначенні купруму в стічних водах фотометричним методом отримані такі значення (мкг/мл): 0,25; 0,36; 0,29; 0,33; 0,27; 0,25. Чи є величина 0,36 мкг/мл промахом?
33. Із даних, приведених у задачах 29−32 розрахуйте середнє та його довірчий інтервал (при P=0,95). Оцініть відтворюваність результатів.

Тема 2. Титриметричний (об’ємний) аналіз

1. У чому сутність титриметричного аналізу?
2. За яким принципом класифікують методи титриметричного аналізу?

3. Які способи титриметричних визначень ви знаєте?
4. Який посуд використовується в титриметричному аналізі та які вимоги ставляться до нього?
5. Як проводять калібрування мірного посуду?
6. Що таке “холостий дослід” та розчин-свідок, як вони допомагають підвищенню точності визначень?
7. Які розчини відносять до стандартних?
8. Що називають титром стандартного розчину? Як вираховують титр за визначуваною речовиною?
9. Як розрахувати молярну концентрацію еквіваленту й титр розчину, якщо відомі маса речовини (m) у даному об‘ємі розчину (V)?
10. Який титр розчину NaOH, якщо в 50 $см^3$ розчину міститься 2,000 г NaOH?
11. Що таке точка еквівалентності та точка кінця титрування? В чому полягає відмінність між ними?
12. На які етапи поділяється процес титрування?
13. Як підбираються індикатори для встановлення кінця титрування?
14. Яке практичне застосування мають криві титрування?
15. Які є види індикаторних похибок?
16. Перерахуйте способи визначення точки еквівалентності.
17. Що таке стрибок титрування? Від яких факторів залежить величина стрибка титрування?
18. Які вимоги ставляться до вихідних речовин у титриметрії?
19. Чому дорівнює фактор еквівалентності калій дихромату в реакціях взаємодії: а) з барій хлоридом; б) із калій йодидом в кислому середовищі? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
20. Як встановлюють титр методом піпетування і методом окремих наважок? Який з методів швидший? Який точніший?
21. Як готують розчини стандартів з фіксаналів?
22. Як встановити титр HCI за Na_2CO_3 і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$?
23. Розрахуйте наважку (в грамах), необхідну для приготування 250 $см^3$ 0,1 М розчину натрій гідрокарбонату.

24. Скільки розчину хлоридної кислоти (густина 1,179 г/см^3) потрібно взяти для приготування 1 дм^3 розчину HCI, що має титр 0,003646 г/см^3?
25. Скільки потрібно взяти $KBrO_3$ для приготування 3 дм^3 розчину, 1 см^3 якого відповідатиме 0,02 г Арсену?
26. При взаємодії 20 см^3 розчину HCI з аргентум нітратом отримано 0,5735 г осаду. Визначте концентрацію розчину кислоти.

Тема 3. Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації)

1. Сформулюйте сутність методу кислотно-основного титрування. Яка основна реакція методу?
2. Для визначення яких речовин застосовують метод кислотно-основного титрування?
3. Як підбирають індикатор при титруванні кислотами та основами?
4. Які теорії пояснюють зміну забарвлення індикаторів кислотно-основного титрування?
5. Що таке показник титрування індикатора? Які фактори впливають на показник титрування?
6. Напишіть рівняння для розрахунку інтервалу зміни забарвлення індикатора.
7. Напишіть рівняння таутомерних перетворень індикаторів метилового оранжевого та фенолфталеїну під впливом pH середовища.
8. Чи можна титрувати слабкими кислотами слабкі основи? Відповідь обгрунтуйте.
9. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну CH_3COOH 0,1 М розчином КОН. Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
10. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну HCl 0,1 М розчином КОН. Які індикатори можна застосувати у даному випадку?

11. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну HCl 0,1 М розчином NH_3. Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
12. При якому pH розчину досягається точка еквівалентності при титруванні 0,2 М розчину NH_4OH 0,2 М розчином HCI?
13. Вирахувати індикаторну похибку при титруванні 0,1 М розчину HCI 0,1 М розчином NaOH з індикатором фенолфталеїном?
14. У чому полягають особливості та переваги неводного титрування?
15. Як встановити титр розчину HCI?
16. Як приготувати 600 $см^3$ 0,1 М розчину HCI з концентрованої HCI (густина 1,35)?
17. Як приготувати 0,1 М розчин NaOH, що не містить домішок карбонату?
18. Які індикатори слід застосувати при визначенні вмісту H_3PO_4 титруванням до NaH_2PO_4 і до Na_2HPO_4?
19. Як визначають вміст аміаку в амонійних солях за методом заміщення? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
20. Як визначають вміст аміаку в амонійних солях за методом залишків? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
21. На чому засновані методи визначення карбонатів та гідрокарбонатів в суміші? Обґрунтуйте застосування індикаторів.
22. Обчислити титр і концентрацію розчину HCI, якщо на титрування 0,1907 г натрій тетраборату витрачається 10 $см^3$ розчину HCI.
23. На нейтралізацію 0,5 г суміші, що складається з карбонату натрію та карбонату калію при титруванні з Метилоранжем затрачено 40,3 $см^3$ 0,2 М розчину HCI. Розрахуйте, скільки натрій карбонату містить дана суміш?
24. Із 100 $см^3$ розчину хлориду натрію відібрали 10 $см^3$ і пропустили через колонку з катіонітом КУ-2 в Н-формі. На титрування фільтрату витратили 5,05 $см^3$ розчину їдкого натру з $T_{NaOH/NaCl}$ = 0.005844 г/$см^3$. Скільки натрій хлориду містилося у колбі?

25. Наважку сплаву 0,5412 г розчинили в кислоті, цинк з розчину осадили гідрофосфатом натрію в присутності аміачного буферу. Осад відфільтрували, промили й розчинили в 50 $см^3$ 0,1 М розчину H_2SO_4, а надлишок кислоти відтитрували в присутності Фенолфталеїну 15.85 $см^3$ 0.12 М розчину NaOH. Визначте масову частку цинку у сплаві.
26. Чи можна використовувати 2-нітрофенол (pT 4,0) при титруванні 0,0350 М NH_3 0,0100 М розчином HCl? Відповідь мотивуйте розрахунками.
27. На титрування розчину калій гідроксиду, що містить 5 % калій карбонату, в присутності Метилового червоного витрачено 20,0 мл стандартного розчину хлоридної кислоти. Який об'єм титранту витратиться на титрування цього ж розчину в присутності Фенолфталеїну?
28. Вирахувати похибку титрування (в %) 0,0600 М розчину ацетатної кислоти 0,0200 М розчином калій гідроксиду з індикатором Метиловим червоним.
29. Вирахувати похибку титрування (в %) 0,0300 М розчину хлоридної кислоти 0,1100 М розчином калій гідроксиду з індикатором фенолфталеїном.
30. Вирахувати похибку титрування (в %) 0,0800 М розчину форміатної кислоти 0,0100 М розчином калій гідроксиду з індикатором метиловим червоним.

Тема 4. Методи окислення-відновлення (редоксиметрія)

1. Що таке редокс-потенціал? У чому полягає різниця між стандартним, реальним та формальним потенціалом?
2. Користуючись таблицею окисно-відновних потенціалів, визначити, в якому напрямку підуть такі реакції:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \Leftrightarrow 3FeCl_2 + SnCl_4,$$

$$2MnSO_4 + 5I_2 + 8H_2O \Leftrightarrow 2KMnO_4 + 10\ HI + 2H_2SO_4.$$

3. Як залежить величина редокс-потенціалу від співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм та від температури?

4. В яких випадках і як залежить величина потенціалу від концентрацій іонів гідрогену?
5. Як зміниться редокс-потенціал пари Fe^{3+}/ Fe^{2+} якщо в розчин ввести в надлишку H_3PO_4?
6. Розрахуйте константи рівноваги реакцій:

   а) $Fe^{2+} + Ce^{4-} \Leftrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$;

   б) $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \Leftrightarrow 2Ge^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$.
7. У чому полягає сутність перманганатометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
8. Як стандартизують розчин перманганату?
9. У чому полягає сутність йодометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
10. Який робочий розчин використовують у йодометрії? Як його стандартизують?
11. У чому полягає сутність хроматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
12. Порівняте можливості перманганатометричного та хроматометричного методів визначення Феруму.
13. Як підбирають індикатори в хроматометрії?
14. У чому полягає сутність броматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
15. Яким типом індикаторів користуються в методі броматометрії?
16. Як вирахувати інтервал зміни забарвлення та показник титрування окисно-відновних індикаторів?
17. На прикладі Дифеніламіну поясніть зміну забарвлення окисно-відновних індикаторів?
18. Концентрація розчину перманганату дорівнює 0,02200 М. Чому дорівнює його титр: а) по безводній оксалатній кислоті; б) по Феруму; в) по H_2O_2?
19. Розрахуйте редокс-потенціал у точці еквівалентності при перманганатометричному титруванні 0,05 М розчину $FeSO_4$ 0,05 М розчином $KMnO_4$ в присутності H_2SO_4 ($[H^+]$ = 1 моль/дм^3).
20. Що таке індуковані (спряжені) реакції? Яка спряжена реакція протікає при окисленні $KMnO_4$ йону Fe^{2+} у середовищі HCl?

