



Funded by the
Erasmus+ Programme
of the European Union

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Т. В. Солодовнік

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів*

Видання друге, доповнене

**Черкаси
2019**

УДК 543(076)
ББК 24.4
С60

Гриф надано Міністерством освіти
і науки, молоді та спорту України,
лист № 1/11-5575 від 04.07.2011 р.

Рецензенти:

*Сейфулліна І. Й., д.х.н., професор, Одеський національний університет
ім. І. І. Мечникова,
Столяренко Г. С., д.т.н., професор, Черкаський державний технологічний
університет,
Мінаєв Б. П., д.х.н., професор, Черкаський національний університет
ім. Б. Хмельницького*

Солодовнік Т. В. Аналітична хімія: практикум : навч. посіб.
С 60 [Електронний ресурс] / [Текст] /Т. В. Солодовнік ; М-во освіти і науки
України, Черкас. держ. технол. ун-т. – Вид. 2-ге, доп. – Черкаси : видавець
Гордієнко Є.І., 2019. – 308 с.
ISBN

Навчальний посібник включає теоретичний матеріал курсів аналітичної хімії та інструментальних методів аналізу, а також комплекс лабораторних робіт, практичних завдань, перелік контрольних питань та зразки тестів для перевірки знань. Подано довідниковий матеріал і матеріали для модульного контролю знань студентів.

Видання спрямоване на розвиток практичних навичок та дослідницьких підходів при виконанні експериментальних завдань.

Перше видання книги: Солодовнік Т. В. Аналітична хімія: практикум : навч. посіб. – Черкаси : ЧДТУ, 2011. – 275 с.

Друге видання доповнено розробками в рамках міжнародного проекту «Water Harmony Erasmus+».

Для студентів вищих закладів освіти.

УДК 543(076)
ББК 24.4

ПЕРЕДМОВА

Аналітична хімія є експериментальною наукою, яка ґрунтується на фундаментальних закономірностях будь-яких процесів у природі, на закономірностях проходження хімічних реакцій, на основних законах хімії. Тому при її вивченні велика увага приділяється вмінню дослідника виконувати практичні задачі, пов'язані з встановленням якісного і кількісного складу речовин та їх сумішей, а також підвищенню рівня та конкурентоспроможності фахівців у галузі проведення хімічного аналізу при застосуванні сучасних методик та обладнання нового покоління. Мета викладання дисципліни полягає в навчанні студентів теоретичних основ аналітичної хімії та здобутті ними навичок практичного застосування методів аналітичної та інструментальної хімії, а також вміння оцінювати одержані результати та робити висновки.

Практикум з курсу «Аналітична хімія» призначений для студентів спеціальностей «Хімічні технології та інженерія» і «Харчові технології». Книга складається з трьох основних частин. Перша частина присвячена якісному аналізу і містить 16 лабораторних робіт, які включають методику виконання якісних реакцій на катіони за кислотно-лужною та сульфідною класифікаціями, їх систематичний і дробний аналіз, а також якісних реакцій на аніони, які поділяються на три групи залежно від солей Барію та Аргентуму. Друга частина містить 12 лабораторних робіт з кількісного аналізу, які охоплюють гравіметричний і титриметричний аналіз. Третя частина присвячена інструментальним методам аналізу та містить 14 лабораторних робіт з фотоколориметрії, нефелометрії, поляриметрії, рефрактометрії, вольамперометрії, кулонометрії, потенціометрії, кондуктометрії, амперометрії, хроматографії.

Окремо виділено загальні відомості про техніку безпеки і правила роботи в хімічній лабораторії, основні операції хімічного аналізу та методику їх виконання. Посібник містить розділ, присвячений статистичній обробці даних хімічного експерименту. У додатках наведено довідникові дані, необхідні для виконання розрахунків, а також рекомендовані плани складання звітів до лабораторних робіт з якісного та кількісного аналізу, які дозволяють цілком інформативно представити результати роботи.

При написанні практикуму використовувалися сучасна українська хімічна термінологія та номенклатура згідно з Державним стандартом України ДСТУ 2439-94 «Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення».

В основу практикуму покладено багаторічний досвід роботи викладачів кафедри хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету. Автор дякує рецензенту Столяренку Геннадію Степановичу за цінні зауваження і побажання та колегам і друзям Галагану Ростиславу Левковичу, Григор'євій Галині Вікторівні, Гончаренко Людмилі Василівні, Сафоновій Олені Федорівні за допомогу в підготовці другого видання практикуму.

Друге видання навчального посібника включає лабораторні роботи, оновлені за рахунок сучасного обладнання та приладів, які придбані в рамках міжнародного проекту «Water Harmony Erasmus+», що фінансується за грантом Європейського Союзу (<http://waterheu.wpengine.com>). Щира подяка професору Харші Ратनावірі (Harsha Ratnaweera) – координатору проекту від Норвезького університету природничих наук (NMBU) за сприяння розвитку та оснащення лабораторії аналітичного контролю кафедри хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету.

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука, яка вивчає властивості та процеси перетворення речовин з метою встановлення їх хімічного складу. Для визначення складу речовини необхідно встановити, які елементи або їх сполуки та в яких кількісних співвідношеннях містяться у досліджуваному об'єкті. Залежно від характеру поставленої задачі розрізняють якісний та кількісний аналіз.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається аналізована речовина та які іони, групи атомів або молекули входять в її склад. При дослідженні складу невідомої речовини якісний аналіз завжди виконується перед кількісним, тому що вибір методу кількісного аналізу залежить від даних, одержаних внаслідок якісного аналізу. Якісний хімічний аналіз в основному ґрунтується на перетворенні аналізованої речовини в будь-яку нову сполуку, яка характеризується певними властивостями: кольором, фізичним станом, кристалічною або аморфною структурою, специфічним запахом і т. ін. Таке хімічне перетворення називають *якісною аналітичною реакцією*, а речовини, які є причиною цих перетворень, – *реактивами*.

Кількісний аналіз дає можливість встановити кількісні співвідношення складових частин конкретної сполуки або суміші речовин. На відміну від якісного, кількісний аналіз дає змогу визначити вміст окремих компонентів аналізованої речовини або загальний вміст визначуваної речовини в досліджуваному об'єкті. Методи якісного та кількісного аналізу, які дозволяють визначати в аналізованій речовині вміст окремих елементів, називають *елементним аналізом*; функціональних груп – *функціональним аналізом*; індивідуальних хімічних сполук – *молекулярним аналізом*; окремих структурних компонентів гетерогенних систем – *фазовим аналізом*. За способом виконання розрізняють хімічні, фізико-хімічні та фізичні методи. Однак більшість методів ґрунтується на хімічних перетвореннях, які супроводжуються зміною фізичних величин, тому такий поділ методів аналітичної хімії можна вважати умовним. Між фізичними та фізико-хімічними методами не завжди можливо встановити чітку межу, тому їх часто об'єднують під загальною назвою *інструментальні методи*. Залежно від поставленої задачі, властивостей аналізованої речовини та інших умов склад речовини виражають по-різному. Хімічний склад речовини може бути охарактеризований масовою часткою елементів, їх оксидів або інших сполук. Склад сплавів зазвичай виражають масовою часткою (%) складових елементів; склад руди, мінералів – вмістом елементів у перерахунку на їх сполуки, найчастіше – оксиди.

Теоретичною основою аналітичної хімії є ряд фундаментальних законів і положень загальної хімії, в першу чергу, – періодичний закон Д. І. Менделєєва, теорія електролітичної дисоціації, закон діючих мас, закон еквівалентів, закон збереження маси речовини та енергії. Характерною особливістю сучасної аналітичної хімії є використання інструментальних методів аналізу та автоматичних методів контролю, що дає можливість упродовж декількох хвилин встановити склад, а в окремих випадках – і структуру аналізованих об'єктів.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ТА ПРАВИЛА РОБОТИ У ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Техніка безпеки

- Студент допускається до роботи в лабораторії тільки після проведення інструктажу з техніки безпеки, що підтверджується відповідними підписами студента і викладача, який проводив інструктаж, у спеціальному журналі.
- Забороняється працювати одному в лабораторії, адже в разі нещасного випадку нема кому надати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки.
- Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися правил техніки безпеки, а також зберігати чистоту, тишу та порядок.
- Кожний студент повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту (ящик з просіяним піском та совком для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник) та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги (KMnO_4 , H_3BO_3 , NaHCO_3 , етиловий спирт, йод, вата, бинти, пластир, мазь від опіків).
- Категорично забороняється в лабораторії вживати їжу, пити воду, курити.
- Приступати до виконання роботи можна тільки після засвоєння техніки її виконання.
- Всі досліди необхідно виконувати тільки в чистому посуді, а після проведення експерименту посуд слід ретельно вимити.
- Під час роботи необхідно стежити, щоб реактиви не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луги та ін.) викликають опіки, руйнування шкіри та слизових оболонок.
- Категорично забороняється брати реактиви руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно направляючи на себе газу чи пару легкими рухами рук. Не можна нахилитися над посудом і вдихати на повні груди.
- Банки, склянки чи інший посуд для зберігання реактивів повинні мати етикетки з назвою речовини.
- Відпрацьовані розчини, після виконання дослідів треба виливати тільки в банки з етикетками «для відходів» або у спеціально призначений посуд.
- Реакції, які можуть супроводжуватися сильним розігріванням, слід проводити тільки в посуді з хімічного скла.
- Набирати їдкі рідини в піпетку необхідно тільки за допомогою груші.
- Нагрівати розчини на плитці слід тільки в посуді з хімічного скла без пробки. При цьому посуд має бути сухим зовні. Переносити нагріті предмети необхідно за допомогою рушника чи серветки.

Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами

- Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, дібром, хлороформ, ацетон, бензол, толуол, нітроген діоксид (NO_2) тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі в рукавичках.

- Досліди з вогнєнебезпечними речовинами (наприклад, ефір, ацетон, бензол) потрібно виконувати подалі від вогню і ввімкнених електроплиток. Нагрівати легкозаймисті рідини можна лише на попередньо нагрітій водяній бані.
- Концентровану сульфатну кислоту слід завжди додавати у воду.

Перша допомога при опіках та отруєннях

- При теплових опіках необхідно зробити примочки етанолом або водним розчином калій тетраоксоманганату (VII) з масовою часткою речовини $\omega(\text{KMnO}_4) = 5\%$.
- При хімічних опіках їдкими речовинами (кислотами чи лугами) необхідно промити уражене місце великим об'ємом водопровідної води, а тоді водним розчином NaHCO_3 з масовою часткою речовини $\omega(\text{NaHCO}_3) = 3\%$ (розведеним розчином CH_3COOH), після чого знову промити великим об'ємом води. Аналогічним способом запобігають пошкодженню одягу чи взуття, коли на них потрапляє кислота або луг. Якщо при нещасному випадку пошкоджені очі, необхідно промити їх великим об'ємом води, а потім – розведеним розчином боратної (III) кислоти (H_3BO_3) і негайно звернутися до лікаря.
- При вдиханні парів дибромиду треба глибоко подихати над етанолом (етиловим спиртом), а потім випити молоко і вийти на свіже повітря.
- Небезпечно пробувати на смак і нюхати отруйні і взагалі невідомі речовини.

Робоче місце

- Місце на лабораторному столі, за яким працює студент, закріплюється за ним на весь час його роботи у цій лабораторії. Це робоче місце студента, за збереження якого він відповідає.
- На робочому місці не повинно бути сторонніх речей, які не мають відношення до виконання завдань.
- Кожний студент повинен виконувати всі досліди тільки на своєму робочому місці.
- Реактив необхідно брати піпеткою і переносити, не торкаючись кінчиком піпетки стінок пробірки чи іншого посуду, в якому проводять реакцію. Оскільки невикористану частину розчину реактиву не можна зливати назад у склянку з реактивом, то для роботи набирають у піпетку невелику кількість розчину.
- Склянки з реактивами повинні знаходитись на постійних місцях, виймати їх з ящика чи переносити з одного столу на інший, брати будь-який посуд або прилади з чужого робочого місця категорично забороняється.
- Перш ніж залишити лабораторію, кожний студент повинен прибрати своє місце роботи, закрити водопровідні крани та вимкнути електрику.

ОСНОВНІ ОПЕРАЦІЇ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ТА ЇХ ВИКОНАННЯ

Миття хімічного посуду

При проведенні якісного і кількісного аналізу з малими об'ємами розчину особливу увагу слід звертати на миття та чистоту хімічного посуду, оскільки забруднення посуду різними хімічними речовинами може призвести до помилки при встановленні якісного і кількісного складу досліджуваного об'єкта. Хімічний посуд миють водопровідною водою. Тверді часточки, які пристали до стінок посуду, знімають йоржиком або спеціальною паличкою і споліскують дистильованою водою з промивалки (рисунок 1.1). В тому випадку, коли механічні дії не дають позитивного результату, пробірки обробляють миючими рідинами: хромовою сумішшю (розчин калій дихромату $K_2Cr_2O_7$ у сульфатній кислоті H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$)), розчином господарчого мила, синтетичними миючими засобами, гарячим підкисленим чи лужним розчином $KMnO_4$, содою тощо.

Посуд, оброблений миючими засобами, промивають кілька разів водопровідною водою. Посуд вважається чистим, якщо на його стінках при виливанні води не залишається крапель. Краплі простої води залишають після висихання сольові плями на стінках посуду.

Після того, як посуд вимитий і перевірений таким чином на чистоту, споліскують його внутрішні стінки 3–5 разів невеликими порціями дистильованої води з промивалки для видалення залишків водопровідної води і зовні насухо витирають рушником (внутрішні стінки посуду витирати не можна!).

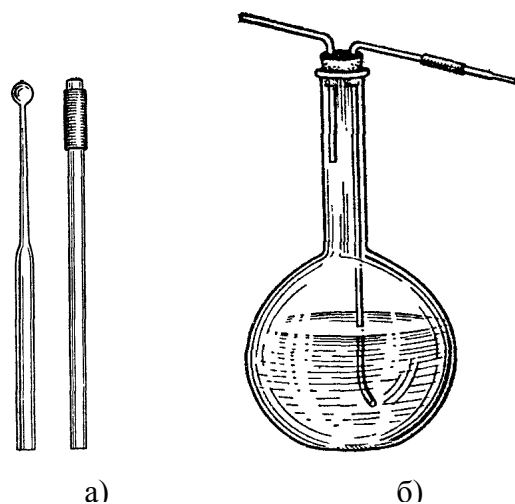


Рисунок 1.1 – Пристосування для миття хімічного посуду:
а) скляні палички; б) промивалка

Подрібнення твердих речовин

Щоб тверді речовини краще розчинялись, їх подрібнюють. Для цього у лабораторії використовують фарфорові, агатові, сталеві, чавунні ступки різних розмірів.

Розчинення речовин

Більшість аналітичних реакцій проходить у водних розчинах, і для розчинення речовин користуються дистильованою водою. Якщо речовина не розчиняється у холодній, теплій або гарячій воді, то використовують водні розчини

кислот або концентровані кислоти (хлоридна (HCl), сульфатна (H_2SO_4), нітратна (HNO_3) кислоти або суміш хлоридної і нітратної кислот), рідше – розчини лугів або органічні розчинники (етанол, хлороформ, ацетатна кислота (CH_3COOH)). При розчиненні солей, які легко гідролізують (наприклад станум (II) хлорид, бісмут (III) хлорид), до води додають відповідні кислоти.

Нагрівання і випарювання рідин

Для нагрівання, кип'ятіння рідин, випарювання і прожарювання використовують газові і спиртові пальники та електричні плитки. Залежно від характеру речовини і посуду (пробірка, колба, стакан) нагрівають на відкритому вогні, на азбестовій сітці, на водяній, пісочній або повітряній бані. Розчини в пробірках нагрівають лише на водяній бані. Замість бані можна використовувати хімічний стакан на 250 см^3 , накритий кришкою, в якій є отвори для пробірок.

Кип'ятити розчини краще у хімічному стакані або у фарфоровому тиглі (чашці), для випарювання рідин з розчинів і висушування твердих речовин використовують інфрачервоні лампи.

Нейтральні, кислі та лужні розчини, які не роз'їдають глазуровану поверхню, випарюють у фарфорових чашках на водяній або пісочній бані, на газовому пальнику або на електричній плитці через азбестову сітку.

Щоб уникнути втрат через розбризкування під час випарювання, рідину мішають скляною паличкою. Отруйні або з неприємним запахом речовини випарюють у витяжній шафі. Випарювати розчин краще на водяній або пісочній бані. Якщо залишок після випарювання потрібно прокалити, то фарфорову чашку беруть за край тигельними щипцями, ставлять на фарфоровий трикутник і нагрівають полум'ям газового пальника.

Водяні, пісочні і повітряні бані використовують тоді, коли необхідно уникнути прямого нагрівання посуду, в якому проходить хімічна реакція.

Осадження речовин

Метою осадження є одержання крупнокристалічного практично нерозчинного осаду певного хімічного складу, оскільки дрібнокристалічний осад більш забруднений і важче відокремлювати його від маточного розчину. Для одержання великих кристалів осаду розчин слід перемішувати після додавання кожної краплі реагенту. Осадження ведуть так, щоб пересичення розчину відносно сполуки, яку осаджують, було мінімальним, тоді утворюється менше дрібних кристалів.

Фільтрування

Для фільтрування використовують лійки і фільтри. Найчастіше фільтрують через паперові фільтри (звичайний і складчастий). Для цього фільтрувальний папір складають вчетверо, обрізають ножицями по коловій лінії з урахуванням розміру лійки, один шар відокремлюють від трьох інших і одержаний конус укладають у скляну лійку. Фільтр обрізають так, щоб він не доходив до краю лійки на 3–5 мм. Укладений у лійку фільтр змочують дистильованою водою і починають фільтрувати. Розчин з осадом наливають по скляній паличці, яку тримають трохи похило. Щоб не розірвати фільтр, струмінь рідини з осадом направляють на ту частину фільтра, яка складається з трьох секторів паперу.

Щоб рідина не переливалась через край фільтра і не забруднила фільтрат, фільтр наповнюють, не доходячи до його країв на 5–7 мм. Профільтрований розчин, який витікає з лійки, називається **фільтратом**. Він повинен бути прозорим. Якщо фільтрат непрозорий, фільтрування повторюють крізь той же самий фільтр, щоб зменшити його пори.

Фільтрування через вату

У відтягнутий кінець піпетки щільно вставляють маленький тампон вати так, щоб частина його виходила назовні, і потім набирають розчин.

Фільтрування через смужку фільтрувального паперу

Смужку фільтрувального паперу складають вчетверо і, змочивши її двома краплями води, поміщають на годинникове скло поряд з рідиною. Рідину відсмоктують піпеткою через папір.

Центрифугування

Для прискорення відокремлення осаду і для більш повного звільнення осаду від фільтрату використовують фільтрування під вакуумом або за допомогою центрифуги (рисунок 1.2). При цьому осад збирається у звужений кінець пробірки, а розчин стає прозорим. Верхній прозорий шар над осадом називається **центрифугатом**.

Для відокремлення осаду від розчину за допомогою центрифуги у два протилежно поставлені патрони вставляють пробірки, наповнені рівними об'ємами рідини (води). Якщо треба відокремити розчин від осаду в одній пробірці, то в іншу наливають такий само об'єм води. Без виконання цієї умови вібрація, яка виникає при обертанні, може призвести до викривлення осі центрифуги. **Відкривати кришку та зупиняти центрифугу рукою або якимось предметом до повної зупинки двигуна категорично забороняється!**

При відокремленні іонів обов'язково перевіряють повноту осадження, тобто, відділивши осад, який утворився, у пробірку з центрифугатом додають 1–2 краплі осаджувача. Якщо в розчині з'являється каламуть, то додають ще 3–5 крапель реактиву, перемішують, центрифугують (або дають відстоятися) і знову повторюють перевірку повноти осадження.



Рисунок 1.2 – Центрифуга лабораторна CM-6MT

Промивання осадів

Відокремлений від рідини осад на фільтрі часто містить небажані розчинені речовини, які заважатимуть подальшому аналізу осаду. Тому осад на фільтрі обережно промивають дистильованою водою або розчинами відповідних речовин, наявність яких не заважатиме подальшому аналізу.

При відокремленні осаду центрифугуванням центрифугат відокремлюють піпеткою і до осаду додають 1–2 см³ дистильованої води (або спеціальної промивної рідини), ретельно перемішують скляною паличкою і знову центрифугують. Таку операцію повторюють 2–3 рази.

Розчинення осадів

Розчинення осадів проводять у пробірці або на фільтрі, або у фарфоровій чашці, додаючи краплями розчинник (розчини кислот, лугів чи солей) і перемішуючи скляною паличкою (якщо осад знаходиться у пробірці чи у чашці).

Речовини виявляють за допомогою аналітичних хімічних реакцій або за спостереженням деяких фізичних властивостей речовин.

Порядок виконання дослідів

1. До виконання дослідів приступають лише після того, як переконалися в наявності на робочому місці всіх необхідних для роботи реактивів і обладнання.
2. При виконанні досліду строго дотримуються методичних рекомендацій щодо порядку і послідовності операцій.
3. Треба дотримуватися всіх застережних заходів (робота у витяжній шафі, обережне поводження з нагрівальними приладами, горючими і небезпечними речовинами).
4. Уважно спостерігають за проходженням досліду, відмічають всі його зміни, привчаючись робити зі спостережень висновки та узагальнення. Якщо результати досліду недостатньо показові, його проводять удруге. Якщо допущена яка-небудь помилка або втрата частини досліджуваної речовини, то роботу одразу ж зупиняють і починають спочатку.

Ведення лабораторного журналу

1. Результати спостережень під час виконання дослідів та їх аналізу записують у зошит для лабораторних робіт з аналітичної хімії, який називається лабораторним журналом. Це робочий журнал студента, документ, який відображає всю його роботу.
2. Всі записи в лабораторному журналі повинні робитися ручкою чітко і охайно. Ніяких записів в інших зошитах, на чернетках або на окремих аркушах паперу робити не дозволяється.
3. Не можна робити обчислення чи записи на окремих листках паперу і записувати в журнал готові результати, оскільки це призводить до помилок. Додаткові записи треба виконувати в журналі на спеціально відведених для цього сторінках.

ЧАСТИНА I

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

В основі хімічних методів аналізу лежать хімічні реакції. В якісному аналізі використовують лише ті хімічні реакції, які супроводжуються певним *зовнішнім ефектом*: утворенням або розчиненням осаду, утворенням або руйнуванням забарвленої розчинної сполуки, виділенням газоподібної речовини. Такі реакції називаються *аналітичними*, а реактиви, за допомогою яких вони проводяться, – *аналітичними реагентами*.

Успішне застосування аналітичних реагентів залежить від *чутливості* аналітичних реакцій. Під чутливістю реакції розуміють ту найменшу кількість речовини (іона), яку можна виявити за допомогою цього реагенту. Кількісно чутливість реакції характеризується *границею виявлення* (г/см^3) та *мінімальним об'ємом розчину* (см^3) з таким вмістом речовини.

Залежно від кількості речовини, що використовується для аналізу, розрізняють **макро-, мікро- та напівмікроаналіз**. Метод аналізу, для якого беруть 0,1–1 г речовини, називають макрометодом, менше 0,01 г речовини – мікрометодом, 0,01–0,1 г речовини – напівмікрометодом.

При виборі аналітичного реагенту велике значення має його специфічність, що характеризує розмаїття іонів, з якими даний реагент дає подібний зовнішній ефект реакції. Ті реагенти, що дають можливість виявляти один вид іонів у присутності інших, називають *специфічними*. Зазвичай специфічних реагентів, що реагують тільки з одним видом іонів, дуже мало. Аналітичні реагенти, які взаємодіють з обмеженою кількістю видів іонів, називають *вибірковими* або *селективними*. Крім специфічних і селективних реагентів, розрізняють ще *групові та загальні* реагенти, які реагують із більшою кількістю іонів.

Як правило, у розчині, що досліджується, наявні декілька різновидів іонів. Причому, багато з них дають схожі реакції та заважають при визначенні одних іонів у присутності інших. Такі іони називають *заважаючими*. В зв'язку з цим, реакції виявлення окремих різновидів іонів необхідно комбінувати таким чином, щоб при визначенні певних іонів усі інші, що заважають, були усунуті. Послідовність реакцій, що відповідає цій вимозі, називається **систематичним ходом аналізу**.

Систематичний хід аналізу ґрунтується на послідовному виділенні з розчинів окремих груп іонів, на поділі цих груп на підгрупи з подальшим визначенням окремих іонів за допомогою відповідних реакцій. При систематичному аналізі для експерименту беруть відносно великі наважки досліджуваного об'єкта і у відповідній послідовності виконують усі необхідні аналітичні операції (мінералізація, осадження, розчинення, фільтрування та ін), що пов'язані з виділенням іонів. Систематичний хід аналізу з певною надійністю дає можливість виділяти з розчинів і визначати окремі іони, які перебувають у складних сумішах. Однак, цей метод аналізу має і ряд недоліків, основним з яких є тривалість розділення іонів. Крім того, велика кількість окремих операцій може бути причиною часткової втрати досліджуваних іонів. Частина іонів може бути також втрачена внаслідок процесів співосадження. Враховуючи зазначені вище недоліки систематичного ходу аналізу, для виявлення іонів у сумішах застосовують **дрібний метод аналізу**.

Запропонував дробний метод аналізу, що застосовується у сучасній аналітичній хімії, М. О. Тананаєв. Дробний метод ґрунтується на використанні реакцій, за допомогою яких у будь-якій послідовності можна виявити визначувані іони в окремих невеликих порціях досліджуваного розчину. При використанні дробного методу відпадає необхідність у виділенні досліджуваних іонів з розчинів, а виявлення іонів ґрунтується на застосуванні специфічних реактивів, що дають змогу виявити визначуваний іон в присутності інших іонів. Проте, не завжди можна підібрати специфічні реакції для виявлення досліджуваних іонів. У таких випадках в дробному аналізі використовують спеціальний прийом – *маскування*, за допомогою якого усувається вплив заважаючих іонів. Виявлення дробним методом проводять в два етапи. Спочатку усувають вплив заважаючих іонів за допомогою відповідних реактивів або їх сумішей, а потім додають реактив, що дає забарвлення або осад з визначуваним іоном. При маскуванні заважаючі іони переводять у сполуки або в інші іони, які втрачають здатність реагувати з реактивами на визначувані іони. Існує декілька способів маскування іонів: переведення заважаючих іонів у стійкі комплекси, зміна валентності цих іонів за допомогою окисників або відновників, зміна *pH* середовища тощо. Основним способом маскування іонів, який застосовується в аналітичній хімії, є *комплексоутворення*. Використовуючи цей спосіб, для маскування підбирають такий реактив, який утворює із заважаючими іонами безбарвні міцні комплексні іони, які не реагують з реактивами на досліджувані іони.

Для виявлення катіонів та аніонів використовують різні схеми аналізу. Виявлення катіонів проводять, використовуючи такі класифікації катіонів на аналітичні групи:

1) сульфідна (в основі поділу катіонів на групи лежить відношення катіонів до карбонат-, сульфід- і хлорид-іонів);

2) амонійно-фосфатна (ґрунтується на відношенні до $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і розчинності фосфатів в ацетатній кислоті CH_3COOH і в розчині амоніаку – NH_4OH , на відношенні до HNO_3 і HCl);

3) кислотно-лужна (ґрунтується на відношенні катіонів до розбавлених хлоридної (HCl) і сульфатної (IV) (H_2SO_4) кислот та сильних основ-лугів (NaOH , KOH), на амфотерності і комплексоутворенні).

У пропонованому навчальному посібнику розглянуті:

– **кислотно-лужна система** якісного аналізу катіонів, яка має ряд переваг: аналітичні групи катіонів цієї системи близькі до природних груп хімічних елементів у Періодичній системі Д. І. Менделєєва; її практичне застосування не потребує багато часу; в цій системі катіонів не використовуються шкідливі реактиви;

– **сульфідна система** якісного аналізу катіонів, яка розширює можливості якісного аналізу речовини і дає змогу майбутнім спеціалістам-хімікам отримати практичний досвід у рамках лабораторного практикуму.

При виявленні аніонів зазвичай користуються дробними реакціями, хоча аніони прийнято поділяти на аналітичні групи залежно від їх відношення до дії барій дихлориду – BaCl_2 і аргентум (I) нітрату – AgNO_3 , тобто від здатності утворювати нерозчинні у воді осаді солей Барію і Аргентуму. По відношенню до цих реактивів аніони поділяють на три групи.

Метою лабораторного практикуму з якісного аналізу є вивчення методів виявлення та розділення катіонів та аніонів у розчинах, а також проведення аналізу індивідуальних речовин. Студенти повинні вивчити характерні реакції на катіони й аніони, знати умови проведення цих реакцій, вплив сторонніх іонів, уміти розділяти іони за допомогою групових реагентів, навчитися виявляти катіони й аніони в складних сумішах.

У процесі виконання лабораторних робіт з якісного аналізу студенти мають отримати практичні навички проведення хімічних реакцій у розчинах напівмікро- та краплинним методом; робити правильні висновки з отриманих даних; засвоїти способи розділення та виявлення іонів у розчинах як при систематичному ході аналізу, так і при виконанні реакцій дробним шляхом.

У лабораторії аналітичної хімії для проведення якісних хімічних реакцій, використовують спеціальний посуд і відносно прості прилади. Це, в першу чергу, переносний штатив з набором реактивів для індивідуального користування (рисунок 1.3). Для роботи також необхідні штатив для пробірок і лійка для фільтрування, штатив з кільцями, тиглі, тигельні щипці, центрифуга з металевими патрончиками для пробірок.

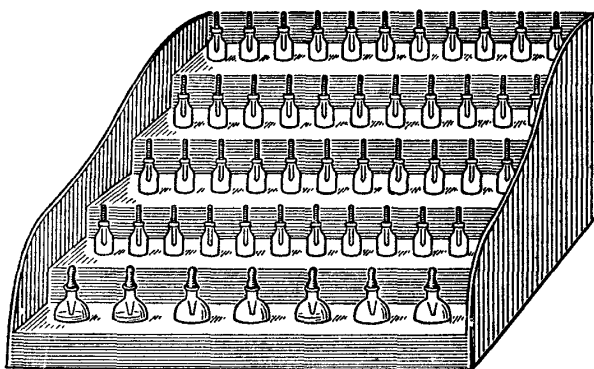


Рисунок 1.3 – Переносний штатив з набором реактивів

Реактиви загального користування знаходяться на полицях у витяжній шафі. Для роботи використовують пробірки (хімічні-циліндричні – на 5–8 см³ і конічні-центрифужні – на 3–5 см³), піпетки (краплинні або капілярні) для відбору проби, відокремлення розчину від осаду після центрифугування (кінчик піпетки повинен бути довгим і невеликого діаметра, оскільки ним беруть пробу з дна центрифужних пробірок), стакани хімічні, промивалки, скляні палички та інше.

Для виконання краплинних реакцій використовують скляні, фарфорові, керамічні пластинки з заглибленнями (рисунок 1.4).

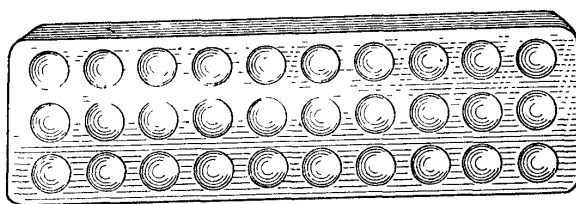


Рисунок 1.4 – Пластинка з заглибленнями

Для випарювання розчинів, сплавлення твердих речовин і прожарювання осадів використовують фарфорові чашки для випаровування або низькі тиглі. Для виконання операцій використовують також годинникові скельця, ділильні лійки тощо.

Відділення осадів від рідкої фази проводять за допомогою скляних лійок і паперових фільтрів. Після вивчення реакцій на іони кожної групи студенти виконують контрольні задачі. *Задача* – це розчин невідомого складу, який містить суміш катіонів або аніонів декількох груп (або суміш усіх груп). Студенти повинні проаналізувати розчин за запропонованою або складеною самостійно схемою і результати аналізу перевірити у викладача.

Після вивчення кожної групи катіонів (аніонів) студенту слід подати звіт у вигляді протоколу, в якому потрібно навести рівняння всіх проведених реакцій на кожний катіон (аніон) і вказати властивості отриманого продукту реакції, умови проведення реакції, зазначити, які іони заважають виявленню даного іона за цією реакцією, записати короткий хід аналізу контрольної задачі та одержані результати. Після виконання контрольних задач студенти складають теоретичну тестову контрольну роботу. План складання звіту з якісного аналізу наведений у додатку А.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ КАТІОНІВ

1.1 КИСЛОТНО-ЛУЖНА КЛАСИФІКАЦІЯ

Груповими реагентами кислотно-лужної системи класифікації катіонів є хлоридна та сульфатна кислоти, луги та амоній гідроксид. За їх допомогою катіони розділяють на групи, а потім аналізують останні на наявність тих чи інших катіонів. За кислотно-лужною класифікацією катіони поділяють на шість аналітичних груп (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Кислотно-лужна класифікація катіонів

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Відсутній. Хлориди, сульфати та гідроксиди розчинні у воді.	Na^+ ; K^+ ; NH_4^+
2	HCl . Хлориди не розчиняються у воді та кислотах.	Ag^+ ; Pb^{2+} ; Hg_2^{2+}
3	H_2SO_4 . Сульфати не розчиняються у воді, кислотах і лугах.	Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+}
4	NaOH . Гідроксиди не розчиняються у воді, розчиняються в кислотах і лугах.	Zn^{2+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Sn^{2+} ; Sn (IV) ; As (III) ; As (V)
5	NaOH . Гідроксиди не розчиняються у воді, амоніаку і лугах.	Mn^{2+} ; Mg^{2+} ; Fe^{3+} ; Fe^{2+} ; Bi^{3+} ; Sb (III) ; Sb (V)
6	Розчин NH_3 . Гідроксиди не розчиняються у воді, у надлишку лугу, розчиняються в амоніаку, утворюють аміакати.	Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Hg^{2+}

1.1.1 ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 1

До I групи катіонів належать K^+ -, Na^+ -, NH_4^+ -катіони. Більшість солей цих катіонів добре розчинні у воді. Групового реагенту, що водночас осаджував би всі катіони цієї групи, немає.

NH_4^+ -катіон належить до першої аналітичної групи катіонів, бо його хіміко-аналітичні властивості (розчинність солей, радіус атома, характерні реакції) схожі з властивостями K^+ -, Na^+ -катіонів.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони I групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

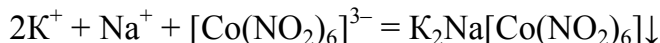
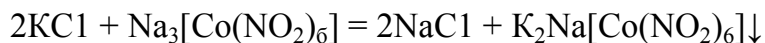
Переносний штатив з набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка із заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Якісні реакції K^+ -катиона

K^+ -катион у водних розчинах безбарвний. Більшість солей K^+ -катиона розчинні у воді.

1. Натрій гексонітрокобальтат (III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ утворює з K^+ -катионом жовтий осад комплексної солі дикалій натрій гексонітрокобальтату (III):



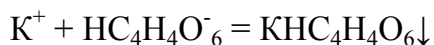
Реакцію слід проводити в нейтральному або ацетатно-кислому середовищі, тому що сильні кислоти розчиняють осад $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, а в лужному середовищі випадає осад $Co(OH)_3$.

Для аналізу необхідно використовувати свіжоприготовлений розчин $Na_3[Co(NO_2)_6]$, тому, що в процесі зберігання реактив зазнає внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення, і жовте забарвлення розчину змінюється на рожеве.

Луги заважають виявленню K^+ -катиона за реакцією з натрій гексонітрокобальтатом (III), оскільки реагент розкладається з утворенням темно-бурого осаду $Co(OH)_3$. Також заважають NH_4^+ -катиони, які також утворюють осад з цим реагентом, подібний як за складом, так і за зовнішніми характеристиками. Перешкоджають виявленню K^+ -катиона іони Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , $Sb(III)$, AsO_3^{3-} . Іони Hg^{2+} , Bi^{3+} , $Sn(IV)$, та AsO_4^{3-} з натрій гексанітрокобальтатом (III) також утворюють осад жовтого кольору, проте ці осад розчинні в ацетатній кислоті. Заважають виявленню K^+ -катионів Γ^- -аніони та інші відновники. Для виявлення K^+ -катионів у присутності Γ^- -аніонів досліджуваний розчин випаровують з HNO_3 , сухий залишок розчиняють у воді, додавши ацетатної кислоти, і в одержаному розчині проводять реакцію виявлення K^+ -катиона з $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

ДОСЛІД. До краплі розчину солі Калію (наприклад KCl) додати 1–2 краплі розчину натрій гексанітрокобальтату(III) – утворюється кристалічний осад яскраво-жовтого кольору.

2. Натрій гідрогентартрат $NaHC_4H_4O_6$ (гідроген-сіль тартратної кислоти) з K^+ -катионом утворює білий кристалічний осад калій гідрогентартрату



Калій гідрогентартрат розчиняється в гарячій воді, в сильних кислотах і основах. Тому лужні розчини необхідно нейтралізувати ацетатною кислотою, а кислі – натрій гідроксидом. Механічне перемішування, внесення центрів кристалізації (потирання скляною паличкою стінок пробірки) прискорює кристалізацію.

ДОСЛІД. До 4–5 крапель розчину солі Калію додати таку ж кількість розчину натрій гідрогентартрату. Перемішати вміст пробірки скляною паличкою – випадає білий кристалічний осад калій гідрогентартрату. Якщо осад не випадає, то вносять центри кристалізації, потираючи скляною паличкою внутрішню поверхню пробірки.

Виявленню K^+ -катионів реакцією з натрій гідрогентартратом заважають NH_4^+ -катиони, які утворюють осад $NH_4HC_4H_4O_6$.

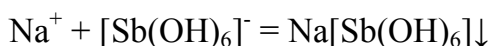
3. Реакція на забарвлення полум'я. Розчинні солі Калію, внесені в безбарвне полум'я пальника, забарвлюють його у фіолетовий колір.

ДОСЛІД. Платиновий або ніхромовий дріт ретельно очистити від слідів солі прожарюванням. Доторкнутися розпеченим дротом до кристалів солі Калію і внести у нижню частину безбарвного полум'я пальника. Блідо-фіолетове забарвлення свідчить про наявність K^+ -катиона. Виявленню солі Калію за кольором полум'я заважають солі хром (III)-, купрум (II)-, стронцій-катионів.

Якісні реакції Na^+ -катиона

Натрій-катион у водних розчинах безбарвний. Більшість солей Натрію добре розчинні у воді.

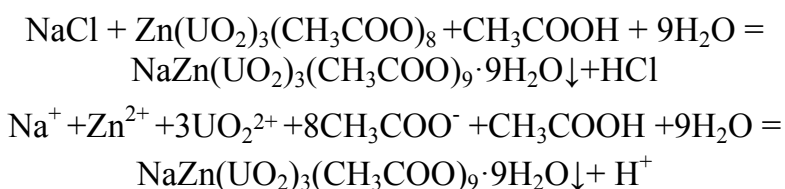
1. Калій гексагідроксостибат (V) $K[Sb(OH)_6]$ з Na^+ -катионом утворює білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибату (V)



Калій гексагідроксостибат (V) реагує з кислотами і лугами, тому середовище розчину має бути нейтральним або слабколужним і концентрація Na^+ -катиона достатньою для утворення осаду. Реакцію необхідно проводити на холоді. Виявленню Na^+ -катионів за допомогою калій гексагідроксостибату (V) заважають з різних причин майже всі іони. Наприклад, NH_4^+ -катиони зазнають гідролізу з утворенням іонів гідрогену, що призводить до руйнування реагенту, а Mg^{2+} -катиони утворюють з реагентом осад білого кольору.

ДОСЛІД. Взяти 5–6 крапель розчину солі Натрію, додати такий же об'єм розчину калій гексагідроксостибату (V) і потерти стінки пробірки скляною паличкою. Випадає білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибату (V).

2. Цинк триураніл октаацетат – $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ – з Na^+ -катионом у нейтральних або ацетатнокислих розчинах утворює блідо-жовтий осад цинк натрій триураніл нонаацетат-вода (1/9):



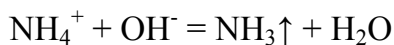
При спостереженні під мікроскопом кристали $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ мають вигляд правильних октаедрів або тетраедрів. Виявленню Na^+ -катионів заважають іони: Ag^+ , Hg_2^{2+} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} . Наявність іонів K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Hg^{2+} не заважає виявленню Na^+ -катионів. Але, якщо в досліджуваному розчині концентрація K^+ -катионів є високою, можуть утворитися голчасті кристали солі Калію, для розчинення яких треба осад обробити водою.

3. Реакція на забарвлення полум'я. Солі Натрію забарвлюють безбарвне полум'я пальника в жовтий колір. Реакція дуже чутлива, тому наявність Натрію можна визначити лише у тому випадку, якщо інтенсивне жовте забарвлення не зникає через 10–15 секунд. Техніка виконання досліду є такою ж, як і при вивченні K^+ -катиона.

Якісні реакції NH_4^+ -катиона

У водних розчинах NH_4^+ -катион безбарвний. Переважна більшість солей амонію добре розчинна у воді.

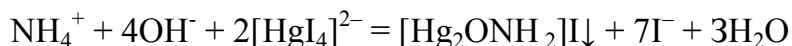
1. Луги розкладають солі амонію з виділенням газоподібного амоніаку:



Реакцію слід проводити при $\text{pH} > 9$. Розчин необхідно нагрівати.

ДОСЛІД. У пробірку додати 2–3 краплі розчину солі амонію, 3–4 краплі лугу і нагріти на водяній бані. Як індикатор застосовують вологий універсальний індикаторний папір, що синіє в присутності NH_4^+ -катиона. Змочений дистильованою водою індикаторний папірець підносять до отвору пробірки (не торкаючись стінок пробірки) і спостерігають за зміною забарвлення індикатора.

2. Реактив Несслера (суміш комплексної солі дикалій тетраїодмеркурату $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ з калій гідроксидом KOH) утворює з NH_4^+ -катионом червоно-бурий (жовтий або коричневий) осад $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{I}$ або дає жовто-буре забарвлення розчину у лужному середовищі:

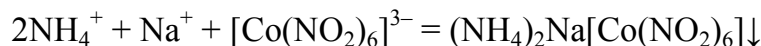


При виконанні досліду необхідно брати надлишок реактиву Несслера, тому що осад розчиняється в солях амонію.

Виявленню NH_4^+ -катионів за цією реакцією заважають Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -катиони та інші, що утворюють із лугом забарвлені нерозчинні гідроксиди. Щоб позбутися впливу цих катионів, до розчину, який досліджується, спочатку додають 50 %-й розчин сегнетової солі $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, а вже потім – реактив Несслера. Не заважають виявленню NH_4^+ -катионів катиони першої аналітичної групи. Тартрат-іони маскують ці іони, зв'язуючи їх в стійкі розчинні комплексні сполуки. Виявленню NH_4^+ -катионів заважають також Bi^{3+} -, Hg^{2+} -катиони, а також іони Sb (III), Sn (II) та інших металів, які утворюють забарвлені йодиди та (або) руйнують реагент.

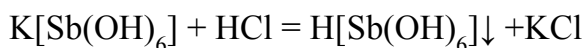
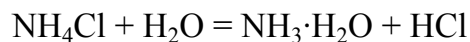
ДОСЛІД. До краплі розбавленого розчину солі амонію додати декілька крапель 50 %-го розчину сегнетової солі $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та 1–2 краплі реактиву Несслера – при цьому випадає осад $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{I}$.

3. Натрій гексанітрокобальтат (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ утворює з NH_4^+ -катионом жовтий осад комплексної солі діамоній натрій гексанітрокобальтату (III), схожий на осад з K^+ -катионом:



ДОСЛІД. Відкриття NH_4^+ -катиона за допомогою $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ виконується аналогічно виявленню цим реактивом K^+ -катиона.

4. Калій гексагідроксистибіат (V) – $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ з амонійними солями сильних кислот, які гідролізують з утворенням сильної вільної кислоти, утворює білий аморфний осад гексагідроксистибіатної (V) кислоти:



Дослід виконується, як і при відкритті Na^+ -катиона.

5. Поведінка солей амонію при нагріванні. Усі солі амонію при нагріванні розкладаються, і на процес розкладання впливає природа аніона:

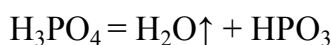
а) амонійні солі, які містять аніон леткої кислоти (HCl, HBr, HF тощо), при нагріванні розкладаються на газоподібний амоніак і летку кислоту, наприклад:



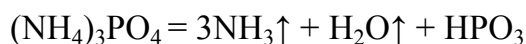
Однак, при виході за межі високої температури, продукти розкладу знову сполучаються, утворюючи вихідну сіль



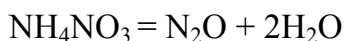
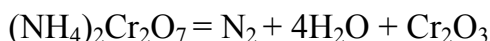
б) якщо до складу солей амонію входять аніони нелетких кислот, тоді при прожарюванні виділяється газоподібний амоніак, а нелетка кислота залишається, і вихідна сіль не може знову утворитися:



або



в) якщо аніон солі має окиснювальні властивості, амоніак окиснюється до динітрогену або його оксидів:



В зв'язку з цим при вивченні NH_4^+ -катіона доцільно використовувати леткі солі.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів I групи за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів I групи (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Опис схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи

Систематичний хід аналізу починають з виявлення NH_4^+ -катіона.