21. Які способи визначення точки еквівалентності в редокс-методах Вам відомі?
22. Які групи індикаторів застосовуються в редокс-методах? Чому розчином $KMnO_4$ можна титрувати без індикатора?
23. Визначте масу еквівалента $KMnO_4$ в кислому, нейтральному та сильнолужному середовищах. Чому перманганатометричне титрування краще проводити в кислому середовищі, ніж у лужному або нейтральному?
24. Поясніть, чому перші краплі перманганату при титруванні оксалатів знебарвлюються повільно, а далі це знебарвлення відбувається миттєво? Які фактори впливають на швидкість реакції в перманганатометрії?
25. Які стандартні та допоміжні розчини застосовуються в йодометрії? Які причини зумовлюють нестійкість розчинів йоду та тіосульфату?
26. Як готують та зберігають розчини тіосульфату та йоду?
27. Запишіть рівняння реакції взаємодії йоду з натрій тіосульфатом.
28. Чому при стандартизації розчину тіосульфату натрію по калій біхромату беруть у надлишку КІ? Визначте масу еквіваленту тіосульфату натрію в його реакції з йодом?
29. Обрахуйте концентрацію розчину йоду, якщо на титрування 40 $см^3$ затрачено 24,68 $см^3$ розчину $Na_2S_2O_3$, що має титр 0,02475.
30. Як йодометрично визначають окисники, наприклад, бромати, Хлор.
31. Як йодометрично визначають відновники – натрій сульфіт, сірководень?
32. Як йодометрично визначити кислоти? Напишіть рівняння реакцій, складіть схему розрахунків результатів аналізу.
33. Розрахуйте масу еквіваленту KIO_3 при йодометричному визначенні.
34. Як йодометрично визначають Купрум?
35. Скільки Арсену було в розчині арсеніту, якщо на титрування його пішло 18,40 $см^3$ 0,1050 М розчину Йоду?

36. Які переваги та недоліки має хроматометричний метод? Як визначають точку еквівалентності при титруванні?
37. Як визначається концентрація бромату в броматометрії? Як встановлюють точку еквівалентності?
38. Яка повинна бути наважка руди, що містить близько 50 % Феруму, щоб після розчинення її на відновлення феруму (III) до феруму (II) витрачалося не більше 25 $см^3$ 0,1 М розчину перманганату?
39. Наважку 0,5 г гематиту, що містить 69,96 % Феруму, розчинили в кислотах, отриманий розчин, розчинили в мірній колбі на 250 $см^3$. Який об‘єм 0,1215 М $KMnO_4$ потрібно на титрування феруму (III), відновлених до феруму (II), в 100 $см^3$ цього розчину?
40. На наважку 0,1065 г йоду затрачено 42,07 $см^3$ розчину натрій тіосульфату. Обрахуйте титр цього розчину.
41. Наважка 0,6813 г калій біхромату розчинена в 300 $см^3$ води. Який об’єм цього розчину слід взяти, щоб після додавання до нього надлишку калій йодиду на титрування затратилося 23,16 $см^3$ 0,1 М розчину тіосульфату?

Тема 5. Методи осадження і комплексоутворення

1. Як класифікують методи осаджувального титрування?
2. Яким умовам повинна відповідати реакція осадження, щоб її можна було використовувати для кількісного визначення?
3. Як приготувати стандартні розчини аргентометрії?
4. На чому ґрунтуються застосування калій хромату як індикатора при титруванні хлоридів розчином аргентум нітрату?
5. Дайте обґрунтування застосування без індикаторного способу визначення точки еквівалентності в аргентометрії (метод Гей-Люссака).
6. Вкажіть умови застосування методу Фаянса. Поясніть механізм дії адсорбційних індикаторів в аргентометрії. Які речовини застосовують як адсорбційні індикатори?

7. Які реакції покладені в основу визначення сполук Аргентуму і галогенідів методом Фольгарда?
8. Які реакції покладені в основу меркурометричного методу?
9. Які стандартні розчини та індикатори використовують у меркурометрії?
10. Як проводять визначення хлорид-іонів меркурометричним методом?
11. Які речовини можна визначати сульфатометрично? Які стандартні розчини та індикатори використовуються?
12. У чому полягає сутність комплексонометрії. Які речовини можна визначити даним методом?
13. Які органічні реактиви називають “комплексонами”? Які групи в “комплексонах” визначають їх кислотні властивості та їх здатність утворювати комплекси?
14. Що таке трилон Б? Якими характерними властивостями володіють комплексні сполуки катіонів металів із трилоном Б та іншими комплексонами?
15. Як приготувати стандартний розчин трилону Б?
16. Які індикатори застосовуються в комплексонометрії?
17. Як визначити інтервал зміни забарвлення металохромних індикаторів?
18. Яких умов необхідно дотримуватися при комплексонометричному титруванні? Вкажіть найбільш часто застосовувані в комплексонометрії буферні розчини.
19. На чому ґрунтується комплексонометричне визначення загальної твердості води?
20. Як проводиться зворотне комплексонометричне визначення Алюмінію? Напишіть рівняння реакції.
21. Як можна визначати аніони комплексонометричним методом?
22. Які фактори впливають на величину стрибка титрування в комплексонометрії?
23. Як визначити хлориди та йодиди мекрурометричним методом? Чи можна проводити титрування йодидів без індикатора? Напишіть рівняння реакції.

24. Скільки потрібно додати води до 4 $дм^3$ 0,1 М розчину аргентум нітрату (К=1,037), щоб отримати точно 0,05 М розчин?
25. До якого об'єму потрібно розвести розчин, що приготований з фіксаналу, який міститься в ампулі 0,01 еквівалентній масі нітрату аргентуму, щоб 15 $см^3$ отриманого розчину були еквівалентними 0,008775 г натрій хлориду?
26. Знайти концентрацію розчину натрій хлориду, якщо на титруванні 23,65 $см^3$ затрачено 25,63 $см^3$ 0,09928 М розчину аргентум нітрату?
27. Скільки відсотків калій хлориду містить зразок, якщо наважка в 2,586 г розчинена у воді. Розчин розведений у мірній колбі до 250 $см^3$. На титрування 20,0 $см^3$ даного розчину витрачається 18,5 $см^3$ 0,1 М розчину аргентум нітрату (К = 1,289)?
28. 4,0 г сплаву, що містить 80 % Аргентуму, розчинено в мірній колбі на 250 $см^3$. Якої нормальності повинен бути розчин тіоціанату, щоб на титрування іонів Аргентуму із 20 $см^3$ розчину затрачалося 23,74 $см^3$ його?
29. Розрахуйте наважку речовини, що містить близько 35 % Кальцію, щоб при комплесонометричному визначення Кальцію витрачалося не більше 20 $см^3$ 0,1 М розчину Комплексону ІІІ.
30. Визначити твердість води, якщо до 50 мл води добавлено 25 $см^3$ 0,05 М розчину Комплексону ІІІ, надлишок якого відтитровано 20,5 $см^3$ 0,05 М розчину магній сульфату?

Тема 6. Гравіметричний аналіз

1. У чому полягає сутність гравіметричного аналізу?
2. Що таке насичений, ненасичений та пересичений розчин? Сформулюйте умови утворення осаду з точки зору добутку розчинності.
3. Мотивуйте різницю в прийомах осадження кристалічних та аморфних осадів у гравіметричному аналізі?
4. Як слід проводити осадження?

5. Як слід проводити фільтрування?
6. Для чого слід проводити промивання осаду? Що таке декантація?
7. Як проводиться висушування осаду?
8. Чому необхідне спалювання фільтру, як воно впливає на осад?
9. Що означає прожарювання зразка до постійної маси?
10. Від яких факторів залежить чутливість терезів? У чому вона виражається?
11. Перерахуйте основні складові частини аналітичних терезів? Для чого служить аретир?
12. З якою точністю можна зважувати на технохімічних та аналітичних терезах?
13. Перерахуйте правила, які необхідно виконувати під час зважування.
14. Як обраховують фактор перерахунку?
15. Який об'єм амоній хлориду (С = 53,6 г/дм^3), необхідний для осадження 0,25 г Аргентуму
16. Що називають осаджуваною формою? Перерахуйте основні вимоги, що ставляться до осаджувальної форми?
17. Що розуміють під практично повним осадженням? Які втрати допустимі при кількісному осадженні?
18. Що називають ваговою (гравіметричною) формою? Які вимоги повинна задовільняти ця форма?
19. Яким реактивом – їдким натром або гідроксидом амонію – ви будете осаджувати гідроксиди феруму та алюмінію?
20. Чому при перебуванні кристалів в маточному розчині вони збільшуються? Що розуміють під старінням осаду?
21. Наведіть приклади осадження кристалічних осадів. Напишіть рівняння реакції. Охарактеризуйте розчинність цих осадів?
22. При яких умовах необхідно проводити осадження аморфних осадів. Співставте умови осадження аморфних та кристалічних осадів. Чому осадження аморфних осадів вигідніше проводити з нерозбавлених розчинів із наступним додаванням гарячої води?

23. Що називають співосадженням? Чим воно зумовлено?
24. Вкажіть типи співосадження. Чим співосадження відрізняється від хімічного осадження іонів?
25. У чому полягає сутність адсорбції? Які осади (крупно-, дрібнокристалічні або аморфні) краще адсорбують у розчиненні речовини?
26. У чому полягає сутність оклюзії та ізоморфного співосадження? Наведіть приклади.
27. Як очистити осад від оклюдованих забрудників? За якими закономірностями іони заміщують один одного в кристалічній гратці?
28. Які переваги мають органічні осаджувачі перед неорганічними?
29. Як визначити іони магнію та алюмінію за допомогою 8-Оксихіноліну?
30. Як визначити іони Нікелю (II) за допомогою Диметил-гліоксиму?
31. Розрахуйте масову частку кальцій карбонату в доломіті, якщо в результаті аналізу з наважки в 1,0 г отримано 0,3515 г кальцій оксиду.
32. Для аналізу взяли наважку сплаву 10,18 г. Після розчинення сплаву розчин довели в мірній колбі до 250 мл. Аналіз показав, що в 50 мл вказаного розчину міститься 0,1628 г манган пірофосфату. Розрахуйте масову частку Мангану в сплаві.
33. Аналіз натрій хромату показав, що він містить 15,21 % Хрому і 52,64 % кристалізаційної води. Скільки Хрому (у відсотках) міститься в абсолютно сухому зразку?

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО ЕКЗАМЕНУ

1. Класифікація хімічних методів аналізу.
2. Найважливіші види аналізу.
3. Поняття про аналітичний сигнал.
4. Основні характеристики аналітичних реакцій – чутливість та селективність.
5. Основні методи виявлення речовин “сухим” шляхом.
6. Основні методи виявлення речовин “мокрим” шляхом.
7. Поняття групових та характерних реакцій.
8. Класифікація катіонів на групи сірководневим способом.
9. Класифікація катіонів на групи кислотно-основним способом.
10. Класифікація катіонів на групи аміачно-фосфатним способом.
11. Класифікація аніонів на групи.
12. Основні методи розділення.
13. Загальна характеристика методів концентрування.
14. Дробний та систематичний аналіз.
15. Стан електролітів у розчині.
16. Поняття концентрації та активності.
17. Кислотно-основна теорія Бренстеда−Лоурі.
18. Кислотно-основна теорія Ареніуса та Льюїса.
19. Нівелююча та диференціююча дія розчинників.
20. Іонний добуток води.
21. Поняття про pH та pOH.
22. Доведення розрахунку pH водного розчину сильної кислоти.
23. Доведення розрахунку pH водного розчину слабкої кислоти.
24. Доведення розрахунку pH водного розчину сильної основи.
25. Доведення розрахунку pH водного розчину слабкої основи.
26. Буферні розчини, буферна ємність.
27. Розрахунок pH буферних розчинів.
28. Використання кислотно-основних реакцій в аналізі.
29. Добуток розчинності, добуток активності.
30. Розрахунок розчинності солей.
31. Розчинність осадів у кислотах.

32. Властивості та будова колоїдних частинок.
33. Співосадження.
34. Використання реакцій осадження в аналізі.
35. Уявлення про будову комплексів.
36. Класифікація комплексів.
37. Приклади використання комплексів в аналізі.
38. Константа рівноваги реакцій комплексоутворення.
39. Поняття окисно-відновного потенціалу. Рівняння Нернста.
40. Константа рівноваги реакції окислення-відновлення.
41. Використання реакцій окислення-відновлення в аналізі.
42. Органічні реагенти, їх переваги.
43. Використання реакцій комплексоутворення в аналізі.
44. Попередні дослідження при аналізі аніонів.
45. Аналіз сплаву.
46. Аналіз невідомої речовини.
47. Аналіз зразка стічної води.
48. Схема аналізу катіонів I групи.
49. Схема аналізу катіонів II групи.
50. Схема аналізу катіонів III групи.
51. Схема аналізу аніонів I групи.
52. Схема аналізу аніонів II групи.
53. Схема аналізу аніонів III групи.
54. Реакції виявлення аніонів-відновників.
55. Реакції виявлення аніонів-окисників.
56. Наведіть 2−3 рівняння реакцій виявлення різних іонів.
57. Основні стадії аналітичного процесу.
58. Відбір і підготовка проб.
59. Особливості відбору проб неоднорідних матеріалів.
60. Класифікація похибок.
61. Систематичні та відносні похибки.
62. Правильність аналізу, перевірка.
63. Оцінка відтворюваності результатів аналізу.
64. Нормальний розподіл Гаусса та *t*-розподіл.
65. Статистична обробка результатів аналізу.
66. Виявлення промахів. *Q*-тест.
67. Порівняння адекватності двох методів аналізу.

68. Класифікація титриметричних методів аналізу.
69. Вимоги до реакцій у методі.
70. Точки еквівалентності та кінця титрування.
71. Індикатори, їх класифікація.
72. Види титриметричних визначень.
73. Концентрація розчинів (масова та об'ємна частки, молярна, молярна еквівалента).
74. Розрахунки в титриметрії.
75. Титранти. Первинні та вторинні стандарти.
76. Способи приготування первинних стандартів.
77. Встановлення концентрації вторинних стандартів.
78. Найважливіші операції титриметрії.
79. Загальна оцінка методу титриметрії.
80. Індикатори методу титриметрії.
81. Інтервал переходу, показник титрування індикатору.
82. Найважливіші представники кислотно-основних індикаторів.
83. Теорії зміни забарвлення індикаторів.
84. Криві титрування, їх призначення.
85. Побудова кривих титрування кислот основами різної сили.
86. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування.
87. Підбір індикаторів у методі нейтралізації.
88. Індикаторні похибки, формули для їх обрахунку.
89. Первинні стандарти методу нейтралізації.
90. Титранти методу. Встановлення їх концентрації.
91. Визначення вмісту карбонатів та гідрокарбонатів в зразку соди.
92. Визначення вмісту аміаку в добривах.
93. Принцип та особливості методу окисно-відновного титрування.
94. Класифікація методу окисно-відновного титрування.
95. Способи фіксування кінцевої точки в методі окисно-відновного титрування.
96. Найважливіші представники окисно-відновних індикаторів. Інтервал переходу, показник титрування індикатора.
97. Криві титрування, їх призначення?
98. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування.

99. Підбір індикаторів у методі.
100. Попередня обробка проб у редоксиметрії.
101. Загальна характеристика та особливості методу перманганатометрії.
102. Найважливіші перманганатометричні методи визначення (Феруму, Кальцію, Мангану, окислювальність води).
103. Загальна характеристика та особливості методу хроматометрії.
104. Хроматометричне визначення Феруму
105. Загальна характеристика та особливості методу йодометрії.
106. Йодометричне визначення Купруму.
107. Визначення активного Хлору у воді.
108. Загальна характеристика та особливості методу броматометрії.
109. Броматометричне визначення Стибію.
110. Загальна характеристика та особливості методу йодатометрії та цериметрії.
111. Принцип та особливості методу осаджувального титрування.
112. Побудова кривих методу осаджувального титрування.
113. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування.
114. Основні типи індикаторів в методі осаджувального титрування.
115. Підбір індикаторів у методі осаджувального титрування.
116. Безіндикаторні методи аргентометрії.
117. Індикаторні методи аргентометрії.
118. Метод Мора.
119. Метод Фольгарда.
120. Метод Фаянса.
121. Загальна характеристика та особливості методу меркурометрії.
122. Загальна характеристика та особливості методу сульфатометрії.
123. Приклади визначень речовин методом осаджувального титрування.

124. Поняття про комплексони. Особливості та переваги комплексонів.
125. Принцип та особливості методу комплексонометрії.
126. Металохромні індикатори, принцип дії.
127. Інтервал переходу, показник титрування металохромного індикатора.
128. Криві титрування, їх призначення в комплексонометрії.
129. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування у комплексонометрії.
130. Підбір індикаторів у комплексонометрії.
131. Основні способи комплексонометричного титрування.
132. Комплексонометричне титрування сумішей речовин.
133. Можливість визначення аніонів непрямими способами титрування.
134. Визначення твердості води.
135. Суть гравіметрії і загальна схема аналізу.
136. Вимоги до осадів. Критерій практичної нерозчинності осадів. Методи зменшення розчинності осадів.
137. Методи виникаючих реагентів (гомогенне осадження).
138. Механізм утворення осадів, відносне пересичення розчину, теорія кристалізації.
139. Аморфні та кристалічні осади. Залежність форми осадів від швидкості утворення первинних кристалів (зародків) та від швидкості їх росту.
140. Співосадження. Причини співосадження на аморфних та кристалічних осадах.
141. Класифікація різних видів співосадження.
142. Органічні співосаджувачі. Методи усунення (зменшення) співосадження та його використання в аналізі.
143. Найважливіші операції гравіметрії.
144. Гравіметричне визначення Феруму.
145. Гравіметричне визначення сульфатів.
146. Гравіметричне визначення води (вологості).

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа.− М.: Химия, 1973.
2. Алексеев В. Н. Количественный анализ.− М.: Химия, 1972.
3. Бабко А. К., П'ятницький І. В. Кількісний аналіз.– К.: Вища школа, 1974.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию.− Л.: Химия, 1978.
5. Васильев В. П. Аналитическая химия, Т.1.− М.: Высш. шк., 1989.
6. Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика.− М.: Химия, 1981.
7. Дорохова Є. М., Прохорова Г. В. Задачі та запитання з аналітичної хімії.− К.: КНУ, 2001.
8. Жаровський Ф. Г., Пилипенко А. Т., П'ятницький І. В. Аналітична хімія.− К.: Вища школа, 1982.
9. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии.− М.: Химия, 1977.
10. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. 1, 2.− М.: Химия, 1976.
11. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа.− М.: Мир, 1997.
12. Лайтинен Г., Харрис В. Химический анализ, Т. 1, 2.− М.: Химия, 1978.
13. Основы аналитической химии. Т. 1, 2. / Под ред. Ю. А. Золотова.− М.: Высш. шк., 2000.
14. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова.− М.: Высш. шк., 2004.
15. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю. А. Золотова.− М.: Высш. шк., 2001.
16. Петерс Д., Хайес Д., Хифтье Т. Химическое разделение и измерение. Т.1, 2.− М.: Химия, 1978.
17. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. Т. 1, 2.− М.: Химия, 1990.

18. Пономарев В. Д. Практикум по аналитической химии.− М.: Высш. шк., 1983.
19. Посыпайко В. И., Козырева Н. А., Логачева Ю. П. Химические методы анализа.− М.: Высш.шк., 1989.
20. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1, 2.− М.: Мир, 1979.
21. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ.– М.: Мир, 1978.
22. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии.− М.: Высш. шк., 1987.
23. Christian G. D. Analytical Chemistry.− New York, J.Wiley & Sons, 1994.
24. Kellner J. R., Mermet M., Otto M., Widmer H. M. Analytical Chemistry. Verlag Chemie. –Weinheim; New York, 1998.
25. Otto M. Analytische Chemie. Verlag Chemie. –Weinheim; New York, 1995.