1. Виявлення NH_4^+ -катіона. У пробірку беруть близько 5 крапель досліджуваного розчину і додають 5–7 крапель розчину лугу (NaOH чи KOH). Суміш обережно нагрівають на водяній бані і виявляють амоніак однією з характерних реакцій на нього: а) запах; б) почорніння паперу, змоченого $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; в) утворення білого «димув» навколо стінок скляної палички, змоченої концентрованою HCl; г) зміна кольору червоного лакмусового папірця.

2. Видалення NH_4^+ -катіона. Якщо NH_4^+ -катіон виявлено, то його видаляють, оскільки він заважає виявленню K^+ та Na^+ -катіонів дією $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Для цього у

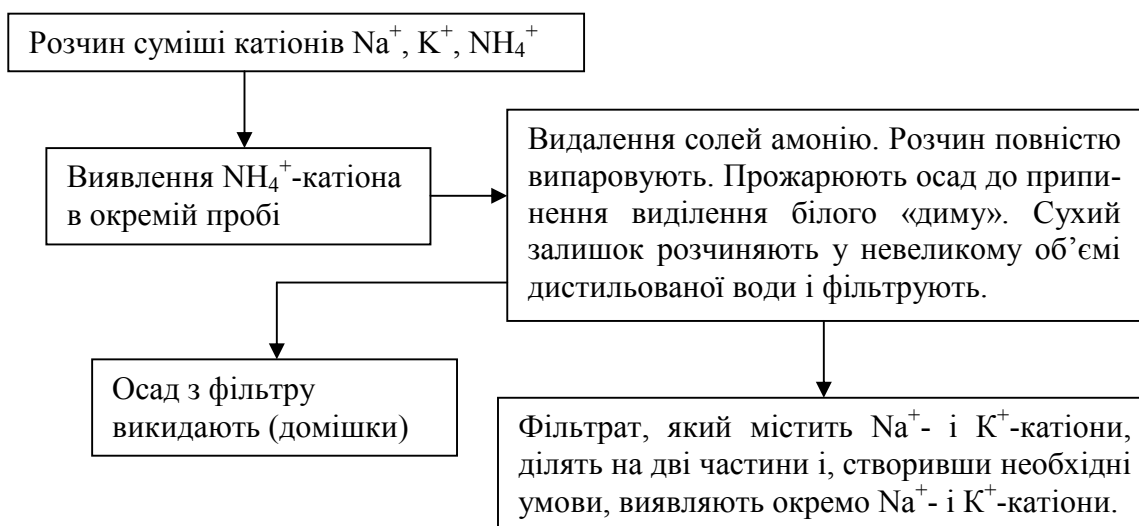
фарфорову чашку наливають 1 см^3 досліджуваного розчину, випаровують воду і сухий залишок прожарюють до припинення виділення білого «димув».

Перед прожарюванням рекомендується сухий залишок змочити кількома краплями HCl чи HNO_3 , оскільки NH_4Cl або NH_4NO_3 швидше розкладаються і летять.

3. Перевірка на повноту видалення амоній-катиона. Якщо NH_4^+ -катион повністю видалений, чашку охолоджують і сухий залишок розчиняють в $1\text{--}2\text{ см}^3$ дистильованої води. Якщо розчин каламутний (від звуглених органічних речовин з реактивів, від домішок силіцій (IV) оксиду з реактивів і посуду), то його фільтрують. Одержаний розчин ділять на дві частини. В одній частині виявляють Na^+ -катион характерними реакціями з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, створивши для цього необхідні умови. У другій частині виявляють K^+ -катион за допомогою $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ або $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

4. Виявлення K^+ - і Na^+ -катионів при відсутності NH_4^+ -катиона. Якщо NH_4^+ -катион відсутній у досліджуваному розчині, то виявляють K^+ - і Na^+ -катиони. Для цього досліджуваний розчин ділять на дві частини. Створивши необхідні умови, в одній з них відкривають Na^+ -катион, а в другій K^+ -катион характерними реакціями.

Схема систематичного ходу аналізу суміші катионів першої аналітичної групи



Контрольні питання

1. Які катиони відносяться до I аналітичної групи катионів за кислотно-лужною класифікацією?
2. Наведіть якісні реакції для виявлення катионів I групи.
3. Вкажіть положення елементів катионів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катионів.
5. Розчинність сполук катионів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катионів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисдно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.1.2 ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ. СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 2

До другої аналітичної групи катіонів відносяться Pb^{2+} -, Ag^{+} -, Hg_2^{2+} -катіони. Катіони другої аналітичної групи утворюють нерозчинні галогеніди (крім аргентум фториду) сульфати, сульфіді, хромати, фосфати, арсеніти, арсенати, гідроксиди (оксиди), карбонати. Це пояснюється високою поляризаційною здатністю цих катіонів. Груповим реагентом на II аналітичну групу є розчин хлоридної кислоти. При дії HCl осаджуються хлориди катіонів тільки другої аналітичної групи. Катіони інших аналітичних груп залишаються в розчині. Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення, а для Hg_2^{2+} -катіонів – реакції окиснення-відновлення та реакції диспропорціювання. Тому систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи ґрунтується на реакціях осадження, комплексоутворення та окиснення-відновлення. Більшість солей катіонів II аналітичної групи безбарвні. Забарвленими є солі, які містять забарвлені аніони – хромати.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони II групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

Переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

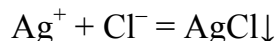
Якісні реакції Ag^{+} -катіона

Із солей Аргентуму добре розчиняються у воді AgNO_3 – аргентум нітрат, AgF – аргентум флуорид, AgClO_4 – аргентум тетраоксохлорат (VII), AgClO_3 – аргентум триоксохлорат (V), AgMnO_4 – аргентум тетраоксоманганат (VII).

Малорозчинні – CH_3COOAg – аргентум (I) ацетат, Ag_2SO_4 – диаргентум сульфат (VI), AgNO_2 – аргентум диоксонітрат (III) (AgNO_2 добре розчиняється в гарячій воді).

Ag^{+} -катіон у водних розчинах безбарвний. Для вивчення його властивостей використовують розчин AgNO_3 .

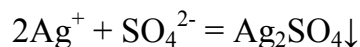
1. Хлоридна кислота та її розчинні солі з Ag^{+} -катіоном утворюють білий осад аргентум хлориду



Аргентум хлорид не розчиняється в кислотах та їдких лугах, але легко переходить у розчин при дії на нього розчину амоніаку, динатрій триоксотіосульфату, калій ціаніду – внаслідок утворення комплексних сполук. Комплексна сполука $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ легко руйнується кислотами. Властивість утворювати комплексну сполуку аргентуму з амоніаком використовують для відділення Ag^{+} -катіона від Pb^{2+} - і Hg_2^{2+} -катіонів. Руйнування комплексу диаміноаргентум хлориду нітратною кислотою є характерною реакцією для відкриття Ag^{+} -катіона.

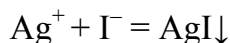
ДОСЛІД. До 4–5 крапель розчину аргентум нітрату додати стільки ж хлоридної кислоти. Випадає білий аморфний осад, що розчиняється в амоніаку.

2. Сульфатна кислота та її розчинні солі з Ag^+ -катіоном утворюють білий осад аргентум (I) сульфату тільки з досить концентрованих розчинів (з розчинів малої концентрації осад не утворюється):

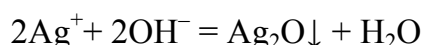


Аргентум сульфат добре розчиняється в гарячій воді, амоніаку, динатрій триоксотіосульфаті, калій ціаніді, нітратній кислоті.

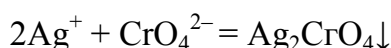
3. Калій йодид утворює з Ag^+ -катіоном жовтий осад аргентум йодиду



4. Амоній гідроксид з Ag^+ -катіоном утворює чорний осад аргентум оксиду, який розчиняється в надлишку амоніаку:

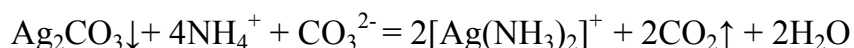
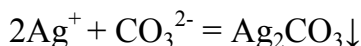


5. Дикалій хромат (VI) K_2CrO_4 утворює з Ag^+ -катіоном цегляно-червоний осад диаргентум хромату (VI), розчинний в нітратній кислоті, амоніаку і нерозчинний в ацетатній кислоті:



Реакцію слід проводити при $\text{pH} = 6,5\text{--}7,5$. Проведенню реакції заважають Pb^{2+} -, Ba^{2+} -катіони та інші катіони, які утворюють осад з CrO_4^{2-} -аніоном.

6. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з Ag^+ -катіоном утворює білий осад Ag_2CO_3 , який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки:



Якісні реакції Pb^{2+} -катіона

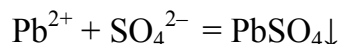
Більшість солей Плюмбуму не розчиняються у воді. Добре розчинні тільки солі нітратної і ацетатної кислот. Pb^{2+} -катіон у водних розчинах безбарвний.

1. Хлоридна кислота та її розчинні солі з Pb^{2+} -катіоном утворюють кристалічний осад білого кольору



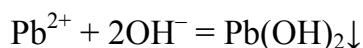
Осад PbCl_2 практично не розчиняється в холодній воді, але добре розчиняється в гарячій. Осад PbCl_2 розчиняється у присутності концентрованої хлоридної кислоти і в концентрованих розчинах калій хлориду внаслідок проходження реакцій комплексоутворення. Щоб досягти повного осадження плюмбум хлориду, до розчину слід додати метанол, етанол або їх суміш.

2. Сульфатна кислота та її розчинні солі з Pb^{2+} -катіоном утворюють білий осад плюмбум (II) сульфату



Плюмбум (II) сульфат розчиняється при нагріванні в їдких лугах, у гарячій концентрованій сульфатній кислоті, в розчині амоній ацетату ($\omega(\%)(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 30$) і в амоній тартраті при нагріванні.

3. Гідроксиди КОН і NaOH утворюють з Pb^{2+} -катіоном білий осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$, розчинний як у кислотах, так і в концентрованих розчинах гідроксидів:



Плюмбум (II) гідроксид – амфотерний. При дії надлишку натрій гідроксиду утворюється натрій тетрагідроксоплюмбат (II)



4. Калій йодид утворює з Pb^{2+} -катіоном жовтий кристалічний осад плюмбум (II) йодиду, який розчинний в надлишку реактиву, гарячій воді, ацетатній кислоті:

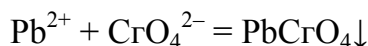


Реакцію проводять при $pH = 3-5$. У надлишку калій йодиду плюмбум йодид PbI_2 розчиняється, утворюючи $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$. Ця реакція дозволяє виявити Pb^{2+} -катіон в присутності іонів усіх аналітичних груп.

ДОСЛІД. Одержати осад PbI_2 , для цього до солі Плюмбуму додати калій йодид. До одержаного осаду додати декілька крапель води і розчину ацетатної кислоти ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$), нагріти. Осад розчиняється, але при різкому охолодженні в струмені водопровідної води знову утворюється у вигляді блискучих золотистих кристалів.

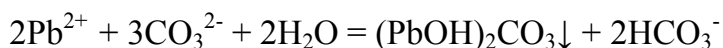
Ag^+ -, Hg_2^{2+} - та інші катіони, які утворюють осади з калій йодидом, заважають виявленню Pb^{2+} -катіонів.

5. Дикалій хромат (VI) K_2CrO_4 утворює з Pb^{2+} -катіонами малорозчинний осад плюмбум (II) хромату(VI) жовтого кольору

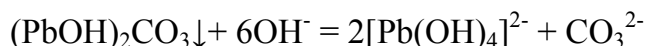
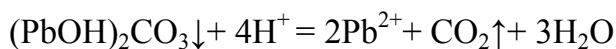


Осад PbCrO_4 розчиняється в їдких лугах, але не розчиняється в розбавлених кислотах.

6. Карбонати з Pb^{2+} -катіонами утворюють білий осад основної солі:



Осад основної солі Pb^{2+} -катіона розчинний в кислотах і лугах:



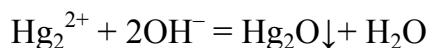
Якісні реакції Hg_2^{2+} -катіона

Більшість солей димеркурій (I)-катіона малорозчинні у воді. З них практично нерозчинні: Hg_2Cl_2 – димеркурій дихлорид і Hg_2I_2 – димеркурій дийодид; малорозчинні: Hg_2SO_4 – димеркурій сульфат (VI) і Hg_2CrO_4 – димеркурій хромат (VI). Добре розчиняються $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, HgClO_3 , HgClO_4 . У водних розчинах Hg_2^{2+} -катіон безбарвний.

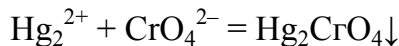
1. Хлоридна кислота та її розчинні солі утворюють з Hg_2^{2+} -катіоном білий осад димеркурій дихлорид (каломель)



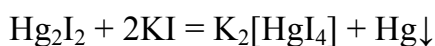
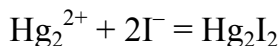
2. Натрій і калій гідроксиди утворюють з Hg_2^{2+} -катіоном чорний осад димеркурій (I) оксид, який розчиняється в нітратній (V) і ацетатній кислотах:



3. Динатрій і дикалій хромати утворюють з Hg_2^{2+} -катіоном червоний осад димеркурій (I) хромат (VI) Hg_2CrO_4 , нерозчинний у гідроксидах і в нітратній кислоті (V):



4. Калій йодид утворює з Hg_2^{2+} -катіоном зелений осад димеркурій дийодиду Hg_2I_2 , що чорніє в надлишку KI внаслідок виділення Hg:

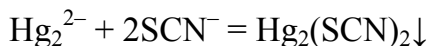


5. Амоній гідроксид утворює з Hg_2^{2+} -катіоном білий осад димеркурій амід монооксид нітрату і чорний осад Hg:



Ag^+ -катіони у великих кількостях та деякі катіони V і IV аналітичних груп заважають виявленню Hg_2^{2+} -катіона за допомогою цієї реакції.

6. Калій тіоціанат KSCN з Hg_2^{2+} -катіоном утворює білий кристалічний осад:



Проведенню цієї реакції заважають Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Co^{2+} -катіони.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів II групи за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів II групи (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

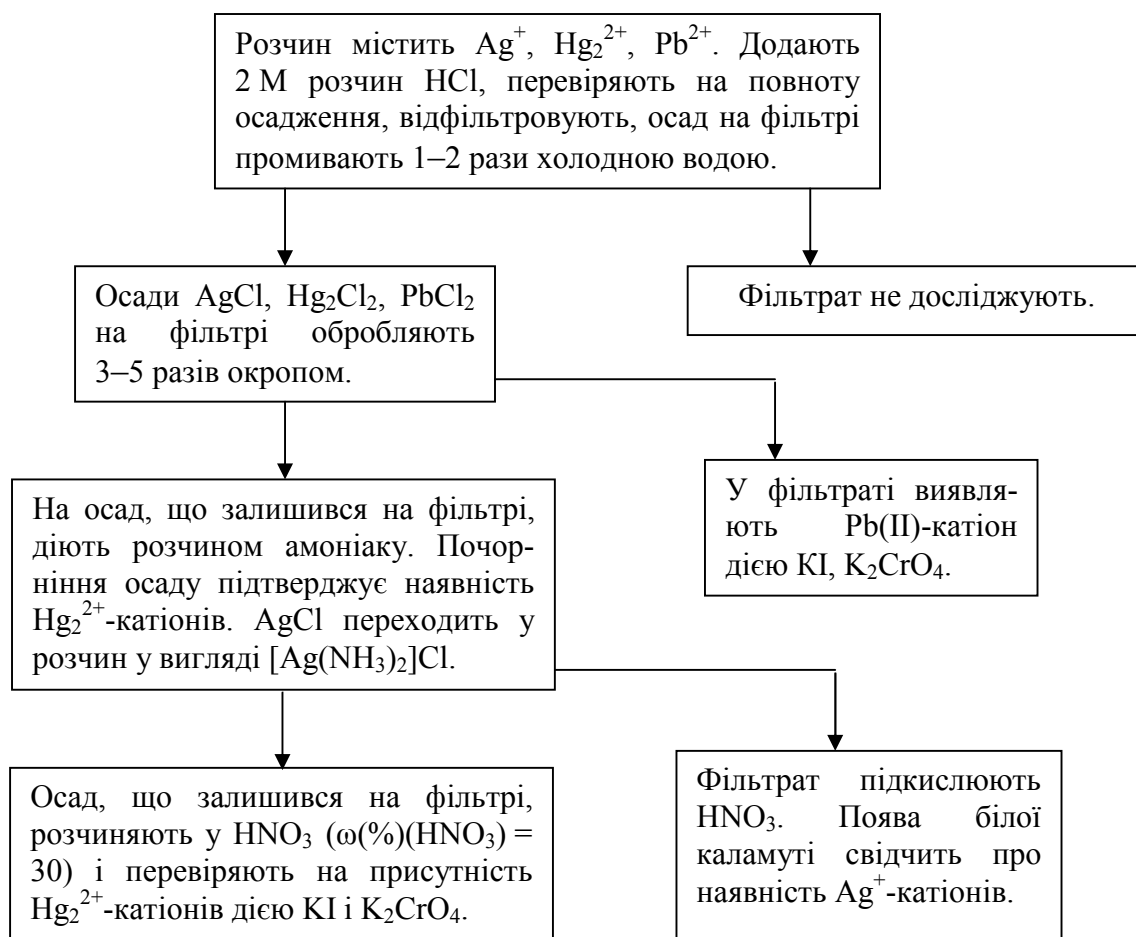
Опис схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи

1. Повне осадження Ag^+ -, Hg_2^{2+} - і Pb^{2+} -катіонів. До аналізованого розчину додають краплями 2 М розчин HCl до повного осадження Ag^+ -, Hg_2^{2+} - і Pb^{2+} -катіонів у вигляді білого **осаду № 1**, який містить AgCl , Hg_2Cl_2 і PbCl_2 . Для швидшого і повнішого осадження можна додати етанолу або метанолу, або їх суміші. Якщо розчин має лужну реакцію, то додають HCl до чітко кислої реакції.

2. Перевірка на повноту осадження катіонів другої аналітичної групи. Для цього, не перемішуючи вміст пробірки, обережно по стінках пробірки додають 1–2 краплі 2 М розчину HCl і спостерігають утворення білого осаду. Відсутність утворення нового осаду підтверджує повне осадження катіонів другої аналітичної групи. Якщо осад хлоридів утворюється, то до досліджуваного розчину ще додають 2М розчин HCl до повного осадження катіонів другої аналітичної групи.

3. Відокремлення осаду. Осад суміші хлоридів відфільтровують і злегка промивають на фільтрі невеликими об'ємами (1–2 см³) холодної дистильованої води, трохи підкисленої хлоридною кислотою. Фільтр наповнюють холодною водою 1–2 рази. Промивну воду (фільтрат) виливають (промивання холодною водою має на меті відмити від осаду залишки фільтрату). Сильно промивати **осад № 1** не можна, щоб не втратити Pb(II)-катіони. Якщо є припущення, що присутні лише сліди Pb²⁺-катиона, то осад № 1 на фільтрі не промивають холодною водою. Воду підкислюють HCl для зменшення розчинності PbCl₂.

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів другої групи



4. Відокремлення PbCl₂ та виявлення Pb²⁺-катиона. Промитий осад на фільтрі поступово обробляють окропом дистильованої води, об'єм однієї аліквоти для промивання – близько 0,5–1 см³. Промивання окропом ведуть до повного видалення PbCl₂ з осаду. Гарячий фільтрат, що містить PbCl₂, збирають окремо в чисту пробірку і відкривають у ньому Pb(II)-катион дією KI, K₂CrO₄. Можна залишити гарячий фільтрат до повного охолодження, PbCl₂ виділиться у вигляді білих голок.

5. Відокремлення AgCl та виявлення Ag⁺-катиона. Осад AgCl і Hg₂Cl₂, що залишився на фільтрі, обробляють невеликими порціями концентрованого розчину амоній гідроксиду NH₃·H₂O. AgCl, розчиняючись у NH₃·H₂O, переходить у фільтрат у вигляді розчинної комплексної сполуки [Ag(NH₃)₂]Cl, а Hg₂Cl₂ залишається на фільтрі і чорніє. До амоніачного фільтрату додають розчин HNO₃ до кислої реакції і спостерігають утворення білого осаду AgCl, що підтверджує наявність Ag(I)-катиона.

6. Виявлення Hg_2^{2+} -катиона. Чорний осад, що залишився на фільтрі, розчиняють у розчині HNO_3 ($\omega(\%)(\text{HNO}_3) = 30$) і виявляють Hg_2^{2+} -катион дією KI і K_2CrO_4 .

Контрольні питання

1. Які катіони відносяться до II аналітичної групи катіонів за кислотно-лужною класифікацією?
2. Наведіть якісні реакції для виявлення катіонів II групи.
3. Вкажіть положення елементів катіонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катіонів.
5. Розчинність сполук катіонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катіонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.1.3 ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ. СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 3

До III аналітичної групи катіонів відносяться катіони лужноземельних металів: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , що належать до головної підгрупи другої групи Періодичної системи Д. І. Менделєєва. Більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Для катіонів III аналітичної групи реакції окиснення-відновлення не характерні, вони мають постійний ступінь окиснення. Катіони цієї аналітичної групи не мають забарвлення, більшість їх солей безбарвні. Забарвлені сполуки катіонів III аналітичної групи утворюються лише із забарвленими аніонами, наприклад: жовтий колір BaCrO_4 обумовлений відповідним забарвленням іонів CrO_4^{2-} . Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є розчин сульфатної кислоти. Для забезпечення повного осадження BaSO_4 , SrSO_4 і CaSO_4 у розчин додають етиловий спирт.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони III групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

Переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

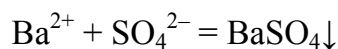
Виконання роботи

Якісні реакції Ba^{2+} -катиона

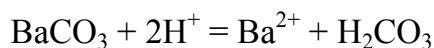
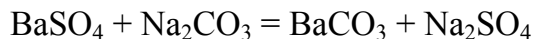
Для вивчення властивостей Ba^{2+} -катиона використовують розчини барій динітрату $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ або барій дихлориду BaCl_2 .

1. Сульфатна кислота та її розчинні солі утворюють з Ba^{2+} -катионом білий дрібнокристалічний осад барій сульфату, нерозчинний у кислотах. Осад при

фільтруванні проходить крізь фільтр. Щоб отримати великі кристали, проводять відстоювання розчину, підкисленого хлоридною кислотою при нагріванні:



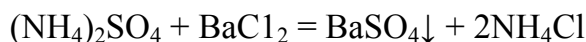
Барій сульфат переводять у розчин багаторазовим кип'ятінням з насиченим розчином динатрій карбонату Na_2CO_3 . Утворюється барій карбонат, який після цього розчиняють у кислоті:



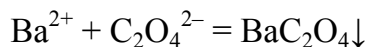
ДОСЛІД. До 4–5 крапель розчину барій дихлориду додати 4–5 крапель сульфатної кислоти, декілька крапель амоній ацетату і близько 5 см^3 насиченого розчину Na_2CO_3 , нагріти до кипіння. Необхідно періодично зливати з осаду BaSO_4 розчин і додавати свіжий насичений розчин Na_2CO_3 .

Утворений осад BaCO_3 відфільтрувати, промити водою, щоб видалити Na_2SO_4 (у присутності найменшої кількості речовини SO_4^{2-} -аніона реакція буде оберненою). Досягти повного переведення барій сульфату в барій карбонат, а карбонат перевести в розчин. Для переведення барій карбонату в розчин необхідно осад обробити кислотою (краще використовувати ацетатну кислоту).

2. Амоній сульфат утворює з Ba^{2+} -катіоном білий осад барій сульфату, який нерозчинний у кислотах:

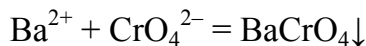


3. Амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ утворює з Ba^{2+} -катіоном білий осад барій оксалату

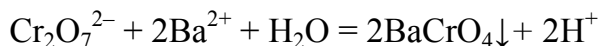
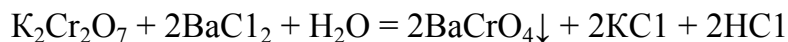


Осад розчиняється в нітратній і гарячій ацетатній кислотах.

4. Дикалій хромат K_2CrO_4 утворює з Ba^{2+} -катіоном жовтий осад барій хромату BaCrO_4 , нерозчинний в ацетатній кислоті, але розчинний в сильних кислотах:



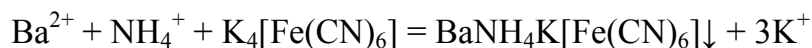
5. Дикалій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з Ba^{2+} -катіоном також утворює жовтий осад барій хромату:



Реакція проводиться в нейтральному або слабкокислому середовищі. В присутності Sr^{2+} - і Ca^{2+} -катіонів реакцію проводять в ацетатнокислому середовищі при $pH = 3-5$. Перебігу реакції заважають Pb^{2+} -катіони. Sr^{2+} - і Ca^{2+} -катіони також дають жовті осади з дихромат-іонами, але вони розчиняються в ацетатній кислоті. Цю реакцію використовують для відділення Ba^{2+} -катіонів від Sr^{2+} - і Ca^{2+} -катіонів.

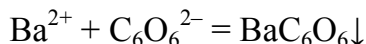
ДОСЛІД. Взяти у пробірку 3 краплі розчину барій дихлориду або динітрату, додати 3 краплі розчину дикалій дихромату і нагріти на водяній бані. При цьому випадає жовтий кристалічний осад барій хромат.

6. Калій гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутності амоній хлориду утворює з Ba^{2+} -катіоном білий дрібнокристалічний осад

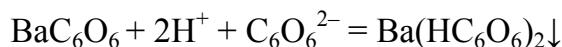


Осад нерозчинний в ацетатній кислоті.

7. Динатрій родизонат $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ з Ba^{2+} -катіоном у нейтральному розчині утворює червоно-бурий осад



Осад в присутності H^+ -катіонів переходить у гідроген-сіль, яка має яскраво-червоний колір:

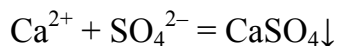


8. Забарвлення полум'я. Леткі солі Барію забарвлюють безбарвне полум'я пальника в жовто-зелений колір. Техніка виконання роботи така ж, як і при відкритті K^+ -катіона.

Якісні реакції Ca^{2+} -катіона

Із розчинних солей Кальцію слід звернути увагу на CaCl_2 – кальцій дихлорид, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – кальцій динітрат, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – кальцій диацетат. Для вивчення властивостей Ca^{2+} -катіона використовують кальцій дихлорид CaCl_2 або кальцій динітрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

1. Сульфатна кислота утворює з Ca^{2+} -катіоном білий кристалічний осад кальцій сульфату. Реакція проходить при нагріванні і при внесенні центрів кристалізації (при потиранні скляною паличкою внутрішніх стінок пробірки):



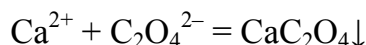
Для більш повного осадження Ca^{2+} -катіонів слід додати до охолодженого досліджуваного розчину кілька крапель етанолу або ацетону. Розчинність осаду CaSO_4 збільшується в присутності сильних кислот в результаті утворення HSO_4^- -іона. Таким чином, осадження Ca^{2+} -катіона необхідно виконувати:

а) з концентрованих розчинів солей Кальцію;

б) діючи розбавленою сульфатною кислотою, оскільки в концентрованій кислоті кальцій сульфат легко розчиняється, утворюючи розчинний у воді $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$;

в) при нагріванні розчину слід пам'ятати, що з підвищенням температури розчинність CaSO_4 зменшується.

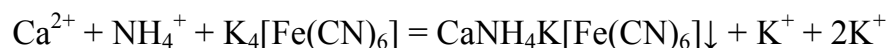
2. Амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та інші розчинні солі оксалатної кислоти утворюють з Ca^{2+} -катіоном білий кристалічний осад



Осадження краще проводити спочатку при $\text{pH} = 5-6$, потім при $\text{pH} = 7-8$. Проведенню дослідів заважають Ba^{2+} -, Sr^{2+} -катіони.

ДОСЛІД. У пробірку взяти 3 краплі розчину CaCl_2 і додати краплю розчину ацетатної кислоти, після цього додати 3 краплі амоній оксалату і 1–2 краплі розчину амоніаку. Випадає білий кристалічний осад.

3. Калій гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з Ca^{2+} -катіонами в присутності амоній хлориду NH_4Cl білий дрібнокристалічний осад:



Реакцію проводять у нейтральному середовищі. Катіони Барію заважають виявленню катіонів Кальцію.

4. Динатрій родизонат $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ з Ca^{2+} -катіоном у присутності натрій гідроксиду утворює фіолетовий осад



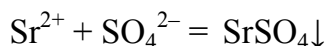
ДОСЛІД. До 3 крапель розчину кальцій хлориду додати стільки ж крапель розчину NaOH та 2 краплі свіжеприготовленого розчину $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$, перемішати та спостерігати утворення осаду фіолетового кольору.

5. Забарвлення полум'я. Леткі солі Кальцію забарвлюють безбарвне полум'я пальника в цегляно-червоний колір.

Якісні реакції Sr^{2+} -катиона

Sr^{2+} -катион не має специфічних реакцій.

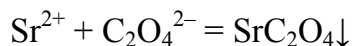
1. Гіпсова вода (насичений водний розчин $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) утворює з Sr^{2+} -катионом білий кристалічний осад стронцій сульфату



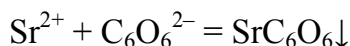
Реакція з гіпсовою водою може використовуватися при відсутності Ba^{2+} -катионів, а також катионів, що дають осад з SO_4^{2-} -аніоном. Оскільки осад SrSO_4 з'являється не відразу, то слід дати суміші відстоятись впродовж 10–15 хвилин.

ДОСЛІД. У пробірку взяти 4 краплі розчину стронцій нітрату $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і додати 5–6 крапель гіпсової води, нагріти на водяній бані та спостерігати за помутнінням розчину.

2. Амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаджує Sr^{2+} -катион у вигляді білого осаду:



3. Динатрій родизонат $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ з Sr^{2+} -катионом у нейтральному розчині утворює бурувато-червоний осад



Проведенню реакції не заважає наявність K_2CrO_4 (відмінність від Ba^{2+}). Ця властивість дає змогу виявити Sr^{2+} у присутності Ba^{2+} (катиони Кальцію зазначену реакцію дають тільки в лужному середовищі).

4. Забарвлення полум'я. Солі Стронцію забарвлюють безбарвне полум'я у карміново-червоний колір.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катионів III групи за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катионів III групи (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Опис схеми систематичного ходу аналізу суміші катионів третьої аналітичної групи

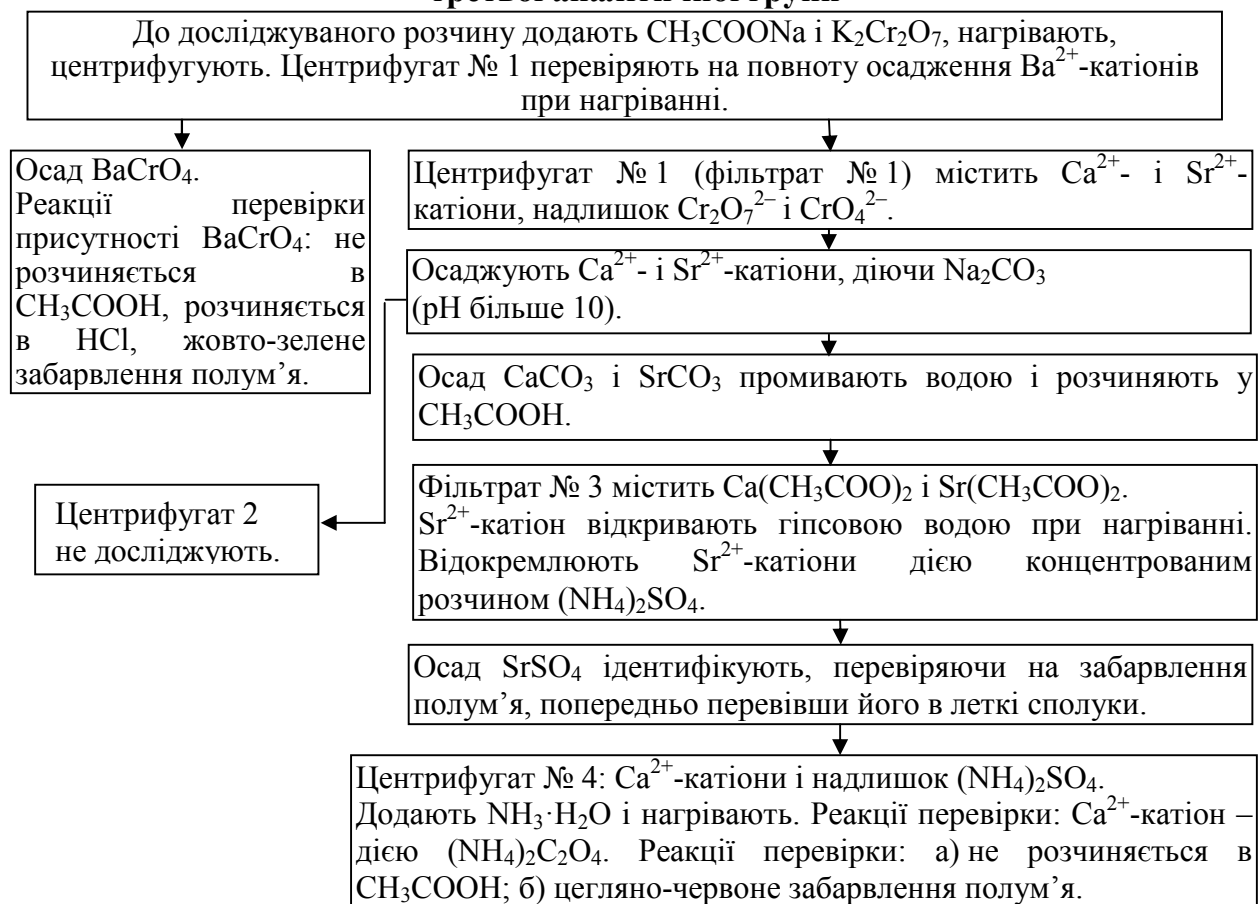
Попередні дослідження

1. Відокремлення Ba^{2+} -катиона. Оскільки лише Ba^{2+} -катиони утворюють осад з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у середовищі ацетатної кислоти при нагріванні, то Ba^{2+} -катиони відокремлюють, додаючи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, до невеликого об'єму досліджуваного розчину при нагріванні та в присутності CH_3COONa . При цьому Ba^{2+} -катиони переходить в осад № 1, а Ca^{2+} - і Sr^{2+} -катиони залишаються у розчині разом з надлишком $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - і CrO_4^{2-} -аніонів. Після деякого відстоювання осад № 1 відокремлюють

фільтруванням (центрифугуванням). **Фільтрат № 1** нагрівають до 70°C і в окремій порції перевіряють на повноту осадження Ba^{2+} -катіонів.

2. Виявлення Sr^{2+} -катіона і Ca^{2+} -катіона. До **фільтрату № 1** додають розчин натрій карбонату, відокремлюють осад карбонатів CaCO_3 і SrCO_3 (**фільтрат № 2** не досліджують). Осад карбонатів промивають два рази дистильованою водою і розчиняють в ацетатній кислоті. До ацетатного розчину додають надлишок концентрованого розчину діамоній сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При цьому Sr^{2+} -катіони випадають в осад, а Ca^{2+} -катіони залишаються в розчині у вигляді комплексної солі $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Sr^{2+} -катіон виявляють за забарвленням полум'я, а Ca^{2+} -катіон виявляють якісними реакціями на цей катіон.

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи



Контрольні питання

1. Які катіони відносяться до III аналітичної групи катіонів за кислотно-лужною класифікацією?
2. Наведіть якісні реакції для виявлення катіонів III групи.
3. Вкажіть положення елементів катіонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катіонів.
5. Розчинність сполук катіонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катіонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.1.4 АНАЛІЗ КОНТРОЛЬНОЇ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ–ТРЕТЬОЇ ГРУП ЗА СИСТЕМАТИЧНИМ ХОДОМ АНАЛІЗУ

Лабораторна робота № 4

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів I–III груп (одержати у викладача), переносний штатив з набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої, другої і третьої аналітичних груп (K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}).

Контрольне завдання

Дата: ...

Номер виданого розчину: ...

31

№ операції	Що аналізуємо?	Яку операцію проводимо?	Яким реактивом діємо? Як проводимо операцію?	Що спостерігаємо?	Рівняння реакцій	Висновок
1	2	3	4	5	6	7
1	Контрольний розчин	Перемішуємо для одержання однорідної суміші				
2	0,5 см ³ контрольного розчину	Виявляємо амоній-іон	0,5 см ³ 2 М NaOH	Запах амоніаку, посиніння універсального індикатора		Присутній NH_4^+ -катіон
Відкриття та відокремлення катіонів II групи						
3	½ контрольного розчину	Визначаємо присутність катіонів II групи	2 М HCl	Утворення білого осаду		Катіони II групи присутні
4	½ контрольного розчину	Проводимо осадження катіонів II групи	2 М HCl	Утворення білого осаду		

1	2	3	4	5	6	7
5	½ контрольного розчину	Перевіряємо на повноту осадження	Обережно по стінках пробірки додаємо 1 краплю 2 М НСІ	Осад не утворюється		Катіони II групи осаджені повністю
6	½ контрольного розчину	Відокремлюємо осад від розчину	Фільтруємо			Одержали осад №1, фільтрат № 1
7	Осад № 1 на лійці	Видаляємо домішки	Промиваємо 2–3 рази холодною дистильованою водою			
8	Осад № 1 на лійці	Переводимо плумбум (II) хлорид у розчин	Промиваємо 3–5 разів гарячою дистильованою водою (по 2 см ³)	Часткове розчинення осаду		Одержали фільтрат № 2
9	Фільтрат № 2	Виявляємо Pb ²⁺ -катіони	KI	Утворення жовтого осаду		Pb ²⁺ -катіони присутні
10	Осад № 1 на лійці	Повністю розчиняємо PbCl ₂	Промиваємо гарячою дистильованою водою			
11	Осад № 1 на лійці	Переводимо в розчин AgCl	2 М NH ₄ OH	Повне розчинення осаду		
12	Амоніачний розчин	Виявляємо Ag ⁺ -катіони	HNO ₃	Утворення білого осаду		Ag ⁺ -катіони присутні
Відокремлення та відкриття катіонів III групи						
13	0,5 см ³ фільтрату № 1	Визначаємо присутність катіонів III групи	Нагріваємо до 70°C, додаємо H ₂ SO ₄ (1:4), 30%-й розчин CH ₃ COONH ₄ (для розчинення PbSO ₄)	Утворення білого осаду		Присутні катіони III групи
14	Фільтрат № 1	Відокремлюємо катіони III групи	Залишаємо стояти на 10–15 хв.	Утворення білого осаду		

1	2	3	4	5	6	7
15	Фільтрат № 1 з осадом	Перевіряємо на повноту осадження	Обережно по стінці пробірки додаємо краплю 1 М H_2SO_4	Осад не утворюється		Катіони III групи осаджені повністю
16	Фільтрат № 1 з осадом	Відокремлюємо осад від розчину	Фільтруємо крізь фільтр з синьою стрічкою			Одержали осад № 2 з сульфатами катіонів III групи та фільтрат № 3 з катіонами I групи
17	Осад № 2 на лійці	Видаляємо домішки	Промиваємо 2–3 рази холодною дистильованою водою			
18	Осад № 2 на лійці	Переводимо сульфати в карбонати	Кип'ятимо з насиченим розчином Na_2CO_3 . Зливаємо маточний розчин з осадом (3–4 рази)			Одержали осад № 3 карбонатів катіонів III групи
19	Содовий розчин з осадом карбонатів	Відокремлюємо осад від розчину	Фільтруємо			
20	Осад № 3 карбонатів на фільтрі	Видаляємо домішки	Промиваємо 2–3 рази холодною дистильованою водою			
21	Осад № 3 карбонатів на фільтрі	Розчиняємо карбонати катіонів III групи	10%-й розчин CH_3COOH	Розчинення осаду		Одержали розчин № 1, який містить катіони III групи
22	$\frac{1}{2}$ ацетатного розчину № 1	Визначаємо Ba^{2+} -катіони	K_2CrO_4	Утворення жовтого кристалічного осаду		Ba^{2+} -катіони присутні

1	2	3	4	5	6	7
23	½ ацетатного розчину з осадом	Перевіряємо на повноту осадження Ba^{2+} -катіонів	1 краплю K_2CrO_4 обережно (!) по стінці пробірки	Осад не утворюється		Ba^{2+} -катіони осаджені повністю
24	½ ацетатного розчину з осадом	Відокремлюємо розчин від осаду, осад викидаємо	Фільтруємо			Одержали фільтрат № 4, який містить Ca^{2+} -катіони
25	½ фільтрату № 4	Визначаємо Ca^{2+} -катіони	$(NH_4)_2C_2O_4$	Утворення білого дрібнокристалічного осаду		Ca^{2+} -катіони присутні
26	1 краплю фільтрату № 4 поміщаємо на предметне скло	Виявляємо Ca^{2+} -катіони	Додаємо 1 краплю 2 М H_2SO_4 , нагріваємо до появи білого кола по краю краплі	Під мікроскопом спостерігаємо голчасті кристали, які в деяких місцях утворюють пучки		Ca^{2+} -катіони присутні.
Виявлення катіонів І групи						
27	½ фільтрату № 3	Видаляємо NH_4^+ -катіони	Кип'ятимо з NaOH			
28	1 краплю фільтрату № 3 після кип'ятіння	Перевіряємо на повноту видалення NH_4^+ -катіонів	1 краплю реактиву Несслера	Червоно-бурий осад не утворюється		NH_4^+ -катіони видалені повністю
29	0,5 см ³ фільтрату № 3 після видалення NH_4^+ -катіонів	Відкриваємо K^+ -катіони	$NaHC_4H_4O_6$, охолодження, потирання скляною паличкою	Утворення білого кристалічного осаду		K^+ -катіони присутні
30	0,5 см ³ фільтрату № 3 після видалення NH_4^+ -катіонів	Визначаємо K^+ -катіони	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	Утворення жовтого кристалічного осаду		K^+ -катіони присутні

Висновок: У висновку вкажіть іони, які були виявлені в контрольній суміші, а також напишіть рівняння відповідних реакцій в іонно-молекулярному та іонному вигляді.

**Опис схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів
першої, другої і третьої аналітичних груп (K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+})**

Попередні дослідження

1. Контрольний розчин необхідно перемішати до одержання однорідної суміші.

2. **Виявлення NH_4^+ -катіона.** У пробірку беруть близько $0,5\text{ см}^3$ досліджуваного розчину і додають 5–7 крапель розчину лугу (NaOH або KOH). Суміш обережно нагрівають на водяній бані і виявляють амоніак однією з характерних реакцій на нього: а) запах; б) почорніння паперу, змоченого $Hg_2(NO_3)_2$; в) утворення білого «димув» навколо стінок скляної палички, змоченої концентрованою HCl; г) зміна кольору червоного лакмусового папірця.

3. **Визначення присутності катіонів II групи.** До окремої порції аналізованого розчину додають декілька крапель 2 М розчину HCl. Утворення білого осаду свідчить про наявність катіонів II групи.

4. **Осадження катіонів II групи.** До $\frac{1}{2}$ частини контрольного розчину додають краплями 2 М розчин HCl до повного осадження катіонів II групи у вигляді білого **осаду № 1**, який містить $AgCl$ та $PbCl_2$. Для швидшого і повнішого осадження можна додати етанолу або метанолу, або їх суміші. Якщо розчин має лужну реакцію, то додають HCl до чітко кислої реакції.

5. **Перевірка на повноту осадження катіонів другої аналітичної групи.** Не перемішуючи вміст пробірки, обережно по стінках пробірки додають 1–2 краплі 2 М розчину HCl і спостерігають утворення білого осаду. Відсутність утворення нового осаду підтверджує повне осадження катіонів другої аналітичної групи. Якщо осад хлоридів утворюється, то до досліджуваного розчину ще додають 2 М розчин HCl до повного осадження катіонів другої аналітичної групи.

6. **Відокремлення осаду.** Осад суміші хлоридів відфільтровують і злегка промивають на фільтрі невеликими об'ємами ($1\text{--}2\text{ см}^3$) холодної дистильованої води, трохи підкисленої хлоридною кислотою. Фільтр наповнюють холодною водою 1–2 рази. Промивну воду (**фільтрат №1**) виливають (промивання холодною водою має на меті відмити від осаду залишки фільтрату). Сильно промивати **осад №1** не можна, щоб не втратити Pb^{2+} -катіони. Якщо є припущення, що присутні лише сліди Pb^{2+} -катіона, то **осад №1** на фільтрі не промивають холодною водою. Воду підкислюють HCl для зменшення розчинності $PbCl_2$.