Примітка: підкреслено підручники, видані українською мовою.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ ДЕЯКИХ КИСЛОТ ТА ОСНОВ

Кислоти

Назва		Формула	K_a	pK_a
Адипінова	K_1	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$3{,}9\cdot10^{-5}$	4,41
	K_2		$3{,}9\cdot10^{-6}$	5,41
Азидоводнева		HN_3	$2{,}0\cdot10^{-5}$	4,70
Азотиста		HNO_2	$5{,}1\cdot10^{-4}$	3,29
Акрилова		$CH_2{=}CHCOOH$	$5{,}5\cdot10^{-5}$	4,26
Антранілова		$H_2NC_6H_4COOH$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	4,74
Амінооцтова		H_2NCH_2COOH	$1{,}7\cdot10^{-10}$	9,77
Бензойна		C_6H_5COOH	$6{,}3\cdot10^{-5}$	4,20
Борна	K_1	H_3BO_3	$7{,}1\cdot10^{-10}$	9,15
	K_2		$1{,}8\cdot10^{-13}$	12,74
	K_3		$1{,}6\cdot10^{-14}$	13,80
Валеріанова		$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1{,}4\cdot10^{-5}$	4,86
Винна	K_1	$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$	$9{,}1\cdot10^{-4}$	3,04
	K_2		$4{,}3\cdot10^{-5}$	4,37
Вольфраматна	K_1	H_2WO_4	$6{,}3\cdot10^{-3}$	2,20
	K_2		$2{,}0\cdot10^{-4}$	3,70
Галлова		$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3{,}9\cdot10^{-5}$	4,41
Гідрохінон		$C_6H_4(OH)_2$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	9,96
Гліколєва		$CH_2(OH)COOH$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	3,83
Дихлорацетатна		$CHCl_2COOH$	$5{,}0\cdot10^{-2}$	1,30
Йодна		HIO_4	$2{,}5\cdot10^{-2}$	1,61
Йодновата		HIO_3	$1{,}7\cdot10^{-1}$	0,77
Йодноватиста		HIO	$2{,}3\cdot10^{-11}$	10,64
Каприлова		$CH_3(CH_2)_6COOH$	$1{,}3\cdot10^{-5}$	4,89
Капронова		$CH_3(CH_2)_4COOH$	$1{,}3\cdot10^{-5}$	4,89
Малеїнові	K_1	$HOOCCH{=}CHCOOH$	$1{,}2\cdot10^{-2}$	1,92
	K_2		$6{,}0\cdot10^{-7}$	6,22
Малонова	K_1	$HOOCCH_2COOH$	$4{,}2\cdot10^{-2}$	1,38
	K_2		$2{,}1\cdot10^{-6}$	5,68
Масляна		$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	4,82
Молочна		$CH_3CH(OH)COOH$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	3,83
Форміатна		$HCOOH$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	3,75
Ацетатна		CH_3COOH	$1{,}7\cdot10^{-5}$	4,76

о-Нітробензойна		$O_2NC_6H_4COOH$ (1,2)	$6,8\cdot10^{-3}$	2,17
м-Нітробензойна		$O_2NC_6H_4COOH$ (1,3)	$3,2\cdot10^{-4}$	3,49
п-Нітробензойна		$O_2NC_6H_4COOH$ (1,4)	$3,7\cdot10^{-4}$	3,43
8-Оксихінолін		C_9H_7OH	$1,3\cdot10^{-10}$	9,90
Гідроген пероксид		H_2O_2	$2,0\cdot10^{-12}$	11,70
Пікринова		$HOC_6H_2(NO_2)_3$	$4,2\cdot10^{-1}$	0,38
Пірогалол	K_1	$C_6H_3(OH)_3$	$8,9\cdot10^{-10}$	9,05
	K_2		$6,5\cdot10^{-12}$	11,19
	K_3		$1,0\cdot10^{-14}$	14,00
Пірокатехін	K_1	$C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	$3,6\cdot10^{-10}$	9,45
	K_2		$1,6\cdot10^{-13}$	12,89
Пропіонова		CH_3CH_2COOH	$1,3\cdot10^{-5}$	4,87
Резорцин	K_1	$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	$5,0\cdot10^{-10}$	9,30
	K_2		$8,7\cdot10^{-12}$	11,06
Тіоціанатна		HSCN	10	-1,0
Саліцилова	K_1	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1\cdot10^{-3}$	2,95
	K_2		$2,6\cdot10^{-14}$	13,59
Селенатна	K_2	H_2SeO_4	$1,2\cdot10^{-2}$	1,92
Селенітна	K_1	H_2SeO_3	$1,8\cdot10^{-3}$	2,75
	K_2		$3,2\cdot10^{-9}$	8,50
Селенідна	K_1	H_2Se	$1,3\cdot10^{-4}$	3,89
	K_2		$1,0\cdot10^{-11}$	11,00
Сульфідна	K_1	H_2S	$1,0\cdot10^{-7}$	6,99
	K_2		$2,5\cdot10^{-13}$	12,60
Сульфатна	K_2	H_2SO_4	$1,2\cdot10^{-2}$	1,94
Сульфітна	K_1	H_2SO_3	$1,4\cdot10^{-2}$	1,85
	K_2		$6,2\cdot10^{-8}$	7,20
Сульфосалі-		$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$		
цилова	K_2		$3,1\cdot10^{-3}$	2,51
	K_3		$2,0\cdot10^{-12}$	11,70
Телуридна	K_1	H_2Te	$2,3\cdot10^{-3}$	2,64
	K_2		$6,9\cdot10^{-13}$	12,16
Телуритна	K_1	H_2TeO_3	$2,7\cdot10^{-3}$	2,57
	K_2		$1,8\cdot10^{-8}$	7,74
Трихлорацетатн		CCl_3COOH	$2,0\cdot10^{-1}$	0,70

Карбонатна	K_1	$CO_2 \cdot H_2O$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2		$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Фенол		C_6H_5OH	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфатна	K_1	H_3PO_4	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_2		$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3		$5{,}0 \cdot 10^{13}$	12,30
о-Фталева	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$ (1,2)	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	2,93
	K_2		$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	5,41
м-Фталева	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$ (1,3)	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,70
	K_2		$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	4,60
п-Фталева	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$ (1,4)	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	3,54
	K_2		$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	4,46
фторидна		HF	$6{,}2 \cdot 10^{-1}$	3,21
Хлорацетатна		$CH_2ClCOOH$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хромова	K_1	H_2CrO_4	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	0,80
	K_2		$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Оксалатна	K_1	$H_2C_2O_4$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2		$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,27
ЕДТА	K_1	$((HOOCCH_2)_2NCH_2)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,00
	K_2		$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,67
	K_3		$6{,}9 \cdot 10^{-7}$	6,16
	K_4		$5{,}5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Ціанідна		HCN	$5{,}5 \cdot 10^{-10}$	9,30

Основи

Назва	Формула	K_b	pK_b
Амоніак (водний розчин)	$NH_3 \cdot H_2O$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анілін (гідрат)	$C_6H_5NH_2 \cdot H_2O$	$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензиламін (гідрат)	$C_6H_5CH_2NH_2 \cdot H_2O$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламін (гідрат)	$CH_3(CH_2)_3NH_2 \cdot H_2O$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гексаметилендиамін (K_1) (гідрат)	$H_2N(CH_2)_6NH_2 \cdot H_2O$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,90
Гексаметилентетрамін (K_1) (гідрат)	$(CH_2)_6N_4$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Гідразин (гідрат)	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$9{,}3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Барій гідроксид (K_2)	$Ba(OH)_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальцій гідроксид (K_2)	$Ca(OH)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Літію гідроксид	LiOH	$6{,}8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Гідроксиламін (гідрат) (K_1)	$NH_2OH \cdot H_2O$	$8{,}9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диетиламін (гідрат)	$(C_2H_5)_2NH \cdot H_2O$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Диметиламін (гідрат)	$(CH_3)_2NH \cdot H_2O$	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифеніламін (гідрат)	$(C_6H_5)_2NH \cdot H_2O$	$6{,}2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Метиламін (гідрат)	$CH_3NH_2 \cdot H_2O$	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	3,34

ДОДАТОК 2

КОНСТАНТИ РОЗЧИННОСТІ ДЕЯКИХ ВАЖКОРОЗЧИННИХ РЕЧОВИН

pK_s^T	K_s^T	Формула
10,46	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$Ag_2C_2O_4$
10,00	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$Ag_2Cr_2O_7$
11,95	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ag_2CrO_4
49,70	$2,0 \cdot 10^{-50}$	Ag_2S
4,80	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Ag_2SO_4
19,89	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Ag_3PO_4
12,28	$5,3 \cdot 10^{-13}$	AgBr
9,75	$1,8 \cdot 10^{-10}$	AgCI
15,84	$1,4 \cdot 10^{-16}$	AgCN
11,09	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$AgCO_3$
16,08	$8,3 \cdot 10^{-17}$	AgI
11,97	$1,1 \cdot 10^{-12}$	AgSCN
32,00	$11,0 \cdot 10^{-32}$	$AI(OH)_3$
18,24	$5,75 \cdot 10^{-19}$	$AIPO_4$
38,22	$6,0 \cdot 10^{-39}$	$Ba_3(PO_4)_2$
6,96	$1,1 \cdot 10^{-7}$	BaC_2O_4
8,40	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$BaCO_3$
9,93	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$BaCrO_4$
6,10	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$BaSO_3$
9,97	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$BaSO_4$
97,0	$1,0 \cdot 10^{-97}$	Bi_2S_3
22,90	$1,3 \cdot 10^{-23}$	$BiPO_4$
28,70	$2,0 \cdot 10^{-29}$	$Ca_3(PO_4)_2$
8,64	$2,3 \cdot 10^{-9}$	CaC_2O_4
8,42	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$CaCO_3$
10,40	$4,0 \cdot 10^{-11}$	CaF_2
4,60	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$CaSO_4$
13,66	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$Cd(OH)_2$
12,0	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$CdCO_3$
27,8	$1,6 \cdot 10^{-28}$	CdS
14,2	$6,3 \cdot 10^{-15}$	$Co(OH)_2$

24,70	$2{,}0\cdot10^{-25}$	CoS
30,20	$6{,}3\cdot10^{-31}$	$Cr(OH)_3$
22,62	$2{,}4\cdot10^{-23}$	$CrPO_4$
19,66	$2{,}2\cdot10^{-20}$	$Cu(OH)_2$
8,28	$5{,}25\cdot10^{-9}$	CuBr
9,60	$2{,}5\cdot10^{-10}$	$CuCO_3$
11,96	$1{,}1\cdot10^{-12}$	CuJ
35,20	$6{,}3\cdot10^{-36}$	CuS
15,10	$8{,}0\cdot10^{-16}$	$Fe(OH)_2$
37,20	$6{,}3\cdot10^{-38}$	$Fe(OH)_3$
40,52	$3{,}0\cdot10^{-41}$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
10,46	$3{,}5\cdot10^{11}$	$FeCO_3$
21,90	$1{,}3\cdot10^{-22}$	$FePO_4$
17,30	$5{,}0\cdot10^{-18}$	FeS
19,52	$3{,}0\cdot10^{-20}$	$Hg_2(SCN)_2$
17,88	$1{,}3\cdot10^{-18}$	Hg_2Cl_2
28,35	$4{,}5\cdot10^{-29}$	Hg_2I_2
6,17	$6{,}8\cdot10^{-7}$	Hg_2SO_4
51,80	$1{,}6\cdot10^{-52}$	HgS
10,66	$2{,}2\cdot10^{-11}$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$
11,15	$7{,}1\cdot10^{-12}$	$Mg(OH)_2$
13,00	$1{,}0\cdot10^{-13}$	$Mg_3(PO_4)_2$
4,07	$8{,}5\cdot10^{-5}$	MgC_2O_4
4,67	$2{,}1\cdot10^{-5}$	$MgCO_3$
12,00	$1{,}0\cdot10^{-12}$	$MgNH_4PO_4$
12,72	$1{,}9\cdot10^{-13}$	$Mn(OH)_2$
36,00	$1{,}0\cdot10^{-36}$	$Mn(OH)_3$
10,74	$1{,}8\cdot10^{-11}$	$MnCO_3$
56,00	$1{,}0\cdot10^{-56}$	$MnO_2\cdot2H_2O$
9,60	$2{,}5\cdot10^{-10}$	MnS
24,64	$2{,}3\cdot10^{-25}$	$Ni(C_4H_7O_2H_2)_2$ диметилгліоксимат
24,00	$1{,}0\cdot10^{-24}$	NiS
15,10	$7{,}9\cdot10^{-16}$	$Pb(OH)_2$
42,10	$7{,}9\cdot10^{-43}$	$Pb_3(PO_4)_2$
4,79	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$PbCl_2$

13,75	$1{,}8\cdot10^{-14}$	$PbCrO_4$
8,98	$1{,}1\cdot10^{-9}$	PbJ_2
26,60	$2{,}5\cdot10^{-27}$	PbS
7,80	$1{,}6\cdot10^{-8}$	$PbSO_4$
29,70	$2{,}0\cdot10^{-30}$	$Sb(OH)_3$
26,20	$6{,}3\cdot10^{-27}$	$Sn(OH)_2$
26,60	$2{,}5\cdot10^{-27}$	SnS
31,00	$1{,}1\cdot10^{-31}$	$Sr_3(PO_4)_2$
9,96	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$SrCO_3$
6,49	$3{,}2\cdot10^{-7}$	$SrSO_4$
16,92	$1{,}2\cdot10^{-17}$	$Zn(OH)_2$
23,80	$9{,}1\cdot10^{-33}$	$Zn_3(PO_4)_2$
10,84	$1{,}45\cdot10^{-11}$	$ZnCO_3$

ДОДАТОК 3

КОНСТАНТИ УТВОРЕННЯ (СТІЙКОСТІ) ДЕЯКИХ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ

Комплексний іон	lgβn					
	1	2	3	4	5	6
$[Ag(NH_3)_n]^+$	3,32	7,23	-	-	-	-
$[Au(NH_3)_n]^+$	-	27,00	-	-	-	-
$[Cd(NH_3)_n]^{2+}$	2,51	4,47	5,77	6,56	6,26	4,56
$[Co(NH_3)_n]^{2+}$	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
$[Cu(NH_3)_n]^+$	5,93	10,86	-	-	-	-
$[Cu(NH_3)_n]^{2+}$	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,90
$[Ni(NH_3)_n]^{2+}$	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
$[AgBr_n]^{1-n}$	4,38	7,34	8,00	8,73	8,44	-
$[AgJ_n]^{1-n}$	6,58	11,74	13,68	13,10	-	-
$[AgCl_n]^{1-n}$	3,04	5,04	5,04	5,30	-	-
$[AuCl_n]^{1-n}$	-	9,42	-	-	-	-
$[CuCl_n]^{1-n}$	-	5,35	5,63	-	-	-
$[TlCl_n]^{1-n}$	0,52	0,09	-0,80	-	-	-
$[Ag(SCN)_n]^{1-n}$	4,75	8,23	9,45	9,67	-	-
$[Fe(SCN)_n]^{3-n}$	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23
$[Cd(SCN)_n]^{2-n}$	1,74	2,40	2,30	2,91	-	-
$[Co(SCN)_n]^{2-n}$	1,72	1,60	1,80	-0,30	-	-
$[Cu(SCN)_n]^{2-n}$	2,30	3,65	5,19	6,52	-	-
$[Cu(SCN)_n]^{1-n}$	-	-	9,90	10,05	9,59	9,27
$[Hg(SCN)_n]^{2-n}$	-	17,60	20,40	21,20	-	-
$[Pb(SCN)_n]^{2-n}$	1,09	2,52	1,90	0,85	-	-
$[Zn(SCN)_n]^{2-n}$	1,57	1,56	1,51	3,02	-	-
$[Ag(S_2O_3)_n]^{1-2n}$	8,82	13,46	14,15	-	-	-
$[Cu(S_2O_3)_n]^{1-2n}$	10,35	12,27	13,71	-	-	-
$[AlF_n]^{3-n}$	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
$[FeF_n]^{3-n}$	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10
$[Ag(CN)_n]^{1-n}$	-	19,85	20,55	19,42	-	-
$[Au(CN)_n]^{1-n}$	-	38,30	-	-	-	-
$[Cd(CN)_n]^{2-n}$	5,18	9,60	13,92	17,11	-	-
$[Cu(CN)_n]^{1-n}$	-	24,00	28,60	30,30		
$[Hg(CN)_n]^{2-n}$	17,00	32,75	36,31	38,97	39,83	40,62
$[Ni(CN)_n]^{2-n}$	-	-	22,20	31,00	30,30	-
$[Zn(CN)_n]^{2-n}$	-	11,07	16,05	19,62	-	-

ДОДАТОК 4

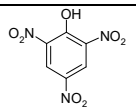
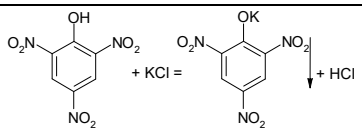
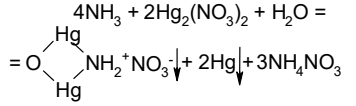
СТАНДАРТНІ РЕДОКС ПОТЕНЦІАЛИ ДЕЯКИХ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПІВРЕАКЦІЙ

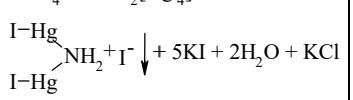
E°,В	n	Півреакція
0,0000	2	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2\uparrow$
+0,800	1	$Ag^+ + 1e \leftrightarrow Ag\downarrow$
+0,222	1	$AgCl\downarrow + 1e \leftrightarrow Ag\downarrow + Cl^-$
−1,67	3	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al\downarrow$
+0,61	6	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow Br^- + 6OH^-$
+1,45	6	$BrO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \leftrightarrow Br^- + 9H_2O$
+0,6994	2	$C_6H_4O_2 + H^+ + 2e \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$ Хінон гідрохінон
−0,403	2	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd\downarrow$
+1,74	1	$Ce^{4+} + 1e \leftrightarrow Ce^{3+}$
+1,33	6	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \leftrightarrow 2r^{3+} + 21H_2O$
+0,159	1	$Cu^{2+} + 1e \leftrightarrow Cu^+$
+0,345	2	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu\downarrow$
+0,86	1	$Cu^{2+} + J^- + 1e \leftrightarrow CuJ\downarrow$
+0,771	1	$Fe^{3+} + 1e \leftrightarrow Fe^{2+}$
+1,77	2	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \leftrightarrow 4H_2O$
+0,850	2	$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg\downarrow$
+0,792	2	$Hg_2^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg\downarrow$
+0,2682	2	$Hg_2Cl_2\downarrow + 2e \leftrightarrow 2Hg\downarrow + 2Cl^-$
+0,545	2	$J_3^- + 2e \leftrightarrow 3J^-$
+1,08	6	$JO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \leftrightarrow J^- + 9H_2O$
+0,558	1	$MnO_4^- + 1e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$
+0,60	3	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \leftrightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^-$
+1,69	3	$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e \leftrightarrow MnO_2\downarrow + 6H_2O$
+1,51	5	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$
>+1,8	2	$NaBiO_3\downarrow + 4H_3O^+ + 2e \leftrightarrow BiO^+ + Na^+ + 6H_2O$

−0,126	2	$Pb^{2+}+2e \leftrightarrow Pb\downarrow$
+2,0	2	$S_2O_8^{2-}+2e \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$
+0,09	2	$S_4O_6^{2-}+2e \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$
−0,140	2	$Sn^{2+}+2e \leftrightarrow Sn\downarrow$
−0,764	2	$Zn^{2+}+2e \leftrightarrow Zn\downarrow$