7. **Відокремлення $PbCl_2$ та виявлення Pb^{2+} -катіона.** Промитий **осад №1** на фільтрі поступово обробляють окропом дистильованої води, об'єм однієї аліквоти для промивання – близько $0,5\text{--}1\text{ см}^3$. Промивання окропом ведуть до повного видалення $PbCl_2$ з осаду. При цьому спостерігається часткове розчинення осаду. Гарячий **фільтрат №2**, що містить $PbCl_2$, збирають окремо в чисту пробірку і відкривають у ньому Pb^{2+} -катіон дією KI. Можна залишити гарячий фільтрат до повного охолодження, $PbCl_2$ виділяється у вигляді білих голок.

8. **Відокремлення $AgCl$ та виявлення Ag^+ -катіона.** **Осад №1**, що залишився на фільтрі, обробляють невеликими порціями концентрованого розчину амоній гідроксиду $NH_3 \cdot H_2O$. $AgCl$, розчиняючись у $NH_3 \cdot H_2O$, переходить у фільтрат у вигляді розчинної комплексної сполуки $[Ag(NH_3)_2]Cl$. До амоніачного фільтрату додають розчин HNO_3 до кислої реакції і спостерігають утворення білого осаду $AgCl$, що підтверджує присутність Ag^+ -катіона.

9. **Визначення присутності катіонів III групи.** Відбирають $0,5\text{ см}^3$

фільтрату № 1. Нагрівають до 70°C, додають H_2SO_4 (1:4) та 30 %-й розчин $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ для розчинення PbSO_4 . Утворення білого **осаду №2** свідчить про присутність катіонів III групи.

10. Відокремлення катіонів III групи. Залишають фільтрат з **осадом №2** на 10–15 хвилин, тільки після цього перевіряють на повноту осадження додаючи 1–2 краплі 1 М H_2SO_4 . Відокремлюють **осад №2**, який містить сульфати катіонів III групи, фільтруванням крізь фільтр з синьою стрічкою, від **фільтрату №3**, який містить катіони I групи.

11. Переведення катіонів III групи у розчинні сполуки. **Осад №2** переносять у колбу та заливають насиченим розчином Na_2CO_3 . Одержану суміш доводять до кипіння, яке проводять впродовж 5–10 хвилин. Фільтрують та одержують **осад №3**, що містить карбонати катіонів III групи. **Осад №3** обробляють 10 % розчином CH_3COOH та одержують **розчин №1**, який містить ацетати катіонів III групи.

12. Виявлення та відокремлення Ba^{2+} -катіона. В $\frac{1}{2}$ частині **розчину №1** визначають Ba^{2+} -катіони. Для визначення додають декілька крапель розчину дикалій дихромату і нагрівають на водяній бані, утворюється жовтий кристалічний осад барій хромат. Продовжують додавати розчин K_2CrO_4 до повного осадження Ba^{2+} -катіонів. В окремій порції перевіряють на повноту осадження Ba^{2+} -катіонів. Проводять фільтрування та відокремлення **фільтрату №4**, що містить Ca^{2+} -катіони.

13. Виявлення Ca^{2+} -катіона. В $\frac{1}{2}$ частині **фільтрату №4** визначають Ca^{2+} -катіони при додаванні розчину амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Спостерігають утворення білого дрібнокристалічного осаду.

14. Виявлення катіонів I групи. В $\frac{1}{2}$ частині **фільтрату №3** видаляють NH_4^+ -катіони при кип'ятінні з NaOH . Перевіряють на повноту видалення NH_4^+ -катіонів – для перевірки додають реактив Несслера. Відсутність червоно-бурого осаду свідчить про відсутність NH_4^+ -катіонів.

15. Виявлення K^+ -катіона. В 0,5 см³ **фільтрату №3**, після видалення NH_4^+ -катіонів, відкривають K^+ -катіони. Додають до **фільтрату №3** таку ж кількість розчину натрій гідрогентартрату $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Перемішують скляною паличкою, потираючи внутрішню поверхню пробірки – випадає білий кристалічний осад калій гідрогентартрату. Також відкривають K^+ -катіони за допомогою реактиву $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, який утворює з K^+ -катіоном жовтий осад комплексної солі дикалій натрій гексонітрокобальтату(III).

1.1.5 ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ

ЧЕТВЕРТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 5

До катіонів IV аналітичної групи відносяться катіони **p-елементів** Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(V) , As(III) та **d-елементів**: Zn^{2+} , Cr^{3+} . Вони утворюють багато малорозчинних сполук (сульфіди, фосфати, карбонати, гідроксиди, тощо). Іони **p-елементів** (Sn , As) та **d-елементів** (Cr) з незакінченою 18-електронною оболонкою легко вступають у реакції окиснення-відновлення, які використовуються в ході аналізу для виділення та відкриття іонів. NaOH є груповим реагентом на катіони IV групи. При дії NaOH утворюються осад

гідроксидів катіонів IV групи (крім Арсену): зелений $\text{Cr}(\text{OH})_3$, білі $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ та $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Гідроксиди катіонів IV аналітичної групи амфотерні, тому реагують з розчинами сильних основ (утворюють гідроксокомплексні солі), а також із кислотами (крім Арсену). Залежно від pH середовища Арсен (III) і Арсен (V) можуть знаходитися в розчинах у різній формі внаслідок виражених амфотерних властивостей, більше зміщених у бік утворення аніонів, особливо для Арсену (V). У розчинах, що мають сильноокислу реакцію середовища, Арсен (III) існує, в основному, у вигляді катіонів. У слабоокислому середовищі Арсен (III) і Арсен (V) існують у вигляді аніонів AsO_2^- та AsO_3^- . У лужному середовищі утворюються солі арсенітної кислоти H_3AsO_3 (арсеніти) або арсенатної кислоти H_3AsO_4 (арсенати). Тому виявлення Арсену у вигляді катіонів проводять у сильноокислому середовищі. У слабоокислому, нейтральному або лужному середовищі Арсен виявляють у вигляді аніонів.

Солі Арсену (Миш'яку) отруйні!

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони IV групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

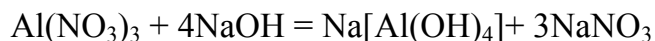
Переносний штатив з набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Якісні реакції Al^{3+} -катіона

Більшість солей Алюмінію добре розчиняється у воді, гідролізують і мають кислу реакцію. З нерозчинних солей Алюмінію слід відзначити алюміній фосфат. Al^{3+} -катіон у водних розчинах безбарвний. Для вивчення властивостей Al^{3+} -катіона потрібно брати розчин алюміній хлориду AlCl_3 або сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

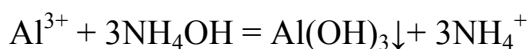
1. При дії надлишку NaOH на Al^{3+} -катіон утворюється безбарвний розчинний натрій алюмінат $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, який руйнується при додаванні сухого NH_4Cl . При цьому утворюється білий аморфний осад $\text{Al}(\text{OH})_3$:



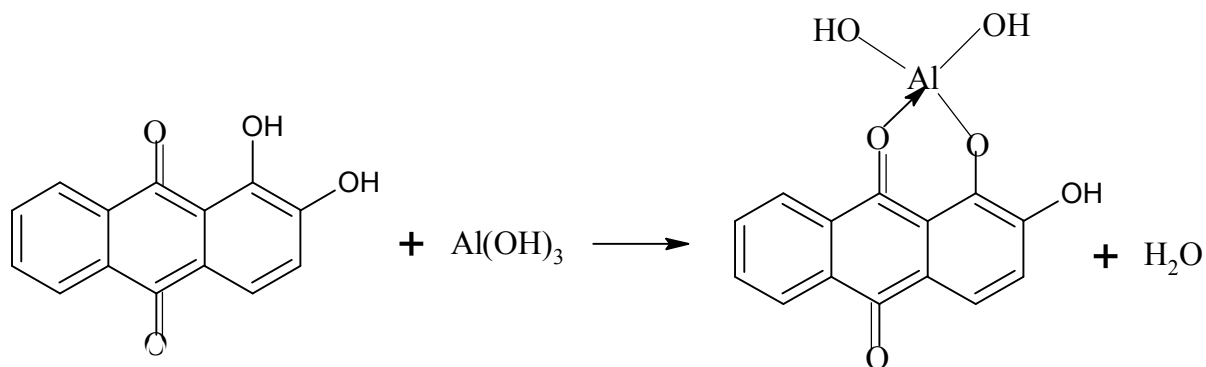
Виявленню Al^{3+} -катіона за допомогою цих реакцій заважають Cr^{3+} -катіон та іони Sn (II, IV).

ДОСЛІД. В пробірку з 2–3 краплями солі Алюмінію додати розчин NaOH до повного розчинення осаду, що утворився. Додати 2–3 cm^3 води і дрібку сухого NH_4Cl , суміш нагріти. Утворюється каламуть білого кольору.

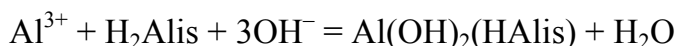
2. Розчин амоніаку осаджує Al^{3+} -катіон у вигляді білого осаду – алюміній гідроксиду, не розчинного в солях амонію:



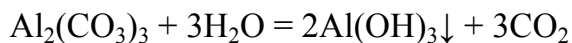
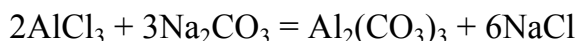
3. Алізарин (1,2-диоксіантрахінон) $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CO})_2(\text{OH})_2$ утворює в амоніачному середовищі з $\text{Al}(\text{OH})_3$ важкорозчинну сполуку яскраво-червоного кольору, яка називається «алюмінієвим лаком». Осад не розчиняється в ацетатній кислоті.



ДОСЛІД. У пробірку додати 2–3 краплі розчину алюміній хлориду, 2–3 краплі розчину амоніаку до лужної реакції. Реакцію можна проводити в середовищі NaOH і KOH, однак необхідно нейтралізувати розчин ацетатною кислотою. Al^{3+} -катіон осаджується у вигляді алюміній гідроксиду Al(OH)_3 . Додати кілька крапель спиртового розчину алізарину і вміст пробірки нагріти на водяній бані до кипіння, при цьому алізарин забарвлюється в червоно-фіолетовий або яскраво-червоний колір залежно від концентрації Al^{3+} -катіона:



4. Натрій, калій та амоній карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) осаджують Al^{3+} -катіон у вигляді гідроксиду, який повністю гідролізує у водних розчинах:



5. Алюміній (III)-катіон утворює у водному розчині гідроксокомплексний іон, який входить до складу багатьох солей, при нагріванні яких з NH_4Cl відбувається гідроліз з утворенням осаду Al(OH)_3 :

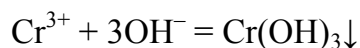


Цю реакцію з NH_4Cl використовують для відділення і виявлення Al^{3+} -катіонів у присутності Zn^{2+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, Fe^{2+} -, Mn^{2+} -катіонів.

Якісні реакції Cr^{3+} -катіона

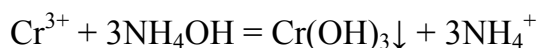
Розчини солей, що містять Cr^{3+} -катіон, мають зелене або синьо-фіолетове забарвлення; розчини, що містять хромат-іон CrO_4^{2-} , – жовте, дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – оранжеве.

1. Натрій гідроксид утворює з Cr^{3+} -катіоном осад хром (III) гідроксиду Cr(OH)_3 сіро-зеленого (або сіро-фіолетового) кольору:



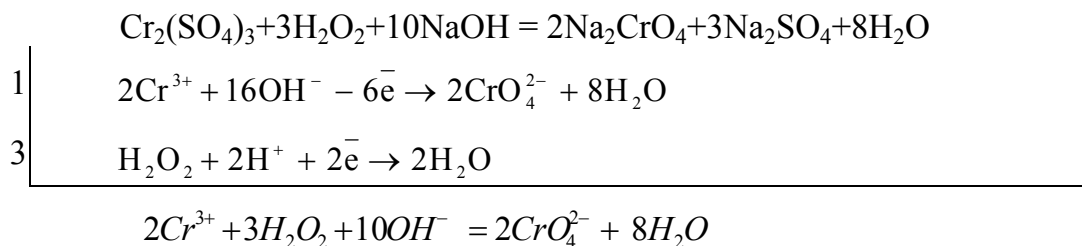
При надлишку гідроксидів NaOH, KOH хром (III) гідроксид розчиняється з утворенням гексагідроксохромату (III) $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ зеленого кольору.

2. Водний розчин амоніаку дає також сіро-зелений осад хром (III) гідроксиду:



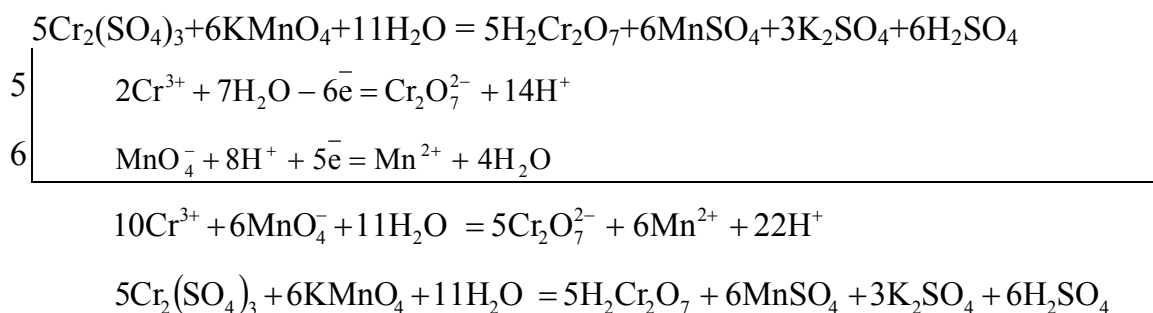
3. Окиснення Cr^{3+} -катиона в CrO_4^{2-} -аніон може проходити в лужному і кислому середовищах:

а) окиснення гідроген пероксидом H_2O_2 в лужному середовищі проходить за рівнянням:



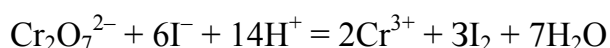
ДОСЛІД. В пробірку з 2–3 краплями солі хрому (III) додати розчин їдкою лугу до лужного середовища і 2–3 краплі розчину гідроген пероксиду ($\omega(\%)(\text{H}_2\text{O}_2) = 3$) і кип'ятити суміш впродовж 1–2 хвилин. Розчин забарвлюється в жовтий колір внаслідок утворення хромат-іону;

б) у кислому середовищі Cr^{3+} окиснюється KMnO_4 (калій тетраоксоманганатом (VII)):



ДОСЛІД. В пробірку з 2–3 краплями розчину солі Cr^{3+} , додати 5–6 крапель сульфатної кислоти ($c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³) і 1–2 краплі розчину KMnO_4 і кип'ятити, доки розчин набуде жовто-оранжевого забарвлення.

4. Йодиди в кислому середовищі окиснюються дихромат-аніоном до вільного йоду, а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -аніон відновлюється до Cr^{3+} -катиона:



5. Динатрій гідрогенфосфат Na_2HPO_4 з Cr^{3+} -катионом утворює зеленуватий аморфний осад хром (III) фосфату, який легко розчиняється в мінеральних кислотах та холодній ацетатній кислоті:

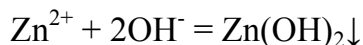


6. Динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при сплавленні з солями Cr^{3+} -катиона утворює перли, забарвлені у смарагдово-зелений колір. Забарвлення обумовлене утворенням хрому метаборату $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$.

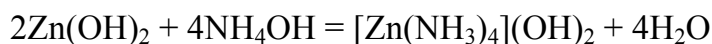
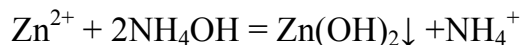
Якісні реакції Zn^{2+} -катиона

Солі Цинку безбарвні. Більшість їх розчиняється у воді. Нерозчинні: сульфід, карбонат, фосфат, хромат, фері- і фероціанід.

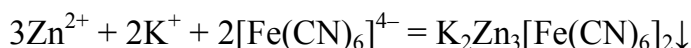
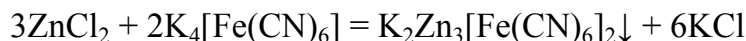
1. Луги утворюють з Zn^{2+} -катионом білий осад цинк гідроксиду, розчинного в надлишку реактиву:



2. Амоній гідроксид з сіллю Цинку утворює білий осад цинк гідроксиду, який розчиняється в надлишку реактиву, солях амоніаку (внаслідок проходження реакції комплексоутворення) і кислотах.

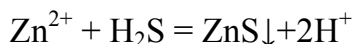


3. Дія розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У слабкокислому середовищі Zn^{2+} -катиони утворюють з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ білий осад подвійної солі:



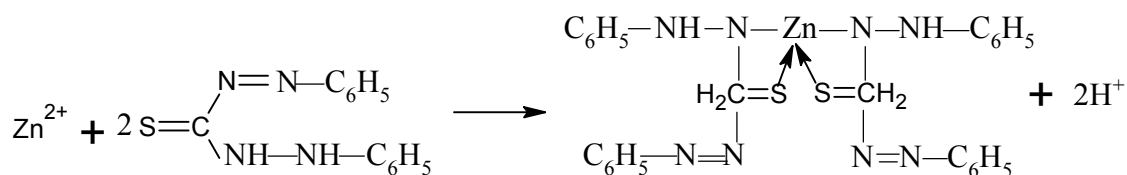
Реакція може бути використана для знаходження Zn^{2+} -катионів у присутності Al^{3+} -катионів, які з цим реагентом не утворюють осад.

4. Водний розчин дигідроген сульфиду (сірководнева вода) H_2S утворює з Zn^{2+} -катионом білий осад цинк сульфиду ZnS :

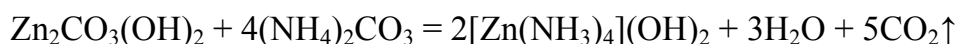
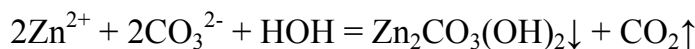


Реакція краще проходить в ацетатнокислому середовищі. Наявність оксидів заважає проведенню реакції.

5. Дитизон (дифенілтіокарбазон) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—CS—N=N—C}_6\text{H}_5$, розчинений в хлороформі чи тетрахлорметані, з Zn^{2+} -катионом утворює внутрішньокмплесну сполуку червоного кольору:



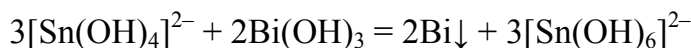
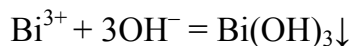
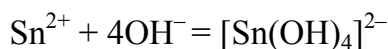
6. Натрій та калій карбонати з Zn^{2+} -катионом утворюють білі осади основних (гідроксидо-) солей, які розчиняються в надлишку реактиву з утворенням координаційної сполуки:



Амонійні солі перешкоджають утворенню осаду.

Якісні реакції Sn^{2+} -катиона

1. Sn^{2+} -катион у лужному середовищі окиснюється бісмут (III)-катионом до стану (IV)-катиона з відновленням бісмуту (III)-катиона до оксамитово-чорного металевого бісмуту:

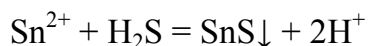


Реакцію треба проводити в сильнолужному середовищі.

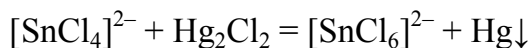
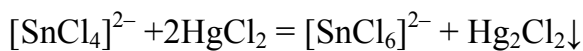
ДОСЛІД. У пробірку взяти 4 краплі розчину, що містить Sn^{2+} -катион, додати розчин натрій гідроксиду до повного розчинення осаду, що утворюється. Додати 1–2 краплі $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, перемішати та нагріти на водяній бані. Спостерігати утворення чорного осаду.

Якщо в розчині, що досліджується, наявні Sb^{3+} -катиони, то виявлення Sn^{2+} -катиона проводять в присутності аніліну. Відкриттю Sn^{2+} -катиона у присутності аніліну не заважають катиони інших аналітичних груп.

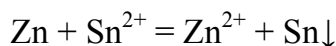
2. Водний розчин дигідроген сульфід (сірководнева вода) H_2S в кислих розчинах дає з Sn^{2+} -катионом осад темно-коричневого кольору станум (II) сульфід:



3. Відновлення Sn^{2+} -катионом солі Меркурію (II). Якщо до лужного розчину солі, що містить Sn^{2+} -катиони, додати невелику кількість розчину меркурій (II) хлориду, з'являється чорний осад металічної ртуті. Меркурій (II) хлорид окиснює Sn^{2+} до Sn^{4+} :

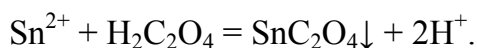


4. Металевий цинк відновлює станум (II)-катион до вільного олова у вигляді губчастої маси:



Для проведення реакції необхідне слабкокисло середовище, оскільки в концентрованій хлоридній кислоті губчасте олово може знову розчинитися.

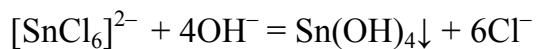
5. Оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з нейтрального або слабкислого розчину станум (II)-катиона осаджує станум (II) оксалат:



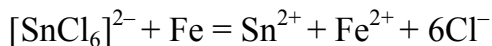
Реакції перешкоджає присутність амоній хлориду і великий надлишок реактиву.

Якісні реакції Sn (IV)-катиона

1. Калій, натрій і амоній гідроксиди утворюють з Sn (IV)-катионом білий осад $\text{Sn}(\text{OH})_4$:

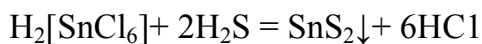


2. Металеве залізо відновлює Sn (IV)-катион до Sn^{2+} -катиона:



Реакція проходить при нагріванні хлориднокислого розчину із залізною стружкою. Sn^{2+} -катиони, що утворились, можна виявити за допомогою реакції відновлення бісмут (III)-катионів.

3. Гідроген сульфід H_2S утворює з Sn(IV)-катионом жовтий осад SnS_2 :

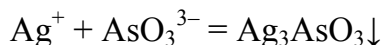
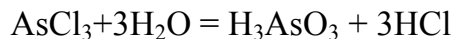


Осад SnS_2 розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті.

Якісні реакції As (III)-катиона

Арсен (III)-катион безбарвний і є лише у сполуках Арсену з галогенами, Оксигеном та Сульфуром. AsO_3^{3-} -іон безбарвний. Для вивчення його властивостей використовують розчин натрій арсеніту Na_3AsO_3 .

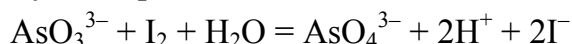
1. Аргентум нітрат з нейтральних розчинів солі арсену (III) осаджує жовтий осад аргентум арсеніту:



Осад розчиняється в нітратній кислоті й амоніаку:



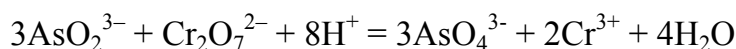
2. Розчин дійоду окиснює арсеніт-аніон AsO_3^{3-} до арсенат-аніона AsO_4^{3-} , при цьому розчин дійоду знебарвлюється:



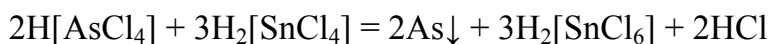
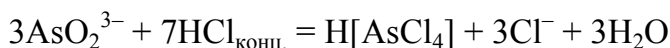
Для зміщення рівноваги в бік утворення AsO_4^{3-} -аніонів необхідно зв'язати гідроген-катиони за допомогою натрій гідрокарбонату. Розчин дійоду слід додавати по краплях.

ДОСЛІД. У пробірку взяти 3–4 краплі розчину натрій арсеніту Na_3AsO_3 , додати невелику кількість порошку натрій гідрокарбонату, перемішати скляною паличкою, після цього додати 2–3 краплі розчину дійоду. Звернути увагу на знебарвлення розчину.

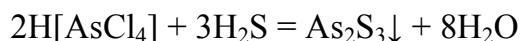
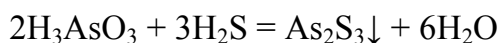
3. Дикалій дихромат (VI) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та дикалій хромат (VI) K_2CrO_4 у кислому середовищі окиснюють сполуки Арсену (III) до сполук Арсену (V):



4. Свіжоприготовлений розчин SnCl_2 (у присутності шматочків олова) і концентрована хлоридна кислота за нагрівання зі сполуками арсен (III)-катиона утворюють осад чорного кольору вільного арсену:



5. Дигідроген сульфід H_2S осаджує з кислих розчинів осад As_2S_3 у вигляді пластинок світло-жовтого кольору:



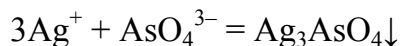
Осад As_2S_3 розчиняється в концентрований HNO_3 , окиснюючись до H_3AsO_4 , а також в розчинах NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, розчинах сульфідів лужних металів.

As_2S_3 практично не розчиняється в киплячій HCl (1:1).

Якісні реакції As(V)-катиона

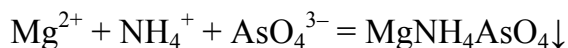
As (V)-катион існує у сполуках з Оксигеном, галогенами і Сульфуром. Для вивчення властивостей As (V) користуються розчином натрій арсенату Na_3AsO_4 .

1. Аргентум нітрат AgNO_3 з нейтральних розчинів Арсену (V) осаджує аргентум арсенат – осад шоколадного кольору:



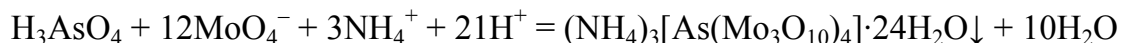
Осад розчиняється в нітратній кислоті й амоніаку.

2. Магnezіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) утворює з арсенатами білий кристалічний осад:



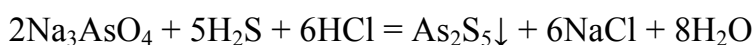
ДОСЛІД. До 1–2 крапель розчину MgCl_2 додати 1–2 краплі розчину NH_4Cl і краплю NH_4OH , перемішати і одержану магnezіальну суміш додати до 2–3 краплі розчину, що містить AsO_4^{3-} -аніон. Утворюється білий кристалічний осад.

3. Молібденова рідина з арсенатом, в кислому середовищі утворює жовтий кристалічний осад триамоній тетраоксо(тримолібдато)арсенат–вода(1/24):



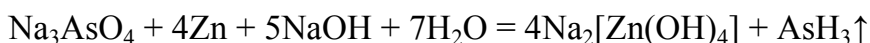
ДОСЛІД. До 1–2 крапель розчину арсенату додати 1–2 краплі HNO_3 і 5–6 крапель розчину молібденової рідини. Суміш кип'ятити близько 3–4 хвилини. Утворюється осад жовтого кольору, розчинний у лугах.

4. Гідроген сульфід H_2S з AsO_4^{3-} -аніоном утворює жовтий осад As_2S_5 :



Реакцію необхідно проводити у середовищі HCl при нагріванні. Осад As_2S_5 розчинний в NaOH , HNO_3 (при нагріванні), NH_4OH , проте не розчинний в HCl . Виявленню As(V) -катиона заважають усі іони, що утворюють сульфід, не розчинні в HCl (Pb^{2+} -, Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} -, Sn^{2+} -, Sn^{4+} -, Bi^{3+} -катиони).

5. Металевий цинк відновлює AsO_4^{3-} до газуватого арсину AsH_3 , наприклад:



Реакцію необхідно проводити у лужному середовищі. AsH_3 , що виділяється, виявляють за допомогою смужки фільтрувального паперу, змоченого розчином AgNO_3 ; смужка чорніє внаслідок виділення металевого срібла.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів IV групи за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів IV групи (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи

Попередні дослідження

1. Візуальне виявлення Cr(III) -катиона за забарвленням розчину досліджуваної суміші катіонів. Якщо розчин забарвлений, то присутній Cr(III) -катион. Безбарвний розчин свідчить про відсутність Cr(III) -катиона.

2. Виявлення присутності станум(II)-катиона. Якщо аналізований розчин з осадом, то до нього додають краплями 2 М розчин хлоридної кислоти до кислої реакції (за індикатором) і кип'ятять 3–5 хв. Якщо осад розчинився не повністю, його відокремлюють фільтруванням, розчиняють у невеликому об'ємі

концентрованої хлоридної кислоти і в цьому розчині відкривають Sn^{2+} -катион характерною для нього реакцією.

В окремій пробі аналізованого розчину виявляють присутність Sn^{2+} -катиона дією бісмут(III)-катиона в лужному середовищі.

3. Виявлення присутності Zn^{2+} -катиона (при відсутності станум(II)- і (IV)-катионів) дією $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У присутності Zn^{2+} -катиона утворюється коричнево-жовтий осад.

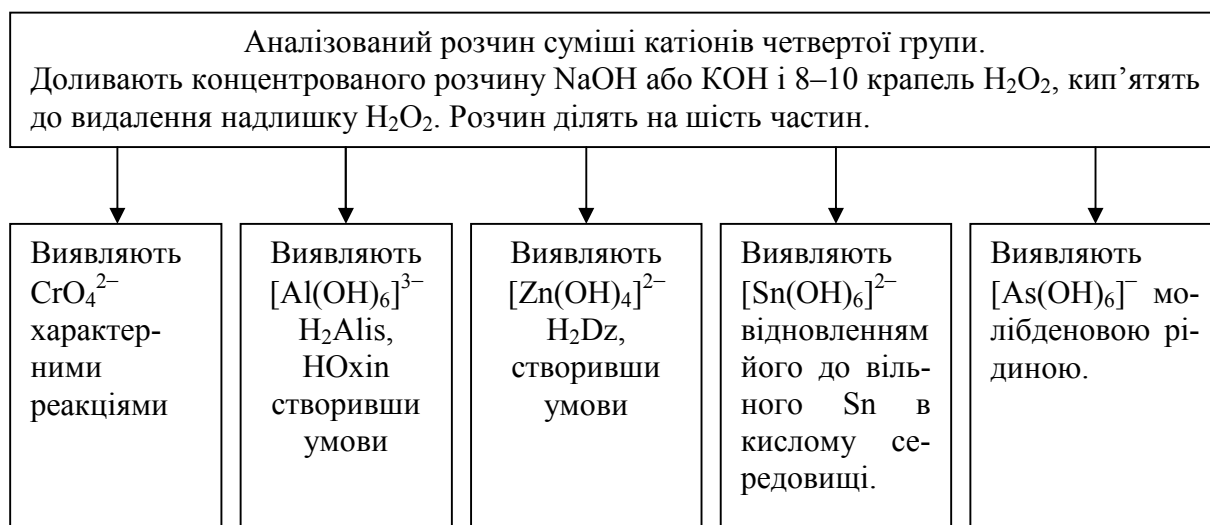
Виконавши попередні дослідження, проводять аналіз суміші катионів амфотерних гідроксидів за двома варіантами.

Варіант 1

До половини досліджуваного розчину суміші катионів четвертої аналітичної групи додають краплями концентрований розчин NaOH або KOH до лужної реакції (за індикатором), 8–10 крапель розчину гідроген пероксиду, перемішують і нагрівають до повного видалення надлишку H_2O_2 (якщо після припинення нагрівання пухирці диоксигену не виділяються, то надлишок H_2O_2 весь видалений). При цьому досліджуваний розчин забарвлюється в жовтий колір, якщо присутній Cr^{3+} -катион, оскільки останній окиснюється до CrO_4^{2-} -іона. $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$ -аніон теж окиснюється до $[\text{As}(\text{OH})_6]^-$ -аніона, а $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ – до $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Одержаний лужний розчин суміші катионів четвертої групи ділять на шість частин. В одній з них виявляють CrO_4^{2-} -аніон характерними реакціями (наприклад, додаванням $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{ефір}$, тощо). У другій частині Al^{3+} -катион виявляють алізарином, 8-оксихіноліном тощо. У третій частині цинк(II)-катион виявляють за допомогою дитизону тощо. У четвертій частині лужного розчину суміші катионів $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -аніон відновлюють ошурками алюмінію у присутності HCl до $[\text{SnCl}_4]^{2-}$. Останні виявляють у лужному середовищі дією бісмут(III)-катиона. У п'ятій частині виявляють $[\text{As}(\text{OH})_6]^-$ (наприклад, молібденовою рідиною, AgNO_3 тощо). Шосту частину лужного розчину суміші катионів четвертої аналітичної групи залишають для контролю.

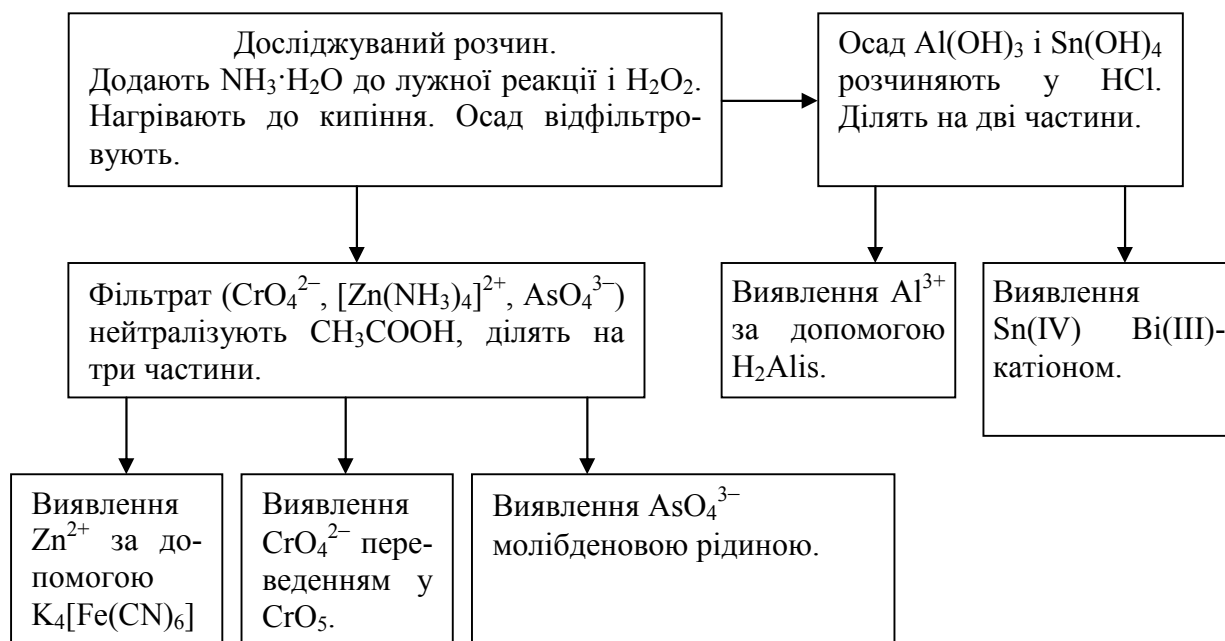
Схема систематичного ходу аналізу суміші катионів четвертої аналітичної групи



Варіант 2

До 5–6 крапель досліджуваного розчину суміші катіонів четвертої аналітичної групи додають рівний об'єм концентрованого розчину амоній гідроксиду ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і 4–6 крапель розчину H_2O_2 . Суміш перемішують і нагрівають 3–5 хв. При цьому в **осаді №1** будуть $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а в розчин перейдуть CrO_4^{2-} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і AsO_4^{3-} . **Осад №1** відфільтровують (**фільтрат №1** етикетка!) і розчиняють у невеликому об'ємі розчину HCl . У одержаному хлоридному розчині виявляють алюміній- і станум(IV)-катіони характерними реакціями.

До **фільтрату №1**, який містить CrO_4^{2-} , $[\text{Sn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і AsO_4^{3-} -іони, додають розчин CH_3COOH до кислої реакції (за індикатором), кип'ятять кілька хвилин (для видалення надлишку NH_3 і CH_3COOH) і ділять на три частини. В одній частині відкривають CrO_4^{2-} , у другій – Zn^{2+} , у третій – AsO_4^{3-} характерними реакціями, створивши відповідні умови.



Контрольні питання

1. Які катіони відносяться до IV аналітичної групи катіонів за кислотно-лужною класифікацією?
2. Навести якісні реакції для виявлення катіонів IV групи.
3. Вказати положення елементів катіонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катіонів.
5. Розчинність сполук катіонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катіонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.1.6 П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ. СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 6

До п'ятої аналітичної групи відносять катіони: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) , Sb(V) . Груповим реактивом на катіони V групи є розчини лугів, які осаджують гідроксиди: зелений Fe(OH)_2 , темно-бурий Fe(OH)_3 , білі: Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Sb(OH)_3 , SbO(OH)_3 . Осади ферум (II) гідроксиду і манган дигідроксиду на повітрі швидко буріють внаслідок окиснення Оксигеном повітря до Fe(OH)_3 та до Mn(OH)_3 і MnO_2 .

Розчинність осадів гідроксидів різна для різних катіонів п'ятої аналітичної групи. У лугах вони не розчиняються, за винятком свіжоосадженого Sb(OH)_3 , який перетворюється на розчинну гідроксокомплексну сіль, наприклад $\text{K}_3[\text{Sb(OH)}_6]$. Гідроксиди Fe(OH)_2 і Mg(OH)_2 розчиняються в солях амонію. Якщо у розчині є багато солей амонію, то Fe(OH)_2 і Mg(OH)_2 не осаджуються. Усі гідроксиди катіонів п'ятої аналітичної групи розчинні в сильних кислотах з утворенням відповідних солей.

Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи оснований на різній розчинності гідроксидів цих катіонів в концентрованих солях амоніаку, кислотах, а також окиснювально-відновних реакціях та реакціях осадження. Більшість катіонів V аналітичної групи безбарвні (за винятком Fe^{2+} , Fe^{3+}), а їх сполуки – білого кольору. Сполуки Fe^{3+} мають буро-жовтий колір, а Fe^{2+} – блідо-зелений.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони V групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

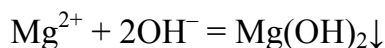
Обладнання та реактиви

Переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

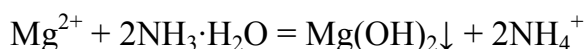
Якісні реакції Mg^{2+} -катіона

1. Гідроксиди KOH і NaOH з Mg^{2+} -катіоном утворюють білий аморфний осад магній гідроксиду Mg(OH)_2 , який розчинний в кислотах і солях амоніаку:



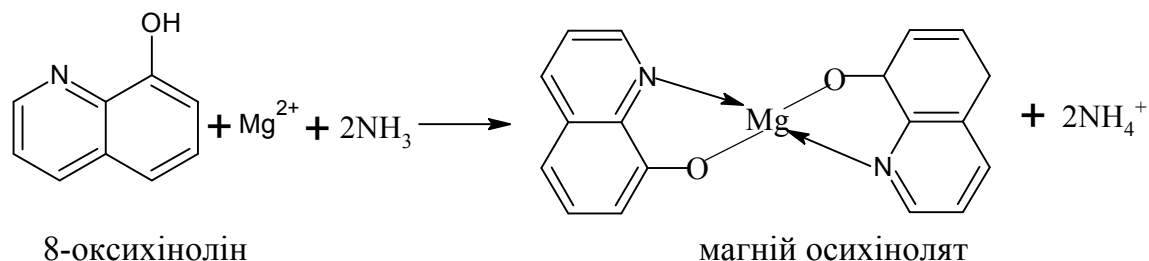
ДОСЛІД. Взяти у пробірку 4 краплі розчину солі Магнію і додати 4 краплі розчину KOH . Утворений білий аморфний осад поділити на 2 частини. До однієї частини додати хлоридну кислоту, до другої – амоній хлорид.

2. Амоній гідроксид з Mg^{2+} -катіоном утворює аморфний осад магній гідроксиду. Осадження не може бути повним, тому, що ця реакція зворотня внаслідок розчинення Mg(OH)_2 в амонійних солях:

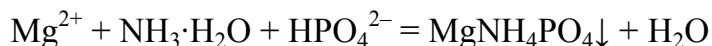


3. 8-Оксихінолін (Нохін) утворює комплексну сполуку з Mg^{2+} . Реакція з 8-оксихіноліном використовується для виявлення Mg^{2+} після осадження Ca^{2+} , Ba^{2+} і Sr^{2+} натрієм сульфатом.

ДОСЛІД. До 2–3 крапель розчину солі магній(II)-катиона додати 2–3 краплі розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а потім розчин NH_4Cl до повного розчинення осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і 3–5 крапель спиртового розчину HOxin з масовою часткою речовини 5 %. Утворюється жовто-зелений осад магній оксихіноляту $\text{Mg}(\text{Oxin})_2$. Чутливість реакції 0,25 мкг.



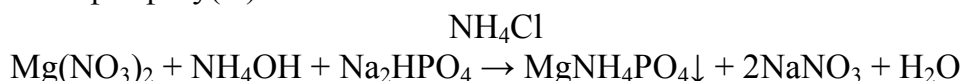
4. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Mg^{2+} -катионом при наявності амоній гідроксиду NH_4OH і амоній хлориду NH_4Cl білий кристалічний осад магній амоній фосфату(V) MgNH_4PO_4 :



Реакція проводиться в амоніачному середовищі при $\text{pH} = 9$. Надлишок NH_4^+ -катионів заважає утворенню осаду MgNH_4PO_4 . Основною умовою цієї реакції є порядок зливання реактивів. Катиони всіх аналітичних груп, окрім I, можуть заважати проведенню реакції.

ДОСЛІД. До 2 крапель розчину солі Магнію додати 2 краплі 2 М розчину хлоридної кислоти, краплю розчину Na_2HPO_4 і при перемішуванні додавати краплями 2 М розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, доки не стане відчутним запах амоніаку. Утворюється білий кристалічний осад, який розчиняється в кислотах.

5. Магnezіальна суміш (Na_2HPO_4 в суміші з амоній гідроксидом NH_4OH та амоній хлоридом NH_4Cl) утворює з Mg^{2+} -катионом білий дрібнокристалічний осад амоній магній фосфату(V):



Осад розчинний в ацетатній кислоті та розбавлених мінеральних кислотах.

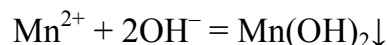
ДОСЛІД. До 2–3 крапель розчину солі Магнію додати 1–2 краплі NH_4OH . Після появи невеликої каламуті додати сухий NH_4Cl до її повного зникнення. Після цього, до прозорого розчину додати 3–4 краплі розчину Na_2HPO_4 . Утворюється білий осад.

Виявленню Mg^{2+} -катиона заважає більшість катионів II, III, IV, V та VI аналітичних груп.

Якісні реакції Mn^{2+} -катиона

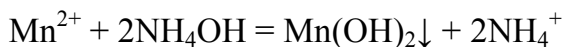
Солі манган(II)-катиона в кристалічному вигляді і в концентрованих водних розчинах мають блідо-рожеве забарвлення. Більшість з них розчинні у воді. Нерозчинні – сульфід, карбонат, фосфат. Mn^{2+} -катион безбарвний.

1. Гідроксиди KOH і NaOH осаджують Mn^{2+} -катион з утворенням білого осаду манган(II) гідроксиду, розчинного в кислотах, але нерозчинного в лугах:



ДОСЛІД. Взяти у пробірку 3–4 краплі розчину манган(II) сульфату, додати 3–4 краплі води і 4–5 крапель розчину лугу. Утворюється білий осад, що змінює своє забарвлення до жовто-бурого (внаслідок утворення манганатної(VI) кислоти H_2MnO_3).

2. Амоній гідроксид $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаджує Mn^{2+} -катіон у вигляді $\text{Mn}(\text{OH})_2$, але не повністю, бо осад розчиняється у солях амоніаку:

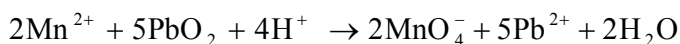
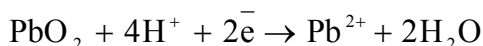
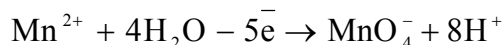


Реакція проводиться при $\text{pH} = 9\text{--}10$. Наявність NH_4^+ -іону сприяє розчиненню осаду.

3. Окиснення Mn^{2+} -катіона в MnO_4^- -аніон. Ця реакція має дуже велике значення для виявлення Mn^{2+} -катіона, бо дозволяє виявити його в присутності катіонів усіх аналітичних груп.

Реакція проводиться при $\text{pH} < 2$. Помірне нагрівання сприяє проведенню реакції. Аніони-відновники заважають відкриттю Mn^{2+} -катіона у вигляді MnO_4^- , тому їх слід заздалегідь усунути. Манган(II) хлорид брати не можна, оскільки у присутності хлорид-аніона проходить реакція відновлення MnO_4^- -іона.

Окиснення плюмбум(IV) оксидом:

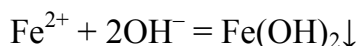


ДОСЛІД. Взяти у пробірку невелику кількість плюмбум(IV) оксиду, додати 5–7 крапель концентрованої нітратної кислоти і нагріти до кипіння. Через 1–2 хвилини після початку кипіння додати краплю досліджуваного розчину і перемішати та кип'ятити ще 1 хв. Поява фіолетово-рожевого забарвлення вказує на присутність манган(II)-катіона.

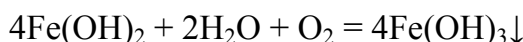
Якісні реакції Fe^{2+} -катіона

Солі ферум(II)-катіона є відновниками. Вони стійкі тільки у твердому стані, у водних розчинах швидко окиснюються. Більшість солей ферум(II)-катіона розчинні у воді. Не розчиняються у воді фосфати, карбонати, сульфіді і деякі основні солі. Fe^{2+} -катіон має світло-зелений колір, але розбавлені розчини безбарвні.