ДОДАТОК 5

РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ

№	Іон	Реактив	Хімізм	Спостереження
1.1.1	K^+	$Na_3[Co(NO_3)_6]$	$3KCl + Na_3[Co(NO_3)_6] = K_3[(Co(NO_2)_6]\downarrow + 3\,NaCl$	Поява жовтого кристалічного осаду
1.1.2	K^+	$NaHC_4H_4O_6$	$KNO_3 + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6\downarrow + NaNO_3$	Поява білого кристалічного осаду
1.1.3	K^+			Поява жовтих голчатих кристалів
1.2.1.	Na+	$K[Sb(OH)_6]$	$NaNO_3 + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6\downarrow + KNO_3$	Поява білого кристалічного осаду
1.2.2	Na^+	$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	$NaCl + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + 9H_2O + CH_3COOH = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 9H_2O\downarrow + HCl$	Поява зелено-жовтого осаду
1.3.1	NH_4^+	NaOH, KOH	$NH_4Cl + NaOH + t° = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$	Поява запаху амоніаку
1.3.2		$Hg_2(NO_3)_2$		Почорніння фільтрувального папірця, змоченого реактивом
1.3.3	NH_4^+	CH_2O	$6CH_2O + 4NH_4^+ + 4OH^- = (CH_2)_6N_6 + 10H_2O$	-

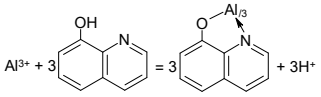
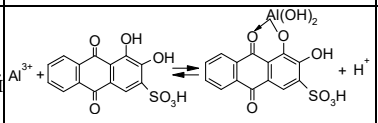
1.3.3	NH_4^+	$K_2[HgI_4]$, KOH	$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 2KOH =$  $+ 5KI + 2H_2O + KCl$	Поява червоно-бурого осаду
2.1.1	Ag^+	HCl (NaCl)	$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow +$ $+ NaNO_3$	Поява білого осаду
2.1.2	Ag^+	NH_4OH	$AgCl\downarrow + 2NH_4OH =$ $= [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O$	Білий осад, розчиняється в розчині амоніаку

Продовження додатку 5

2.1.3	Ag^+	KI	$AgNO_3 + NaI = AgI\downarrow + NaNO_3$	Поява жовтого осаду
2.1.4	Ag^+	NH_4OH + HCHO	$2[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HCHO +$ $+ 2H_2O = 2Ag\downarrow +$ $+ 2NH_4Cl + 2HCOONH_4$	Поява срібного зеркала
2.2.1	Pb^{2+}	H_2SO_4	$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow +$ $+ 2HNO_3$	Поява білого осаду
2.2.2	Pb^{2+}	K_2CrO_4	$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow +$ $+ 2HNO_3$	Поява жовтого осаду
2.2.3	Pb^{2+}	KI	$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2KNO_3$	Поява жовтого осаду
2.3.1	Hg_2^{2+}	HCl (NaCl)	$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2\downarrow +$ $+ 2\ NaNO_3$	Поява білого осаду
2.3.2	Hg_2^{2+}	NH_4OH	$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_4OH =$ $= NH_2HgCl\downarrow + Hg\downarrow +$ $+ NH_4Cl + 2H_2O$	Білий осад чорніє
2.3.3	Hg_2^{2+}	Br_2	$Hg_2Cl_2\downarrow + Br_2 = HgCl_2 + HgBr_2$	Білий осад розчиняється
2.3.4	Hg_2^{2+}	Cu	$Hg_2Cl_2\downarrow + Cu = CuCl_2 + 2Hg\downarrow$	Поява срібного блиску на поверхні міді
3.1.1	Ca^{2+}	Na_2SO_4	$CaCl_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4\downarrow +$ $+ 2NaCl$	Поява білого осаду
3.1.2	Ca^{2+}	Na_2HPO_4	$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 =$ $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaCl + 2HCl$	Поява білого осаду
3.1.3	Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$	$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow +$ $+ 2NH_4Cl$	Поява білого осаду

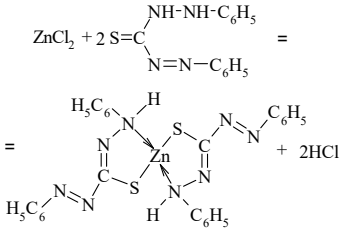
3.1.4	Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_3$	$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow +$ $+ 2NH_4Cl$	Поява білого осаду
3.2.1	Ba^{2+}	K_2CrO_4	$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4\downarrow +$ $+ 2KCl$	Поява жовтого осаду
3.2.2	Ba^{2+}	Na_2HPO_4	$3BaCl_2 + 2Na_2HPO_4 =$ $= Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaCl + 2HCl$	Поява білого осаду

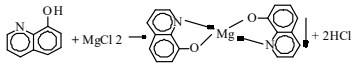
Продовження додатку 5

3.2.3	Ba^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$	$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3\downarrow +$ $+ 2NH_4Cl$	Поява білого осаду
4.1.1	Al^{3+}	NaOH	$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow +$ $+ 3NaCl$	Поява білого осаду
4.1.2	Al^{3+}	Na_2CO_3 (K_2CO_3)	$2AlCl_3 + 6Na_2CO_3 + 6H_2O =$ $= 2Al(OH)_3 + 6NaHCO_3 + 6NaCl$	Поява білого осаду
4.1.3	Al^{3+}	NH_4Cl (сухий) та NaOH	$AlCl_3 + 4NaOH_{(надл.)} =$ $= Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$ $Na[Al(OH)_4] + NH_4Cl =$ $= Al(OH)_3\downarrow + NH_4OH + NaCl$	Поява білого осаду
4.1.4	Al^{3+}	C_9H_6NOH (8-Оксин)		Поява зелену-вато-жовтого осаду $(C_9H_6NO)_3Al$
4.1.5	Al^{3+}	$C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$ (Алізариновий червоний S)		Утворюється червона внутрікомплекс-на сполука, нерозчинна у CH_3COOH
4.2.1	Cr^{3+}	NaOH, KOH (надлишок)	$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3\downarrow +$ $+ KCl$ $Cr(OH)_3 + NaOH = Na[Cr(OH)_4]$	Поява сіро-зеленого осаду
4.2.2	Cr^{3+}	H_2O_2 або Na_2O_2 OH^-	$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH =$ $= Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + H_2O$	При нагріванні зелений розчин переходить у жовтий

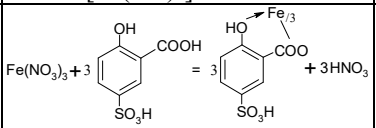
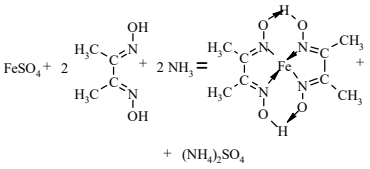
4.2.3	Cr^{3+}	$KMnO_4$ у слабкокислому серед.	$2Cr(NO_3)_3 + 2KMnO_4 + 5H_2O = H_2Cr_2O_7 + 2MnO(OH)_2 + 2KNO_3 + 4HNO_3$	Розчин забарвлюється у жовтий колір
4.2.4	Cr^{3+}	H_2O_2 у кислому середовищі (етер)	$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = 2CrO_5 + 5H_2O + Na_2SO_4$	Синій колір етерного шару
4.3.1	Zn^{2+}	H_2S (CH_3COOH)	$ZnCl_2 + H_2S = ZnS\downarrow + 2HCl$	Випадає білий осад

Продовження додатку 5

4.3.2	Zn^{2+}	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ $CuSO_4$	$ZnSO_4 + 2(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] + CuSO_4 = Zn[Hg(SCN)_6]\bullet Cu[Hg(SCN)_6]\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$	Осад фіалкового кольору
4.3.3	Zn^{2+}	Дитизон, CCl_4		Червоний колір екстракту
4.4.1	Sn^{2+}	$HgCl_2$	$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$ $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg\downarrow$	Поява білого осаду, який переходить у чорний
4.4.2	Sn^{2+}	H_2S	$SnCl_2 + H_2S = SnS\downarrow + 2HCl$	Поява коричневого осаду
4.5.1	AsO_3^{3-}	$AgNO_3$	$Na_3AsO_3 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3\downarrow + 3NaNO_3$	Поява жовтого осаду
4.6.1	AsO_4^{3-}	$AgNO_3$	$Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4\downarrow + 3NaNO_3$	Поява коричневого осаду
4.6.2	AsO_4^{3-}	$MgCl_2$ + NH_4Cl + NH_4OH	$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = MgNH_4AsO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$	Поява білого кристалічного осаду
4.6.3	AsO_4^{3-}	$(NH_4)_2MoO_4$	$(NH_4)_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 +$	Жовтий

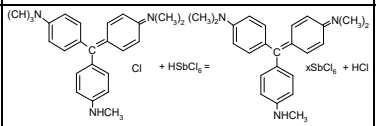
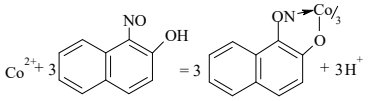
			$+ 24HNO_3 =$ $= (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]\downarrow +$ $24NH_4NO_3 + 10H_2O$	кристалічний осад
5.1.1	Mg^{2+}	Na_2HPO_4, NH_4Cl, NH_4OH	$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH =$ $= MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$ $MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4Cl =$ $= MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + HCl$	Поява білого кристалічного осаду
5.1.2	Mg^{2+}	C_9H_6NOH, NH_4OH		Поява зеленувато-жовтих кристалів

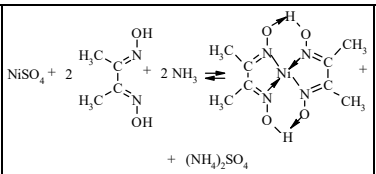
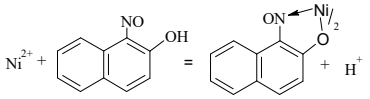
Продовження додатку 5