1. Гідроксиди NaOH , KOH осаджують Fe^{2+} -катіон у вигляді злегка зеленуватого гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

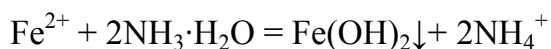


На повітрі, в результаті часткового окиснення, осад набуває бурого кольору:



ДОСЛІД. У пробірку взяти 2–3 краплі розчину ферум(II) сульфату, додати 5 крапель дистильованої води і 2 краплі натрій гідроксиду. Звернути увагу на колір і характер осаду.

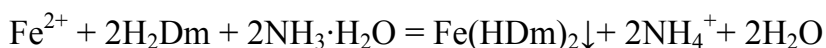
2. Розчин амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ утворює з Fe^{2+} -катіоном осад ферум(II) гідроксиду:



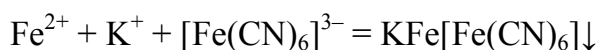
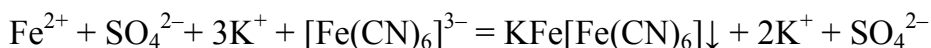
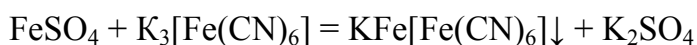
Реакція відбувається при $\text{pH} = 12\text{--}13$. Наявність солі амонію перешкоджає утворенню осаду (внаслідок розчинення осаду в амонійних солях).

ДОСЛІД. У пробірку помістити 2–3 краплі розчину ферум(II) сульфату, додати 4–5 крапель розчину амоній хлориду ($\omega(\%)(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10$) або амоній сульфату, а після цього 2–3 краплі розчину амоній гідроксиду.

3. Реакція з диметилгліоксимом (H_2Dm , реактив Чугаєва). Диметилгліоксим в амоніачному середовищі утворює з Fe^{2+} -катіонами карміново-червоний комплекс ферум(II) диметилгліоксимат:



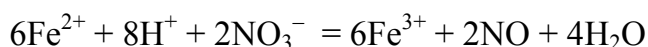
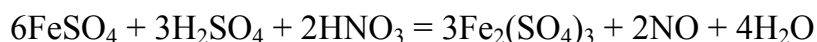
4. Калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з Fe^{2+} -катіоном утворює комплексну нерозчинну у воді сполуку синього кольору – калій ферум(II) гексаціаноферат(III) – «турнбулева синь»:



Осад не розчиняється в кислотах. Реакція проходить при $\text{pH} = 3$. Наявність гідроксидів NaOH , KOH призводить до розкладу осаду «турнбулевої сині». Fe^{3+} -катіон й інші катіони п'ятої групи не заважають проведенню реакції.

ДОСЛІД. Помістити у пробірку 2–3 краплі розчину ферум(II) сульфату, додати 4–5 крапель дистильованої води і 2 краплі розчину калій гексаціаноферату(III). Звернути увагу на колір осаду. Перевірити розчинність його в кислотах і лугах.

5. Окиснення Fe^{2+} -катіона в Fe^{3+} -катіон. Цей процес може здійснюватися поступово на повітрі, але для його прискорення користуються окисниками, наприклад, хлорною або бромною водою, нітратною кислотою, гідроген пероксидом та ін.:



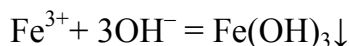
Реакція проводиться при $\text{pH} = 7$. Для окиснення беруть нітратну кислоту ($\omega(\%)(\text{HNO}_3) = 32$). Реакція краще проходить при нагріванні.

ДОСЛІД. Взяти 3–4 краплі розчину солі ферум(II)-катіона і додати 3 краплі розчину сульфатної кислоти ($c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³) і 2–3 краплі розчину нітратної кислоти. Суміш нагріти до зникнення бурого забарвлення.

Якісні реакції Fe^{3+} -катіона

Розчини солей, що містять Fe^{3+} -катіон, мають жовте або червоно-буре забарвлення. При відновленні солі ферум(III)-катіона переходять у солі ферум(II)-катіона.

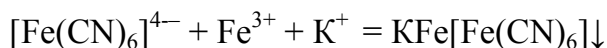
1. Гідроксиди KOH , NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ утворюють з Fe^{3+} -катіоном червоно-бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Осад добре розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється у надлишку лугу і в солях амоніаку. Реакція відбувається при $pH > 7$, її можна проводити в присутності солі амоніаку.

ДОСЛІД. Взяти 3–4 краплі розчину солі ферум(III)-катиона, додати 3–4 краплі дистильованої води і 2–3 краплі лугу.

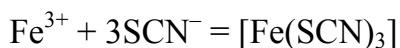
2. Калій гексаціаноферат(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ утворює з Fe^{3+} -катионом темно-синій осад «берлінської лазури»:



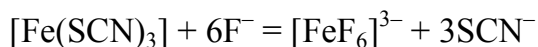
Реакцію краще вести в слабокислих розчинах. Сильні луги розчиняють «берлінську лазур». Надлишок $K_4[Fe(CN)_6]$ небажаний, бо може викликати утворення розчинної форми «берлінської лазури». Цій реакції заважають окисники.

ДОСЛІД. Додати у пробірку 2–3 краплі розчину ферум(III) сульфату, додати 3–4 краплі дистильованої води, 1–2 краплі хлоридної кислоти і 2 краплі розчину калій гексаціаноферату(II). Утворюється синій осад «берлінської лазури».

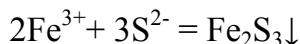
3. Реакція з амоній тіоціанатом. Солі Fe^{3+} -катиона утворюють з тіоціанат-аніоном комплексну сполуку, забарвлену в червоний колір:



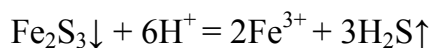
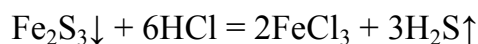
При надлишку реагенту утворюються комплексні іони змінного складу: $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Виконувати реакцію необхідно в кислому середовищі. Чутливість реакції 0,25 мкг. Заважають відкриттю іони NO_2^- (утворюють з SCN^- сполуку $NOSCN$ червоного кольору), а також ті іони, які утворюють із ферум(III)-катионом більш стійкі безбарвні сполуки, наприклад:



4. Натрій сульфід Na_2S осаджує Fe^{3+} -катиони з розчинів солей у вигляді осаду чорного кольору Fe_2S_3 :

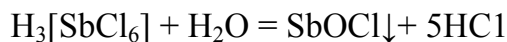


Осад Fe_2S_3 розчиняється в мінеральних кислотах:



Якісні реакції Sb(III)-катиона

1. Солі Стибію у слабокислих розчинах при додаванні великої кількості води легко гідролізують, утворюючи білий осад $SbOCl$:

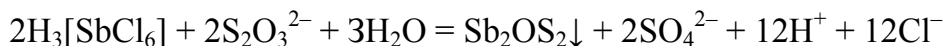


pH середовища має бути не менше 3–4. Нагрівання сприяє випадінню осаду. Осад розчиняється в сильних неорганічних та в тартратній кислотах.

2. Гідроксиди $NaOH$, KOH , $NH_3 \cdot H_2O$ утворюють зі стибій(III)- катионом білий осад стибій(III) гідроксиду:



3. Динатрій триоксотіосульфат $Na_2S_2O_3$ утворює зі стибій(III)-катионом при нагріванні оранжево-червоний осад дистибій монооксид дисульфід Sb_2OS_2 :



Надлишок сульфатної кислоти розкладає реактив з утворенням сульфур(IV) оксиду і сірки. Наявність Cu^{2+} -, Hg^{2+} -катіонів та інших, що утворюють важкорозчинні сульфідів, заважає проведенню реакції.

ДОСЛІД. У пробірку взяти 2–3 краплі розчину стибій(III) хлориду додати краплю сульфатної кислоти і 5–6 крапель води, кристалик динатрій триоксотіосульфату і нагріти. Утворюється оранжево-червоний осад.

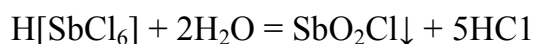
4. Метали, що знаходяться лівіше від Сتيبію в ряді напруг (Залізо, Цинк, Алюміній, Олово), відновлюють у кислих розчинах стибій(III)-іони до металевого стибію:



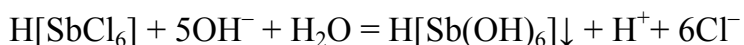
ДОСЛІД. На добре очищену наждачним папером цинкову, алюмінієву або залізну пластинку нанести краплю підкисленого хлоридною кислотою розчину, який містить стибій(III)-іон. Через деякий час поверхня пластинки під краплею стає чорною (виділення металевого стибію).

Якісні реакції іонів Sb(V)

1. При гідролізі солей стибій(V)-катіона виділяється білий осад основної солі стибій(V)-катіона, розчинний у HCl :

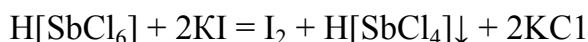


2. Гідроксиди NaOH , KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ утворюють з Sb(V) - катіоном білий осад гідроген гексагідроксистибату(V):



3. Метали (Цинк, Олово, Алюміній, Залізо) відновлюють у кислих розчинах стибій(V)-катіони до металевого Сتيبію при нагріванні так само, як і Sb(III) -катіони.

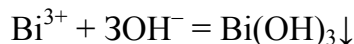
4. Йодид-аніон відновлює Sb(V) - катіон в присутності хлоридної кислоти за умов відсутності інших окисників:



Якісні реакції Bi^{3+} -катіона

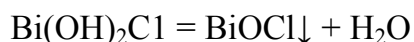
Солі Бісмуту легко гідролізуються, утворюючи основні солі. Основні солі не розчиняються у воді, але розчиняються в концентрованих кислотах.

1. Гідроксиди KOH , NaOH дають з Bi^{3+} -катіоном білий осад бісмут гідроксиду Bi(OH)_3 , який розчинний в кислотах, але не розчинний в лугах:



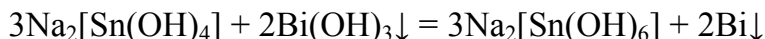
ДОСЛІД. У пробірку взяти 3–4 краплі розчину бісмут хлориду BiCl_3 і додати 2–3 краплі розчину лугу. Утворюється білий осад.

2. Гідроліз – одна з характерних реакцій на Бісмут. Реакцію гідролізу краще проводити з бісмут хлоридом BiCl_3 , оскільки оксобісмут(1+) хлорид BiOCl менш розчинний, ніж, наприклад, оксобісмут(1+) нітрат BiONO_3 . Солі Сتيبію заважають проведенню реакції:



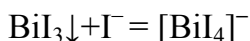
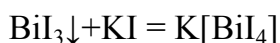
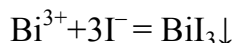
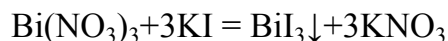
ДОСЛІД. Взяти 2–3 краплі розчину бісмут хлориду BiCl_3 і розбавити водою. При цьому випадає білий осад.

3. Відновники, наприклад $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, відновлюють $\text{Bi}(\text{OH})_3$ до дрібнодисперсного металічного вісмуту, який має чорний колір:



Проведенню реакції заважають Ag^+ , Hg^{2+} -катіони, які також можуть відновлюватися.

4. Калій йодид з бісмут(III)-катіоном утворює чорний осад BiI_3 , який розчиняється в надлишку калій йодиду з утворенням координаційної сполуки оранжево-жовтого кольору $\text{K}[\text{BiI}_4]$:



ДОСЛІД. Взяти 2–3 краплі розчину бісмут нітрату $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ і додати краплю розчину калій йодиду. При цьому утворюється чорний осад BiI_3 . При додаванні до цього осаду 1–2 краплі KI відбувається його розчинення з утворенням оранжево-жовтого кольору.

5. Станум(II) хлорид SnCl_2 у сильнолужному середовищі відновлює Bi^{3+} -катіони до металевого бісмуту, який має чорне забарвлення:



ДОСЛІД. В окрему пробірку внести 2–3 краплі розчину SnCl_2 , додати розчин NaOH , поки не розчиниться утворений спочатку білий осад $\text{Sn}(\text{OH})_2$. До отриманого таким чином прозорого розчину додати 2–3 краплі розчину, що містить Bi^{3+} -катіони. Утворюється чорний осад. Виявленню Bi^{3+} -катіонів заважають Hg_2^{2+} -, Hg^{2+} - та Ag^+ -катіони.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів V групи за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів V групи (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів п'ятої аналітичної групи

Попередні дослідження

1. Відкриття ферум(II)-катіона в окремій порції досліджуваної суміші за допомогою диметилглюксиму.

2. Якщо досліджуваний розчин з осадом (продукти можливого гідролізу солей Бісмуту(III), Стибію(III) і (V) та Феруму(II) і (III)), то до частини його

доливають невелику кількість розчину нітратної(V) кислоти, нагрівають до кипіння і фільтрують. При цьому продукти гідролізу солей Бісмуту(III) і Феруму(II) і (III) повністю переходять у розчин, а значна частина стибій(III) і (V) гідроксидів залишається в осаді, який відфільтровують, промивають і досліджують окремо на присутність стибій (III)- і (V)-катіонів.

В окремій пробі фільтрату виявляють:

а) бісмут(III)-катіон, додаючи до 2–3 крапель фільтрату досліджуваного розчину стільки ж лужного розчину натрій тетрагідроксостанату(II) – $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$. Утворення чорного осаду підтверджує присутність у розчині бісмут(III)-катіона;

б) стибій(III)- і (V)-катіони виявляють реакцією гідролізу. Для цього до 3–4 крапель фільтрату досліджуваного розчину додають рівний об'єм нітратної(V) кислоти, 2–3-кратний об'єм води і утворений у результаті гідролізу осад стибій(III) чи (V) гідроксидів відокремлюють фільтруванням. Одержаний осад розчиняють у невеликому об'ємі хлоридної кислоти і розчин перевіряють на наявність Sb(III)-і (V)-катіонів, будь-якою характерною для них реакцією: відновленням Sb(III) чи (V) до металічного стибію; відновленням стибій-катіонів до стибіну SbH_3 ;

в) ферум(III)-катіон виявляють дією NH_4SCN – амоній тіоціанату;

г) манган(II)-катіон виявляють, додавши 1–2 краплі фільтрату досліджуваного розчину до киплячої суміші 2–3 краплі розчину нітратної(V) кислоти з молярною концентрацією HNO_3 2 моль/дм³ з кількома кристаликами плюмбум(IV) оксиду. Поява малинового забарвлення розчину над осадом засвідчує про присутність у досліджуваному розчині манган(II)-катіона. Якщо у розчині виявлені стибій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катіони, то аналіз суміші ведуть за такою схемою.

3. Аналіз суміші

До решти фільтрату досліджуваного розчину додають залізних ошурків і хлоридну кислоту з молярною концентрацією речовини $c(\text{HCl}) = 6$ моль/дм³ до сильнокислої реакції. Суміш нагрівають до кипіння. При цьому стибій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катіони відновлюються до металічного стану (перевіряють на повноту виділення (відновлення) характерними реакціями для стибій(III)- і (V)- та бісмут(III)-катіонів). Чорний осад відфільтровують і не досліджують. **Фільтрат №1**, що містить Mg^{2+} -, Mn^{2+} -, Fe^{2+} - і Fe^{3+} -іони, аналізують.

4. Відокремлення Mg^{2+} -катіона.

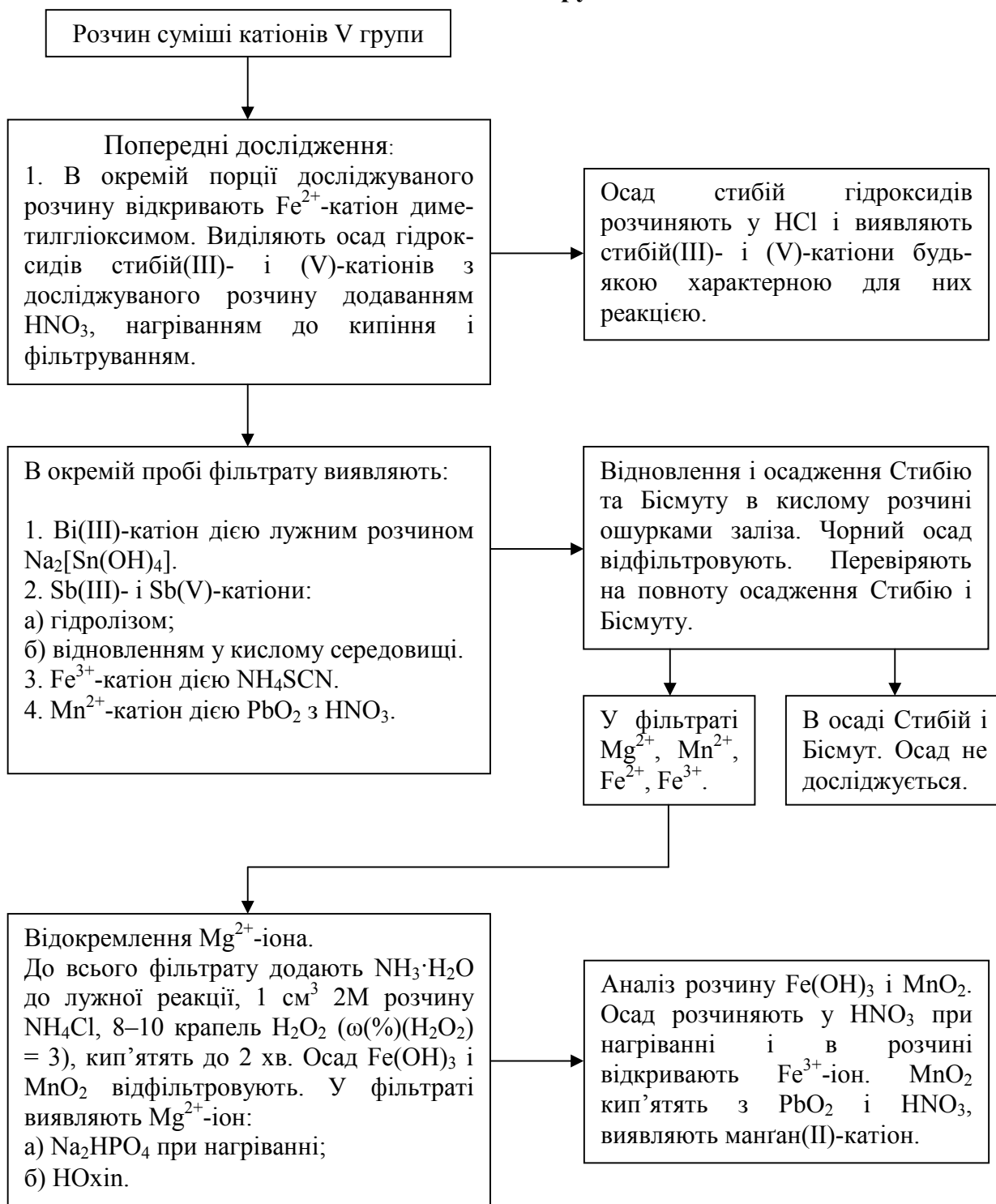
До **фільтрату №1** додають $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до лужної реакції, 1–2 краплі розчину NH_4Cl з молярною концентрацією речовини NH_4Cl 2 моль/дм³ і 8–10 крапель розчину H_2O_2 з масовою часткою 3 %. Суміш кип'ятять до видалення надлишку H_2O_2 . Осади $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і MnO_2 відфільтровують. У **фільтраті №2** виявляють магній(2+)-катіон характерними реакціями.

5. Аналіз осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і MnO_2 .

Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і MnO_2 на фільтрі промивають кілька разів дистильованою водою і промивні води не досліджують. Промитий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і MnO_2 розчиняють у 2 М розчині нітратної кислоти при нагріванні. При цьому ферум(III) гідроксид переходить у розчин, а манган(IV) оксид залишається в осаді. У фільтраті виявляють ферум(III)-катіон за допомогою NH_4SCN , а осад MnO_2 розчиняють у невеликому об'ємі концентрованого розчину гідроген хлориду – HCl і в розчині виявляють Mn^{2+} -катіон: а) окисненням його до MnO_4^- -катіона; б) осад MnO_2

кип'ятять з PbO_2 у середовищі нітратної кислоти. Отже, при систематичному ході аналізу катіонів п'ятої аналітичної групи виділення окремих катіонів з їх суміші ґрунтується на таких властивостях відповідних їм сполук: а) солі Стибію повністю гідролізують у присутності в розчині нітратної кислоти, тоді як солі Бісмуту за цих умов не гідролізують; б) нерозчинність MnO_2 у розбавленій нітратній(V) кислоті; в) розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у розчині амонійних солей (NH_4Cl , NH_4NO_3); г) високий ступінь гідролізу бісмут(III) хлориду – BiCl_3 .

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів п'ятої аналітичної групи



Аналіз суміші катіонів п'ятої групи при відсутності Sb(III)- і (V)-катіонів

Виконавши попередні дослідження, до решти досліджуваного розчину додають $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до лужної реакції, близько 2 см^3 2 М розчину NH_4Cl і $0,5 \text{ см}^3$ розчину H_2O_2 з масовою часткою 3 %, суміш кип'ятять до видалення надлишку H_2O_2 (1–2 хв.). При цьому в осаді будуть $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і MnO_2 , а в розчині – Mg^{2+} -катіон, який відокремлюють фільтруванням.

Виявлення Mg^{2+} -катіона. До 2–3 крапель фільтрату додають стільки ж Na_2HPO_4 і суміш нагрівають до кипіння. Утворення білого кристалічного осаду MgNH_4PO_4 свідчить про присутність у розчині Mg^{2+} -катіона. Mg^{2+} -катіон виявляють дією розчином 8-оксихіноліну.

Аналіз осаду. Осад $\text{Bi}(\text{OH})_3$, MnO_2 і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ розчиняють у 2 М розчині HNO_3 . При цьому $\text{Bi}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ розчиняються, а MnO_2 залишається в осаді. Перевіряють на повноту розчинення $\text{Bi}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, тобто операцію розчинення осаду повторюють кілька разів. Осад MnO_2 промивають кілька разів водою і аналізують так, як описано вище.

Аналіз фільтрату. Фільтрат, що містить Bi^{3+} - і Fe^{3+} -катіони, ділять на дві частини, і в першій половині виявляють ферум(III)-катіон краплинним методом, діючи NH_4SCN або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У другій частині розчину виявляють Bi^{3+} -катіон.

Контрольні питання

1. Які катіони відносять до V аналітичної групи катіонів за кислотно-лужною класифікацією?
2. Навести якісні реакції для виявлення катіонів V групи.
3. Вказати положення елементів зазначених катіонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катіонів.
5. Розчинність сполук катіонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катіонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.1.7 ШОСТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ

ШОСТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 7

До VI аналітичної групи відносять катіони d-елементів: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Груповим реагентом є розчин NH_3 . При дії невеликої кількості розчину NH_3 утворюються осаді різні за складом та кольором: сині $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ та CoOHCl , білі $\text{Cd}(\text{OH})_2$ та $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$, зелені NiOHCl або $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$. При дії надлишку розчину амоніаку утворюються розчинні комплексні сполуки, до складу яких входять такі комплексні катіони: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Катіони VI аналітичної групи здатні утворювати комплексні сполуки як з неорганічними лігандами (NH_3 , SCN^- тощо), так і з органічними лігандами (діацетилдіоксим, дифенілкарбазид, дитизон тощо).

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони VI групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

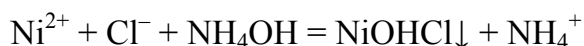
Переносний штатив з набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Якісні реакції Ni^{2+} -катіона

Солі Ніколу забарвлені в зелений колір. Більшість із них розчинні у воді. З нерозчинних солей слід назвати сульфід, карбонат, фосфат, хромат, диметилглюконат, гексаціаноферат(II) та гексаціаноферат(III).

1. Амоній гідроксид з Ni^{2+} -катіоном утворює зелений осад основної солі:

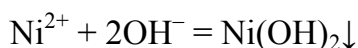


Осад розчиняється у надлишку амоній гідроксиду з утворенням синього розчину з червонуватим відтінком комплексної сполуки:



ДОСЛІД. Внести у пробірку 3 краплі розчину нікол(II) хлориду, додати спочатку 3 краплі розчину амоніаку ($\omega(\%) (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 25$), перемішати скляною паличкою. Додати 6 крапель концентрованого розчину амоніаку і декілька кристалів амоній хлориду NH_4Cl .

2. Натрій і калій гідроксиди NaOH , KOH утворюють з Ni^{2+} -катіоном світло-зелений осад нікол(II) гідроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



Осад не розчиняється в надлишку гідроксидів NaOH , KOH , а розчиняється в кислотах, амоніаку і солях амонію.

3. Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) в амоніачному середовищі утворює з Ni^{2+} -катіоном яскраво-червоний осад внутрішньокомплексної солі:



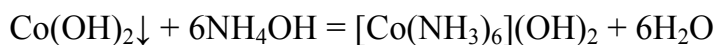
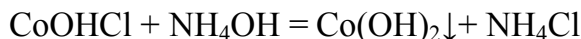
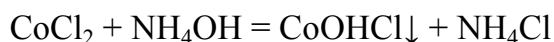
Реакція проходить при $pH = 6-9$ (амоніачне середовище). Якщо в розчині присутній Fe^{2+} -катіон, його заздалегідь окиснюють гідроген пероксидом до Fe^{3+} -катіона.

Виявлення Ni^{2+} -катіона в присутності інших іонів за допомогою реактиву Чугаєва можна проводити крапельним способом. Смужку фільтрувального паперу потрібно змочити теплим насиченим розчином диметилгліоксиму в ацетоні і висушити, а після цього нанести краплю розчину, що досліджується. В присутності Ni^{2+} -катіона з'являється червона пляма.

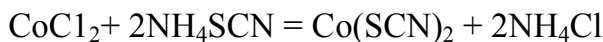
Якісні реакції Co^{2+} -катіона

Солі Кобальту легше за солі Ніколу утворюють комплексні сполуки. Co^{2+} -катіон має у водних розчинах рожево-фіолетове забарвлення.

1. Амоній гідроксид утворює з Co^{2+} -катіоном синій осад основної солі, розчинної в амоніаку і солях амонію:

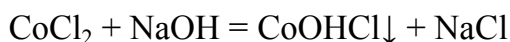


2. Калій або амоній тіоціанат з Co^{2+} -катіоном утворюють комплексну сіль синього кольору:

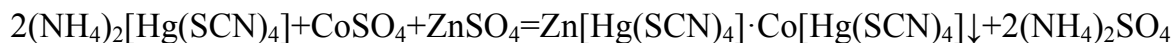


ДОСЛІД. У пробірку взяти 2–3 краплі розчину кобальт(II)-катіона, додати 8–10 крапель насиченого розчину амоній тіоціанату, 5–6 крапель суміші ефіру з амільовим спиртом і перемішати. Забарвлення верхнього шару в яскраво-синій колір – ознака наявності кобальт(II)-катіонів. Виявленню кобальт(II)-катіонів за допомогою цієї реакції заважає ферум(III)-катіон, який з NH_4SCN дає червоне забарвлення. Для усунення впливу заважаючого катіона до суміші, що містить Co^{2+} - та Fe^{3+} -катіони, додають розчини фторидів або фосфатів, які утворюють з ферум(III)-катіоном безбарвний комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, який не реагує з NH_4SCN .

3. Їдкі луги, взяті в невеликій кількості, з кобальт(II)-катіоном утворюють синій осад основної солі:

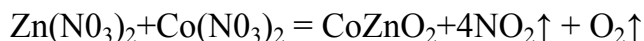


4. Амоній тетра(тіоціанато-S)меркурят(II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ у присутності солей Цинку осаджує подвійну сіль кобальт цинк тетра(тіоціанато-S)меркурят(II). Осад має блакитний колір:



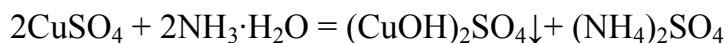
Проведенню реакції заважають Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Ni^{2+} -катіони.

5. Спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином солі Цинку і кобальт нітрату, призводить до утворення золю, забарвленого в зелений колір кобальт цинкату («зелень Рінмана»):

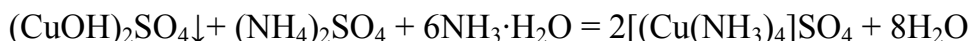


Якісні реакції Cu^{2+} -катіона

1. Розчин амоніаку осаджує з розчинів солей Купруму (II) спочатку осад основної солі Купруму синього кольору:



Осад розчиняється в надлишку реагенту з утворенням комплексних солей інтенсивного синьо-фіолетового кольору:

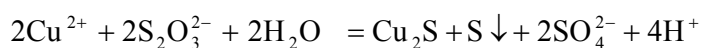
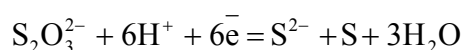
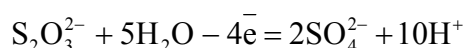
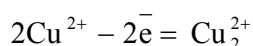
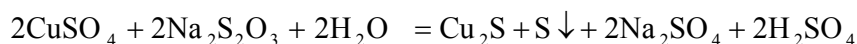


Комплексні іони $[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)]^{2+}$ руйнуються під дією кислот. При цьому синьо-фіолетове забарвлення розчину переходить у блакитне:



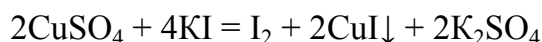
ДОСЛІД. У дві пробірки помістити по 4–5 крапель розчину солі купрум(II)-катиона, додати декілька крапель розчину амоніаку до утворення осаду. Потім у ці ж пробірки додавати розчин амоніаку до повного розчинення осаду. В одну з пробірок додати 2–3 краплі HCl до зміни забарвлення з синьо-фіолетового на блакитний.

2. Динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з купрум(II)-катионом в кислому середовищі при нагріванні утворює темно-бурий осад купрум(I) сульфід Cu_2S і вільної сірки:



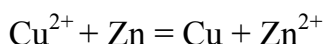
ДОСЛІД. Взяти в пробірку 1–2 краплі розчину солі Купруму, 1–2 краплі розчину сульфатної кислоти і 2–3 краплі свіжоприготовленого розчину динатрій триоксотіосульфату. Суміш прокип'ятити 2–3 хвилини. Випадає осад темно-бурого кольору.

3. Калій йодид KI відновлює купрум(II)-катион до купрум(I)-катиона. Виділений вільний диод забарвлює білий осад у бурий колір:



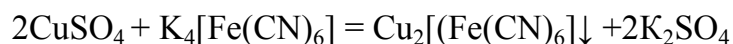
ДОСЛІД. До 1–2 крапель водного розчину купрум(II)-катиона додати 1–2 краплі водного розчину калій йодиду. Утворюється жовто-бурий осад.

4. Активні метали (Fe, Zn, Al) відновлюють Cu^{2+} -катион до вільного металу, який має вигляд червоної губчастої маси:

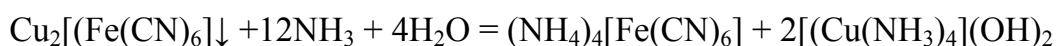


ДОСЛІД. На металеву пластину (Fe, Zn, Al), підкислену сульфатною або хлоридною кислотою, нанести розчин солі Купруму та спостерігати утворення плям металічного купруму червоного кольору.

5. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при взаємодії із солями купрум(II)-катиона утворює червоно-бурий осад купрум(II) гексаціаноферату(II), який не розчиняється у розведених кислотах:

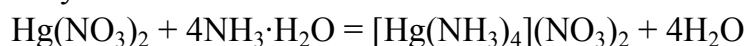


У надлишку розчину амоніаку осад розчиняється, переходячи в гідроксид купрум(II)-катиона:

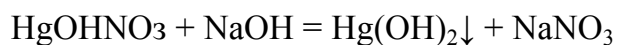
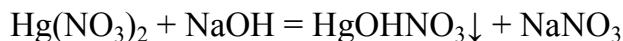


Якісні реакції Hg^{2+} -катиона

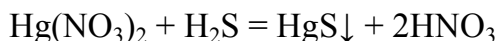
1. Концентрований розчин амоніаку в надлишку з Hg^{2+} -катионом утворює розчинну комплексну сіль:



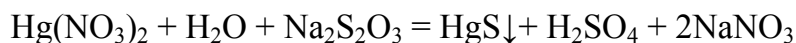
2. Їдкі луги при поступовому додаванні до розчину, який містить Hg^{2+} -катіон, спочатку утворюють червоно-коричневу основну сіль Меркурію(II), а потім гідроксид меркурію(II), що розкладається на оксид меркурію(II) і воду:



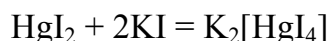
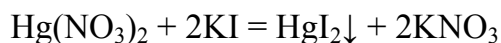
3. Гідроген сульфід у кислому середовищі з сіллю меркурій(II)-катіона при нагріванні утворює чорний осад меркурій(II) сульфід, який не розчиняється в розведений нітратній кислоті:



4. Динатрій триоксотіосульфат з Hg^{2+} -катіоном при нагріванні в кислому середовищі утворює чорний осад меркурій(II) сульфід:

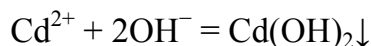


5. Калій йодид з водним розчином Hg^{2+} -катіона утворює оранжевий осад меркурій(II) йодиду, який розчиняється в надлишку реактиву:

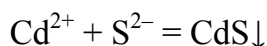


Якісні реакції Cd^{2+} -катіона

1. Їдкі луги з Cd^{2+} -катіоном утворюють білий осад кадмій(II) гідроксиду, який нерозчинний в надлишку лугу, але розчинний в кислотах і амоній гідроксиді:

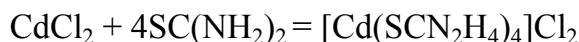


2. Гідроген сульфід або амоній сульфід осаджує Cd^{2+} -катіон з нейтрального або слабкокислого розчину у вигляді яскраво-жовтого осаду кадмій сульфід:



Виявленню кадмій(II)-катіонів даною реакцією заважають Cu^{+2} -катіони, які з S^{2-} -аніоном утворюють чорний осад CuS . Для маскування купрум(II)-катіонів використовують розчини ціанідів, які утворюють безбарвний комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, що не реагує з H_2S та $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

3. Тіосечовина утворює з Cd^{2+} -катіоном легкорозчинні комплексні солі:



Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів VI групи за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів VI групи (одержати у викладача), переносний штатив з набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів шостої аналітичної групи

Попередні дослідження

1. Виявлення присутності купрум(II)-катіона у розчині:

а) Дією концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. До краплі досліджуваного розчину додавати краплями концентрований розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до появи інтенсивно-синього кольору розчину. Даній реакції заважає нікол(II)-катіон.

б) Дією калій йодиду (KI). Цій реакції не заважає меркурій(II)-катіон.

2. Виявлення присутності нікол(II)-катіона

На смужку фільтрувального паперу наносять по одній краплі досліджуваного розчину, амоніаку, диметилгліоксиму і спостерігають утворення яскраво-червоної плями.

3. Виявлення присутності кобальт(II)-катіона

На краплинну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину, до якої додають кілька кристаликів амоній чи калій тіоціанату (NH_4SCN , KSCN) і спостерігають появу синього забарвлення.

4. Виявлення присутності меркурій(II)-катіона

На очищену мідну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину і спостерігають утворення «срібної плями» – утворення вільної ртуті.

Відокремлення купрум(II)- і меркурій(II)-катіонів. Якщо купрум(II)- чи меркурій(II)-катіон або обидва присутні у розчині, то останні відокремлюють від решти катіонів шостої групи.

Варіант 1

Половину досліджуваного розчину підкислюють сульфатною кислотою до кислої реакції і додають рівний об'єм свіжоприготовленого насиченого розчину динатрій триоксотіосульфат-вода(1/5) – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і кип'ятять 2–3 хв. до утворення чорного осаду сульфідів. **Осад №1** відфільтровують і **фільтрат №1**, який містить кобальт(II)-, кадмій(II)- і нікол(II)-катіони, залишають (етикетка!) для подальшого аналізу.

Аналіз осаду №1. **Осад №1** на фільтрі промивають 2–3 рази холодною дистильованою водою, переносять з фільтром у фарфорову чашку і при нагріванні розчиняють у розчині нітратної кислоти з молярною концентрацією HNO_3 2 моль/дм³. Залишок **осаду №1**, що при цьому не розчинився, відокремлюють фільтруванням. На фільтрі чорний осад меркурій(II) сульфід, а у фільтраті купрум(II)-катіон. **Фільтрат №2** залишають для аналізу (етикетка!). **Осад меркурій(II) сульфід** переносять з фільтром у фарфорову чашку і при нагріванні у присутності окисника гідроген пероксиду – H_2O_2 розчиняють у хлоридній – HCl або ацетатній – CH_3COOH кислоті.

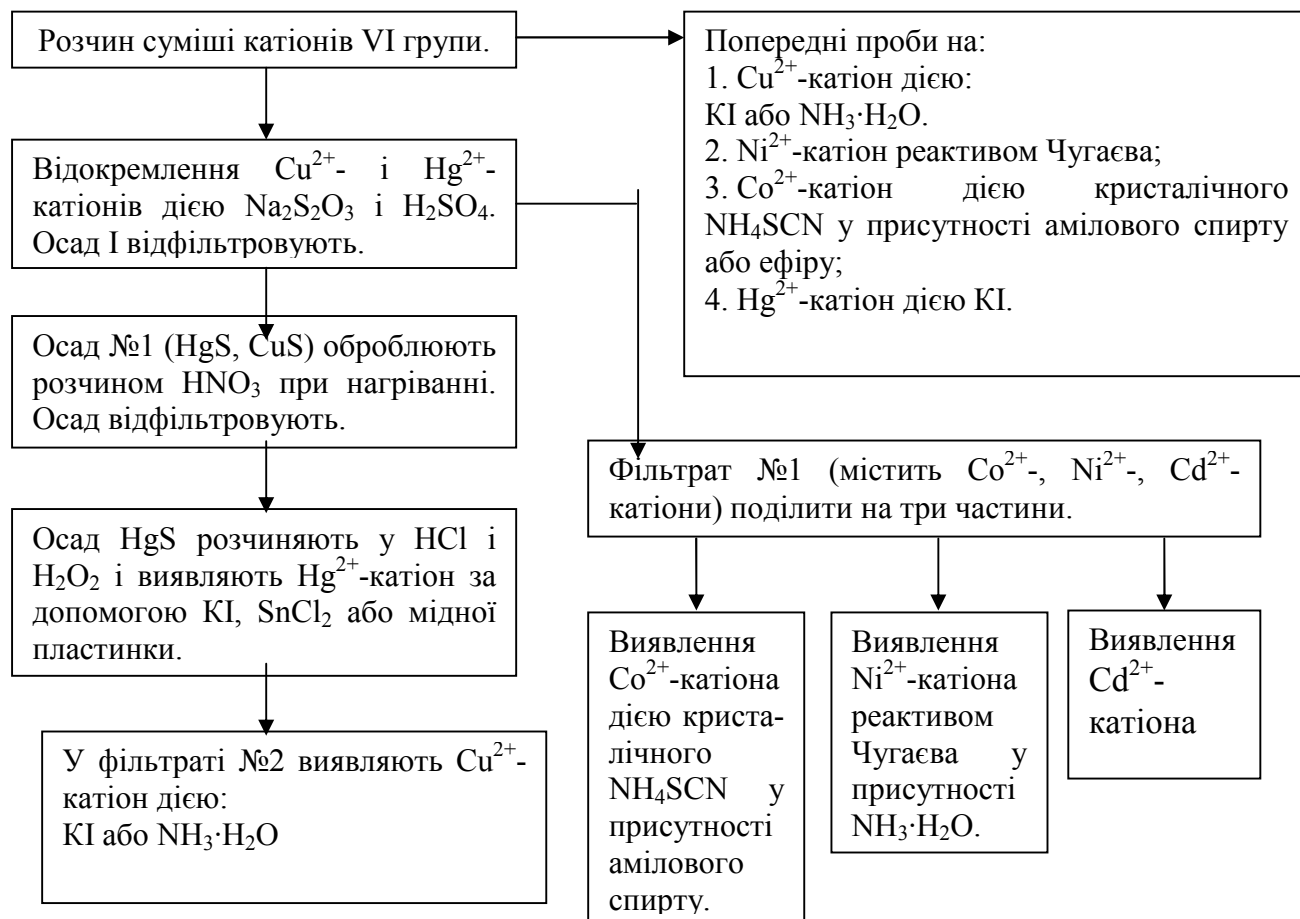
Розчин охолоджують, відфільтровують від можливих забруднень (сірки) і у **фільтраті №3** виявляють присутність меркурій(II)-катіона однією з будь-яких характерних реакцій.

У **фільтраті №2** виявляють купрум(II)-катіон за допомогою однієї з характерних реакцій.

Фільтрат №1 ділять на три частини. У першій частині відкривають кобальт(II)-катіон, додаючи кристалики амоній тіоціанату NH_4SCN і доступний органічний неелектроліт (наприклад, аміловий спирт, суміш ефіру та амілового

спирту тощо). У другій частині виявляють присутність нікол(II)-катиона в амоніачно-лужному середовищі за допомогою диметилгліоксиму. У третій – виявляють кадмій(II)-катион за допомогою однієї з характерних реакцій.

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів шостої аналітичної групи



Варіант 2

Провівши попередні дослідження на присутність окремих катіонів шостої групи, до половини решти досліджуваного розчину додають концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і близько 2 см^3 розчину амоній хлориду – NH_4Cl до повного розчинення осаду. До половини розчину амоніачних комплексів катіонів шостої аналітичної групи додають близько $3\text{--}4 \text{ см}^3$ лужного розчину натрій тетрагідроксостанату(II). У осад випадає ртуть. Перевіряють на повноту відновлення меркурій(II)-катиона. Осад ртуті відфільтровують. Фільтрат підкислюють сульфатною кислотою до кислої реакції. В окремій порції кислого розчину суміші катіонів шостої групи виявляють кадмій(II)-катион краплинним методом. Решту катіонів не виявляють, оскільки про їх присутність відомо з попередніх досліджень.

1.1.8 АНАЛІЗ КОНТРОЛЬНОЇ СУМІШІ КАТІОНІВ ЧЕТВЕРНОЇ–ШОСТОЇ ГРУП ЗА СИСТЕМАТИЧНИМ ХОДОМ АНАЛІЗУ

Лабораторна робота № 8

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів IV–VI груп (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Систематичний хід аналізу суміші катіонів четвертої–шостої аналітичних груп за кислотно-лужною системою аналізу.

Контрольне завдання.

Дата: ...

Номер виданого розчину: ...

№	Що аналізуємо?	Яку операцію проводимо?	Яким реактивом діємо?	Що спостерігаємо?	Рівняння реакцій	Висновок
1	2	3	4	5	6	7
Попередні випробовування						
1	Контрольний розчин	Спостерігаємо забарвлення та по кольору орієнтовно визначаємо катіон				
2	Контрольний розчин	Визначення pH	Універсальний індикаторний папір	$pH \approx 7$, осаду немає		Fe^{3+} -катіони відсутні
3	Контрольний розчин	Перемішуємо				
4	1/3 контрольного розчину	Розчиняємо осад	2 М HNO_3	Осад розчинився повністю		

1	2	3	4	5	6	7
5	1/3 контрольн. розчину після дії HNO_3	Осаджуємо гідроксиди IV–VI груп	1) додаємо по краплях 4 М NaOH (рН=10–12) і 8–10 крапель H_2O_2 ; 2) ретельно перемішуємо; 3) нагріваємо до повного видалення надлишку H_2O_2 .	Випадає осад		Катіони IV–V груп присутні H_2O_2 окиснив Mn^{2+} -іони до H_2MnO_3 ; Cr^{3+} до CrO_4^{2-} ; Fe^{2+} до Fe^{3+} ; Co^{2+} до Co^{3+}
6	Розчин з осадом	Відокремлюємо осад від розчину	Фільтруємо	Утворення осаду.		Осад №1 містить гідроксиди катіонів V–VI груп, Фільтрат №1 містить катіони IV групи
7	Осад №1 гідроксидів катіонів V–VI груп	Видаляємо домішки	Промиваємо			
Відокремлення катіонів VI групи						
8	Осад №1 гідроксидів катіонів V–VI груп на фільтрі	Відокремлюємо V групу катіонів від VI групи	Оброблюємо осад концентрованим розчином $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Осад частково розчинився		На фільтрі осад №2 гідроксидів катіонів V групи, у фільтраті №2 катіони VI групи
9	Осад на фільтрі	Видаляємо домішки	Промиваємо водою			

Аналіз катіонів V групи						
1	2	3	4	5	6	7
10	Осад №2 гідроксидів катіонів V групи на фільтрі	Розчиняємо $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Оброблюємо осад концентрованим розчином NH_4Cl	Осад частково розчинився		Осад №3 на фільтрі – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і H_2MnO_3 , у фільтраті №3 – Mg^{2+} -катіони
11	Фільтрат №3 (Mg^{2+} -катіони)	Виявляємо Mg^{2+} -катіони	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$; Оксихінолін ($\text{pH} \approx 9$)	Білий осад Зеленовато-жовтий осад		Mg^{2+} -катіони присутні
12	Осад №3 гідроксидів катіонів V групи ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2MnO_3)	Розчиняємо $\text{Fe}(\text{OH})_3$	2 M HNO_3	Осад частково розчинився		На фільтрі – осад №4 H_2MnO_3 , у фільтраті №4 – Fe^{3+}
13	Осад №4 на фільтрі (H_2MnO_3)	Видаляємо домішки	Промиваємо водою	Темно-бурий осад на фільтрі		Mn^{2+} -катіони присутні
14	Окрема порція фільтрату №4 (Fe^{3+} -катіони)	Відкриваємо Fe^{3+} -катіони	KSCN $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	– червоне забарвлення – синій осад		Fe^{3+} -катіони присутні
Аналіз суміші катіонів IV групи						
15	Фільтрат №1 (катіони IV групи)	Відокремлюємо CrO_4^{2-} -аніони від алюмінат- і цинкат-аніонів	HCl до $\text{pH}=3-4$ і насичений розчин Na_2CO_3 до осаду	Утворюється осад		У фільтраті №5 – CrO_4^{2-} на фільтрі осад №5 – $(\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)
16	Осад №5 на фільтрі ($\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)	Розчиняємо осад	Додаємо HCl	Осад розчинився		У фільтраті №6 – катіони Al^{3+} і Zn^{2+}

1	2	3	4	5	6	7
17	Окрема порція фільтрату №6 (Al^{3+} -, Zn^{2+} -катиони)	Відкриваємо Zn^{2+} -катиони: на 2–3 краплі Zn^{2+} 5 крапель NaOH	Дитизон $\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}- \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{HS}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Яскраво-рожеве забарвлення водного розчину		Zn^{2+} -катиони присутні
18	Окрема порція фільтрату №6	Відкриваємо Al^{3+} -катиони	Алізарин в аміачному середовищі	Оранжево-червоне забарвлення		Al^{3+} -катиони присутні
19	Окрема порція фільтрату №5 (CrO_4^{2-} -іони)	Відкриваємо CrO_4^{2-} -іони	2 М розчин $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ + ефір	Ефірний шар забарвлюється в синій колір		CrO_4^{2-} -іони присутні
Аналіз суміші катіонів VI групи						
20	Фільтрат №2	HCl або H_2SO_4 до кислого середовища		Універсальний індикатор червоніє		Амоніачні комплекси руйнуються
21	Фільтрат №2	Відкриваємо та відокремлюємо Cu^{2+} -катиони	Кип'ятимо 3 хв. Свіжоприготовлений насичений розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Утворюється темно-бурий осад		Cu^{2+} -катиони присутні
22	Фільтрат №2 з осадом	Відокремлюємо осад від розчину	Фільтруємо			Фільтрат №7 містить Co^{2+} - і Ni^{2+} -катиони
23	Окрема порція фільтрату №7	Визначаємо Co^{2+} -катиони	$\text{KSCN}_{\text{кр.}}$, ефір, перемішуємо	Синє забарвлення		Co^{2+} -катиони присутні
24	Окрема порція фільтрату №7	Визначаємо Ni^{2+} -катиони	Диметилгліоксим, конц. розчин амоніаку (2–3 краплі).	Рожеве забарвлення розчину або осаду.		Ni^{2+} -катиони присутні

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів четвертої–шостої аналітичних груп

Попередні дослідження

1. Візуальне виявлення катіонів. Спостерігають забарвлення та по кольору орієнтовно визначають катіон. За допомогою універсального індикаторного паперу визначають pH . Відсутність осаду в досліджуваній суміші та значення $pH \approx 7$, свідчить про відсутність Fe^{3+} -катіонів.

2. Відкриття Cu^{2+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, катіонів. В окремих порціях досліджуваної суміші відкривають: а) Fe^{2+} -катіон за допомогою калій гексаціаноферату(III) $K_3[Fe(CN)_6]$. Утворення комплексної нерозчинної сполуки синього кольору свідчить про наявність Fe^{2+} -катіона; б) Fe^{3+} -катіон – за допомогою калій гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$. Утворення темно-синього осаду свідчить про наявність Fe^{3+} -катіона; в) Cu^{2+} -катіон – за допомогою калій гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$. Утворення червоно-бурого осаду свідчить про наявність Cu^{2+} -катіона.

3. Осадження катіонів V–VI груп. Якщо контрольний розчин містить осад, проводять його розчинення за допомогою 2 М HNO_3 . Потім проводять осадження гідроксидів V–VI груп, додаючи по краплях 4 М $NaOH$ ($pH = 10–12$) і 8–10 крапель H_2O_2 , ретельно перемішують та нагрівають до повного видалення надлишку H_2O_2 . Утворюється **осад №1**, який містить гідрокси катіонів V–VI груп. Відокремлюють **осад №1** від **фільтрату №1**, який містить катіони IV групи.

4. Відокремлення катіонів VI групи. Оброблюють на фільтрі **осад №1** концентрованим розчином $NH_3 \cdot H_2O$. Осад частково розчиняється. На фільтрі **осад №2** гідроксидів катіонів V групи, у **фільтраті №2** катіони VI групи.

5. Аналіз катіонів V групи. **Осад №2** гідроксидів катіонів V групи на фільтрі оброблюють концентрованим розчином NH_4Cl для розчинення $Mg(OH)_2$. **Осад №3**, що залишився на фільтрі містить $Fe(OH)_3$ і H_2MnO_3 , у **фільтраті №3** – Mg^{2+} -катіони.

6. Виявлення Mg^{2+} -катіона. Виявляють Mg^{2+} -катіон за допомогою магнезіальної суміші (Na_2HPO_4 в суміші з амоній гідроксидом NH_4OH та амоній хлоридом NH_4Cl). Утворюється білий дрібнокристалічний осад амоній магній фосфату(V) $MgNH_4PO_4$. При взаємодії Mg^{2+} -катіона з 8-Оксихіноліном (Hoxin) утворюється жовто-зелений осад магній оксихіноляту $Mg(Oxin)_2$.

7. Виявлення Mn^{2+} -катіона. **Осад №3** оброблюють 2 М розчином HNO_3 при цьому осад частково розчиняється, а на фільтрі залишається темно-бурий **осад №4**, що містить H_2MnO_3 .

8. Виявлення Fe^{3+} -катіона. В окремій порції **фільтрату №4** виявляють Fe^{3+} -катіон за допомогою калій тіоціанату $KSCN$. Утворюється комплексна сполука, забарвлена в червоний колір. Або за допомогою калій гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$. Утворюється темно-синій осад «берлінської лазури».

9. Аналіз суміші катіонів IV групи. До **фільтрату №1**, що містить катіони IV групи, додаємо HCl до $pH = 3–4$ і насичений розчин Na_2CO_3 до утворення **осаду №5**, який містить $Al(OH)_3$ і $Zn_2(OH)_2CO_3$. **Осад №5** відокремлюють від **фільтрату №5**, який містить CrO_4^{2-} -іони. До **осаду №5** додають розчин HCl до його розчинення, при цьому Al^{3+} - і Zn^{2+} -катіони переходять у **фільтрат №6**.

10. Виявлення Zn^{2+} -катіона. В окремій порції **фільтрату №6** виявляють Zn^{2+} -катіон за допомогою дитизону $C_6H_5-NH-NH-CS-N=N-C_6H_5$ (дифенілтіокарбазону), який розчинений в хлороформі чи тетрахлоретані, при цьому утворюється внутрішньокомплексна сполука червоного кольору.

11. Виявлення Al^{3+} -катиона. В окремій порції **фільтрату №6** відкривають Al^{3+} -катион за допомогою алізарину (1,2-діоксіантрахінону) $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CO})_2(\text{OH})_2$, який в амоніачному середовищі утворює з Al^{3+} -катионом важкорозчинну сполуку яскраво-червоного кольору.

12. Виявлення CrO_4^{2-} -іонів. В окремій порції **фільтрату №6** відкривають CrO_4^{2-} -іони за допомогою суміші 2 М розчину H_2SO_4 , H_2O_2 та ефіру. Спостерігається забарвлення ефірного шару в синій колір.

13. Аналіз суміші катіонів VI групи. До **фільтрату №2** додають 2 М розчин HCl до кислого середовища, яке спостерігають за червоним забарвленням універсального індикаторного паперу. Відбувається руйнування амоніачних комплексів.

14. Виявлення Cu^{2+} -катиона. **Фільтрат №2** доводять до кипіння та кип'ятять впродовж 3 хвилин. Додають динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Утворюється темно-бурий осад, який відокремлюють та одержують **фільтрат №7** (містить Co^{2+} - і Ni^{2+} -катиони).

15. Виявлення Co^{2+} -катиона. Додають калій тіоціанат до окремої порції **фільтрату №7**. Утворюється комплексна сіль синього кольору.

16. Виявлення Ni^{2+} -катиона. В окремій порції **фільтрату №7** створюють амоніачне середовище, додають диметилглюксим (реактив Чугаєва). Утворюється яскраво-червоний осад внутрішньокмлексної сполуки.

1.2 СУЛЬФІДНА КЛАСИФІКАЦІЯ

Сульфідна класифікація ґрунтується на неоднаковій розчинності карбонатів і сульфідів металів, і всі катиони розділені на 5 аналітичних груп (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2 – Сульфідна класифікація катіонів

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Відсутній. Карбонати і сульфід металів розчинні у воді.	Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ ; Mg^{2+}
2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Карбонати не розчиняються у воді.	Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+}
3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Сульфід не розчиняється у воді, амоніаку, розчиняється в HCl .	Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+}
4	H_2S Сульфід не розчиняється у воді і в розбавленій HCl . Хлориди аргентум(I)-, меркурій(I)- та плумбум(II)-катионів не розчиняються у воді.	Ag^+ ; Pb^{2+} ; Hg_2^{2+} ; Cu^{2+} ; Hg^{2+} ; Cd^{2+} ; Bi^{3+}
5	H_2S Сульфід не розчиняється у воді і в розбавленій HCl , але розчиняється в амоній полісульфіді $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.	As(III) ; As(V) ; Sb(III) ; Sb(V) ; Sn(II) ; Sn(IV)

**1.2.1 ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ.
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ
ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ**

Лабораторна робота № 9

Згідно з сульфідною класифікацією до I групи належать K^+ -, Na^+ -, NH_4^+ - та Mg^{2+} -катіони. До цієї групи також відносять Li^+ -, Rb^+ -, та Cs^+ -катіони. Особливість першої групи катіонів полягає в тому, що вона не має групового реагента, здатного осаджувати всі катіони цієї групи, а також для них характерна розчинність карбонатів і сульфідів у воді.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони I групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

Переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Якісні реакції K^+ -катіона

K^+ -катіон у водних розчинах безбарвний. Більшість солей Калію розчинні у воді. Якісними реакціями на K^+ -катіон є реакції: з натрій гексанітрокобальтатом(III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$, з натрій гідрогентартратом $NaHC_4H_4O_6$, а також реакція на забарвлення полум'я (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 1).

Якісні реакції Na^+ -катіона

Na^+ -катіон у водних розчинах безбарвний. Більшість солей Натрію добре розчинні у воді. Якісними реакціями на Na^+ -катіон є реакції: з калій гексагідроксистибатом(V) $K[Sb(OH)_6]$, з цинк триураніл октаацетатом $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, а також реакція на забарвлення полум'я (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 1).

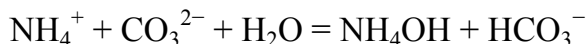
Якісні реакції NH_4^+ -катіона

У водних розчинах NH_4^+ -катіон безбарвний. Переважна більшість солей амонію добре розчинна у воді. Якісними реакціями на NH_4^+ -катіон є реакції: з лугами ($NaOH$, KOH), з реактивом Несслера, з натрій гексанітрокобальтатом(III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$, з калій гексагідроксистибатом(V) $K[Sb(OH)_6]$ (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 1).

Якісні реакції Mg^{2+} -катіона

Mg^{2+} -катіон та його солі безбарвні, більшість з них добре розчиняються у воді. Якісними реакціями на Mg^{2+} -катіон є реакції: з лугами ($NaOH$, KOH), з амоній гідроксидом, з 8-Оксихіноліном, з динатрій гідрогенфосфатом Na_2HPO_4 , з магnezіальною сумішшю (Na_2HPO_4 в суміші з амоній гідроксидом NH_4OH та амоній хлоридом NH_4Cl) (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 6). А також магній-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

1. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з Mg^{2+} -катіоном при нагріванні і відсутності солей амонію утворює білий аморфний осад змінного складу $(\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3$ або $(\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ та ін.). В тому випадку, якщо розчин містить амонійні солі в достатній кількості, Mg^{2+} -катіон не осаджується амоній карбонатом завдяки тому, що за наявності надлишку NH_4^+ -катіонів концентрація CO_3^{2-} -аніонів в розчині значно зменшується відповідно до реакції:



і стає недостатньою для досягнення добутку розчинності MgCO_3 . Внаслідок такого відношення Mg^{2+} -катіона до $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ стало можливим віднесення його до першої аналітичної групи катіонів, які, як і Mg^{2+} , не осаджуються амоній карбонатом.

2. Органічний барвник – титановий жовтий, який у лужному середовищі має жовто-буре забарвлення, забарвлює магній гідроксид в червоний колір, адсорбуючись на його поверхні. Катіони першої та другої аналітичних груп не заважають виявленню Mg^{2+} -катіона даною реакцією. Заважають всі катіони, які за таких само умов утворюють малорозчинні гідроксиди.

ДОСЛІД. До 3–5 крапель розчину, який містить Mg^{2+} -катіон додати 3–5 крапель розчину барвнику та 5–7 крапель розчину лугу. Спостерігати утворення червоного забарвлення розчину, при нагріванні якого утворюється червоний осад.

3. При осадженні Mg^{2+} -катіона у вигляді магній гідроксиду в присутності йоду (використовується лужний розчин I_2 та KI) утворюється осад червоно-бурого кольору, який є адсорбованою сполукою $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і I_2 .

ДОСЛІД. До 2–3 крапель 0,1 М розчину I_2 в KI додавати поступово 1 М розчин KOH до утворення лимонно-жовтого забарвлення. Що відповідає реакції:



Потім додати 5–7 крапель розчину, який містить Mg^{2+} -катіони, та спостерігати утворення червоно-бурого осаду, який виникає внаслідок зміщення рівноваги даної реакції вліво завдяки зв'язуванню OH^- іонів у магній гідроксид. Виявленню Mg^{2+} -катіонів цією реакцією заважають всі катіони, які утворюють за таких само умов малорозчинні гідроксиди.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів I групи за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів I групи (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи

Систематичний хід аналізу починають з виявлення NH_4^+ -катіона.

1. Виявлення NH_4^+ - та Mg^{2+} -катіонів. У пробірку беруть близько 5 крапель досліджуваного розчину і додають 5–7 крапель розчину лугу (NaOH чи KOH). Суміш обережно нагрівають на водяній бані. Якщо під час реакції випадає білий

аморфний осад, це є свідченням того, що в розчині є Mg^{2+} -катіон. NH_4^+ -катіон виявляють однією з характерних реакцій на нього: а) запах; б) почорніння паперу, змоченого $Hg_2(NO_3)_2$; в) утворення білого «димув» навколо стінок скляної палички, змоченої концентрованою HCl ; г) зміна кольору червоного лакмусового папірця.

2. Видалення NH_4^+ -катіона. Якщо NH_4^+ -катіон виявлено, то його видаляють, оскільки він заважає виявленню K^+ -катіона, а також Na^+ -катіона дією $K[Sb(OH)_6]$. Для цього у фарфорову чашку наливають 1 см^3 досліджуваного розчину, випаровують воду і сухий залишок прожарюють до припинення виділення білого «димув». Перед прожарюванням рекомендується сухий залишок змочити кількома краплями HCl чи HNO_3 , оскільки NH_4Cl або NH_4NO_3 швидше розкладаються і летять.

3. Перевірка на повноту видалення NH_4^+ -катіона. Якщо NH_4^+ -катіон повністю видалений, чашку охолоджують і сухий залишок розчиняють у $1\text{--}2\text{ см}^3$ дистильованої води. Якщо розчин каламутний (від звуглених органічних речовин з реактивів, від домішок силіцій(IV) оксиду з реактивів і посуду), то його фільтрують. Розділяють фільтрат на три порції. В окремій порції виявляють Mg^{2+} -катіон характерними реакціями з 8-Оксихіноліном або з динатрій гідрогенфосфатом Na_2HPO_4 . У другій порції виявляють K^+ -катіон за допомогою $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або $NaHC_4H_4O_6$. Третю порцію використовують для виявлення Na^+ -катіона, створивши для цього необхідні умови та попередньо видаливши Mg^{2+} -катіони.

4. Видалення Mg^{2+} -катіона. Для відокремлення Mg^{2+} -катіона, порцію фільтрату переливають у фарфорову чашку, додають KOH до сильнолужної реакції, нагрівають до кипіння та після охолодження осад $Mg(OH)_2$ відфільтровують. Фільтрат нейтралізують хлоридною кислотою і, сконцентрувавши розчин випаровуванням, виявляють Na^+ -катіон характерною реакцією з $K[Sb(OH)_6]$.

4. Виявлення Mg^{2+} -, K^+ - і Na^+ -катіонів при відсутності NH_4^+ -катіона. Якщо NH_4^+ -катіон відсутній у досліджуваному розчині, його ділять на три частини і характерними реакціями виявляють Mg^{2+} -, K^+ - і Na^+ -катіони.

Контрольні питання

1. Які катіони відносяться до I аналітичної групи катіонів за сульфідною класифікацією?
2. Навести якісні реакції для виявлення катіонів I групи.
3. Вказати положення елементів катіонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катіонів.
5. Розчинність сполук катіонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катіонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.2.2 ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ. СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ ТА ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Лабораторна робота № 10

До II аналітичної групи катіонів відносять катіони лужноземельних металів: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , що належать до головної підгрупи другої групи Періодичної системи Д. І. Менделєєва. Більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Для катіонів II аналітичної групи реакції окиснення-відновлення не характерні, вони мають постійний ступінь окиснення. Катіони цієї аналітичної групи не мають забарвлення, більшість солей безбарвні. Груповим реагентом на катіони II аналітичної групи є розчин амоній карбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у нейтральному або слабколужному середовищі.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони II групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

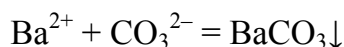
Переносний штатив з набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

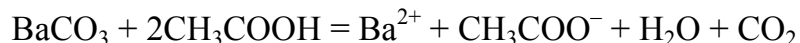
Якісні реакції Ba^{2+} -катіона

Для вивчення властивостей Ba^{2+} -катіона використовують розчини барій динітрату $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ або барій дихлориду BaCl_2 . Якісними реакціями на Ba^{2+} -катіон є реакції: з сульфатною кислотою H_2SO_4 , з амоній сульфатом $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, з амоній оксалатом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, з дикалій хроматом K_2CrO_4 , дикалій дихроматом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, з калій гексаціанофератом(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, з динатрій родизонатом $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 3). А також барій-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

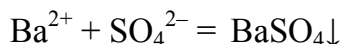
1. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаджує з нейтральних або слабколужних розчинів солей Барію білий аморфний осад BaCO_3 , який при нагріванні стає кристалічним:



Барій карбонат розчиняється в мінеральних кислотах (крім H_2SO_4), а також в ацетатній кислоті відповідно до рівняння:

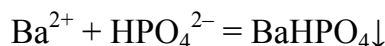


2. Гіпсова вода (насичений водний розчин $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) утворює на холоді з Ba^{2+} -катіоном білий кристалічний осад барій сульфату:



Барій сульфат, як важкорозчинна сіль сильної кислоти, не розчиняється у розведених кислотах і лугах.

3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Ba^{2+} -катіоном білий осад BaHPO_4 :

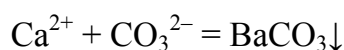


У лужному або амоніачному середовищі утворюється осад $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

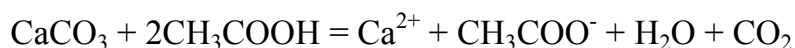
Якісні реакції Ca^{2+} -катиона

Із розчинних солей Кальцію слід звернути увагу на CaCl_2 – кальцій дихлорид, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, – кальцій динітрат, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – кальцій диацетат. Для вивчення властивостей Ca^{2+} -катиона використовують кальцій дихлорид CaCl_2 або кальцій динітрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Якісними реакціями на Ca^{2+} -катион є реакції: з сульфатною кислотою H_2SO_4 , з амоній оксалатом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, з калій гексаціанофератом(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, з динатрій родизонатом $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 3). А також Ca^{2+} -катион можна виявити за допомогою реагентів:

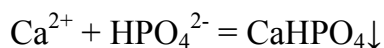
1. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаджує Ca^{2+} -катион у вигляді білого аморфного осаду CaCO_3 , який при нагріванні стає кристалічним:



Кальцій карбонат розчиняється в мінеральних кислотах, а також в ацетатній кислоті відповідно до рівняння:



2. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Ca^{2+} -катионом білий осад CaHPO_4 :

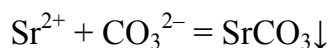


Осад розчиняється в мінеральних кислотах, а також в ацетатній кислоті

Якісні реакції Sr^{2+} -катиона

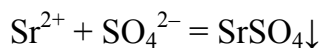
Sr^{2+} -катион не має специфічних реакцій, для його виявлення використовують реакції утворення важкорозчинних сполук. Якісними реакціями на Sr^{2+} -катион є реакції: з гіпсовою водою (насичений водний розчин $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), з амоній оксалатом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, з динатрій родизонатом (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 3). А також Sr^{2+} -катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаджує Sr^{2+} -катион у вигляді білого аморфного осаду SrCO_3 , який при нагріванні стає кристалічним:



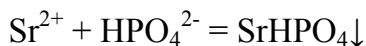
Стронцій карбонат розчиняється в мінеральних кислотах (крім H_2SO_4), а також в ацетатній кислоті.

2. Сульфатна кислота і розчинні сульфати осаджують Sr^{2+} -катиони у вигляді білого кристалічного осаду стронцій сульфату:



Осад SrSO_4 практично не розчиняється в мінеральних кислотах, спочатку його необхідно перевести в стронцій карбонат при нагріванні з натрій карбонатом, а потім розчинити в кислоті.

3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Sr^{2+} -катионом білий осад SrHPO_4 :



Осад розчиняється в мінеральних кислотах, а також в ацетатній кислоті.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів I та II аналітичних груп за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів I та II груп (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої та другої аналітичних груп

У досліджуваному розчині можуть бути катіони: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Аналіз необхідно починати з виявлення NH_4^+ -катіона.

1. Виявлення NH_4^+ -катіона. У пробірку беруть близько 5 крапель досліджуваного розчину і додають 5–7 крапель розчину лугу (NaOH чи KOH). Суміш обережно нагрівають на водяній бані. NH_4^+ -катіон виявляють однією з характерних реакцій на нього: а) запах; б) почорніння паперу, змоченого $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; в) утворення білого «димув» навколо стінок скляної палички, змоченої концентрованою HCl ; г) зміна кольору червоного лакмусового папірця.

2. Виявлення та відокремлення катіонів II групи. До 5–7 крапель досліджуваного розчину додають розчин NH_4OH , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і суміш нагрівають. Випадіння білого осаду свідчить про присутність катіонів II групи. Для відокремлення катіонів II групи до 2–3 см³ досліджуваного розчину додають NH_4OH до лужної реакції, розчин NH_4Cl до розчинення осаду, розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, суміш нагрівають, перевіряють на повноту осадження та фільтрують. Одержують **осад №1**, який містить карбонати Ba^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -катіонів і **фільтрат №1**, що містить катіони I групи, надлишок амоній карбонату, домішки Ba^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -катіонів.

3. Виявлення Ba^{2+} -катіонів в осаді №1. **Осад №1** розчиняють в ацетатній кислоті. До 2–3 крапель цього розчину додають 2–3 краплі розчину дикалій хромату K_2CrO_4 . В присутності Ba^{2+} -катіонів випадає жовтий осад BaCrO_4 . Для відокремлення Ba^{2+} -катіонів додають розчин дикалій хромату до тих пір, поки розчин над осадом не стане **оранжевого** кольору. Потім суміш центрифугують. Відокремлюють **осад №2** – BaCrO_4 від **фільтрату №2** – Ca^{2+} -, Sr^{2+} -катіони і надлишок ацетатної кислоти.

4. Виявлення Sr^{2+} -катіонів в фільтраті №2. До 2–3 крапель **фільтрату №2** додають 2–3 краплі гіпсової води і нагрівають. При присутності Sr^{2+} -катіонів через 5–7 хвилин утворюється осад SrSO_4 . Для відокремлення Sr^{2+} -катіонів до залишку **фільтрату №2** додають розчин амонію сульфату, нагрівають до кипіння, перевіряють на повноту осадження, центрифугують і відокремлюють **осад №3** – SrSO_4 від **фільтрату №3** – Ca^{2+} -катіони і надлишок ацетатної кислоти.

5. Виявлення Ca^{2+} -катіонів в фільтраті №3. До 3–5 крапель **фільтрату №3** додають 2–3 краплі розчину амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При наявності Ca^{2+} -катіонів випадає білий осад CaC_2O_4 .

6. Виявлення катіонів I групи в фільтраті №1. До **фільтрату №1** додають по 2–3 краплі розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, нагрівають до кипіння, центрифугують і відокремлюють **осад №4** – домішки Ba^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -катіонів від **фільтрату №4** – NH_4^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{2+} -катіони.

7. Виявлення Mg^{+} -катіонів у фільтраті №4. До 3–5 крапель фільтрату №4 додають по краплях розчини Na_2HPO_4 та NH_4OH . У присутності Mg^{+} -катіонів випадає білий осад $MgNH_4PO_4$.

8. Виявлення K^{+} - та Na^{+} -катіонів. Якщо в досліджуваному розчині міститься NH_4^{+} -катіон, виявлення K^{+} - та Na^{+} -катіонів можна проводити після повного його видалення. Для цього увесь фільтрат №4 переливають у фарфорову чашку, випаровують та прожарюють до припинення виділення білого «димув». Сухий залишок розчиняють у воді та досліджують на наявність K^{+} - та Na^{+} -катіонів. Одержаний розчин розділяють на дві частини. До першої частини розчину додають 2–3 краплі розчину $Na_3[Co(NO_2)_6]$. У присутності K^{+} -катіонів випадає жовтий осад. До другої частини розчину додають 2–3 краплі цинк триураніл октаацетату $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$. У присутності Na^{+} -катіонів випадає блідо-жовтий осад.

Контрольні питання

1. Які катіони відносяться до II аналітичної групи катіонів за сульфідною класифікацією?
2. Навести якісні реакції для виявлення катіонів II групи.
3. Вказати положення елементів катіонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катіонів.
5. Розчинність сполук катіонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катіонів.
8. Гідроліз солей та окисно-відновні властивості.
9. Комплексоутворення.

1.2.3 ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ, ДРУГОЇ ТА ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Лабораторна робота № 11

До третьої аналітичної групи належать Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Zn^{2+} -, Mn^{2+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Co^{2+} -, та Ni^{2+} -катіони. Груповим реагентом є амоній сульфід в нейтральному або слабколужному середовищі. Сульфідні, що утворюються, не розчинні у воді. Цим катіони третьої групи відрізняються від катіонів першої та другої груп. На відміну від четвертої та п'ятої аналітичних груп, сульфідні катіонів третьої групи розчиняються в розбавлених кислотах. Сульфідні Al^{3+} - та Cr^{3+} -катіонів у водних розчинах гідролізують, тому в осад випадають гідроксиди цих катіонів. Катіони третьої групи не осаджуються сірководнем, тому що H_2S – дуже слабка кислота, і концентрація сульфід-іонів в розчині недостатня для досягнення добутоків розчинності сульфідів катіонів третьої групи (за винятком ZnS).

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони III групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

Переносний штатив з набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Якісні реакції Al^{3+} -катиона

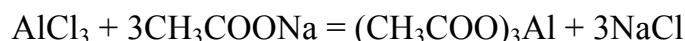
Більшість солей Алюмінію добре розчиняються у воді, гідролізують і мають кислу реакцію. З нерозчинних солей Алюмінію слід відзначити алюміній фосфат. Al^{3+} -катион у водних розчинах безбарвний. Для вивчення властивостей Al^{3+} -катиона потрібно брати розчин алюміній хлориду AlCl_3 або сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Якісними реакціями на Al^{3+} -катион є реакції: з лугами NaOH або KOH , з амоній гідроксидом NH_4OH , з алізарином $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CO})_2(\text{OH})_2$, з натрій, калій та амоній карбонатами (Na_2CO_3 , K_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) (техніка виконання даних реакцій наведена в лабор. роб. №5). А також алюміній(III)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. При дії амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на розчини солей Алюмінію утворюється білий осад алюміній гідроксиду $\text{Al}(\text{OH})_3$, так як алюміній сульфід в водних розчинах повністю гідролізує:



Осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ характеризується амфотерними властивостями і розчиняється в кислотах та лугах.

2. Натрій ацетат CH_3COONa з розчинами солей Алюмінію утворює розчинну в воді сіль натрій ацетату, яка гідролізує, і при кип'ятінні розчину утворюється осад основної солі $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



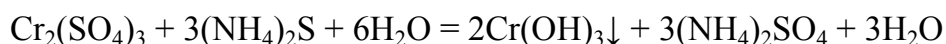
3. Динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при кип'ятінні з розчином солі Алюмінію утворює осад алюміній гідроксиду та виділяється вільна сірка:



Якісні реакції Cr^{3+} -катиона

Розчини солей, що містять Cr^{3+} -катион, мають зелене або синьо-фіолетове забарвлення; розчини, що містять хромат-іон CrO_4^{2-} – жовте, дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – оранжеве. Якісними реакціями на Cr^{3+} -катион є реакції: з лугами NaOH або KOH , з амоній гідроксидом NH_4OH , з гідроген пероксидом H_2O_2 в лужному середовищі, з KMnO_4 у кислому середовищі, з динатрій гідрогенфосфатом Na_2HPO_4 , з динатрій гептаоксотетраборатом $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при сплавленні (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі №5). А також хром(III)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. При дії амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на розчини солей Хрому утворюється сіро-зелений осад хром(III) гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, або хром(III) сульфід в водних розчинах повністю гідролізує:

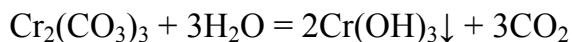
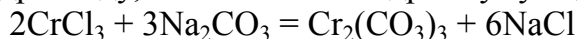


Осад $\text{Cr}(\text{OH})_3$ характеризується амфотерними властивостями і розчиняється в кислотах та лугах.

2. Динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при кип'ятінні з розчином солі Хрому утворює осад хром(III) гідроксиду, також виділяється вільна сірка:



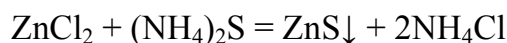
3. Натрій, калій та амоній карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) осаджують Cr^{3+} -катион у вигляді гідроксиду, який повністю гідролізує у водних розчинах:



Якісні реакції Zn^{2+} -катиона

Солі Цинку безбарвні. Більшість їх розчиняється у воді. Нерозчинні: сульфід, карбонат, фосфат, хромат, фері- і фероціанід. Якісними реакціями на Zn^{2+} -катион є реакції: з лугами NaOH або KOH , з амоній гідроксидом NH_4OH , з натрій та калій карбонатами (Na_2CO_3 та K_2CO_3), з калій гексаціанофератом(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, з гідроген сульфідом H_2S , з дитизоном (дифенілтіокарбазоном) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—CS—N=N—C}_6\text{H}_5$ (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 5). А також цинк-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з Zn^{2+} -катионом у нейтральному, слабкокислому та слабколужному розчинах білий осад цинк(II) сульфід ZnS :



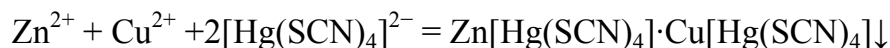
Осад ZnS розчиняється в розведених мінеральних кислотах, але не розчиняється в ацетатній кислоті.

2. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Zn^{2+} -катионом білий осад $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$:



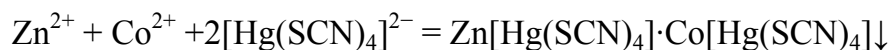
За даною оборотною реакцією осадження Zn^{2+} -катионів відбувається не повністю, але при додаванні розчину NH_4OH цинк-катиони повністю осаджуються у вигляді білого кристалічного осаду ZnNH_4PO_4 , який розчиняється в кислотах, лугах та амоніаку.

3. Диамоній тетрародано(II) меркурат $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ з Zn^{2+} -катионом утворює осад $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ білого кольору, а з солями Купруму – осад $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ жовто-зеленого кольору. Якщо ж у розчині є і Zn^{2+} - і Cu^{2+} -катиони, випадає осад фіолетового кольору. Цю реакцію застосовують для виявлення цинку:



ДОСЛІД. До 2–3 крапель досліджуваного розчину додати 2–3 краплі розведеної сульфатної кислоти, 2–3 краплі 0,1 % розчину CuSO_4 і 3–5 крапель диамоній тетрародано(II) меркурату, ретельно перемішати. За наявності Zn^{2+} -катионів спостерігається утворення осаду фіолетового кольору.

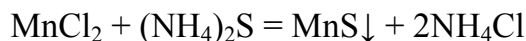
Для виявлення Zn^{2+} -катионів можна використати також реакцію, що подібна до описаної, але замість Cu^{2+} -катионів додати сіль, яка містить Co^{2+} -катиони. В присутності Zn^{2+} - і Co^{2+} -катионів утворюється осад блакитного кольору:



Якісні реакції Mn^{2+} -катиона

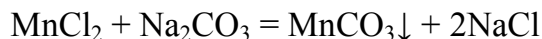
Солі Мангану(II) у кристалічному вигляді і в концентрованих водних розчинах мають блідо-рожеве забарвлення. Більшість із них розчинні у воді. Нерозчинні: сульфід, карбонат, фосфат. Mn^{2+} -катион безбарвний. Якісними реакціями на Mn^{2+} -катион є реакції: з лугами NaOH або KOH , з амоній гідроксидом NH_4OH , з плумбум(IV) оксидом PbO_2 (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 6). А також манган(II)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з Mn^{2+} -катіоном світло-рожевий осад кристалогідрату манган(II) сульфід $\text{MnS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який при нагріванні з надлишком $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ переходить у безводний осад зеленого кольору:



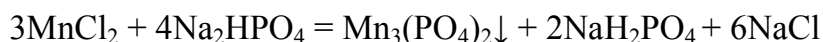
Осад MnS розчиняється в ацетатній кислоті та розбавлених мінеральних кислотах.

2. Натрій, калій та амоній карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) осаджують Mn^{2+} -катіон у вигляді білого осаду манган(II) карбонату:



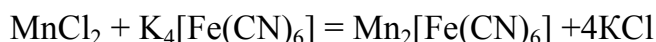
Осад MnCO_3 розчинний у кислотах.

3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Mn^{2+} -катіоном білий осад манган(II) фосфату $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$:



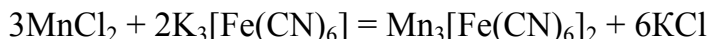
Осад $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиняється в ацетатній кислоті та розведених мінеральних кислотах. Якщо після осадження осаду додати NH_4OH , то утворюється подвійна сіль манган(II) та амоній фосфату MnNH_4PO_4 .

4. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаджує Mn^{2+} -катіони у вигляді білого осаду манган(II) гексаціаноферату(II) $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



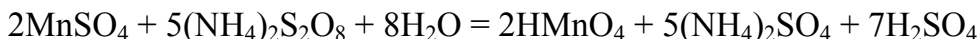
Осад $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не розчиняється в хлоридній кислоті.

5. Калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з Mn^{2+} -катіонами утворює осад $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ бурого кольору:



Осад $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ розчиняється в хлоридній кислоті.

6. Дيامоній гексаоксопероксо-дисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислому середовищі та при наявності каталізатора AgNO_3 окиснює Mn^{2+} -катіон до MnO_4^- за рівнянням:



ДОСЛІД. У пробірку внести 2–3 кристалики амоній персульфату, додати 5–7 крапель 50 % розчину HNO_3 та 2–3 краплі розчину AgNO_3 . Суміш нагріти до 60–70°C, додати одну краплю досліджуваного розчину і перемішати. За наявності Mn^{2+} -катіона розчин набуває малиново-фіалкового забарвлення. Якщо в розчині велика концентрація Mn^{2+} -катіона – випадає чорний осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$. При наявності великої кількості каталізатора суміш набуває жовтого забарвлення, що заважає зробити правильний висновок про наявність Mn^{2+} -катіона.

7. В азотнокислому середовищі натрій триоксобісмутат(V) – NaBiO_3 при кімнатній температурі окиснює Mn^{2+} -катіон до MnO_4^- . Ця реакція забезпечує виявлення Марганцю в розчинах, що містять всі інші катіони:



ДОСЛІД. У пробірку внести 1–2 краплі досліджуваного розчину, 5–7 крапель концентрованої HNO_3 і на кінчику шпателя – сухий порошок натрій вісмутату. За наявності Mn^{2+} -катіона розчин набуває малиново-фіолетового забарвлення.

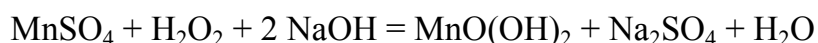
8. Натрій гіпоброміт NaBrO при наявності каталізатора CuSO_4 та при нагріванні окиснює Mn^{2+} -катіон до MnO_4^- за реакцією:



Виявленню Mn^{2+} -катіона цією реакцією не заважають інші катіони.

ДОСЛІД. У пробірку додати 1–2 краплі досліджуваного розчину, 2–3 краплі CuSO_4 і додати NaOH в надлишку, доки густа спочатку суміш не стане вільно перемішуватись. Після цього додати розчин натрій гіпоброміту (приблизно третину пробірки), суміш перемішати і обережно нагріти до кипіння. За наявності Mn^{2+} -катіонів розчин над осадом набуває малиново-фіолетового забарвлення. Таким же чином діють в лужних розчинах хлорна та бромна вода.

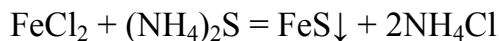
9. Такий окисник, як H_2O_2 , в лужному середовищі окиснює Mn^{2+} -катіони до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ за реакцією:



Якісні реакції Fe^{2+} -катіона

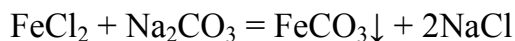
Солі ферум(II)-катіона є відновниками. Вони стійкі тільки у твердому стані, у водних розчинах швидко окиснюються. Більшість солей ферум(II)-катіона розчинні у воді. Не розчиняються у воді фосфати, карбонати, сульфіді і деякі основні солі. Fe^{2+} -катіон має світло-зелений колір, але розбавлені розчини безбарвні. Якісними реакціями на Fe^{2+} -катіон є реакції: з лугами NaOH або KOH , з амоній гідроксидом NH_4OH , з диметилглюксимом H_2Dm , з калій гексаціанофератом(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, окиснення хлорною або бромною водою, нітратною кислотою, гідроген пероксидом (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 5). А також ферум(II)-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

1. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з Fe^{2+} -катіоном чорний ферум(II) сульфід FeS :

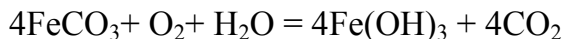


Осад FeS розчиняється в ацетатній кислоті та мінеральних кислотах.

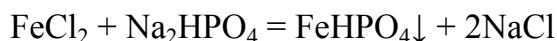
2. Натрій, калій та амоній карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) осаджують Fe^{2+} -катіон у вигляді білого осаду ферум(II) карбонату:



Осад на повітрі окиснюється, гідролізує та швидко перетворюється на ферум(III) гідроксид:

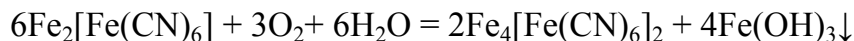


3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Fe^{2+} -катіоном білий осад ферум(II) гідрофосфату FeHPO_4 :



Осад FeHPO_4 розчиняється в ацетатній кислоті та розбавлених мінеральних кислотах.

4. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаджує Fe^{2+} -катіони у вигляді білого осаду ферум(II) гексаціаноферату(II) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який на повітрі окиснюється:

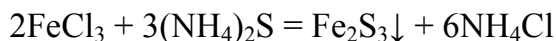


За цією реакцією утворюється «берлінська лазур» $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ – синього кольору та червоно-бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Якісні реакції Fe^{3+} -катиона

Розчини солей, що містять Fe^{3+} -катион, мають жовте або червоно-буре забарвлення. При відновленні солі Ферум(III) переходять у солі Ферум(II). Якісними реакціями на Fe^{3+} -катион є реакції: з лугами NaOH або KOH, з амоній гідроксидом NH_4OH , з калій гексаціанофератом(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, з амоній тіоціанатом NH_4SCN (роданідом), з натрій сульфідом Na_2S (техніка виконання зазначених реакцій наведена в лабораторній роботі № 5). А також Fe^{3+} -катион можна виявити за допомогою реагентів:

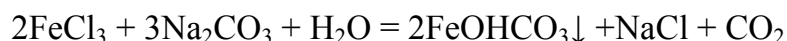
1. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з Fe^{3+} -катионом чорний осад ферум(III) сульфід Fe_2S_3 :



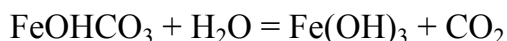
Осад Fe_2S_3 розчиняється в ацетатній кислоті та мінеральних кислотах. Наприклад, розчинення в хлоридній кислоті відбувається за рівнянням:



2. Натрій, калій та амоній карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) з Fe^{3+} -катионом утворюють осад основної солі ферум(III)-катиона червоно-бурого кольору:



Осад при нагріванні до кипіння перетворюється в ферум(III)-гідроксид відповідно до реакції гідролізу:



3. Натрій ацетат CH_3COONa з Fe^{3+} -катионом утворює забарвлені в темно-червоний колір комплексні катиони за реакцією:



При розведенні водою та нагріванні до кипіння утворюється бурий осад $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ за реакцією гідролізу:

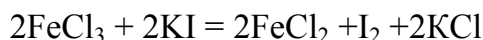


4. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Fe^{3+} -катионом жовтий осад ферум(III) фосфату FePO_4 :



Осад FePO_4 розчиняється в розведених мінеральних кислотах та не розчиняється в ацетатній кислоті.

5. Калій йодид KI відновлює Fe^{3+} -катиони до Fe^{2+} -катионів відповідно до рівняння:



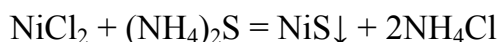
В результаті цієї реакції утворюється вільний йод, який спричиняє буре забарвлення розчину.

Якісні реакції Ni^{2+} -катиона

Солі Ніколу забарвлені в зелений колір. Більшість з них розчинні у воді. З нерозчинних солей слід назвати сульфід, карбонат, фосфат, хромат, диметилглюконат, гексаціаноферат(II) та гексаціаноферат(III). Якісними реакціями на Ni^{2+} -катион є

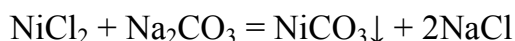
реакції: з лугами NaOH або KOH, з амоній гідроксидом NH_4OH , з диметилглюксимом (реакція Чугаєва) (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 7). А також нікол(II)-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

1. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з Ni^{2+} -катіоном чорний осад нікол(II) сульфід NiS :



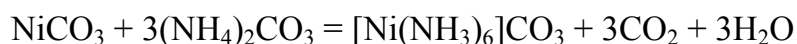
Осад FeS розчиняється в ацетатній кислоті та мінеральних кислотах.

2. Натрій та калій карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3) осаджують Ni^{2+} -катіон у вигляді зеленого осаду нікол(II) карбонату:



Осад NiCO_3 розчиняється в кислотах, амоніаку та амоній карбонаті.

3. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з Ni^{2+} -катіоном утворює осад NiCO_3 , який розчиняється в надлишку амоній карбонату з утворенням комплексної сполуки:

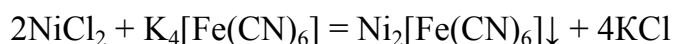


4. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Ni^{2+} -катіоном зелений осад нікол(II) фосфату $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$:



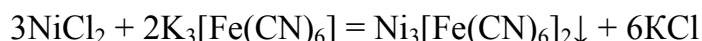
Осад $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах та в розчині амоніаку.

5. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаджує Ni^{2+} -катіон у вигляді жовто-зеленого осаду нікол(II) гексаціаноферату(II) $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Осад $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не розчиняється в мінеральних кислотах, але розчиняється в концентрованому амоніаку.

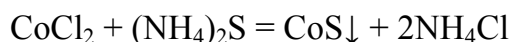
6. Калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаджує Ni^{2+} -катіон у вигляді жовто-бурого осаду нікол(II) гексаціаноферату(III) $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



Якісні реакції Co^{2+} -катіона

Солі Кобальту легше за солі Ніколу утворюють комплексні сполуки. Co^{2+} -катіон має у водних розчинах рожево-фіолетове забарвлення. Якісними реакціями на Co^{2+} -катіон є реакції: з лугами NaOH або KOH, з амоній гідроксидом NH_4OH , з амоній тіоціанатом NH_4SCN , з амоній тетра(тіоціанато-S)меркуратором(II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 7). А також кобальт(II)-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

1. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з Co^{2+} -катіоном чорний осад кобальт(II) сульфід CoS :



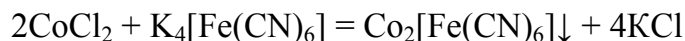
Осад CoS розчиняється в розведених кислотах, але при тривалому стоянні CoS розчиняється в них тільки при наявності окиснювачів.

2. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Co^{2+} -катіоном фіолетовий осад кобальт(II) фосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$:

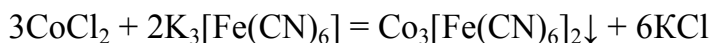


Осад $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиняється в ацетатній кислоті та розведених мінеральних кислотах.

3. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаджує Co^{2+} -катіон у вигляді зеленого осаду кобальт(II) гексаціаноферату(II) $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



4. Калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаджує Co^{2+} -катіон у вигляді червоно-бурого осаду кобальт(II) гексаціаноферату(III) $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів I, II та III аналітичних груп (у відсутності сульфат- та фосфат-іонів) за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів I, II та III груп (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичних груп

У досліджуваному розчині можуть бути катіони: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} та Ni^{2+} . Перед виконанням аналізу необхідно звернути увагу на колір суміші. Якщо суміш забарвлена, можна передбачити наявність певних катіонів: зелений колір вказує на наявність Cr^{3+} - та Ni^{2+} -катіонів, жовтий – Fe^{3+} -катіонів, рожевий – Co^{2+} -катіонів. Безбарвна суміш не може містити Cr^{3+} -, Fe^{3+} -, Co^{2+} - та Ni^{2+} -катіони. Але слід мати на увазі, що присутність кількох забарвлених катіонів у суміші не дає можливості за кольором встановити, які саме катіони присутні.

1. Попередні випробування: а) якщо досліджувана суміш має осад, його необхідно розчинити в розбавленій хлоридній кислоті; б) необхідно провести випробування на наявність катіонів III групи. Для цього у пробірку беруть 5–7 крапель досліджуваного розчину і додають 5–7 крапель розчину NH_4Cl та розчин NH_4OH до слаболужної реакції. Суміш нагрівають та додають розчин $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. У присутності катіонів III групи випадає осад; в) необхідно провести виявлення в окремих пробах розчину NH_4^+ -катіонів – характерною реакцією з лугами NaOH або KOH , Fe^{3+} -катіонів – характерною реакцією з калій гексаціанофератом(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або з амоній тіоціанатом NH_4SCN , Fe^{2+} -катіонів – характерною реакцією з калій гексаціанофератом(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cr^{3+} -катіонів – характерною реакцією з KMnO_4 у кислому середовищі, Mn^{2+} -катіонів – характерною реакцією з діамоній гексаоксопероксо-дисульфатом $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислому середовищі та при наявності каталізатора AgNO_3 .

2. Відокремлення катіонів III групи. До 3–4 cm^3 досліджуваного розчину додають 2–3 cm^3 розчину NH_4Cl і розчин NH_4OH до слаболужної реакції, нагрівають до кипіння та додають амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Випадає **осад №1**, який містить сульфіді і гідроксиди катіонів III групи. Центрифугують та відокремлюють осад від **фільтрату №1**, який містить катіони I та II груп та надлишок $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

3. Відокремлення Co^{2+} - та Ni^{2+} -катионів. Осад №1 промивають гарячою водою, до якої додано NH_4Cl та $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, додають 2 М розчин HCl і центрифугують. Одержують осад №2, який містить CoS та NiS та фільтрат №2, який містить Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Zn^{2+} -, Mn^{2+} -, Fe^{2+} -катиони у вигляді хлоридів та H_2S і HCl .

4. Виявлення Co^{2+} - та Ni^{2+} -катионів. Осад №2 розчиняють в розведений сульфатній кислоті в присутності H_2O_2 . Суміш доводять до кипіння, яке проводять приблизно 3–5 хвилин до повного розкладання H_2O_2 , та в окремих порціях виявляють Co^{2+} -катиони характерною реакцією з амоній тіоціанатом NH_4SCN та Ni^{2+} -катиони реакцією з диметилглюксимом.

5. Відокремлення Fe^{3+} - та Mn^{2+} -катионів. Фільтрат №2 доводять до кипіння, яке проводять до повного видалення H_2S . Додають надлишок розчину NaOH та 3 % розчин H_2O_2 . Одержують осад №3, який містить $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{MnO}(\text{OH})_2$ та відділяють його від фільтрату №3, який містить іони CrO_4^{2-} , AlO_2^- , ZnO_2^{2-} та надлишок NaOH .

6. Виявлення Fe^{3+} - та Mn^{2+} -катионів. Осад №3 промивають водою і розчиняють при нагріванні в 2 М розчині HNO_3 з додаванням 2–3 крапель розчину NaNO_2 . В окремих порціях виявляють Mn^{2+} -катиони характерною реакцією з $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислому середовищі та при наявності каталізатора AgNO_3 та Fe^{3+} -катиони характерною реакцією з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

7. Виявлення та відокремлення CrO_4^{2-} іонів. Жовте забарвлення фільтрату №3 вказує на присутність Хрому. Для підтвердження 2–3 краплі фільтрату №3 підкислюють ацетатною кислотою і додають 2–3 краплі розчину солі Плюмбуму(II). У присутності CrO_4^{2-} -іонів випадає осад жовтого кольору PbCrO_4 . Для відокремлення CrO_4^{2-} -іонів фільтрат №3 підкислюють ацетатною кислотою до кислої реакції, додають розчин BaCl_2 до утворення осаду BaCrO_4 (осад №4), який відокремлюють центрифугуванням від фільтрату №4.

8. Виявлення Al^{3+} - та Zn^{2+} -катионів. Фільтрат №4 містить Al^{3+} -, Zn^{2+} -катиони та ацетатну кислоту. В окремих порціях виявляють Al^{3+} -катиони характерною реакцією з алізариним $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CO})_2(\text{OH})_2$ та Zn^{2+} -катиони характерною реакцією з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або з H_2S .

9. Виявлення катионів I та II груп. Фільтрат №1 підкислюють хлоридною кислотою та нагрівають до кипіння, яке проводять до повного випаровування рідини. Залишок прожарюють до видалення амонійних солей та розчиняють в ацетатній кислоті. Досліджують розчин, як описано в лабораторній роботі №9, завдання 2.

Контрольні питання

1. Які катиони відносяться до III аналітичної групи катионів за сульфідною класифікацією?
2. Навести якісні реакції для виявлення катионів III групи.
3. Вказати положення елементів катионів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катионів.
5. Розчинність сполук катионів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катионів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.2.4 ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ. СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ПІДГРУПИ АРГЕНТУМУ ЧЕТВЕРТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 12

До четвертої групи відносять Ag^+ -, Pb^{2+} -, Hg_2^{2+} -, Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, Cd^{2+} - Bi^{3+} - катіони. Сульфід катіонів четвертої групи нерозчинний у воді, розведених кислотах (за виключенням HNO_3) та в амоній полісульфіді. Груповим реагентом є сірководень у кислому середовищі. Слід відзначити, що за цих умов сірководень осаджує і катіони п'ятої групи, але їх сульфід розчинний в амоній полісульфіді.

Катіони четвертої групи поділяються на дві підгрупи. Розподіл базується на різній розчинності хлоридів. До першої підгрупи, що називають підгрупою Аргентуму, відносяться Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -катіони (а також Au^+ та Tl^+), хлориди яких не розчинні у воді. Груповим реагентом є розведена хлоридна кислота. До другої підгрупи, яку називають підгрупою Купруму, належать Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, Cd^{2+} - та Bi^{3+} -катіони, хлориди яких добре розчинні у воді. Таким чином, HCl використовується для відділення катіонів підгрупи Аргентуму від інших катіонів.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони IV групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

Переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

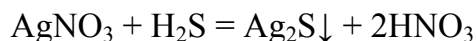
Катіони підгрупи Аргентуму (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+})

Якісні реакції Ag^+ -катіона

З солей Аргентуму добре розчиняються у воді: AgNO_3 – аргентум нітрат, AgF – аргентум флуорид, AgClO_4 – аргентум тетраоксохлорат(VII), AgClO_3 – аргентум триоксохлорат (V), AgMnO_4 – аргентум тетраоксоманганат(VII).

Малорозчинні: CH_3COOAg – аргентум(I) ацетат, Ag_2SO_4 – диаргентум сульфат(VI), AgNO_2 – аргентум диоксонітрат(III) добре розчиняється в гарячій воді. Ag^+ -катіон у водних розчинах безбарвний. Для вивчення його властивостей використовують розчин AgNO_3 . Якісними реакціями на Ag^+ -катіон є реакції: з хлоридною кислотою та з її розчинними солями, з сульфатною кислотою, з калій йодидом, з амоній гідроксидом, з дикалій хроматом(VI) K_2CrO_4 , з амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 2). А також аргентум(I)-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

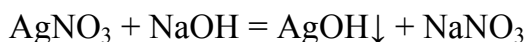
1. Дигідроген сульфід H_2S утворює з Ag^+ -катіоном чорний осад аргентум(I) сульфід Ag_2S :



Осад Ag_2S не розчиняється в амоніаку, ціанідах і тіосульфатах лужних металів, але розчиняється при нагріванні в нітратній кислоті:

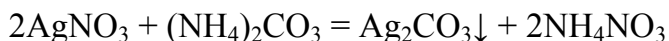


2. Їдкі луги (NaOH та KOH) утворюють з Ag^+ -катіоном спочатку білий осад аргентум(I) гідроксиду, який швидко розкладається з утворенням бурого осаду Ag_2O :

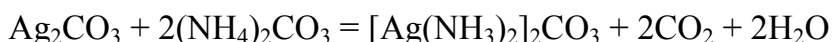


Осад Ag_2O не розчиняється в надлишку лугу і легко розчиняється в нітратній кислоті і амоніаку.

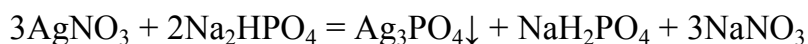
3. Натрій, калій та амоній карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) з Ag^+ -катіоном утворюють білий осад аргентум(I) карбонату Ag_2CO_3 :



Осад розчиняється в амоніаку та надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При цьому утворюється аміакат:

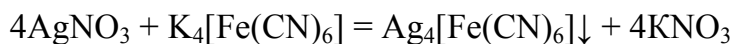


4. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Ag^+ -катіоном жовтий осад аргентум(I) фосфату Ag_3PO_4 :



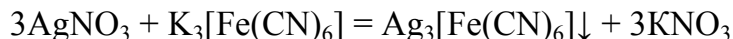
Осад Ag_3PO_4 розчиняється в нітратній кислоті та амоніаку.

5. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з Ag^+ -катіоном білий осад аргентум(I) гексаціаноферату(II) $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



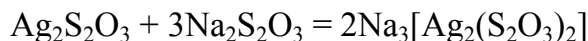
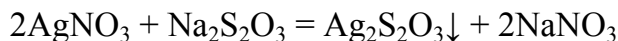
Осад $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не розчиняється в нітратній кислоті та амоніаку, але розчиняється в калій ціаніді.

6. Калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з Ag^+ -катіоном оранжевий осад аргентум(I) гексаціаноферату(III) $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

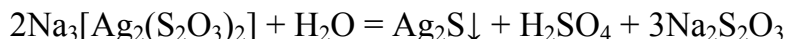


Осад $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не розчиняється в нітратній кислоті, але розчиняється в калій ціаніді та амоніаку.

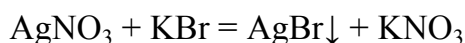
7. Динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ утворює з Ag^+ -катіоном білий осад диаргентум(I) триоксотіосульфату $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної солі аргентум(I)-катіона:



При нагрівання до кипіння комплекс розкладається, утворюється чорний осад Ag_2S :



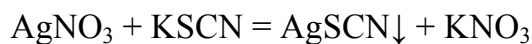
8. Калій бромід KBr осаджує Ag^+ -катіони у вигляді блідо-жовтого осаду аргентум(I) бромиду AgBr :



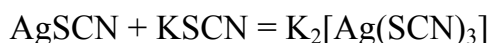
Осад AgBr не розчиняється в нітратній кислоті, практично не розчиняється в амоніаку, але розчиняється в калій ціаніді та в динатрій триоксотіосульфаті з утворенням відповідних комплексів:



9. Калій або амоній ціанід (KSCN , NH_4SCN) утворює з Ag^+ -катіоном білий осад аргентум(I) ціанід AgSCN :



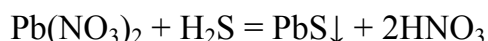
Осад AgSCN не розчиняється в розведений нітратній кислоті, але розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки аргентум(I)-катіона:



Якісні реакції Pb^{2+} -катіона

Більшість солей Плюмбуму не розчиняються у воді. Добре розчинні тільки солі нітратної і ацетатної кислот. Pb^{2+} -катіон у водних розчинах безбарвний. Якісними реакціями на Pb^{2+} -катіон є реакції: з хлоридною кислотою та з її розчинними солями, з сульфатною кислотою, з калій йодидом, з калій та натрій гідроксидами, з дикалій хроматом(VI) K_2CrO_4 , з карбонатами лужних металів та амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 2). А також плюмбум(II)-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

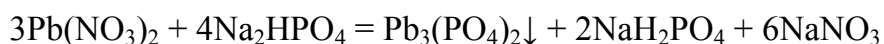
1. Дигідроген сульфід H_2S утворює з Pb^{2+} -катіоном чорний осад плюмбум(II) сульфід PbS з нейтрального, лужного або слабо кислого розчинів:



Осад PbS не розчиняється в розведених кислотах (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH), їдких лугах і сульфідах лужних металів, але легко розчиняється в гарячий розведений нітратній кислоті:



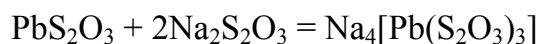
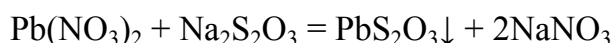
2. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Pb^{2+} -катіоном білий осад плюмбум(II) фосфату $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$:



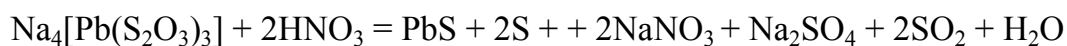
Осад $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиняється в лугах відповідно реакції:



3. Динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ утворює з Pb^{2+} -катіоном білий осад плюмбум(II) триоксотіосульфату PbS_2O_3 , який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної солі плюмбум(II)-катіона:



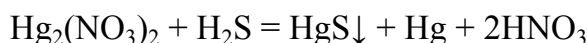
При нагріванні з нітратною кислотою комплекс розкладається відповідно до реакції:



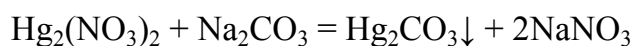
Якісні реакції Hg_2^{2+} -катиона

Більшість солей димеркурій(I)-катиона малорозчинні у воді. З них Hg_2Cl_2 – димеркурій дихлорид і Hg_2I_2 – димеркурій дийодид практично нерозчинні; Hg_2SO_4 – димеркурій сульфат(VI) і Hg_2CrO_4 – димеркурій хромат(VI) малорозчинні. Добре розчиняються $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, HgClO_3 , HgClO_4 . У водних розчинах Hg_2^{2+} -катион безбарвний. Якісними реакціями на Hg_2^{2+} -катион є реакції: з хлоридною кислотою та з її розчинними солями, з калій або натрій гідроксидом, з дикалій хроматом(VI) K_2CrO_4 , з калій йодидом, з амоній гідроксидом, з калій тіоціанатом KSCN (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 2). А також Hg_2^{2+} -катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроген сульфід H_2S утворює з Hg_2^{2+} -катионом суміш меркурій(II) сульфиду HgS та металічної ртуті:



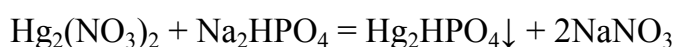
2. Натрій та калій карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3) з Hg_2^{2+} -катионом утворюють жовтий осад меркурій(I) карбонату Hg_2CO_3 :



Осад Hg_2CO_3 швидко розкладається з утворенням металічної ртуті:



3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Hg_2^{2+} -катионом білий осад меркурій(I) гідрофосфату Hg_2HPO_4 :

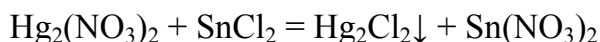


Осад Hg_2HPO_4 розчиняється в нітратній кислоті.

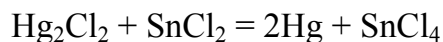
4. Динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осаджує Hg_2^{2+} -катион з кислих розчинів у вигляді суміші меркурій(II)-сульфіду, металічної ртуті та сірки:



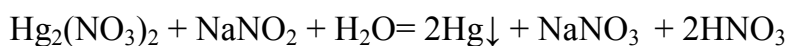
5. Станум(II)-хлорид SnCl_2 в надлишку осаджує Hg_2^{2+} -катион у вигляді білого осаду Hg_2Cl_2 :



Осад швидко змінює колір внаслідок утворення металічної ртуті:



6. Натрій нітрит NaNO_2 відновлює Hg_2^{2+} -катион до металічної ртуті:



Для цієї реакції каталізатором є Ag^+ -катиони.

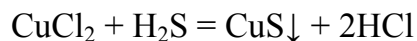
Катіони підгрупи Купруму (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} та Bi^{3+})

Якісні реакції Cu^{2+} -катиона

Більшість солей Купруму не розчинні у воді. Добре розчинні тільки солі нітратної, хлоридної, сульфатної і ацетатної кислот. Солі Cu^{2+} -катиона, якщо в них міститься кристалізаційна вода, зеленого або синього кольору, а безводні солі

Купруму – безбарвні. Якісними реакціями на Cu^{2+} -катион є реакції: з амоній гідроксидом NH_4OH , з динатрій триоксотіосульфатом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, з калій йодидом KI , з калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, відновлення активними металами (Fe , Zn , Al) (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 7). А також купрум(II)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроґен сульфід H_2S утворює з Cu^{2+} -катионом осад чорного кольору – купрум(II)-сульфід CuS :

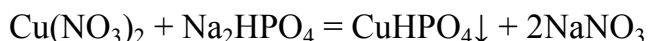


Осад CuS не розчиняється в розведених хлоридній та сульфатній кислотах, але при нагріванні розчиняється в нітратній кислоті відповідно рівняння:



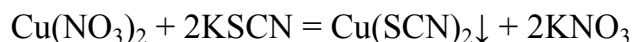
2. Натрій та калій карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3) з Cu^{2+} -катионом утворюють осад зеленого кольору $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Cu^{2+} -катионом блакитний осад купрум(II) гідрофосфату CuHPO_4 :



Осад CuHPO_4 розчиняється в розведеній ацетатній та мінеральних кислотах.

4. Калій ціанід KSCN утворює з Cu^{2+} -катионом чорний осад купрум(II) ціанід $\text{Cu}(\text{SCN})_2$:

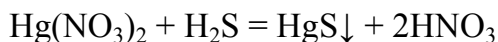


Осад $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ поступово перетворюється в білий осад купрум(I) ціаніду.

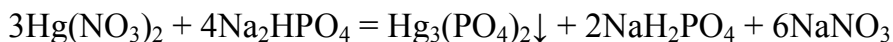
Якісні реакції Hg^{2+} -катиона

Якісними реакціями на Hg^{2+} -катион є реакції: з концентрованим розчином амоніаку, з калій або натрій гідроксидом, з динатрій триоксотіосульфатом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, з калій йодидом KI (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 7). А також Hg^{2+} -катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроґен сульфід H_2S у кислому середовищі з сіллю меркурій(II)-катиона при нагріванні утворює чорний осад меркурій(II) сульфиду, який не розчиняється в розбавленій нітратній кислоті:

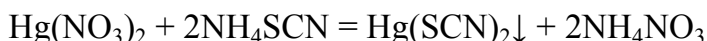


2. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Hg^{2+} -катионом білий осад меркурій(II) фосфату $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$:



Осад $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиняється в нітратній та хлоридній кислотах.

3. Амоній ціанід NH_4SCN утворює з Hg^{2+} -катионом білий осад меркурій(II) ціанід $\text{Hg}(\text{SCN})_2$:



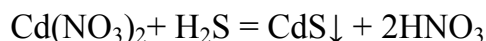
Осад $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки меркурій(II)-катиона:



Якісні реакції Cd^{2+} -катиона

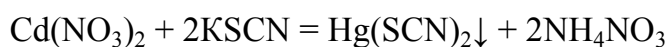
Солі Кадмію безбарвні, більшість із них не розчинні у воді. Добре розчинні солі нітратної, хлоратної, сульфатної і ацетатної кислот. Якісними реакціями на Cd^{2+} -катион є реакції: з калій або натрій гідроксидом, з калій триоксоіодатом(V) KIO_3 (техніка виконання даних реакцій наведена в лабораторній роботі № 7). А також кадмій(II)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Гідроген сульфід або амоній сульфід осаджує Cd^{2+} -катион з нейтрального або слабкокислого розчину у вигляді яскраво-жовтого осаду кадмій сульфід CdS :



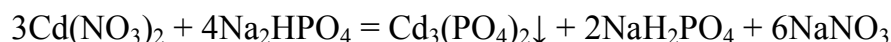
Осад CdS розчиняється в розведених хлоридній та сульфатній гарячих кислотах, а також в нітратній кислоті з виділенням сірки.

2. Калій ціанід KSCN утворює з Cd^{2+} -катионом білий осад кадмій ціаніду $\text{Cd}(\text{SCN})_2$:



Осад $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ розчиняється в надлишку реактиву з утворенням комплексної сполуки.

3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Cd^{2+} -катионом білий осад кадмій фосфату $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$:



Осад $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиняється в ацетатній та мінеральних кислотах.

4. Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, з Cd^{2+} -катионом утворює білий осад основної солі $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$:

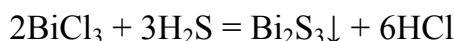


Осад $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ розчиняється в надлишку реактиву.

Якісні реакції Bi^{3+} -катиона

Солі Бісмуту легко гідролізують, утворюючи основні солі. Основні солі не розчиняються у воді, але розчиняються в концентрованих кислотах. Якісними реакціями на Bi^{3+} -катион є реакції: з калій або натрій гідроксидом, з калій йодидом, з станум(II) хлоридом SnCl_2 (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 6). А також Bi^{3+} -катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроген сульфід H_2S утворює з Bi^{3+} -катионом темно-коричневий осад вісмут(III) сульфід Bi_2S_3 :



Осад Bi_2S_3 не розчиняється в розбавленій хлоридній кислоті, але розчиняється при нагріванні в розбавленій нітратній і в гарячій концентрованій хлоридній кислоті.

2. Натрій та калій карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3) з Bi^{3+} -катионом утворюють осад білого кольору BiOHCO_3 .

3. Динатрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з Bi^{3+} -катионом білий осад бісмут(III) фосфату BiPO_4 :



Осад BiPO_4 не розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів IV аналітичної групи підгрупи Аргентуму за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів IV групи (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка із заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи підгрупи Аргентуму за систематичним ходом аналізу

1. Відокремлення катіонів підгрупи Аргентуму. У пробірку беруть близько 7–10 крапель досліджуваного розчину і нагрівають до кипіння, додають 5–7 крапель розчину HCl і знову доводять до кипіння. Одержаний **осад №1**, який містить хлориди підгрупи Аргентуму, відділяють від **фільтрату №1** центрифугуванням.

2. Відокремлення плюмбум дихлориду. **Осад №1** промивають 2 М розчином HCl і промивну рідину з'єднують з **фільтратом №1**. До промитого осаду додають 1–2 см³ гарячої води, перемішують та центрифугують. Плюмбум дихлорид переходить в **фільтрат №2**, а Hg₂Cl₂ та AgCl залишаються в **осаді №2**.

3. Виявлення Pb²⁺-катіона. Виявлення Pb²⁺-катіона проводять реакцією з розчином KI або реакцією з розчином K₂CrO₄.

4. Виявлення Hg₂²⁺-катіона. **Осад №2** промивають гарячою водою, додають 3–5 крапель концентрованого розчину амоніаку, перемішують. При наявності Hg₂²⁺-катіонів осад чорніє. Суміш центрифугують. В **осаді №3** міститься металічна ртуть та NH₂HgCl, а **фільтрат №3** комплексний аміакат [Ag(NH₃)₂]Cl.

5. Виявлення Ag⁺-катіона. До **фільтрату №3** додають 3–5 крапель 2 М розчину HNO₃ до кислої реакції та перемішують. При наявності Ag⁺-катіонів утворюється білий осад.

Контрольні питання

1. Які катіони відносять до IV аналітичної групи катіонів за сульфідною класифікацією?
2. Навести якісні реакції для виявлення катіонів IV групи.
3. Вказати положення елементів катіонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація катіонів.
5. Розчинність сполук катіонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів катіонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

1.2.5 П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ, ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ. СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Лабораторна робота № 13

До п'ятої групи катіонів відносяться катіони металів Стилбію, Олова (Стануму), Арсену, а саме: Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(V) As(III) As(V). Сульфід катіонів п'ятої групи нерозчинні у розведених кислотах. Сульфід п'ятої групи розчинні при дії на них сульфідів та полісульфідів лужних металів або амоніаку. Катіони п'ятої групи мають два групові реагенти – H_2S в кислому середовищі та амоній полісульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Перший з них використовують для відділення четвертої і п'ятої груп катіонів від першої – третьої груп, другий – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ – для подальшого відділення катіонів п'ятої групи від катіонів четвертої групи.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на катіони V групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

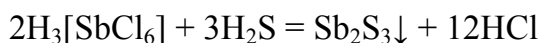
Переносний штатив із набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

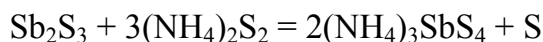
Якісні реакції Sb(III)-катіона

Солі Стилбію (III) безбарвні та гідролізуються, утворюючи нерозчинні основні солі, які містять іони SbO^+ . Основні солі легко розчиняються у присутності тартрат-іонів з утворенням комплексних іонів $[(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]^-$. Для вивчення властивостей стилбій(III)-катіонів використовують розчин $\text{H}_3[\text{SbCl}_6]$. Якісними реакціями на стилбій(III)-катіон є реакції: з калій, натрій та амоній гідроксидом, з металами, що знаходяться лівіше від Стилбію у ряду напруг, та відновлюють стилбій(III)-катіони (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 6). А також стилбій(III)-катіон можна виявити за допомогою реагентів:

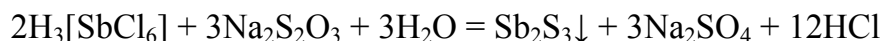
1. Дигідроген сульфід H_2S утворює зі стилбій(III)-катіоном оранжевий осад стилбій(III) сульфід Sb_2S_3 :



Осад Sb_2S_3 не розчиняється в розчині амоній карбонату, але розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті. Стилбій(III) сульфід розчиняється в амоній полісульфіді з утворенням тіосолей:



2. Динатрій триоксотіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислих розчинах утворює з стилбій(III)-катіоном оранжевий осад стилбій(III) сульфід:

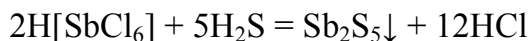


Якісні реакції Sb(V)-катіона

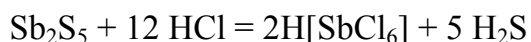
Солі Стилбію (V) безбарвні та гідролізують, утворюючи нерозчинні основні солі. Для вивчення властивостей стилбій(V)-катіонів використовують розчин $\text{H}[\text{SbCl}_6]$. Якісними реакціями на стилбій(V)-катіон є реакції: з калій, натрій та

амоній гідроксидом, з металами, що знаходяться лівіше від Стибію у ряду напруг та відновлюють стибій(V)-катиони, з калій йодидом KI (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 6). А також стибій(V)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроген сульфід H_2S утворює з стибій(V)-катионом оранжевий осад стибій(V) сульфиду Sb_2S_5 :



Осад Sb_2S_5 розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті. При розчиненні Sb_2S_5 спочатку утворюється аніон $[SbCl_6]^-$, який потім відновлюється H_2S з утворенням $[SbCl_4]^-$ та виділенням сірки:



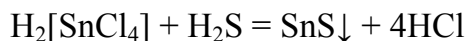
Таким чином, сумарне рівняння реакції має вигляд:



Якісні реакції Sn(II)-катиона

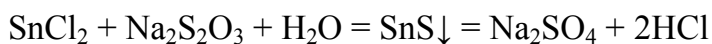
Солі станум(II)-катиона безбарвні та легко гідролізують, а також вони є відновниками. Для вивчення властивостей станум(II)-катионів використовують водний розчин станум(II) хлориду $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, який на повітрі швидко окиснюється в $H_2[SnCl_6]$. Якісними реакціями на станум(II)-катион є реакції: з розчинними солями бісмуту(III)-катиона, з металічним цинком, з оксалатною кислотою $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 5). А також станум(II)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроген сульфід H_2S утворює з станум(II)-катионом осад коричнево-шоколадного кольору станум(II) сульфиду SnS :

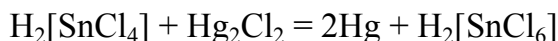
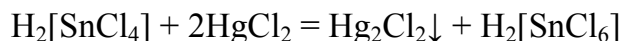


Осад SnS розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті, але не розчиняється в розчинах сульфідів лужних металів та амонію, а також не розчиняється в амоній карбонаті.

2. Динатрій триоксотіосульфат $Na_2S_2O_3$ з кислих розчинів осаджує станум(II)-катион у вигляді станум(II) сульфиду:



3. Меркурій(II) хлорид окиснює Sn(II)-катион до Sn(IV)-катиона. При цьому випадає білий осад каломелі Hg_2Cl_2 , який поступово чорніє завдяки утворенню металічної ртуті відповідно до реакцій:



Цю реакцію можна використовувати для виявлення Sn(II)-катионів у присутності більшості інших катионів.

4. Суміш диметилглюксиму з сіллю ферум(II)-катиона та з Sn(II)-катионом в кислому середовищі утворюють складну комплексну сполуку червоного кольору, що екстрагується ізоаміловим або бутиловим спиртом.

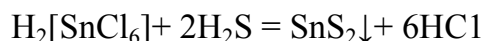
ДОСЛІД. До 5–7 крапель розчину солі станум(II)-катиона додати 5–7 крапель ферум(III) хлориду та 3–5 крапель тартратної кислоти. До суміші додати лужний

розчин диметилгліоксиму до початку лужної реакції, а потім – HCl до кислої реакції. У присутності Sn(II)-катионів розчин забарвлюється в червоний колір. При додаванні ізоамілового спирту і збовтуванні червоне забарвлення переходить в шар органічного розчинника. Реакція є специфічною на станум(II)- катіони.

Якісні реакції Sn(IV)-катиона

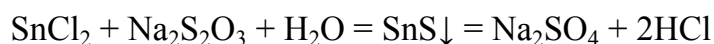
Солі станум(IV)-катиона безбарвні та легко гідролізують. Для вивчення властивостей станум(IV)-катионів використовують водний розчин станум(IV) хлориду SnCl₄. Якісними реакціями на станум(IV)-катиона є реакції: з калій, натрій та амоній гідроксидом, з металевим залізом (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 5). А також станум(IV)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроген сульфід H₂S утворює з станум(IV)-катионом осад жовтого кольору станум(IV) сульфід SnS₂:



Осад SnS₂ розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті, в розчинах сульфідів і полісульфідів лужних металів та амонію, а також в їдких лугах.

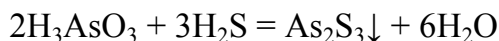
2. Динатрій триоксотіосульфат Na₂S₂O₃ з кислих розчинів осаджує станум(IV)-катион у вигляді суміші станум(IV) сульфід та станум(IV) гідроксиду:



Якісні реакції As(III)-катиона

Арсен(III)-катион безбарвний і є лише у сполуках Арсену з галогенами, Оксигеном та Сульфуром. Для вивчення його властивостей використовують розчин натрій диоксоарсенату(III) – NaAsO₂, або натрій триоксоарсенат(III) – Na₃AsO₃, які в сильноокислих розчинах частково утворюють арсен(III)-катион. Якісними реакціями на арсен(III)-катион є реакції: з аргентум нітратом AgNO₃, з розчином дйоду I₂, з дикалій дихроматом(VI) K₂Cr₂O₇, з розчином SnCl₂ (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 5). А також арсен(III)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроген сульфід H₂S утворює з арсен(III)-катионом осад світло-жовтого кольору у вигляді пластинок арсен(III) сульфід As₂S₃:



Осад As₂S₃ розчиняється в концентрованій HNO₃, окиснюючись до H₃AsO₄, а також в розчинах NaOH, (NH₄)₂CO₃, розчинах сульфідів лужних металів. As₂S₃ практично не розчиняється в гарячій HCl (1:1).

2. Динатрій триоксотіосульфат Na₂S₂O₃ з кислих розчинів осаджує при нагріванні арсен(III)-катион у вигляді арсен(III) сульфід:



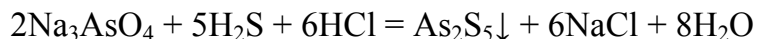
3. Купрум(II) сульфат утворює з арсен(III)-катионом осад зеленувато-жовтого кольору купрум(II) арсеніту Cu₃(AsO₃)₂

Якісні реакції As(V)-катиона

As(V)-катион існує у сполуках з Оксигеном, галогенами і Сульфуром. Для вивчення властивостей As(V)-катиона користуються розчином натрій арсенату Na₃AsO₄. Якісними реакціями на арсен(III)-катион є реакції: з аргентум нітратом

AgNO₃, з магнезіальною сумішшю (MgCl₂ + NH₄Cl + NH₄OH), з молібденовою рідиною, з металевим цинком (техніка виконання цих реакцій наведена в лабораторній роботі № 5). А також арсен(V)-катион можна виявити за допомогою реагентів:

1. Дигідроген сульфід H₂S утворює з арсен(V)-катионом осад жовтого кольору арсен(V) сульфиду As₂S₅:



Реакцію необхідно проводити у середовищі хлоридної кислоти при нагріванні. Осад As₂S₅ розчинний в NaOH, HNO₃ (при нагріванні), NH₄OH, проте нерозчинний в HCl. Виявленню As(V)-катиона заважають усі іони, що утворюють сульфід, нерозчинні в HCl (Pb²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Sn(II), Sn(IV), Bi³⁺ та ін.).

2. Динатрій триоксотіосульфат Na₂S₂O₃ з кислих розчинів осаджує арсен(V)-катион у вигляді осаду арсен(III) сульфиду As₂S₃:



3. Купрум(II) сульфат Cu(SO₄)₂ утворює з арсен(V)-катионом осад блакитного кольору купрум(II) арсенату Cu₃(AsO₄)₂. Реакцію виконують в присутності надлишку амоніаку.

4. Калій йодид KI в кислому середовищі відновлює іон AsO₄³⁻ до AsO₃³⁻.



Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш катіонів I–V аналітичних груп за систематичним ходом аналізу

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш катіонів I – V груп (одержати у викладача), переносний штатив із набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу

суміші катіонів I–V аналітичних груп

У досліджуваному розчині можуть бути іони: Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Sn(II, IV), Sb (III, V), As (III, V). Перед виконанням аналізу необхідно звернути увагу на колір суміші. Якщо суміш забарвлена, можна передбачити наявність певних катіонів: зелений колір вказує на наявність Cr³⁺- та Ni²⁺-катіонів, жовтий – Fe³⁺-катіонів, рожевий – Co²⁺-катіонів. Безбарвна суміш не може містити Cr³⁺-, Fe³⁺-, Co²⁺- та Ni²⁺-катіони. Але слід мати на увазі, що присутність кількох забарвлених катіонів в суміші не дає можливості за кольором встановити, які саме катіони присутні.

1. Попередні випробування: В окремих пробах досліджуваного розчину виявляють NH₄⁺-, Fe²⁺-, Fe³⁺-катіони.

2. Відокремлення катіонів IV групи, підгрупи Аргентуму. До 5–7 см³ гарячого досліджуваного розчину додають надлишок 2 М розчину хлоридної кислоти, охолоджують, перевіряють на повноту осадження; утворюється **осад №1** (AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂), який відокремлюють фільтруванням. **Осад №1** досліджують,

як описано в лабораторній роботі № 12 (аналіз катіонів підгрупи Аргентуму). **Фільтрат №1** містить катіони V групи, катіони підгрупи Купруму IV групи, катіони I, II і III груп.

3. Відокремлення катіонів V групи та катіонів IV групи, підгрупи Купруму від катіонів I–III груп. До **фільтрату №1** додають розчин амоніаку до слабкокислої реакції та 1–2 см³ концентрованої хлоридної кислоти, нагрівають до 80°C і пропускають крізь нього дигідроген сульфід H₂S впродовж 2–3 хвилин. **Фільтрат №1** розводять в 2 рази холодною водою і знову насичують H₂S. Фільтрують, проводять перевірку на повноту осадження і відокремлюють **осад №2** (сульфіди катіонів V групи та підгрупи Купруму IV групи) від **фільтрату №2** (катіони I–III груп). Фільтрат 2 нагрівають до кипіння, яке продовжують до повного видалення H₂S, якщо при цьому в осад випала сірка, її відфільтровують та проводять аналіз як описано в лабораторній роботі № 11.

4. Відокремлення сульфідів катіонів підгрупи Купруму від катіонів V групи. **Осад №2** нагрівають в фарфоровій чашці та поступово по краплям додають приблизно 3–4 см³ амоній полісульфіду. Відокремлюють фільтруванням **осад №3** (Bi₂S₃, HgS, PbS, CuS, CdS) від **фільтрату №3** (тіосоли Арсену, Стибію, Стануму(Олова)). **Фільтрат №3** розводять водою вдвічі, додають по краплям концентровану хлоридну кислоту до кислої реакції розчину. При наявності катіонів V групи утворюється забарвлений осад, при їх відсутності осад має молочно-біле забарвлення завдяки наявності сірки. **Осад №4** (сульфіди та сірка) відокремлюють фільтруванням від **фільтрату №4**, який не досліджують.

5. Відокремлення As(III, V) від Sn(II, IV) та Sb(III, V). **Осад №4** промивають водою, насиченою дигідроген сульфідом H₂S, з додаванням невеликої кількості NH₄Cl та розчиняють в 2–3 см³ концентрованої хлоридної кислоти. Суміш повільно нагрівають впродовж 3–5 хв., потім додають приблизно 5 см³ дистильованої води та відфільтровують **осад №5** (сульфіди Арсену) від **фільтрату №5** (катіони Стибію та Стануму).

6. Виявлення катіонів Арсену. **Осад №5** розчиняють при слабкому нагріванні в діамоній карбонаті (NH₄)₂CO₃, розділяють одержану суміш на дві частини. В одній виявляють Арсен при додаванні краплями хлоридної кислоти. При наявності катіонів Арсену утворюється жовтий осад арсен(V) сульфід As₂S₅. У другій частині виявляють Арсен дією магnezіальної суміші при додаванні H₂O₂ або іншими характерними реагентами.

7. Відокремлення Стибію від Стануму та виявлення Стибію і Стануму. В **фільтрат №5** занурюють невеликий шматочок металевого заліза, повільно нагрівають впродовж приблизно 5 хв та фільтрують. **Осад №6** містить металевий стибій, а **фільтрат №6** містить катіони Sn(II). **Осад №6** промивають гарячою водою, додають 3–4 краплі 2 М розчину хлоридної кислоти та 3 краплини 3 %-го розчину H₂O₂. Суміш нагрівають до повного розкладання H₂O₂ і крізь розчин пропускають дигідроген сульфід H₂S. При наявності стибій-катіонів утворюється осад оранжевого кольору. До **фільтрату №6** додають 2–3 краплі HgCl₂. При наявності катіонів Стануму утворюється білий осад.

РОЗДІЛ 2

АНАЛІЗ АНІОНІВ

При виявленні аніонів зазвичай користуються дробними реакціями, хоча аніони прийнято ділити на аналітичні групи (таблиця 2.1). В основі аналітичної класифікації аніонів на групи лежить відношення їх до дії барій дихлориду – BaCl_2 і аргентум(I) нітрату – AgNO_3 , тобто здатність утворювати нерозчинні у воді осад солей Барію і Аргентуму. За відношенням аніонів до цих реактивів всі аніони поділяють на три групи

Таблиця 2.1 – Класифікація аніонів за розчинністю солей Барію і Аргентуму

Групи	Аніони	Груповий реагент і умови осадження	Характеристика одержаних сполук
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , (BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Барій дихлорид BaCl_2 , у нейтральному або слабколужному середовищі	Солі Барію нерозчинні у воді
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , (SCN^- , CN^-)	Аргентум нітрат AgNO_3 в присутності нітратної кислоти HNO_3	Солі Аргентуму нерозчинні у воді і розведений нітратний(V) кислоти
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Відсутній	Солі Барію і Аргентуму розчинні у воді

2.1 ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ПЕРШОЇ ГРУПИ АНІОНІВ

Лабораторна робота № 14

До першої аналітичної групи аніонів відносять сульфат-аніон SO_4^{2-} , сульфит-аніон SO_3^{2-} , карбонат-аніон CO_3^{2-} , фосфат-аніон PO_4^{3-} , силікат-аніон SiO_3^{2-} , оксалат-аніон $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, флуорид-аніон F^- , борат-аніон $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, тіосульфат-аніон $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Аніони даної групи утворюють з Ba^{2+} -катионом солі, які мало розчинні у воді, за виключенням барій сульфату, але добре розчинні в розбавлених мінеральних кислотах. Тому виділити аніони цієї групи у вигляді осаду груповим реагентом – барій дихлоридом BaCl_2 – можна тільки в нейтральному або слабколужному середовищі.

Аніони першої групи утворюють з Ag^+ -катионом солі, розчинні в розведений нітратній кислоті, а аргентум сульфат Ag_2SO_4 розчинний і у воді.

Практична частина

Завдання. Провести якісні реакції на аніони I групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

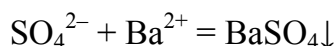
Переносний штатив із набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

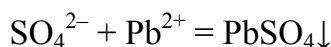
Реакції сульфат-аніонів SO_4^{2-}

Солі сульфатної кислоти добре розчинні у воді, за винятком кальцій сульфату, барій сульфату, плумбум(II) сульфату і аргентум(I) сульфату. Для вивчення властивостей сульфат-аніона доцільно використовувати водні розчини динатрій або дикалій сульфатів (Na_2SO_4 , K_2SO_4).

1. Барій-катион утворює з SO_4^{2-} -аніоном осад, нерозчинний у сильних кислотах, окрім концентрованої сульфатної кислоти. Вказана реакція одночасно є характерною на SO_4^{2-} -аніони.



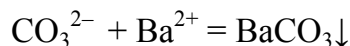
2. Плумбум(II)-катиони осаджують SO_4^{2-} -аніони у вигляді білого кристалічного осаду, нерозчинного у мінеральних кислотах, але розчинного в концентрованих сульфатній кислоті, калій гідроксиді, амоній ацетаті та діамоній тартраті:



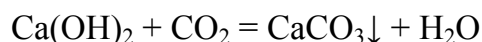
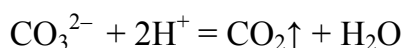
Реакції карбонат-аніонів CO_3^{2-}

Розчинними солями дигідроген триоксокарбонату – H_2CO_3 або водного розчину цієї речовини – карбонатної(IV) кислоти є солі лужних металів і амоніаку. Решта солей карбонатної кислоти – малорозчинні у воді. Для вивчення властивостей карбонат-аніона використовують водні розчини натрій або калій карбонатів (Na_2CO_3 , K_2CO_3).

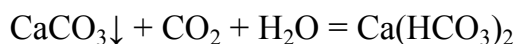
1. Барій-катион утворює з карбонат-аніоном білий осад. Осад розчинний у мінеральних (за винятком сульфатної(VI) кислоти) і ацетатній кислотах:



2. При дії кислот на розчинні і нерозчинні карбонати виділяється карбон(IV) оксид (вуглекислий газ), бульбашки якого можна спостерігати візуально. Більш надійно вуглекислий газ визначають за помутнінням вапняної води $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або баритової води $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Ці реакції є характерними і застосовуються для відкриття CO_3^{2-} -аніонів:



Якщо пропускати надлишок карбон(IV) оксиду, то утворені нерозчинні у воді карбонати переходять у розчинні у воді гідрокарбонати:

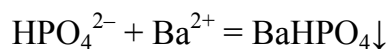


SO_3^{2-} -аніони заважають виявленню CO_3^{2-} -аніона дією мінеральних кислот, оскільки сульфур(IV) оксид, що виділяється при дії кислот, реагує з вапняною водою з утворенням осаду кальцій сульфіту. Тому, при виявленні карбонат-аніона сульфіт-аніон попередньо окиснюють до сульфат-аніона SO_4^{2-} гідроген пероксидом.

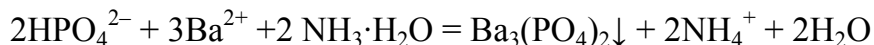
Реакції фосфат-аніонів PO_4^{3-}

Розчинними у воді фосфатами є солі лужних металів, амонію та дигідрогенфосфати лужноземельних металів. Метал(III) фосфати(V) важко розчиняються у воді. Розчинниками для всіх фосфатів є мінеральні кислоти. Для вивчення властивостей фосфат-аніона використовують водний розчин динатрій гідрофосфату Na_2HPO_4 .