5.2.1	Mn^{2+}	$(NH_4)_2S_2O_8$, Ag^+, H^+	$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O =$ $= 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$	Поява фіалкового кольору
5.2.2	Mn^{2+}	$NaBiO_3$, H^+	$4MnSO_4 + 10NaBiO_3 + 14H_2SO_4 =$ $= 4NaMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 +$ $+ 3Na_2SO_4 + 14H_2O$	Поява фіалкового кольору
5.3.1	Fe^{3+}	KSCN	$Fe(NO_3)_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 +$ $+ 3KNO_3$	Поява червоного кольору
5.3.2	Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	$4Fe(NO_3)_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] =$ $= Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KNO_3$	Поява синього осаду
5.3.3	Fe^{3+}	Сульфосаліцилова кислота, NH_4OH (pH 9)		Поява інтенсивно-жовтого кольору
5.4.1	Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] =$ $= 3K_2SO_4 + Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$	Поява синього кольору
5.4.2	Fe^{2+}	Диметилгліоксим (реактив Чугаєва), NH_4OH, (pH8) $C_4H_6(NOH)_2$		Утворюється коричнево-червоний осад
5.5.1	Bi^{3+}	KI	$Bi(NO_3)_3 + 3KI = BiI_3\downarrow + 3KNO_3$ $BiI_3 + KI = KBiI_4$	Поява чорного осаду, який розчиняється у надлишку реактиву
5.5.2	Bi^{3+}	$K_2Cr_2O_7$	$2Bi(NO_3)_3 + K_2Cr_2O_7 +$	Поява жовтого

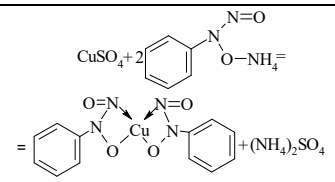
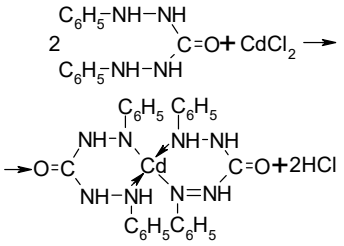
		(CH_3COOK)	$+ 4CH_3COOK + 2H_2O =$ $= (BiO)_2Cr_2O_7\downarrow + 6KNO_3 +$ $+ 4CH_3COOH$	осаду
5.5.3	Bi^{3+}	Na_2SnO_2 + NaOH	$2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2SnO_2 +$ $+ 6NaOH = 2Bi\downarrow + 3Na_2SnO_3 +$ $+ 6NaNO_3 + 3H_2O$	Поява чорного осаду
5.6.1	Sb^{3+}	H_2S	$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6HCl$	Поява оранжевого осаду
5.6.2	Sb^{3+}	H_2O	$SbCl_3 + H_2O = SbOCl\downarrow + 2HCl$	Поява білого осаду

Продовження додатку 5

5.7.1	$SbCl_6^-$	H_2S	$2HSbCl_6 + 5H_2S = Sb_2S_5\downarrow +$ $+ 12HCl$	Поява коричневого осаду
5.7.2	$SbCl_6^-$	H_2O	$HSbCl_6 + H_2O = SbOCl_3\downarrow + 3HCl$	Поява білого осаду
5.7.3	$SbCl_6^-$	Метиловий фіалковий		Поява суспензії
6.1.1	Co^{2+}	KNO_2 (CH_3COOH)	$Co(NO_2) + 7KNO_2 + 2CH_3COOH =$ $= K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2KNO_3 +$ $+ 2CH_3COOK + NO\uparrow + H_2O$	Утворення жовтого кристалічного осаду
6.1.2	Co^{2+}	KSCN або NH_4SCN	$Co(NO_3)_2 + 4KSCN =$ $= K_2[Co(SCN)_4] + 2KNO_3$	Поява синього кольору
6.1.3	Co^{2+}	α-нітрозо-β-нафтол $C_{10}H_6(NO)OH$		Після кип'ятіння в середовищі HNO_3 утворюється червоно-бурий осад
6.2.1	Ni^{2+}	NH_3	$NiSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O =$ $= Ni(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$	Утворюється зелений осад

6.2.2	Ni^{2+}	Диметилгліоксим (реактив Чугаєва), NH_4OH, (pH 8) $C_4H_6(NOH)_2$		Утворюється рожево-червоний осад
6.2.3	Ni^{2+}	Na_2CO_3 (K_2CO_3)	$2NiSO_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O =$ $= Ni_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2NaHCO_3 +$ $+ Na_2SO_4$	Зелений осад
6.2.4	Ni^{2+}	α-нітрозо-β-нафтол $C_{10}H_6(NO)OH$		Утворюється бурий осад, розчинний у кислотах

Закінчення додатку 5

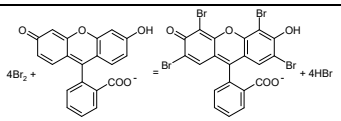
6.3.1	Cu^{2+}	NH_4OH	$2CuSO_4 + 2NH_4OH =$ $= Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$ $Cu_2(OH)_2SO_4 + 6NH_4OH_{(K.)} +$ $+ (NH_4)_2SO_4 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 +$ $+ 8H_2O$	Поява синьо-зеленого осаду, з наступним переходом у васильково-синій розчин
6.3.2	Cu^{2+}	Купферон $C_6H_5N_2O_2NH_4$		Поява сіруватого осаду
6.4.1	Cd^{2+}	H_2S	$Cd(NO_3)_2 + H_2S = CdS\downarrow + 2HNO_3$	Поява світло-жовтого осаду
6.4.2	Cd^{2+}	Дифеніл-карбазид $C_{13}H_{14}N_4O$		Поява фіалкового кольору

ДОДАТОК 6

РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ АНІОНІВ

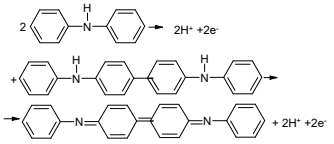
№	Іон	Реактив	Хімізм	Спостереження
7.1.1	SO_4^{2-}	$BaCl_2$	$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$	Поява білого осаду
7.1.2	SO_4^{2-}	$BaCl_2 + KMnO_4$	$Na_2SO_4 + BaCl_2 + KMnO_4 = BaSO_4 \cdot KMnO_4\downarrow + 2NaCl$	Поява фіолетового осаду
7.1.3	SO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbSO_4\downarrow + 2NaNO_3$	Поява білого осаду
7.2.1	SO_3^{2-}	$Sr(NO_3)_2$	$Na_2SO_3 + Sr(NO_3)_2 = SrSO_3\downarrow + 2NaNO_3$	Поява білого осаду
7.2.2	SO_3^{2-}	$AgNO_3$	$Na_2SO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SO_3\downarrow + 2NaNO_3$ $Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 = 2Na[AgSO_3]$ $2Na[AgSO_3] + t^\circ \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2Ag\downarrow$ $Ag_2SO_3 + 4NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + (NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$	
7.2.3	SO_3^{2-}	I_2	$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$	Знебарвлення розчину йоду
7.2.4	SO_4^{2-}	$KMnO_4 + H_2SO_4$	$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$	Знебарвлення фіалкового розчину
7.2.5	SO_3^{2-}	HCl	$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$	Поява характерного запаху
7.3.1	$S_2O_3^{2-}$	$AgNO_3$	$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S_3O_3\downarrow + 2NaNO_3$ $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + H_2SO_4$	Поява білого осаду, який переходить у чорний
7.3.2	$S_2O_3^{2-}$	I_2	$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$	Знебарвлення розчину йоду
7.3.3	$S_2O_3^{2-}$	HCl	$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$	Помутніння розчину

7.4.1	$C_2O_4^{2-}$	$CaCl_2$	$Na_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4\downarrow +$ $+ 2NaCl$	Поява білого осаду
7.4.2	$C_2O_3^{2-}$	$KMnO_4$ (H_2SO_4)	$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 +$ $+8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 +$ $+ 5Na_2SO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$	Знебарвлення фіалкового розчину
7.5.1	F^-	$CaCl_2$	$2NaF + CaCl_2 = CaF_2\downarrow + 2NaCl$	Поява білого осаду
7.5.2	F^-	H_2SO_4 (конц.), скло	$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow$ $Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2 +$ $+ 28HF = 4SiF_4\uparrow + Na_2SiF_6 +$ $+ CaSiF_6 + 14H_2O$ $SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4\downarrow + 4HF$	Поверхня скла стає матовим
7.6.1	CO_3^{2-}	$AgNO_3$	$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2CO_3\downarrow$ $+ 2NaNO_3$ $Ag_2CO_3 + 2H_2O = 2AgOH\downarrow +$ $+ CO_2\uparrow + H_2O$ $2AgOH = Ag_2O + H_2O$	Поява білого осаду, який з часом темніє
7.6.2	CO_3^{2-}	Мінеральні та ацетатна кислоти	$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl +$ $+ CO_2\uparrow + H_2O$	Виділення газу
7.7.1	SiO_3^{2-}	$AgNO_3$	$Na_2SiO_3 + 2AgNO_3 =$ $= Ag_2SiO_3\downarrow + 2NaNO_3$	Поява жовтого осаду
7.7.2	SiO_3^{2-}	NH_4Cl	$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl + 2H_2O =$ $= H_2SiO_3\downarrow + 2NH_4OH + 2NaCl$	Поява осаду
7.7.3	SiO_3^{2-}	Розведені кислоти	$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl +$ $+ H_2SiO_3\downarrow$	Поява осаду
7.8.1	PO_4^{3-}	$AgNO_3$	$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 =$ $= Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$	Поява жовтого осаду
7.8.2	PO_4^{3-}	Магнезіальна суміш $MgCl_2 +$ $+ NH_4Cl +$ $+ NH_4OH$	$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH =$ $= MgNH_4PO_4\downarrow +$ $+ 2NaCl + H_2O$	Поява кристалічного осаду
7.8.3	PO_4^{3-}	$(NH_4)_2MoO_4$	$(NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 +$ $+ 24HNO_3 =$ $= (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow +$ $+ 24NH_4NO_3 + 10H_2O$	Жовтий кристалічний осад