1. Барій-катион утворює з HPO_4^{2-} -аніоном осад барій гідрофосфату, який розчиняється у мінеральних кислотах, окрім сульфатної кислоти:

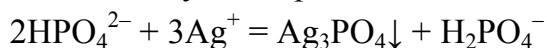


У присутності амоніаку ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) або лугу (KOH , NaOH) осаджується трибарій дифосфат(V) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:

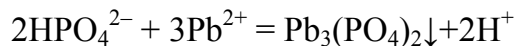


Трибарій дифосфат(V) розчиняється в сильних мінеральних кислотах, за винятком сульфатної(VI) кислоти (утворюється новий осад білого кольору BaSO_4), а також в ацетатній кислоті CH_3COOH .

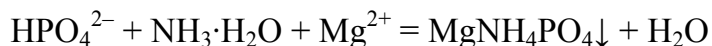
2. Аргентум(I)-катион з PO_4^{3-} -аніоном утворює жовтий осад триаргентум фосфату, який розчинний в амоніаку і в нітратній кислоті:



3. Плюмбум(II)-катион з фосфат-аніоном утворює білий осад триплюмбум дифосфату(V), майже нерозчинний в ацетатній кислоті:



4. Магnezіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$) утворює з PO_4^{3-} -аніоном білий кристалічний осад подвійної солі амоній магній фосфату – MgNH_4PO_4 , який розчиняється в мінеральних кислотах:



Важливою умовою реакції є послідовність додавання розчинів реактивів.

ДОСЛІД. До 2 крапель розчину магній дихлориду додавати краплями розчин амоніаку до утворення білого осаду, який розчинити, доливаючи розчин амоній хлориду, а потім додати кілька крапель розчину динатрій гідрофосфату.

5. Молибденова рідина (розчин диамоній молибдату(VI) у нітратній(V) кислоті) при нагріванні з PO_4^{3-} -аніоном утворює жовтий кристалічний осад, який розчиняється в амоніаку, їдких лугах, надлишку фосфату. Тому реактив беруть у великому надлишку. Ця реакція є характерною для PO_4^{3-} -аніонів. Умови реакції: сильноокисле середовище з нітратної(V) кислоти, помірне нагрівання, відсутність відновників (SO_3^{2-} , S^{2-} , Cl^- , Br^-), які відновлюють молибден(VI) до різних ступенів окиснення, і розчин набуває синього забарвлення, оскільки утворюється «молибденова синь». Чутливість реакції збільшується у присутності великого надлишку амоній нітрату – NH_4NO_3 , тому до реакційної суміші додають кристалики амоній хлориду – NH_4Cl .



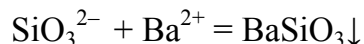
ДОСЛІД. Взяти 10 крапель розчину диамоній молибдату $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, стільки ж концентрованої нітратної кислоти і суміш нагріти до 50–60°C. До нагрітої суміші додати 3–4 краплі розчину тринатрій фосфату, перемішати, злегка нагріти на водяній бані і спостерігати утворення жовтого осаду або жовте забарвлення розчину.

Реакції силікат-аніонів SiO_3^{2-}

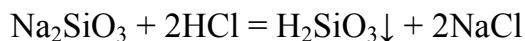
До числа небагатьох розчинних похідних триоксосилікату або розчину силікатної(VI) кислоти відносяться силікати лужних металів. З розчинних силікатів найбільше значення має натрій силікат – Na_2SiO_3 . Водні розчини силікатів хімічно активні, характеризуються клейкістю і в'язучими властивостями. У закритому

посуді ці розчини добре зберігаються, але на повітрі розкладаються під дією карбон(IV) оксиду. Для дослідження характерних реакцій силікат-аніона використовують водний розчин натрій силікату.

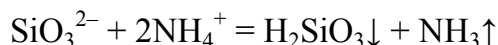
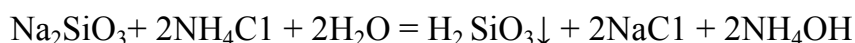
1. Барій-катиони утворюють з SiO_3^{2-} -аніонами білий осад барій силікату. Кислоти (крім сульфатної) розкладають цей осад з виділенням осаду силікатних кислот:



2. Розведені кислоти з концентрованим розчином натрій силікату утворюють гель силікатних кислот. При дії надлишку кислоти на розведений розчин силікату натрію утворюється колоїдний розчин силікатних кислот, не завжди помітний візуально. Тому реакції з кислотами не можуть застосовуватись для надійного визначення SiO_3^{2-} -аніонів. На повітрі осад утворюється повільно, тому розчин трохи підігрівують:



3. Солі амонію виділяють із розчинів силікатів гель силікатної кислоти:

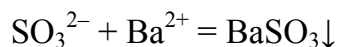


ДОСЛІД. До розчину, який містить аніони SiO_3^{2-} , додати кристалічний амоній хлорид і нагріти.

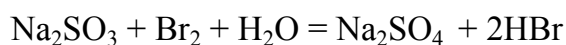
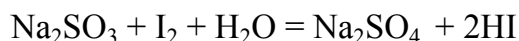
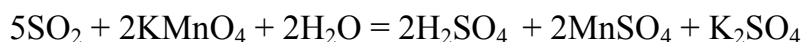
Реакції сульфїт-аніонів SO_3^{2-}

Безводний дигідроґен триоксосульфат – H_2SO_3 не існує. При витісненні з солей він розкладається на воду і сульфур(IV) оксид. H_2SO_3 відомий лише у розчині, і водний розчин його відносять до кислот середньої сили. Дигідроґен триоксосульфат або водний розчин – сульфїтна кислота – утворює солі, з яких розчинні у воді лише солі лужних металів. Для вивчення властивостей сульфїт-аніона використовують водні розчини натрій сульфїту.

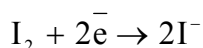
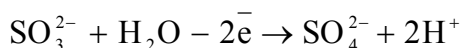
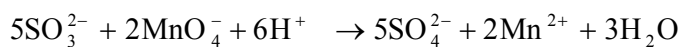
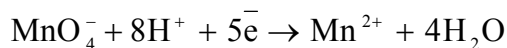
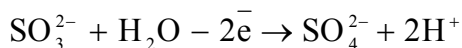
1. Барій-катион утворює з SO_3^{2-} -аніоном білий осад. Осад розчиняється у розчинах хлоридної або нітратної кислот з виділенням газуватого сульфур(IV) оксиду, який розпізнають за запахом:



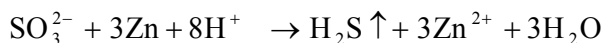
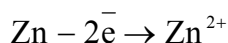
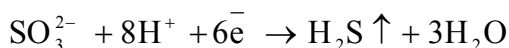
2. Розбавлені мінеральні кислоти за звичайних умов взаємодіють із сульфїт-аніоном з виділенням вільного сульфур(IV) оксиду, який виявляють за зміною забарвлення розчину калій тетраоксоманганату(VII), за зміною забарвлення бромної чи йодної води:



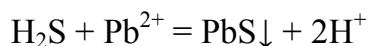
3. Взаємодія з окисниками. Окисники (калій тетраоксоманганат(VII), бромна чи йодна вода) окиснюють сульфїт-аніони до сульфат-аніонів, при цьому знебарвлюються розчини вказаних реагентів:



4. Дія відновників. При дії відновників, наприклад металічного цинку у кислому середовищі, сульфіти відновлюються до сірководню:



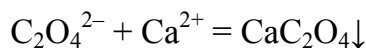
Дигідроген сульфід H_2S , що виділяється, легко виявити за запахом або за почорнінням паперу, змоченого розчином солі плюмбум(II)-катиона:



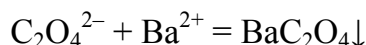
Реакції оксалат-аніонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Солі оксалатної кислоти – оксалати, які погано розчиняються у воді, за винятком солей лужних металів. Магній оксалат теж порівняно важко розчиняється у воді, але він легко утворює пересичені розчини. Ця властивість магній оксалату використовується для розділення Кальцію і Магнію. Кальцій оксалат практично не розчиняється у воді.

1. Кальцію хлорид осаджує білий кристалічний осад кальцій оксалату, який практично не розчиняється у воді, погано розчиняється у ацетатній кислоті й добре розчиняється у мінеральних кислотах:

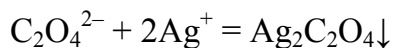


2. Барій-катион утворює з $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -аніоном білий кристалічний осад:

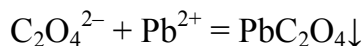


Осад розчиняється при кип'ятінні у надлишку ацетатної та оксалатної кислот.

3. Аргентум(I)-катион з $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -аніоном утворює білий осад диаргентум оксалату, який практично не розчиняється у воді, але добре розчиняється в амоніаку і в нітратній кислоті:

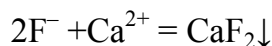


4. Плюмбум(II)-катіон з $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -аніоном утворює білий осад плюмбум(II) оксалату, який розчиняється в нітратній кислоті:



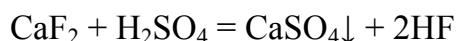
Реакції флуорид-аніонів F^-

1. Кальцій-катіон з F^- -аніоном утворює білий осад кальцій флуориду:

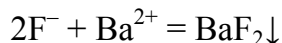


Кальцій флуорид практично не розчиняється у воді і в ацетатній кислоті, а також погано розчиняється в мінеральних кислотах.

2. Концентрована сульфатна кислота розкладає флуориди, при цьому утворюється гідроген флуорид відповідно реакції:



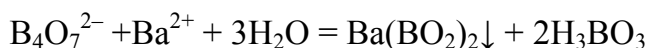
3. Барій-катіон утворює з F^- -аніоном білий кристалічний осад:



Осад BaF_2 розчиняється у надлишку мінеральних кислот.

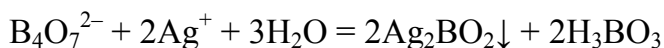
Реакції борат-аніонів $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

1. Барій-катіон утворює з $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -аніоном білий осад барій метаборату:

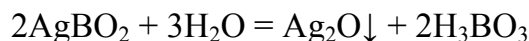


Осад $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ розчиняється в надлишку барій хлориду та амоній хлориду.

2. Аргентум(I)-катіон з $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -аніоном утворює білий осад аргентум(I) метаборату:

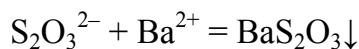


У дуже розведених розчинах на холоді, а в більш концентрованих – при нагріванні утворюється бурий осад аргентум(I) оксиду:



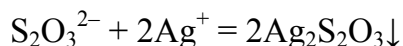
Реакції тіосульфат-аніонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

1. Барій хлорид осаджує білий осад барій тіосульфату:

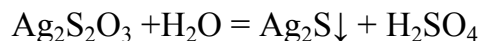


Осад утворюється лише при взаємодії досить концентрованих розчинів. Розчинність осаду різко збільшується з підвищенням температури. Барій тіосульфат легко утворює пересичені розчини.

2. Аргентум(I)-катіон з $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -аніоном утворює білий осад аргентум(I) тіосульфату:



Осад $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з часом переходить у жовтий, бурий і зовсім чорніє у зв'язку з утворенням аргентум(I) сульфідів:



Осад $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добре розчиняється в надлишку натрій тіосульфату, при цьому утворюються розчинні комплексні сполуки.

Контрольні питання

1. Які аніони відносяться до I аналітичної групи?
2. Навести якісні реакції для виявлення аніонів I групи.
3. Вказати положення елементів аніонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація аніонів.
5. Розчинність сполук аніонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів аніонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

2.2 ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ДРУГОЇ ГРУПИ АНІОНІВ

Лабораторна робота № 15

До другої аналітичної групи аніонів належать аніони – Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Практична частина

Завдання. Провести якісні реакції на аніони II групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

Обладнання та реактиви

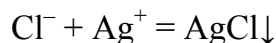
Переносний штатив із набором реактивів, штатив із пробірками або пластинка з заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

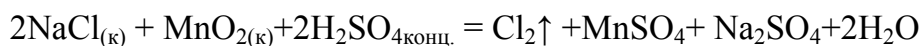
Реакції хлорид-аніонів Cl^-

Більшість хлоридів розчинні у воді. Всі розчинні у воді хлориди, за винятком меркурій(II) хлориду і кадмій(II) хлориду, йонізовані у водному розчині повністю. Тому робочим розчином при вивченні властивостей хлорид-аніона є будь-який розчинний у воді хлорид (наприклад NaCl , KCl , CaCl_2 тощо).

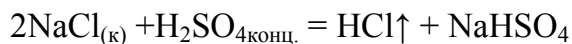
1. Аргентум(I)-катіон з Cl^- -аніонами утворює осад аргентум хлориду. Осад не розчиняється у нітратній(V) кислоті з молярною концентрацією $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ моль/дм}^3$, але розчиняється в амоніаку, амоній карбонаті, калій ціаніді, динатрій триоксотіосульфаті та в концентрованій хлоридній кислоті. Реакція є характерною для визначення Cl^- -аніонів:



2. Сильні окисники (наприклад, MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2 тощо) у кислому середовищі окиснюють Cl^- -аніони до вільного хлору. Газоподібний хлор виявляють за кольором або запахом, а також за забарвленням йод-крохмального папірця:



3. Концентрована сульфатна(VI) кислота при дії на кристалічний натрій хлорид дає гідроген хлорид, який добре розчиняється у воді з утворенням кислого середовища:

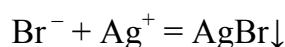


Гідроген хлорид виявляють за зміною кольору вологого синього лакмусового папірця або універсальним індикатором.

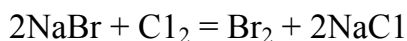
Реакції бромід-аніонів Br^-

Розчинність бромідів аналогічна розчинності хлоридів. Для вивчення властивостей бромід-аніона використовують розчин калій броміду.

1. Аргентум(I)-катіон з Br^- -аніонами утворює жовтуватий осад аргентум броміду. Осад не розчиняється у нітратній(V) кислоті з молярною концентрацією $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ моль/дм}^3$ і погано розчиняється в амоніаку:

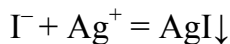


2. Дія окисників. При дії окисників (хлорамін, або хлорна вода, або калій тетраоксоманганат(VII)) у кислому середовищі бромід-аніони окиснюються до вільного броду. Вільний бром забарвлює шар органічного розчинника (наприклад хлороформу) у бурий колір. Особливо зручно використовувати як окисник в аналізі хлорну воду:



Реакції йодид-аніонів I^-

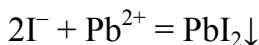
1. Аргентум(I)-катіон з I^- -аніонами утворює жовтий осад аргентум(I) йодиду:



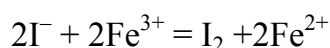
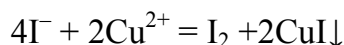
Осад не розчиняється у нітратній(V) кислоті з молярною концентрацією $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ моль/дм}^3$ і погано розчиняється в амоніаку, легко розчиняється в калій ціаніді KCN і динатрій триоксотіосульфаті $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



2. Плюмбум(II)-катіон з йодид-аніоном утворює жовтий осад плюмбум(II) йодиду, розчинний у великому об'ємі гарячої води з утворенням прозорого розчину, з якого при охолодженні виділяються пластинки плюмбум(II) йодиду золотисто-жовтого кольору:

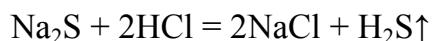


3. I^- -аніони окиснюються легше порівняно з Br^- -аніонами і, тим більше, Cl^- -аніонами. Навіть такі слабкі окисники, як Fe^{3+} - і Cu^{2+} -катіони, виділяють вільний йод з йодидів:



Реакції сульфід-аніонів S^{2-}

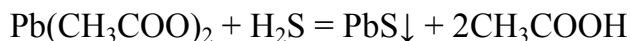
1. Хлоридна кислота HCl виділяє з розчинів, що містять сульфід-аніони S^{2-} , дигідроген сульфід H_2S :



ДОСЛІД. До 1–2 см³ розчину, що містить аніони S²⁻, додати (по одній!) 3–4 краплини HCl. Після додавання кожної краплини HCl вміст пробірки необхідно струшувати. Виділення газуватого H₂S можна виявити:

а) за характерним запахом;

б) за почорнінням фільтрувального папірця, змоченого розчином плюмбум ацетату Pb(CH₃COO)₂. Внаслідок реакції:



утворюється чорний осад плюмбум сульфід у PbS. Інші аніони не заважають виявленню S²⁻ за цією реакцією.

2. Натрій нітропрурид Na₂[Fe(CN)₅NO] у середовищі NaOH утворює з сульфід-аніонами S²⁻ червоно-фіалкову сполуку. Аніони SO₃²⁻ утворюють з цим реагентом червоний продукт реакції, але лише в нейтральному середовищі, а в лужному не заважають виявленню S²⁻.

ДОСЛІД. До 0,5–1 см³ розчину, що містить аніони S²⁻, додати 2–3 краплі розчину NaOH та 3–4 краплі розчину натрій нітропруриду. З'являється червоно-фіалкове забарвлення. Інші аніони не заважають виявленню S²⁻.

3. Солі Кадмію (наприклад Cd(NO₃)₂) утворюють з сульфід-аніонами S²⁻ жовтий осад кадмій сульфід, малорозчинний у CH₃COOH та розведеної HCl. Реакцію проводять у середовищі CH₃COOH або розведеної HCl.

ДОСЛІД. До 0,5–1 см³ розчину, що містить аніони S²⁻, додати 1–2 краплі HCl та 5–6 крапель розчину Cd(NO₃)₂. З'являється жовтий осад. Інші аніони не заважають виявленню S²⁻. Заважають катіони, які утворюють з S²⁻ забарвлені сульфід.

4. Йодна вода (розчин I₂ у воді) у нейтральному або слабколужному середовищі та розчин KMnO₄ у кислому середовищі знебарвлюються, якщо до них додавати розчин, що містить аніони S²⁻.

Контрольні питання

1. Які аніони відносяться до II аналітичної групи?
2. Навести якісні реакції для виявлення аніонів II групи.
3. Вказати положення елементів аніонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація аніонів.
5. Розчинність сполук аніонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів аніонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

2.3 ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ТРЕТЬОЇ ГРУПИ АНІОНІВ. АНАЛІЗ СУМІШІ АНІОНІВ ПЕРШОЇ, ДРУГОЇ І ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Лабораторна робота № 16

Третю аналітичну групу аніонів утворюють ацетат CH_3COO^- , нітрит NO_2^- і нітрат NO_3^- -аніони, тобто аніони органічних і неорганічних кислот, які використовуються в практиці аналітичної хімії.

Практична частина

Завдання 1. Провести якісні реакції на аніони III групи, записати рівняння реакцій та спостереження у вигляді таблиці (додаток А)

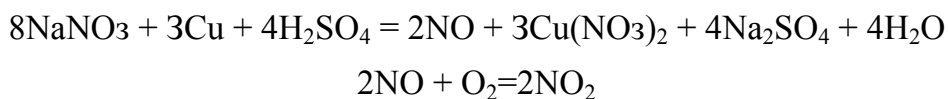
Обладнання та реактиви

Переносний штатив з набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка зі заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливу, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Реакції нітрат-аніонів NO_3^-

1. NO_3^- -аніон відновлюється металічною міддю у присутності сульфатної кислоти до нітроген(II) оксиду, який у свою чергу окиснюється діоксигеном повітря до нітроген(IV) оксиду:



ДОСЛІД. Для виконання реакції до 2–3 крапель розчину нітрату додати 1–2 краплі концентрованої сульфатної кислоти, шматочок міді та нагріти на водяній бані. Буре забарвлення нітроген(IV) оксиду, що виділяється, добре помітне на білому фоні.

2. Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ з NO_3^- -аніонами утворює сполуку інтенсивно-синього кольору. Умови проведення реакції: відсутність нітрит-аніона NO_2^- , відсутність окисників ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , Fe^{3+} тощо), відсутність відновників (I^- , SO_3^{2-} , S^{2-} тощо).

ДОСЛІД. Для виконання реакції, яка є характерною на NO_3^- -аніони, додати у чисту пробірку 4–5 краплі дифеніламіну, а потім за допомогою піпетки або скляної палички одну краплю розчину, що аналізується.

3. Сечовина $\text{CO}(\text{NH}_3)_2$ з концентрованою нітратною кислотою утворює осад малорозчинної солі нітрат сечовини:



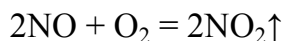
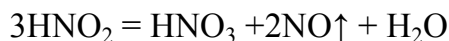
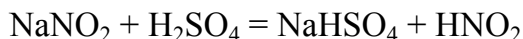
ДОСЛІД. Внести у пробірку 2–4 краплі концентрованого розчину сечовини та додати стільки ж концентрованої нітратної(V) кислоти. Спостерігається випадіння білого осаду нітрату сечовини.

Реакції нітрит-аніонів NO_2^-

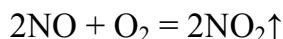
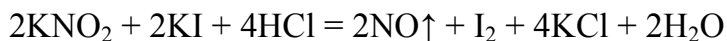
Більшість солей нітритної кислоти добре розчинні у воді. Малорозчинним є аргентум(I) нітрит. Нерозчинними солями є переважно координаційні сполуки (наприклад, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, тощо).

Для вивчення властивостей нітрит-аніона використовують водні розчини натрій нітриту – NaNO_2 .

1. Концентрована або розведена сульфатна(VI) кислота розкладає всі нітрити з виділенням бурого газу NO_2 :

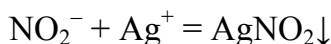


2. Нітрит-аніон окиснює йодид-аніон до вільного дийоду:



ДОСЛІД. До 2 крапель розчину калій йодиду додати по 2–4 краплі розчинів KNO_2 і HCl , перемішати. Спостерігається виділення вільного дийоду та бульбашок бурого газу нітроген(IV) оксиду, який утворюється при окисненні нітроген(II) оксиду діоксигеном повітря. Окиснення йодид-аніона нітрит-аніоном є реакцією нітрит-аніона, яка має загальне використання.

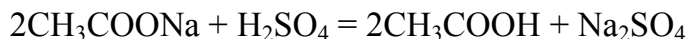
3. Аргентум (I)-катіон з нітрит-аніоном утворює аргентум(I) нітрит у вигляді кристалічних голок, малорозчинних у холодній воді:



Реакції ацетат-аніонів CH_3COO^-

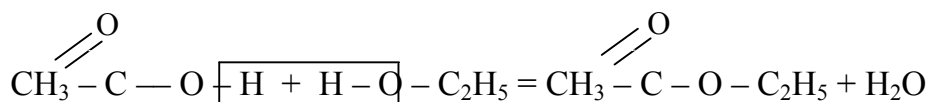
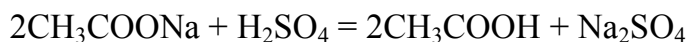
Майже всі ацетати розчинні у воді. Малорозчинними є: аргентум(I) ацетат, ферум(II) ацетат дигідроксид і алюміній ацетат дигідроксид. Для вивчення властивостей ацетат-аніона використовують водні розчини натрій ацетату або кристалічний натрій ацетат – CH_3COONa .

1. Концентрована сульфатна(VI) кислота при взаємодії з ацетатами утворює ацетатну кислоту, яка при нагріванні летить і надає розчину специфічного запаху:



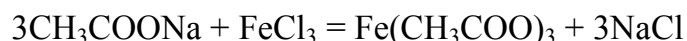
ДОСЛІД. До 3–5 крапель розчину натрій ацетату додати 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти, обережно нагріти на водяній бані та виявити ацетатну кислоту за запахом.

2. Етанол (етиловий спирт) з ацетатною кислотою утворює етилацетат (етиленоат), який розпізнають за запахом:



ДОСЛІД. До 8–10 крапель розчину натрій ацетату додати 5–6 крапель концентрованої сульфатної(VI) кислоти, стільки ж етанолу, суміш нагріти на водяній бані впродовж 2–3 хвилин та вміст пробірки вилити у стаканчик із водою об'ємом 20–30 cm^3 . Визначити етилацетат за запахом.

3. Ферум(III)-катіон з ацетат-аніоном утворює розчин темно-червоного кольору:



При розведенні водою і нагріванні цього розчину ферум(III) ацетат гідролізує і утворюється червоно-бурий осад комплексної сполуки:



ДОСЛІД. У пробірку взяти кілька кристаликів натрій ацетату, додати 0,5 см³ води і 2–3 краплі розчину ферум(III) хлориду, перемішати та спостерігати появу темно-червоного забарвлення. При розведенні розчину водою у 2–3 рази і нагріванні на водяній бані спостерігається утворення осаду комплексної сполуки. Необхідною умовою реакції є відсутність аніонів, які зв'язують, або ферум(III)-катіон.

Завдання 2. Проаналізувати контрольну суміш аніонів I–III груп за систематичним аналізом

Обладнання та реактиви

Контрольна суміш аніонів I–III груп (одержати у викладача), переносний штатив з набором реактивів, штатив з пробірками або пластинка зі заглибленнями, промивалка, скляні палички, банка для зливання, воронка, хімічний стакан, фільтрувальний папір.

Виконання роботи

Описання схеми систематичного ходу аналізу суміші аніонів першої, другої і третьої аналітичних груп

На відміну від катіонів, аніони зазвичай не заважають визначенню один одного. Тому більшість з них відкриваються дробним методом в окремих пробах розчину, що аналізується. Групові реактиви використовуються лише для відкриття тієї чи іншої групи аніонів. Це значно спрощує роботу, оскільки відсутність у розчині аніонів хоча б однієї групи дозволяє не проводити реакції на аніони, які до неї належать.

1. Для здійснення проби на аніони I групи до 4–5 крапель нейтрального або слабо лужного розчину необхідно додати стільки ж розчину барій хлориду. Утворення осаду свідчить про присутність аніонів I групи. У цьому випадку необхідно виконувати характерні реакції на кожний аніон.

2. Для знаходження SO_4^{2-} -аніонів до осаду, одержаного в п.1, додати надлишок хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини $c(\text{HCl}) = 2$ моль/дм³. Нерозчинність осаду в кислоті є ознакою присутності SO_4^{2-} -аніонів.

3. Визначення CO_3^{2-} -аніонів здійснюється додаванням до частини розчину, який аналізується, будь-якої мінеральної кислоти. Виділення бульбашок вуглекислого газу свідчить про присутність CO_3^{2-} -аніонів.

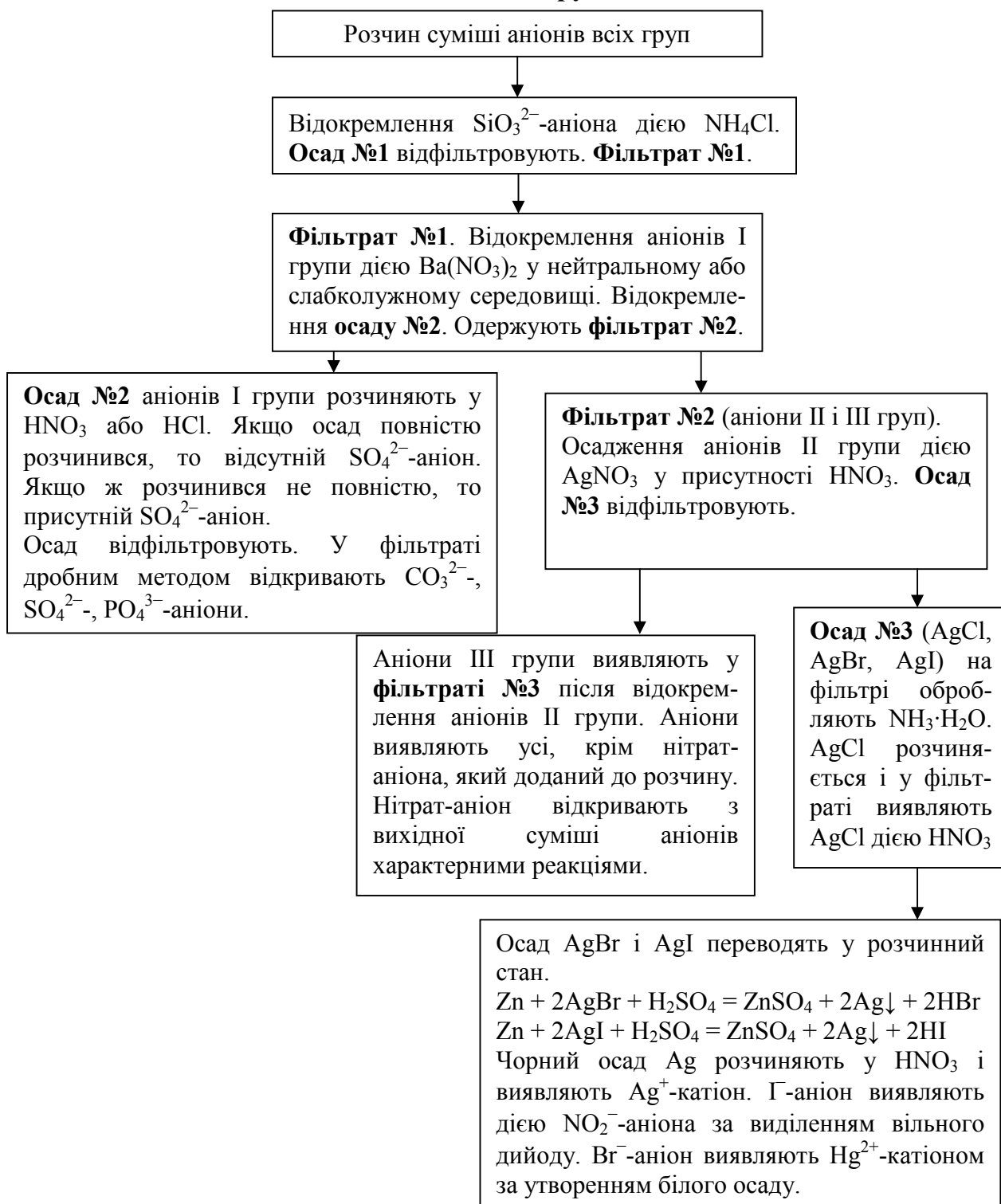
4. Для відкриття і видалення SiO_3^{2-} -аніонів до 5–6 крапель розчину, який аналізується, додати декілька кристалів амоній хлориду і розчин нагріти. У випадку присутності SiO_3^{2-} -аніонів випадає осад полісилікатних кислот.

Оскільки SiO_3^{2-} -аніони заважають визначенню PO_4^{3-} -аніонів, то осад полісилікатних кислот необхідно відфільтрувати.

5. У фільтраті (якщо присутні SiO_3^{2-} -аніони) або в окремій порції розчину, який аналізується, відкрити PO_3^{2-} -аніони реакцією з молібденовою рідиною.

6. Для проведення проби на аніони II групи до 4–5 крапель розчину додати декілька крапель нітратної(V) кислоти і 4–5 крапель аргентум нітрату. Утворення осаду свідчить про присутність у розчині аніонів II групи.

Схема систематичного ходу аналізу суміші аніонів I, II і III аналітичних груп



7. Для визначення Cl^- -аніонів осад, одержаний в п.6, відфільтрувати, промити на фільтрі дистильованою водою і обробити розчином амоніаку. При цьому Cl^- -аніони у вигляді амінокомплексу перейдуть у розчин, який необхідно зібрати в окрему пробірку. Фільтрат підкислити нітратною(V) кислотою. Поява легкого осаду або помутніння свідчить про присутність у розчині Cl^- -аніонів.

8. Відкриття Г-аніонів проводять в окремій пробі за допомогою свіжоприготовленої хлорної води і бензолу. Попередньо розчин підкислити

декількома краплями сульфатної кислоти $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$. У випадку присутності I^- -аніонів бензольний шар після струшування забарвлюється у фіолетовий колір.

9. Відкриття Br^- -аніонів проводять аналогічно I^- -аніонам. Бензольний шар при цьому забарвлюється у жовтий колір. За одночасної присутності Cl^- - та Br^- -аніонів хлорна вода спочатку окиснює I^- -аніони. Наступне додавання хлорної води приводить до знебарвлення органічного шару, оскільки йод окиснюється до йодатної кислоти. Після цього починається утворення вільного броду, що забарвлює бензольний шар у жовтий колір.

10. Визначення NO_3^- -аніонів проводять за реакцією з дифеніламіном.

Контрольні питання

1. Які аніони відносяться до III аналітичної групи?
2. Навести якісні реакції для виявлення аніонів III групи.
3. Вказати положення елементів аніонів у Періодичній таблиці.
4. Електронна конфігурація аніонів.
5. Розчинність сполук аніонів у воді.
6. Груповий реагент.
7. Хімічні властивості гідроксидів аніонів.
8. Гідроліз солей.
9. Окисно-відновні властивості.
10. Комплексоутворення.

Питання до модульної контрольної роботи

«Основи якісного аналізу»

1. Предмет, завдання та методи аналітичної хімії. Класифікація методів.
2. Мета якісного аналізу. Якісні реакції методом «микрої» і «сухої» хімії.
3. Вимоги до аналітичних реакцій, які застосовуються в якісному аналізі.
4. Параметри (величини) чутливості аналітичної реакції.
5. Умови, які впливають на чутливість аналітичної реакції.
6. Розділення осадженням. Систематичний та дробний аналіз. Аналітичні класифікації катіонів і аніонів. Групові реагенти. Аналітичні групи.
7. Охарактеризувати кислотно-лужну систему якісного аналізу катіонів.
8. Характерні реакції катіонів I–VI аналітичних груп катіонів за кислотно-лужною системою аналізу катіонів.
9. Характерні реакції аніонів I–III аналітичних груп.
10. Іонні рівноваги в розчинах електролітів. Основні положення теорії сильних електролітів. Активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину.
11. Кисотно-основна рівновага. Поняття про різні теоретичні концепції кислот і основ. Константа дисоціації, pK . Зв'язок між константою дисоціації та ступенем дисоціації. Вплив однойменного іону на дисоціацію слабого електроліту. Застосування закону діючих мас до рівноваги дисоціації води.
12. Розрахунок концентрації H^+ в водних розчинах кислот (сильних, слабких, багатоосновних) та основ (сильних, слабких).
13. Основні положення теорії електролітичної дисоціації (ТЕД). Ступінь дисоціації та константа дисоціації.
14. Поняття про pH та pOH . Йонний добуток води і його значення.
15. Буферні розчини: приклади, застосування в хімічному аналізі. Розрахунок pH буферних розчинів. Буферна ємність.

16. Добуток розчинності та його фізичний зміст. Умови випадіння осаду.
17. Гідроліз, типи гідролізу. Ступінь та константа гідролізу.
18. Органічні реагенти, які застосовуються в хімічному аналізі.
19. Основні етапи аналізу. Відбір проб природних вод, атмосферного повітря, ґрунтів. Види проб: генеральна, середня, лабораторна.
20. Основні стадії підготовки проби до аналізу. Фактори, які впливають на вибір способу розкладу проби і переведення її в розчин. Підготовка проб природних вод, атмосферного повітря, ґрунту.
21. Кількісні характеристики розділення та концентрування: коефіцієнт розподілу, ступінь вилучення, коефіцієнт розділення, коефіцієнт концентрації.
22. Основні методи розділення і концентрування. Осадження та співосадження.
23. Рівновага реакцій комплексоутворення. Типи комплексів, які застосовуються в хімічному аналізі.
24. Окисно-відновна рівновага. Електродний потенціал, електроди порівняння. Оцінка окисно-відновної здатності. Рівняння Нернста.
25. Вплив різних факторів на величину потенціалу (концентрації компонентів редокс-пари, pH розчину, комплексоутворення, утворення малорозчинних сполук).
26. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій. Напрямок протікання окисно-відновних реакцій.

Структура тестових завдань до розділу

1. Хімічні методи ґрунтуються на:

а) спостереженні будь-якої фізичної властивості, яка характерна для даного елемента; б) якісних хімічних реакціях; в) вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях.

2. Аналіз неорганічних сполук включає:

а) виявлення катіонів; б) виявлення аніонів; в) виявлення катіонів і аніонів; г) елементний аналіз; д) функціональний аналіз; ж) молекулярний аналіз.

3. Фізичні методи ґрунтуються на:

а) спостереженні будь-якої фізичної властивості, яка характерна для даного елемента; б) якісних хімічних реакціях; в) вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях.

4 Селективними аналітичними реакціями називаються такі хімічні реакції, які:

а) дозволяють визначити даний іон (речовину) в присутності інших іонів; б) характерні для даного іона або речовини; в) при визначених умовах відбуваються одночасно тільки з певними іонами.

5. Завданням якісного аналізу є:

а) спостереження будь-якої фізичної властивості, яка характерна для даного елемента (вимірювання густини, в'язкості, вивчення оптичних, електричних, магнітних та інших властивостей речовин); б) розвиток теоретичних основ, вдосконалення існуючих і розробка нових методів визначення якісного складу речовини; в) визначення «якості» речовини, виявлення та ідентифікація структурних елементів (атомів, атомних частинок, молекул, функціональних груп).

6. Метод мокрої хімії включає:

а) пірохімічний та механіко-хімічні методи; б) пробірковий метод; в) краплинний метод; г) мікрокристалоскопічний метод.

7. Маса речовини при ультрамікроаналізі складає:

а) 0,05–0,5 г; б) 1–10 г; в) 10^{-3} – 10^{-6} г; г) 10^{-6} – 10^{-9} г; д) 10^{-9} – 10^{-12} г.

8. В амонійно-фосфатній системі в основі поділу катіонів на групи лежить відношення катіонів:

а) до карбонат-, сульфід- і хлорид-іонів; б) до $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і розчинності фосфатів у ацетатній кислоті та амоніаку, на відношенні до HNO_3 і HCl ; в) на відношенні катіонів до розведених хлоридної і сульфатної (IV) кислот та лугів (NaOH , KOH), на амфотерності і комплексоутворенні.

9. До III групи кислотно-лужної системи поділу катіонів на групи належать катіони:

а) Ag^+ ; Pb^{2+} ; Hg_2^{2+} ; б) Zn^{2+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Sn^{2+} ; Sn(IV) ; As(III) ; As(V) ; в) Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ ; г) Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+} ; д) Mn^{2+} ; Mg^{2+} ; Fe^{3+} ; Fe^{2+} ; Bi^{3+} ; Sb(III) ; Sb(V) ; ж) Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Hg^{2+} .

10. До II групи поділу аніонів на групи належать аніони:

а) Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ; б) CH_3COO^- , NO_2^- , NO_3^- ; в) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} .

11. Дробний хід якісного аналізу передбачає:

а) використання специфічних вибірково діючих реактивів і виконується в довільній послідовності в окремих порціях досліджуваного розчину; б) відкривання не окремо кожного катіона, а цілої групи катіонів при використанні групових реагентів.

12. Реактив Несслера є:

а) селективним; б) специфічним; в) груповим.

13. Дитизон – це реактив:

а) селективний; б) специфічний; в) груповий.

14. Вказати слабкі електроліти:

а) BaCl_2 ; б) H_2CO_3 ; в) HCN ; г) H_2SO_4 ; д) H_2SO_3 ; ж) NH_4OH ; з) HCl ; к) CH_3COOH ; л) NH_4Cl ; м) H_2S .

15. Теорія електролітичної дисоціації пояснює:

а) будову складних молекул; б) всі особливості водних розчинів; в) механізм утворення водневих зв'язків.

16. Буферні розчини – це:

а) суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти, або суміш розчинів солей багатоосновних кислот різного ступеня заміщення; б) суміш сильної кислоти і сильної основи, або суміш розчинів солей сильних кислот; в) суміш слабкої кислоти і слабкої основи, або суміш розчинів відповідної кислоти.

17. Карбонатна буферна суміш – це:

а) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; б) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$; в) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$; г) NaHCO_3 (кислота) + Na_2CO_3 .

18. Границя виявлення – це:

а) відношення однієї масової частини визначуваного іона до найбільшої маси розчинника, вираженої в тих же одиницях; б) найменша маса речовини (іона), яка може бути відкрита дією даного реактиву за певних умов; в) найменша маса іона у грамах, яка міститься в 1cm^3 досліджуваного розчину.

Правильні відповіді: 1) б; 2) в; 3) а; 4) в; 5) в; 6) б, в, г; 7) г; 8) б; 9) г; 10) а; 11) а; 12) а; 13) а; 14) б, в, д, ж, к, м; 15) б; 16) а; 17) г; 18) в.

ЧАСТИНА II

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Кількісний аналіз – розділ аналітичної хімії, завданням якого є визначення кількісного вмісту елементів, іонів або хімічних сполук, що входять до складу речовин і матеріалів, які вивчаються. В основі будь-якого кількісного визначення лежить точне вимірювання маси за допомогою аналітичних терезів (до 0,0001 г), або точного об'єму за допомогою спеціального вимірювального посуду. Кількісний аналіз ґрунтується на двох основних законах:

1. Закон збереження маси речовин – маса речовин, які вступили в реакцію дорівнює масі речовин, які утворюються після реакції.

2. Закон еквівалентів – маси (об'єми) речовин, які реагують, пропорційні їх еквівалентним масам (об'ємам).

У процесі виконання лабораторних робіт з кількісного аналізу студенти повинні набути практичні навички, головним чином, з титриметричних та гравіметричних методів аналізу. Для свідомого виконання робіт студентам необхідно засвоїти теоретичні питання, що пов'язані з добутком розчинності осадів, точкою еквівалентності, робочими розчинами, вихідними речовинами тощо, засвоїти принципи і способи розрахунків. Звіт з кількісного аналізу необхідно оформити згідно з планом, який представлений в Додатку Б. У лабораторному практикумі будуть розглянуті хімічні методи аналізу, найбільш поширеними з яких є: гравіметричний (ваговий) аналіз; титриметричний (об'ємний) аналіз.

РОЗДІЛ 3

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Гравіметричний аналіз ґрунтується на визначенні точної маси визначуваної речовини або її складових. В ході гравіметричного аналізу речовину, яку визначають, можна або відігнати у вигляді леткої сполуки (метод відгонки), або осадити з розчину у вигляді малорозчинної сполуки (метод осадження), або виділити (метод виділення). Гравіметричний аналіз має досить високу точність і гарну відтворюваність.

Методи відгонки (висушування) здійснюються такими способами:

а) визначувану речовину відганяють із суміші, відгін збирають і зважують;
б) визначувану речовину відганяють та поглинають її певним адсорбентом, який зважують до та після закінчення процесу. За збільшенням маси адсорбенту розраховують масу відгону;

в) визначувану речовину відганяють із точної наважки, після закінчення процесу відгонки пробу знову зважують і за різницею маси визначають кількість речовини, яку визначають. Методом відгонки часто визначають вологість речовин.

Методи виділення – визначувану речовину виділяють з аналізованої суміші і зважують на аналітичних терезах. Цим методом, наприклад, проводять визначення вмісту золи у органічних сполуках. Пробу аналізованої речовини зважують на аналітичних терезах, прожарюють у фарфоровому тиглі, при цьому речовина розкладається, видаляються органічні та інші леткі речовини. Те, що залишилось (зола), після охолодження зважують на аналітичних терезах.

Методи осадження – дією відповідного реагенту перетворюють визначуваний компонент у нерозчинну сполуку. Осад відокремлюють, промивають, висушують, прожарюють і зважують. За масою осаду розраховують масу або кількість визначуваної речовини.

Основні етапи гравіметричного аналізу

Відбір проби речовини – це відбір частини речовини, що характеризує її середній хімічний склад.

Взяття наважки – зважування на аналітичних терезах частини проби для аналізу (правила зважування та будова терезів див. далі). Маса проби залежить від вибраного методу аналізу.

Розчинення наважки. Якщо наважка не розчиняється у воді, її обробляють розчинами кислот, іноді – лугами. Часто використовують сплавлення із содою, лугом (речовини основного характеру), з бісульфатом або біфторидом калію (речовини кислотного характеру). Потім розчиняють у воді або кислоті. У будь-якому випадку необхідно досягти повного розчинення наважки речовини.

Осадження. Для отримання крупнозернистих осадів, які добре фільтруються, необхідно виконувати певні умови осадження, які наводяться в методиках.

Фільтрування осаду. Фільтрування проводять на фільтрах різної пористості («червона», «біла», «синя» стрічка) залежно від властивостей одержаного осаду.

Промивання осаду необхідно робити для вилучення з нього сторонніх домішок. Промивні розчини повинні задовольняти таким умовам:

- а) не взаємодіяти з осадом;
- б) легко видалятися при висушуванні або прожарюванні осаду;
- в) за можливості зменшувати розчинність осаду;
- г) перешкоджати утворенню колоїдних розчинів.

Для промивання осадів найчастіше використовують холодну або гарячу воду, 0,1%-ві розчини солей амонію, розведений розчин осаджувача, органічні розчинники (наприклад, етанол) і т.ін.

Висушування та прожарювання осаду, тобто отримання вагової форми. Фільтр з осадом переносять до прожареного та зваженого тигля, висушують в сушільній шафі, потім прожарюють у муфельній печі до сталої маси. При отриманні малорозчинних сполук з органічними реагентами осади фільтрують через скляні фільтри і висушують при 105–110°C до сталої маси. Після прожарювання тигель із ваговою формою охолоджують в ексікаторі, потім зважують на аналітичних терезах. Вагова форма повинна мати відомий хімічний склад і бути стійкою на повітрі. Розрахунок відсоткового вмісту компонента, який визначають, проводять за відомими формулами.