7.9.1	$B_4O_7^{2-}$	$AgNO_3$	$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 + 3H_2O =$ $= 2AgBO_2\downarrow + 2NaNO_3 +$ $+ 2H_3BO_3$ $2AgBO_2 + 2H_2O = Ag_2O\downarrow +$ $+ 2H_3BO_3$	Поява білого осаду, який переходить у бурий
7.9.2	$B_4O_7^{2-}$	$CH_3OH +$ H_2SO_4(к.)	$3CH_3OH + H_3BO_3 =$ $= (CH_3O)_3B\uparrow + 3H_2O$	
8.1.1	Cl^-	$AgNO_3$	$NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow +$ $+ NaNO_3$ $AgCl\downarrow + 2NH_4OH =$ $= [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O$ $[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 =$ $= AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$ $2AgCl + 2Na_2S_2O_3 =$ $= Na_2[Ag_2(S_2O_3)] + 2NaCl$ $AgCl + 2NaCN =$ $= Na[Ag(CN)_2] + NaCl$	Поява білого осаду, розчинного в аміаку
8.1.2	Cl^-	$KMnO_4$	$10NaCl + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4$ $= 2MnSO_4 + 5Cl_2\uparrow + 5Na_2SO_4$ $+ K_2SO_4 + 8H_2O$	Поява запаху хлору
8.1.3	Cl^-	$K_2Cr_2O_7 +$ H_2SO_4 (конц.)	$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 =$ $2CrO_2Cl_2 + 2KHSO_4 +$ $+ 4NaHSO_4 + 3H_2O$	Поява парів бурого кольору
8.2.1	Br^-	Cl_2	$2NaBr + Cl_2 = Br_2 + 2NaCl$	Поява коричнювато-жовтого кольору
8.2.2	Br^-	Флуорес-цеїн		Поява червоного кольору
8.2.3	Br^-	$AgNO_3$	$NaBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow +$ $+ NaNO_3$ $AgBr\downarrow + 2NH_4OH =$ $= [Ag(NH_3)_2]Br + H_2O$ $[Ag(NH_3)_2]Br + 2HNO_3 =$ $= AgBr\downarrow + 2NH_4NO_3$ $AgBr + 2Na_2S_2O_3 =$	Поява жовтуватого осаду

			$= Na_2[Ag_2(S_2O_3)] + 2NaBr$ $AgBr + 2NaCN =$ $+ Na[Ag(CN)_2] + NaBr^-$	
8.2.4	Br^-	$K_2Cr_2O_7$	$6NaBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 =$ $= Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + 4K_2SO_4 +$ $+ 7H_2O$	Поява вільного брому
8.2.4	Br^-	$KMnO_4$	$10KBr + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$ $2MnSO_4 + 5Br_2 + 6K_2SO_4 +$ $+ 8H_2O$ $10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ =$ $2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O$	Поява вільного брому
8.3.1	I^-	$AgNO_3$	$NaI + AgNO_3 = AgI\downarrow + NaNO_3$ $2AgI + 2Na_2S_2O_3 =$ $= Na_2[Ag_2(S_2O_3)] + 2NaI$ $AgI + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2]+$ $+ NaI$	Поява жовтого осаду
8.3.2	I^-	H_2SO_4 (конц/)	$2KI + 3H_2SO_4 = I_2 + 2KHSO_4 +$ $+ SO_2\uparrow + 2H_2O$ $6KI + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 6KHSO_4$ $+ S\downarrow + 4H_2O$	Поява вільного йоду
8.3.3	I^-	$CuSO_4$	$4KI + 2CuSO_4 = 2CuI\downarrow + I_2 +$ $+ 2K_2SO_4$	Поява червоно-бурого кольору
8.3.4	I^-	$Pb(NO_3)_2$	$2KI + Pb(NO_3)_2 = PbI_2\downarrow +$ $+ 2KNO_3$	Поява жовтого осаду
8.3.5	I^-	HNO_2	$2KI + 2HNO_2 + 2HCl = I_2 +$ $+ 2NO\uparrow + 2KCl + 2H_2O$	Поява вільного йоду
8.3.6	I^-	$KMnO_4$	$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$ $= 2MnSO_4 + 5I_2 +$ $+ 6K_2SO_4 + 8H_2O$ $KI + 2KMnO_4 + H_2O =$ $2MnO_2\downarrow + KIO_3 + 2KOH^-$	Поява вільного йоду
8.3.7	I^-	Cl_2	$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$ $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 +$ $+ 10HCl$	Поява вільного йоду
8.3.8	I^-	HgI_2	$2KI + HgCl_2 = HgI_2\downarrow + 2KCl$ $HgI_2 + 2KI_2 = K_2[HgI_4]$	Поява червоного осаду, який зникає у

				надлишку реактиву
8.4.1	S^{2-}	$AgNO_3$	$Na_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S\downarrow +$ $+ 2NaNO_3$	Поява чорного осаду
8.4.2	S^{2-}	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS\downarrow +$ $+ 2NaNO_3$	Поява чорного осаду
8.4.3	S^{2-}	$Cd(NO_3)_2$	$Na_2S + Cd(NO_3)_2 = CdS\downarrow +$ $+ 2NaNO_3$	Поява жовтого осаду
8.4.4	S^{2-}	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] =$ $= Na_4[Fe(CN)_5NOS]$	Поява червоного забарвлення
8.5.1	SCN^-	$AgNO_3$	$NaSCN + AgNO_3 = AgSCN\downarrow +$ $+ NaNO_3$	Поява білого осаду
8.5.2	SCN^-	$Hg(NO_3)_2$	$2KSCN + Hg(NO_3)_2 =$ $= Hg(SCN)_2\downarrow + 2KNO_3$ $Hg(SCN)_2 + 2KSCN =$ $= K_2[Hg(SCN)_4]$	Поява білого осаду з наступним розчиненням
8.5.3	SCN^-	$Fe(NO_3)_3$	$6KSCN + Fe(NO_3)_3 =$ $K_3[Fe(SCN)_6] + 3KNO_3$ $6SCN^- + Fe^{3+} = [Fe(SCN)_6]^{3-}$	Поява кривавo-червоного забарвлення
8.5.4	SCN^-	$Co(NO_3)_2$	$4KSCN + Co(NO_3)_2 =$ $= K_2[Co(SCN)_4] + 2KNO_3$	У водно-органічному середовищі поява синього забарвлення
8.5.5	SCN^-	$Cu(NO_3)_2$	$2KSCN + Cu(NO_3)_2 =$ $= Cu(SCN)_2\downarrow + 2KNO_3$	Поява чорного осаду
8.6.1	CN^-	$AgNO_3$	$NaCN + AgNO_3 = AgCN\downarrow +$ $+ NaNO_3$	Поява білого осаду
8.6.2	CN^-	$(NH_4)_2S_2$	$(NH_4)_2S_2 + KCN = KSCN +$ $+ (NH_4)_2S$	-
8.7.1	NO_3^-	Cu	$2KNO_3 + 3Cu + 4H_2SO_4 =$ $= 3CuSO_4 + 2NO\uparrow + K_2SO_4 +$ $+ 4H_2O$ $2NO + O_2 = NO_2$	Поява бурого газу
8.7.2	NO_3^-	$FeSO_4$	$2KNO_3 + 6FeSO_4 + 4H_2SO_4 =$ $3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2NO\uparrow +$ $+ 4H_2O$	Появава коричневого кольору

			$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4$ $Fe^{2+} + NO = [Fe(NO)]^{2+}$	
8.7.3	NO_3^-	Дифеніл-амін $(C_6H_5)_2NH$		Поява синього кольору
8.8.1	NO_2^-	H_2SO_4	$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 +$ $+ HNO_2$ $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO\uparrow +$ $+ H_2O$ $2NO + O_2(пов.) = 2NO_2\uparrow$	Поява бурих парів
8.8.2	NO_2^-	Al	$KNO_2 + 2Al + KOH + H_2O =$ $= 2KAlO_2 + NH_3\uparrow$	Поява газу
8.8.3	NO_2^-	$KMnO_4$	$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$ $= 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 +$ $+ 3H_2O$	Обезбарвлення розчину
8.9.1	CH_3COO^-	H_2SO_4	$2CH_3COONa + H_2SO_4 =$ $= 2CH_3COOH + Na_2SO_4$	Запах ацетатної кислоти
8.9.2	CH_3COO^-	C_2H_5OH $+ H_2SO_4$ (конц.)	$CH_3COOH + C_2H_5OH =$ $= CH_3COOC_2H_5 + H_2O$	Поява характерного запаху
8.9.3	CH_3COO^-	$Hg_2(NO_3)_2$	$2CH_3COONa + Hg_2(NO_3)_2 =$ $= Hg_2(CH_3COO)_2\downarrow + 2NaNO_3$ $2CH_3COO^- + Hg_2^{2-} =$ $= Hg_2(CH_3COO)_2$	Поява білого осаду
8.9.4	CH_3COO^-	$FeCl_3$	$CH_3COONa + FeCl_3 + 2H_2O =$ $= Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow +$ $+ NaCl + 2HCl$	Поява коричневого кольору

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

Базель Ярослав Рудольфович
Воронич Ольга Гаврилівна
Кормош Жолт Олександрович

Практичний курс
аналітичної хімії

Навчальний посібник
Частина 1

Редактор і коректор М. П. Гребенюк
Технічний редактор А. В. Паламарчук

Підп. до друку 26.01.05. Формат 60х84 1/16. Папір офс. Гарн. Тайсм. Друк цифровий. Обсяг 15,11 ум. друк. арк.. 8 обл.-вид. арк. Наклад 300 пр. Зам. 1187. Редакційно-видавничий відділ “Вежа” Волинського державного університету імені Лесі Українки (43025 м. Луцьк, просп. Волі, 13). Друк – РВВ “Вежа” Волинського державного університету імені Лесі Українки (43025 м. Луцьк, просп. Волі, 13). Свідоцтво Держкомінформу ДК № 590 від 07.09.2001.