3.1 АНАЛІТИЧНІ ТЕРЕЗИ. ПРАВИЛА ВЗЯТТЯ НАВАЖОК

Лабораторна робота №17

Теоретична частина

Гравіметричний аналіз потребує точного визначення маси досліджуваних речовин. В лабораторії аналітичної хімії для визначення маси з точністю до $\pm 0,01$ г використовуються технохімічні терези (рисунок 3.1.1).

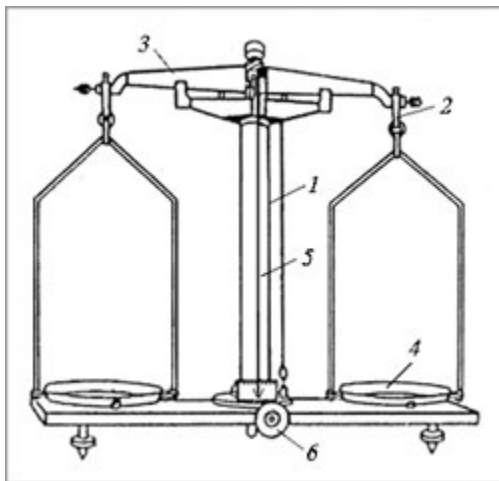


Рисунок 3.1.1 – Будова технохімічних терезів:

1 – основа; 2 – сидла; 3 – коромисло; 4 – чашка; 5 – стрілка; 6 – аретир

Якщо необхідна більш висока точність зважування, використовують аналітичні та сучасні електронні терези різних типів, які дозволяють проводити зважування з точністю до $\pm 0,001$ г ($\pm 0,0001$ г) (рисунки 3.1.2; 3.1.3).



а)



б)

Рисунок 3.1.2 – Аналітичні терези марки:

а) PA 114 виробництва OHAUS; б) ВЛР-200



Рисунок 3.1.3 – Прецизійні терези марки KERN KB різної конфігурації

Аналітичні терези – це точний прилад, який потребує обережного поводження та регулярного техобслуговування. Для того, щоб терези точно та довго працювали, слід дотримуватись встановлених правил поводження з аналітичними терезами. Порядок зважування на аналітичних терезах різного типу описаний в інструкціях, які додаються до кожних терезів. Розглянемо будову аналітичних терезів та правила їх використання на прикладі аналітичних терезів марки АДВ-200 (рисунок 3.1.4).

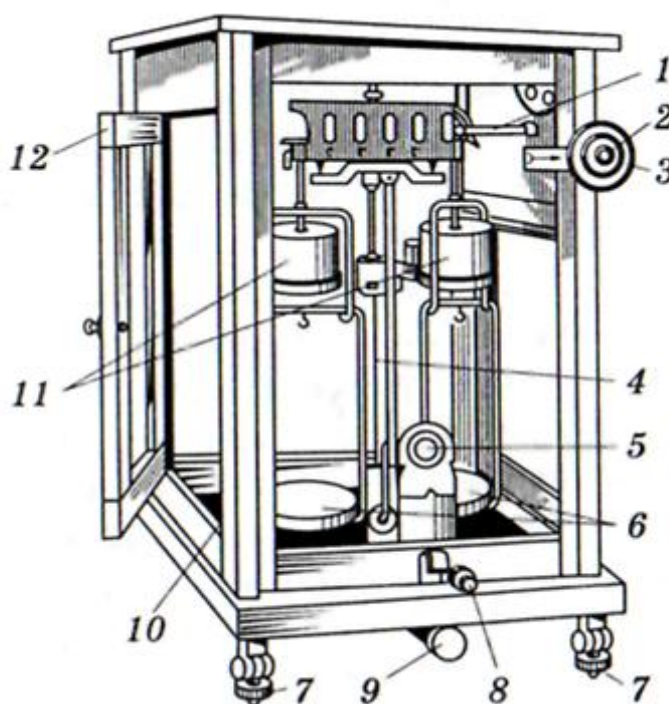


Рисунок 3.1.4 – Будова аналітичних демпферних терезів АДВ-200:

1 – система важелів; 2 – малий лімб; 3 – великий лімб; 4 – стрілка;
5 – оптична шкала (вейтограф); 6 – чашки терезів; 7 – ніжки, які регулюються;
8 – гвинт регулювання; 9 – аретир; 10 – корпус; 11 – демпфери; 12 – ліве віконце

Позначення АДВ-200 означає, що терези аналітичні, демпферні, з вейтографом (пристрій для відображення положення стрілки), з максимальним навантаженням 200 г.

1. Перед зважуванням необхідно перевірити стан терезів, шматочком бархату чи м'якою щіточкою зняти пил із чашок і встановити нульову точку.

2. Ніколи не треба навантажувати терези більше максимальної маси. Якщо маса предмета сумнівна, то його необхідно попередньо зважити на технохімічних терезах.

3. Перш ніж ставити предмет на чашку терезів, необхідно переконатися, що немає забруднення на його зовнішній поверхні. Не можна ставити на чашки забруднені або вологі предмети, не можна розсипати й розливати нічого всередині шафи терезів.

4. Не зрушувати терези з того місця, на якому вони стоять; при відкритому аретирі до терезів не можна доторкатися.

5. Ставити предмети чи гирі на чашки терезів або знімати їх можна лише після попереднього аретирування терезів. Повертати аретир необхідно повільно й обережно.

6. На чашки терезів не можна ставити гарячі або холодні предмети. Предмети, які зважують, мають охолотитися або нагрітися до температури терезів.

7. Не можна класти предмети, які зважують, безпосередньо на чашку терезів, зважувати на листку паперу та ін. Зважування речовин необхідно виконувати в спеціальному посуді – у тиглі, на годинниковому склі, в бюксі тощо.

8. При зважуванні необхідно користуватися лише боковими дверцятами терезів, передні дверці повинні бути весь час закритими.

9. Гирі необхідно брати лише пінцетом і ставити на праву чашку терезів (по центру), а предмет, який зважують, класти на ліву чашку. Гирі можуть знаходитися тільки у футлярі у відповідному гнізді, або на чашці терезів.

10. Результати зважування необхідно записувати за порожніми гніздами у футлярі комплекту гир.

11. Зважувати речовини, які гігроскопічні, леткі або виділяють їдку пару, можна лише в герметично закритому посуді (наприклад у бюксі).

12. Всі зважування виконувати на одних і тих же терезах, користуючись єдиним комплектом гир.

13. Після закінчення зважування, терези необхідно аретувати (аретир опустити), дверцята закрити, малий і великий лімби поставити на нуль.

14. Не можна спиратися на столик з терезами, перешкоджати працюючому на терезах. У випадку неполадки звернутися до лаборанта.

Порядок зважування на аналітичних терезах

1. Терези включити в мережу струму (~ 220 В). Не відкриваючи дверцят шафи терезів, при нульовому положенні лімбів плавно повертати диск аретиру; лампа освітлювача включається, і на оптичному екрані вейтографа з'являється зображення мікрошкали. Коливання стрілки швидко зупиняється, нуль шкали збігається з вертикальною лінією на екрані. Якщо такого збігу не відбулося, необхідно поворотом гвинта регулювання сумістити лінію з нулем мікрошкали. Після цього, відкриваючи і закриваючи аретир, переконатися, що стрілка зупиняється на нулі, збігаючись зі стрілкою вейтографа.

2. На середину лівої чашки терезів помістити предмет, який попередньо зважити на технохімічних терезах, а на праву чашку – гирку, яка, попередньо припускаючи, важча за предмет, і плавно повернути аретир, щоб було видно невелике відхилення стрілки. Якщо мікрошкала при цьому переміщується на екрані

вправо, то це означає, що гирка перетягує. У цьому випадку закрити аретир і замість цієї поставити меншу за порядком гирку і знову опустити аретир. Так продовжувати до тих пір, поки не буде визначена маса з точністю до 1 г.

3. Далі потрібно накладати дрібні кільцеві гирки поворотом великого лімба. Для цього при закритому аретирі повертати лімб проти годинникової стрілки через одну поділку, встановлюючи цифри лімба напроти стрілки – вказівника міліграмів. Лімб можна повертати в будь-якому напрямі. Потім накладати гирі за допомогою малого лімба в такому ж порядку.

4. Дрібні гирки потрібно накладати до тих пір, поки відхилення стрілки не перестане виходити за цифру + 10 (або – 10) мікрошкали. Після цього почекати повного зупинення стрілки. На світловому екрані зафіксувати за мікрошкалою результат та записати його. Великі поділки відповідають третьому, а дрібні – четвертому знаку після коми.

5. Після закінчення роботи обидва лімби привести у нульове положення, прийняти гирі у футляр, зняти предмет і перевірити нульову точку. Якщо вказівник екрану не збігається з нулем мікрошкали, необхідно за допомогою гвинта регулювання досягти збігання їх і знову зважити предмет.

Пристрої та посуд для виконання гравіметричного аналізу

Сушильна шафа призначається для проведення робіт, пов'язаних із сушкою, стерилізацією, визначенням вогкості матеріалів і для інших робіт, проведення яких не вимагає нагрівання більше 150°C. На рисунку 3.1.5 представлені різні типи сушильних шаф, які розрізняються за будовою і призначенням.



Рисунок 3.1.5 – Сушильні шафи:

а) сушильна шафа ШСУ-20 для сушки речовин до 130°C; б) вакуумна сушильна шафа СВ-50 для сушки в вакуумі до 0,01 атм та в інертному середовищі

Муфельна піч використовується для проведення різних термічних процесів в повітряному середовищі. Багатоцільові муфельні печі застосовують в лабораторіях аналітичного аналізу для прожарювання зразків при температурі 800–1200°C (рисунк 3.1.6).

Ексикатор – це спеціальний посуд, призначений для захисту предметів від поглинання вологи з повітря при їх охолодженні та зберіганні (рисунк 3.1.7 (а)).

В нижній частині ексикатора знаходиться осушуюча речовина – це можуть бути безводні CaCl_2 , CuSO_4 , CaO або концентрована H_2SO_4 .

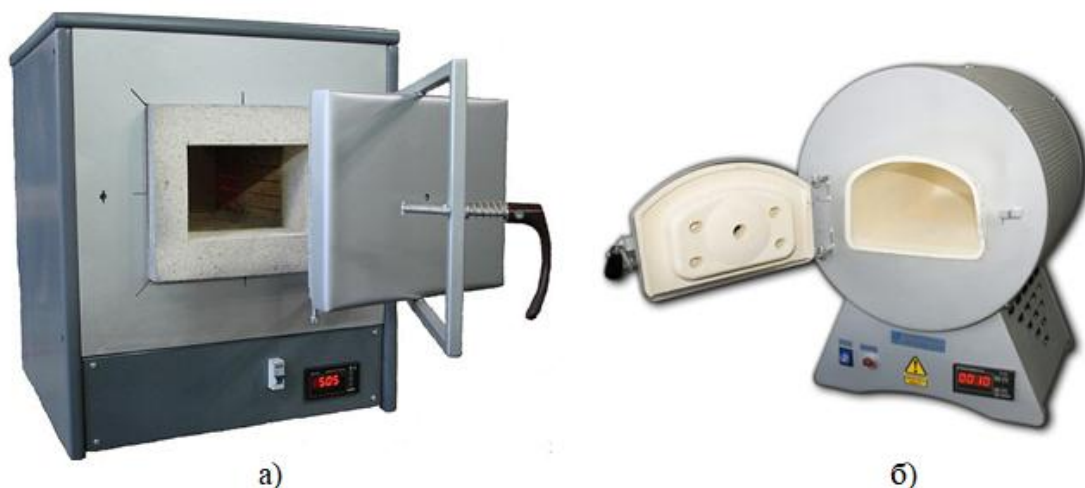


Рисунок 3.1.6 – Муфельні печі:
 а) СНО 12/1100 И4А (максимальна температура 1100 С);
 б) ПМ-8М (інтервал температур 400 ÷ 900 С)

При роботі з екзикатором треба стежити, щоб притерті частини завжди були змащені, при перенесенні треба притримувати кришку, не можна залишати екзикатор відкритим, при відкриванні кришку необхідно зсувати убік, а не піднімати.

Ступка фарфорова з товкачиком застосовується в лабораторіях для тонкого подрібнення невеликих кількостей твердих речовин і ретельного їх перемішування. Подрібнення проводиться за допомогою товкачика. Для ефективності подрібнення і розтирання, внутрішня поверхня фарфорової ступки не покривається глазур'ю і залишається шорсткою. Зовнішня сторона ступки, за винятком дна і частини стінок, покрита глазур'ю (рисунок 3.1.7 (б)).

Тигель застосовується для прожарювання осадів, спалювання органічних сполук при визначенні зольності. Весь тигель, за винятком верхньої кромки і зовнішньої сторони дна, покритий глазур'ю. Фарфорові тиглі можна нагрівати до температури 1200°C (рисунок 3.1.7 (в)).

Фарфорова чашка застосовується для випаровування до сухого залишку рідин нейтрального, лужного і кислого характеру, що не чинять руйнівної дії на глазуровану поверхню фарфорової чашки. Внутрішня і зовнішня поверхні, за винятком верхньої кромки, покриті глазур'ю (рисунок 3.1.7 (г)).

Шпатель фарфоровий застосовується для набирання речовини при зважуванні на терезах, для зняття осадів із фільтрів, розтирання. Шпатель фарфоровий покритий з усіх боків глазур'ю. Шпателі можуть також виготовлятися зі стійкого металу (рисунок 3.1.7 (д)).

Колба конічна застосовується для різних аналітичних робіт, в тому числі – як приймач при перегонці, перекристалізації органічних речовин, для титрування тощо (рисунок 3.1.7 (е)).

Бюкс – скляний тонкостінний стаканчик з притертою скляною кришкою. Застосовується для зважування проб, головним чином, твердих сипких матеріалів, а також для висушування (рисунок 3.1.7 (ж)).

Хімічна лійка застосовується для переливання рідин та фільтрування (за допомогою паперового фільтру) (рисунок 3.1.7 (з)).



Рисунок 3.1.7 – Посуд для виконання гравіметричного аналізу:

а) ексикатори; б) фарфорова ступка з товкачиком; в) тигель; г) фарфорова чашка; д) шпатель; е) конічна колба; ж) бюкс; з) хімічна лійка

Практична частина

Завдання. Вивчити будову технохімічних та аналітичних демпферних терезів, правила зважування та посуд для виконання гравіметричного аналізу

Обладнання та реактиви

Аналітичні та технохімічні терези, бюкси діаметром 30...40 мм, хімічний посуд та пристрої для гравіметричного аналізу.

Виконання роботи

1. Теоретичне вивчення будови технохімічних та аналітичних терезів.

При підготовці до даної лабораторної роботи необхідно:

а) у робочий зошит помістити рисунок або фото технохімічних та аналітичних терезів, позначити всі складові та описати їх призначення;

б) законспектувати та вивчити правила поводження з аналітичними терезами і порядок зважування.

2. Теоретичне вивчення призначення пристроїв та хімічного посуду в гравіметричному аналізі.

У робочому зошиті навести рисунки посуду та пристроїв, які використовуються в гравіметричному аналізі, описати їх призначення.

3. Практичне застосування навичок зважування на аналітичних терезах.

Визначити масу порожнього бюкса (виданого лаборантом) з точністю до 0,0001 г.

Контрольні питання

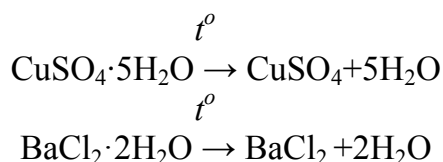
1. Пояснити сутність методу гравіметричного аналізу.
2. Вказати основні операції гравіметричного аналізу.
3. Пояснити будову кожної складової частини технічних терезів.
4. Пояснити будову кожної складової частини аналітичних терезів.
5. Порядок та правила зважування на технічних терезах.
6. Порядок та правила зважування на аналітичних терезах.
7. Охарактеризувати посуд, який використовується в гравіметричному аналізі.

3.2 МЕТОД ВІДГОНКИ (ВИСУШУВАННЯ). ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ (%) КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ВОДИ В КРИСТАЛОГІДРАТІ БАРІЙ ХЛОРИДУ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Лабораторна робота №18

Теоретична частина

Кристалізаційна вода – це вода, яка входить у структуру кристалогідратів, наприклад, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При нагріванні більшість кристалогідратів втрачає кристалізаційну воду.



На цьому процесі ґрунтується визначення масової частки (%) кристалізаційної води в кристалогідратах методом відгонки або висушування.

Практична частина

Завдання. Визначити вміст (%) кристалізаційної води в кристалогідраті барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Обладнання та реактиви

Аналітичні та технічні терези, сушильна шафа, ексікатор, бюкси діаметром 30...40 мм, тигельні щипці, кристалогідрат барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Виконання роботи

1. Розрахунок теоретичної наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Відповідно до методу відгонки маса води, яка відганяється, повинна бути приблизно 0,1 г. Виходячи з цього написати рівнянням процесу відгонки та розрахувати необхідну для аналізу масу наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Взяття наважки. Бюкс, в якому буде проводитися зважування, необхідно ретельно вимити і висушити у сушильній шафі і поставити в ексикатор на 20 хв. При висушуванні та охолодженні бюкс має бути відкритим, а при зважуванні – закритим кришкою. Після цього необхідно зважити бюкс із кришкою спочатку на технохімічних, а потім на аналітичних терезах. Взяти на технохімічних терезах розраховану «грубу» наважку кристалогідрату барій хлориду ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і помістити її в бюкс, закрити і зважити на аналітичних терезах. Розрахувати масу речовини $m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

Форма запису:

- а) маса бюкса з речовиною – ... г;
- б) маса порожнього бюкса – ... г;
- в) маса речовини $m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – ... г.

3. Висушування. Перевернувши кришку бюкса на ребро, поставити бюкс у сушильну шафу. Висушування проводити за температури 120–125°C впродовж двох годин.

4. Охолодження. За допомогою тигельних щипців перемістити бюкс разом із кришкою в ексикатор на 20 хв.

5. Зважування бюкса з речовиною після просушування та визначення маси кристалізаційної води в наважці. Через 20 хвилин закрити бюкс кришкою і зважити на аналітичних терезах. Просушування, охолодження і зважування повторити ще 2–3 рази. Якщо друге зважування дало той же результат, що й перше, або результат відрізняється не більше, ніж на 0,0002 г, то кристалізаційна вода практично видалена. Якщо друге зважування відрізняється від першого більше ніж на 0,0002 г, висушування необхідно повторити до одержання постійної маси. Дані всіх повторних зважувань записати у лабораторний журнал. Для подальших розрахунків треба брати найменшу масу. Розрахувати масу кристалізаційної води $m(\text{H}_2\text{O})$.

Форма запису:

- а) маса бюкса з речовиною до просушування – ... г;
- б) маса бюкса з речовиною після просушування – ... г;
- в) маса кристалізаційної води в наважці $m(\text{H}_2\text{O})$ – ... г.

6. Розрахунок практичного вмісту (%) кристалізаційної води в кристалогідраті барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Обчислити вміст (%) кристалізаційної води за формулою:

$$W\%(\text{H}_2\text{O})_{\text{прак}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\%$$

7. Перевірка точності проведення аналізу. Для перевірки точності проведення аналізу обчислити теоретичний вміст (%) кристалізаційної води $W(\%)(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}}$ в кристалогідраті барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, виходячи з його молярної маси.

8. Обчислення абсолютної похибки аналізу.

$$\Delta W = W(\%)(\text{H}_2\text{O})_{\text{прак}} - W(\%)(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}}$$

Аналіз вважається правильним, якщо абсолютна похибка не перевищує $\pm 0,05\%$.

9. Обчислення відносної похибки аналізу. Обчислити похибку за наведеною формулою:

$$\frac{\Delta W}{W(\%)(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

10. Висновок. Після проведення експериментів та всіх розрахунків необхідно зробити висновок, у якому порівняти практичний вміст $(\text{H}_2\text{O})_{\text{прак.}}$ в кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ із теоретичним вмістом $(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор.}}$ та обґрунтувати одержану похибку.

Контрольні питання

1. Метод відгонки, навести приклади його застосування.
2. Метод виділення, навести приклади його застосування.
3. Правила розрахунку наважки для аналізу в методі відгонки.
4. Правила розрахунку наважки для аналізу в методі виділення.
5. Які фактори впливають на виникнення похибок в гравіметричному аналізі.

3.3 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ (%) БАРІЮ В КРИСТАЛОГІДРАТІ БАРІЙ ХЛОРИДУ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Лабораторна робота №19

Теоретична частина

На практиці в гравіметричному аналізі найчастіше використовують метод осадження, в процесі якого речовину, яку визначають, при взаємодії її з відповідним реактивом переводять у малорозчинну сполуку. Сполука, у вигляді якої визначуваний компонент осаджують із розчину, називається **формою осадження**. Після фільтрування та промивання форму осадження висушують та прожарюють до сталої маси, зважують на аналітичних терезах, і цей осад певного складу називають **гравіметричною (ваговою) формою**.

Практична частина

Завдання 1. Одержати форму осадження, з'ясувати основні операції при одержанні форми осадження

Обладнання та реактиви

Технохімічні і аналітичні терези, бюкс, хімічна склянка ($\approx 100 \text{ см}^3$), мірний циліндр, бюретка, електрична плитка, водяна баня, скляна паличка з гумовим наконечником, промивалка, дистильована вода, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, розчин хлороводневої кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента 2 моль/дм^3 .

Виконання роботи

1. Розрахунок теоретичної наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осад барій сульфат BaSO_4 одержуємо методом осадження, відповідно до якого маса даного осаду повинна бути приблизно $0,5 \text{ г}$. Осаджувач – розчин кристалогідрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Виходячи з цього, написати рівняння процесу осадження та розрахувати необхідну для аналізу масу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Взяття наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Взяти на технічних терезах розраховану «грубу» наважку кристалогідрату барій хлориду та помістити її в бюкс (заздалегідь вимитий, висушений, зважений) і зважити на аналітичних терезах:

Форма запису:

- а) маса бюкса з речовиною — ... г;
- б) маса порожнього бюкса — ... г;
- в) маса речовини $m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ — ... г.

3. Приготування розчину барій хлориду. Кількісно перенести наважку в хімічний стакан місткістю $\approx 100 \text{ см}^3$. Для цього необхідно перенести сіль у стакан, а крупинки на стінках бюкса змити дистильованою водою з промивалки 5–6 разів. Додати в склянку стільки дистильованої води, щоб об'єм розчину в ній не перевищував 80 см^3 .

4. Розрахунок наважки осаджувача $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. За рівнянням процесу осадження та враховуючи масу наважки $m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, взятую для аналізу, розрахувати необхідну масу осаджувача $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$.

Для того, щоб зменшити розчинність BaSO_4 , треба брати напівкратний надлишок осаджувача.

5. Приготування розчину осаджувача. Осадження необхідно проводити розведеним розчином осаджувача з концентрацією $\omega(\%) (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5$, необхідну масу якого розрахувати за формулою:

$$V(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 100\%}{\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot W(\%) (\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})},$$

де $V(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – об'єм осаджувача; $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – маса осаджувача; $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – густина розчину осаджувача, яка приблизно дорівнює 1 г/см^3 ; $W(\%) (\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – масова частка осаджувача у вихідному розчині.

Розрахований об'єм 5 % розчину натрій сульфату залити в бюретку.

6. Осадження:

- а) до розчину барій хлориду додати $2\text{--}3 \text{ см}^3$ 2 М розчину HCl ;
- б) розчин нагріти на електроплитці до кипіння (не кип'ятити!);
- в) з бюретки по краплях до гарячого розчину барій хлориду додавати розрахований об'єм осаджувача, помішуючи скляною паличкою, не торкаючись нею стінок і дна склянки.

7. Дозрівання осаду. Обережно, щоб не втратити осад, підняти над склянкою паличку і ретельно промити її з промивалки так, щоб вся вода з палички стекла в склянку. Склянку накрити фільтрувальним папером і залишити для дозрівання до наступного заняття.

Завдання 2. Одержати гравіметричну (вагову) форму. Визначити практичний вміст (%) Барію в кристалогідраті барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Обладнання та реактиви

Муфельна піч, сушильна шафа, порцеляновий тигель, тигельні щипці, аналітичні терези, штатив з кільцем для лійки, піпетка, фільтр («синя стрічка»), лійка діаметром 50 мм з косо зрізаним кінцем, скляна паличка, паличка скляна з гумовим наконечником, розчин H_2SO_4 з молярною концентрацією речовини еквівалента 2 моль/дм^3 .

Виконання роботи

1. Проба на повноту осадження. Якщо осад дозрів і відстоювся настільки, що розчин над ним став прозорим, обережно з піпетки (її кінчик має бути на відстані 1 см від поверхні розчину) ввести у прозорий розчин 1–2 краплі 2 М розчину H_2SO_4 (рисунок 3.3.1). Якщо не спостерігається помутніння, то осадження повне.

2. Вибір фільтра. Осад BaSO_4 важкий, густий, складається з дуже дрібних кристалів. Об'єм осаду невеликий, тому слід взяти найбільш дрібнопористий фільтр («синя стрічка») діаметром 90 мм. Лійка для нього повинна мати діаметр 50–60 мм, вкладений в неї фільтр не повинен торкатися її країв на 5–10 мм. Склавши фільтр вчетверо, помістивши його в лійку і змочивши дистильованою водою, пальцями притиснути його до стінок лійки. Помістити лійку з фільтром у кільце штативу (рисунок 3.3.2).

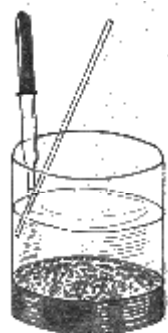


Рисунок 3.3.1 – Перевірка на повноту осадження

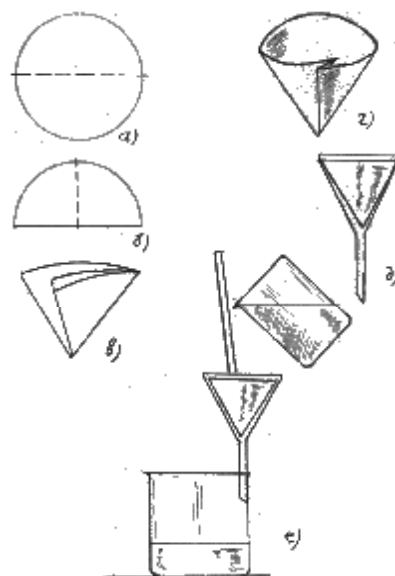


Рисунок 3.3.2 – Складання беззольного фільтру (а – д) та фільтрування крізь паперовий фільтр (е)

3. Фільтрування. Підставити під лійку чисту склянку і декантувати по скляній паличці рідину на фільтр. Коли рідина над осадом буде відділена, приступити до промивання осаду. Для цього осад у склянці промити декантацією 2–3 рази невеликими порціями ($15\text{--}20\text{ см}^3$) промивної рідини ($2\text{--}4\text{ см}^3$ 2 М H_2SO_4 на 200 см^3 дистильованої води). Потім новими невеликими порціями промивної рідини дуже обережно кількісно перенести осад на фільтр, використовуючи скляну паличку з гумовим наконечником.

4. Висушування осаду. Лійку з промитим осадом накрити аркушем паперу, загнувши його краї донизу, зробити маленькі отвори для прискорення видалення парів води і поставити в сушильну шафу. Не слід висушувати до кінця, оскільки сухий фільтр буде ламким.

5. Прожарювання осаду. Підсушений осад разом із фільтром помістити у прожарений до постійної маси та зважений на аналітичних терезах тигель, який

потім обережно перенести за допомогою тигельних щипців в електричну муфельну піч, прожарити осад впродовж 40–45 хвилин за температури 600–800°C.

6. Зважування осаду. Після прожарювання і охолодження в ексикаторі (20–40 хвилин) зважити тигель з осадом. Прожарювання і зважування осаду повторити до постійної маси:

Форма запису:

- а) маса тигля з речовиною – . . . г;
- б) маса порожнього тигля – . . . г;
- в) маса речовини $m(\text{BaSO}_4)$ – . . . г.

7. Розрахунок практичного вмісту (%) Барію в кристалогідраті барій хлорид – вода (1/2). Розрахунок проводити з використанням попередньо розрахованого значення фактора перерахунку (аналітичного фактора) F .

$$W\%(\text{Ba}) = F \frac{m_{\text{сп.ф.}}}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\% = F \frac{m(\text{BaSO}_4)}{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\%,$$

де
$$F = \frac{a \cdot M_{\text{виз.реч.}}}{b \cdot M_{\text{гр.ф.}}} = \frac{1 \cdot M(\text{Ba})}{1 \cdot M(\text{BaSO}_4)},$$

a, b – стехіометричні коефіцієнти.

8. Перевірка правильності виконання аналізу. Для перевірки розрахувати:
а) теоретичний вміст (%) Барію в кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (розрахунок провести, виходячи з молярної маси кристалогідрату) та порівняти з практичним вмістом; б) абсолютну і відносну похибки та зробити висновки.

Контрольні питання

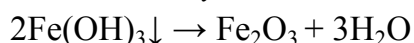
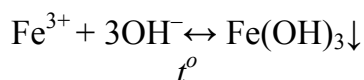
1. Метод осадження, навести приклади його застосування.
2. Що таке вагова (гравіметрична) форма та яким вимогам вона повинна відповідати?
3. Що таке форма осадження та яким вимогам вона повинна відповідати?
4. Як впливає на повноту осадження температура розчину та кількість осаджувача?
5. Чому при осадженні необхідно брати надлишок осаджувача?
6. Пояснити правила вибору фільтра для осадження.
7. Які процеси відбуваються при відстоюванні та дозріванні кристалічних осадів?

3.4 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ АМОРФНИХ ОСАДІВ. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ (%) ФЕРУМУ В ФЕРУМ(III) СУЛЬФАТІ

Лабораторна робота №20

Теоретична частина

Ферум (III) осаджують при дії надлишку амоній гідроксиду, а потім отриманий ферум(III) гідроксид – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прожарюють до Fe_2O_3 (вагова форма).



Одержаний осад ферум(III) гідроксиду є аморфним. Осаджувач – концентрований розчин амоній гідроксиду NH_4OH .

Практична частина

Завдання. Одержати форму осадження та гравіметричну форму. Визначити практичний вміст (%) феруму в ферум(III) сульфаті

Обладнання та реактиви

Технохімічні і аналітичні терези, бюкс, хімічна склянка ($\approx 100 \text{ см}^3$), мірний циліндр, бюретка, електрична плитка, водяна баня, скляна паличка з гумовим наконечником, промивалка, дистильована вода, беззольний фільтр – «біла» або «рожева» стрічка діаметром 90 мм, лійка для фільтрування, сушильна шафа, тигель, муфельна піч, тигельні щипці, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц.}}$, $\text{HNO}_3_{\text{конц.}}$.

Виконання роботи

1. Розрахунок теоретичної наважки $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Маса аморфного осаду ферум(III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, відповідно до даного методу, має бути приблизно 0,2–0,3 г. Осаджувач – концентрований розчин амоній гідроксиду NH_4OH . Виходячи з цього, розрахувати необхідну для аналізу масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

2. Взяття наважки $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Взяти на технохімічних терезах розраховану «грубу» наважку та помістити її в бюкс (заздалегідь вимитий, висушений, зважений) і зважити на аналітичних терезах:

Форма запису:

- а) маса бюкса з речовиною – ... г;
- б) маса порожнього бюкса – ... г;
- в) маса речовини $m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ – ... г.

3. Розчинення наважки $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Кількісно перенести наважку в хімічний стакан місткістю $\approx 100 \text{ см}^3$. Для цього треба пересипати сіль у стакан, а крупинки на стінках бюкса змити дистильованою водою з промивалки 5–6 разів. Додати в склянку 0,5–1,0 см^3 концентрованого розчину HNO_3 та стільки дистильованої води, щоб об'єм розчину в ній не перевищував 50 см^3 . Присутність кислоти виключає можливість реакції гідролізу солі феруму (III) з утворенням основної солі. При цьому одержують прозорий розчин.

4. Осадження. Обережно нагріти суміш до кипіння і приливати по краплях концентрований розчин NH_4OH в надлишку, який можна встановити за слабким запахом амоніаку. Після встановлення, що в розчині є надлишок осаджувача, в стакан с осадом додати 30–20 см^3 гарячої дистильованої води, перемішати і залишити суміш на 3–5 хв. Перевірити на повноту осадження додаванням 1–2 краплі NH_4OH .

5. Вибір фільтра. Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – аморфний та крупнозернистий, для його фільтрування необхідно взяти беззольний фільтр – «біла» або «рожева» стрічка діаметром 90 мм. Лійка для нього повинна мати діаметр 50–60 мм, вкладений в неї фільтр не повинен торкатися її країв на 5–10 мм. Склавши фільтр вчетверо, помістивши його в лійку і змочивши дистильованою водою, пальцями притиснути його до стінок лійки. Помістити лійку з фільтром у кільце штативу.

6. Фільтрування. Підставити під лійку чисту склянку та спочатку злити на фільтр розчин над осадом, промити осад декантацією 3–4 рази (використовуючи кожного разу по 5–10 см^3 гарячої води), потім кількісно перенести осад на фільтр, змиваючи його невеликими порціями води. Промивають осад на фільтрі 5–8 разів гарячою водою, в кінці промивання проводять пробу на повноту промивання (на вміст в останніх краплинах промивних вод сульфат-іонів – додати розчин BaCl_2).

7. Висушування осаду. Лійку з промитим осадом накрити аркушем паперу, загнувши його краї донизу, зробити маленькі отвори для прискорення видалення парів води і поставити в сушильну шафу. Не слід висушувати до кінця, оскільки сухий фільтр буде ламатися.

8. Прожарювання осаду. Підсушений осад разом із фільтром помістити у прожарений до постійної маси та зважений на аналітичних терезах тигель, який потім обережно перенести за допомогою тигельних щипців в електричну муфельну піч, прожарити осад впродовж 40–45 хвилин при температурі 800–1000°C.

9. Зважування осаду. Після прожарювання і охолодження в ексикаторі (20–40 хвилин) зважити тигель з осадом. Прожарювання і зважування осаду повторювати до постійної маси:

Форма запису:

а) маса тигля з речовиною – ... г;

б) маса порожнього тигля – ... г;

в) маса речовини $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ – ... г.

10. Розрахунок практичного вмісту (%) заліза в сульфаті заліза (III). Розрахунок проводити з використанням попередньо розрахованого значення фактора перерахунку (аналітичного фактора) F .

$$W\%(\text{Fe}) = F \frac{m_{\text{гр.ф.}}}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\% = F \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)} \cdot 100\%,$$

де
$$F = \frac{a \cdot M_{\text{виз.реч.}}}{b \cdot M_{\text{грав.ф.}}} = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{1 \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)},$$

де a, b – стехіометричні коефіцієнти.

8. Перевірка правильності виконання аналізу. Для перевірки розрахувати:
а) теоретичний вміст (%) заліза в сульфаті заліза (III) (розрахунок проводити виходячи з молярної маси) та порівняти з практичним вмістом; б) абсолютну і відносну похибки та зробити висновки.

Контрольні питання

1. Вказати правила осадження аморфних і кристалічних осадів.
2. Як залежить розчинність осаду від розміру його частинок?
3. Що таке співосадження? Які фізико-хімічні процеси в розчині призводять до співосадження?
4. Як впливають на чистоту осадів температура розчинів та швидкість осадження?
5. З якою метою використовують переосадження?
6. Як впливають кількість промивної рідини та кратність промивання на ефективність промивання осадів?
7. Які розчини використовують як промивну рідину при гравіметричних визначеннях? Навести приклади.

Питання до модульної контрольної роботи «Гравіметричний аналіз»

1. Предмет, завдання та основні закони гравіметричного аналізу.
2. Основні прилади та посуд гравіметричного аналізу.
3. Охарактеризувати метод відгонки для визначення кристалізаційної води в кристалогідратах. Навести схему визначення на конкретному прикладі.

4. Навести приклад застосування методу виділення в гравіметричному аналізі.
5. Описати методику та навести відповідні розрахунки і рівняння для визначення Аргентуму, Алюмінію та сульфат-іонів методом осадження.
6. Які осаджувачі використовуються в гравіметричному аналізі? Чому осаджувачі повинні бути леткими? Яка кількість осаджувача потрібна для осадження і чому?
7. Кристалічні та аморфні осади, умови їх одержання. Пояснити, як впливає на величину кристалів температура, розведення розчинів, швидкість додавання реактивів та перемішування.
8. Внаслідок чого відбувається забруднення осадів? Як запобігти забрудненню осадів?
9. З якою метою осади промивають водою з додаванням електролітів? Наведіть приклади.
10. Вказати гравіметричні форми таких форм осадження: CaC_2O_4 , CaCO_3 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, AgCl , BaSO_4 .
11. Написати формули форм осадження, придатних для гравіметричного визначення Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} іонів.
12. Розрахувати аналітичний множник F :

речовина, яку визначають	гравіметрична форма
CaO	CaCO_3
CuO	CuSCN
FeSO_4	Fe_2O_3
FeO	Fe_2O_3
H_3PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
MgO	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Структура тестових завдань до розділу

1. Кількісний аналіз дозволяє встановити:

а) з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які іони, функціональні групи або молекули входять до її складу; б) який об'єм реагентів потрібний для проведення хімічної реакції; в) кількісний склад досліджуваної суміші.

2. Гравіметричний аналіз ґрунтується на:

а) визначенні якісного вмісту хімічних елементів в сполуках; б) визначенні точної маси визначуваної речовини або її складових; в) визначенні точного об'єму розчину реагенту з точно відомою концентрацією.

3. Форма осадження – це осад, який утворюється:

а) після висушування та прожарювання до сталої маси; б) при взаємодії визначуваної речовини з відповідним реактивом; в) при взаємодії визначуваної речовини з будь-яким реактивом.

4. Передбачена маса виділеної речовини при висушуванні повинна бути приблизно: а) 1,0 г; б) 0,2 г; в) 0,5 г; г) 0,1 г.

5. Осаджувач повинен бути:

а) стійкий при прожарюванні; б) перетворюватися в інші сполуки при прожарюванні; в) леткий при прожарюванні.

6. Охолодження висушених осадів проводять в:

а) ексікаторі; б) сушильний шафі; в) муфельній печі; г) витяжній шафі.

7. Для прожарювання осадів використовують:

а) бюкси; б) тиглі; в) лійки; г) пробірки.

8. Форма осадження – це осад, який утворюється:

а) після висушування та прожарювання до сталої маси; б) при взаємодії визначуваної речовини з відповідним реактивом; в) при взаємодії визначуваної речовини з будь-яким реактивом.

9. Метод осадження ґрунтується на:

а) вилученні визначуваної речовини у вигляді леткої сполуки; б) вилученні визначуваної речовини у вигляді малорозчинної сполуки; в) виділенні визначуваної речовини.

10. Метод виділення ґрунтується на:

а) вилученні визначуваної речовини у вигляді леткої сполуки; б) вилученні визначуваної речовини у вигляді малорозчинної сполуки; в) виділенні визначуваної речовини.

11. Передбачена маса аморфного осаду при осадженні повинна бути приблизно:

а) 1,0 г; б) 0,2 г; в) 0,5 г; г) 0,1 г.

12. Осаджувач повинен з компонентом, який кількісно визначають, утворювати осад: а) з найменшим значенням добутку розчинності; б) з найбільшим значенням добутку розчинності; в) обов'язково забарвлений у відповідний колір.

13. Прожарювання осадів проводять в:

а) ексікаторі; б) сушильній шафі; в) муфельній печі; г) витяжній шафі.

14. Для відокремлення крупнокристалічних осадів використовують фільтрувальний папір: а) «синя смужка»; б) «біла смужка»; в) «червона смужка».

15. Аналітичні терези дозволяють зважувати наважку з точністю до:

а) 0,001; б) 0,01; в) 0,0001; г) 0,00001.

16. Методи кількісного аналізу поділяються на:

а) хімічні та фізичні; б) фізичні та фізико-хімічні; в) хімічні, фізичні, фізико-хімічні; г) хімічні, фізичні, механічні.

17. Для прожарювання осадів використовують:

а) бюкси; б) тиглі; в) лійки; г) пробірки.

18. Маса осаджувача повинна бути:

а) в 5 разів більша за масу наважки, яка взята для аналізу; б) в 1,5 рази більша за розраховану масу осаджувача; в) в 1,5 рази більша за масу наважки, яка взята для аналізу.

19. Розрахувати значення аналітичного множника F , якщо Ba – це речовина, яку визначають, а BaSO_4 – це гравіметрична форма:

а) 0,3387; б) 0,5884; в) 0,5293; г) 0,1456.

20. Розрахувати значення аналітичного множника F , якщо CaCO_3 – це речовина яку визначають, а CaSO_4 – це гравіметрична форма:

а) 0,3387; б) 0,7352; в) 0,5293; г) 0,1456.

Правильні відповіді: 1) в; 2) б; 3) б; 4) г; 5) в; 6) а; 7) б; 8) б; 9) б; 10) в; 11) г; 12) а; 13) в; 14) б; 15) в, г; 16) в; 17) б; 18) б; 19) б; 20) б.

РОЗДІЛ 4

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Основні поняття титриметричного аналізу

Сутність методів **титриметричного (об'ємного) аналізу** полягає у вимірюванні **об'єму** розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином досліджуваної речовини. Кількість останньої розраховують за рівнянням хімічної реакції. Титрований розчин поступово додають до аналізованого розчину до тих пір, поки кількість реагенту не стане еквівалентною кількості досліджуваної речовини. Цей момент при титруванні називають **точкою еквівалентності (ТЕ)**. Її звичайно встановлюють за допомогою речовин, які змінюють свій колір при введенні робочого розчину в еквівалентній кількості. Речовини такого типу називають **індикаторами**. Залежно від способу застосування вони бувають **внутрішніми** і **зовнішніми**. Внутрішні індикатори вводять безпосередньо в розчин, який титрують. У більшості випадків користуються внутрішніми індикаторами. Зовнішні – це смужки паперу, змочені розчином індикатора. У процесі титрування поблизу точки еквівалентності краплю розчину, який титрують, наносять на індикаторний папір і спостерігають за зміною його кольору. Застосування зовнішніх індикаторів менш точне.

Точність об'ємного аналізу визначається точністю вимірювання об'єму, який здійснюють за допомогою бюретки. Візуально можна визначити його до $0,05 \text{ см}^3$, а за допомогою спеціальних пристроїв можна виміряти з точністю до $0,01 \text{ см}^3$. Титрування зразків повторюють кілька (три і більше) разів; розбіжність між отриманими даними (об'єм V , що пішов на титрування) не повинна перебільшувати $0,04 \text{ см}^3$. Для розрахунків беруть середнє арифметичне з отриманих даних. Точність об'ємного аналізу залежить також від вірного вибору індикатора. Похибка титрування, пов'язана з вибором індикатора, не повинна перевищувати похибки, пов'язаної з точністю вимірювання об'єму.

Переваги об'ємних методів аналізу:

- а) можливість використання різних типів хімічних реакцій;
- б) швидкість проведення аналізу;
- в) можливість автоматизації.

Вимоги до об'ємних методів аналізу:

- а) реакція між робочим розчином і визначуваною речовиною повинна відбуватись у певних стехіометричних співвідношеннях;
- б) у визначуваному розчині не повинно бути інших речовин, які реагують з робочим розчином;
- в) реакція між робочим розчином та розчином досліджуваної речовини повинна проходити швидко.

Залежно від **типу хімічної реакції**, що відбувається при титруванні, методи об'ємного аналізу поділяють на:

- а) кислотно-основного титрування (нейтралізації);
- б) окиснення-відновлення (редоксометрії);
- в) осадження; г) комплексоутворення.

Способи визначення концентрації розчинів

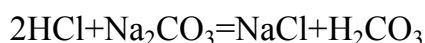
При розрахунках в кількісному аналізі використовують наступні терміни та поняття, які прийняті в Міжнародній системі одиниць (СІ).

Моль (n) – кількість речовини, яка містить стільки визначених умовних одиниць, скільки атомів міститься в 12 г вуглецю ^{12}C , тобто $6,02045 \cdot 10^{23}$. Умовні одиниці – молекули, іони, електрони, радикали, а також частки молекул або частки іонів.

Молярна маса (M) – це маса 1 моля речовини. Основною одиницею молярної маси є кг/моль, на практиці використовується розмірність г/моль.

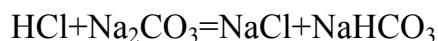
Хімічний еквівалент – це реальна або умовна частина речовини, яка взаємодіє з 1 молем атомів водню або заміщує його в реакції, а також може прийняти (віддати) 1 моль електронів в окисно-відновних реакціях.

Фактор еквівалентності ($f_{\text{екв}}$) – це число, яке показує, яка частка реальної частинки речовини еквівалентна одному іону водню в конкретній кислотно-основній реакції або одному електрону в конкретній окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності може дорівнювати одиниці або бути менше одиниці та розраховується за стехіометричним рівнянням реакції. Наприклад, в реакції:



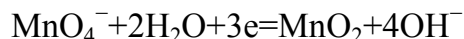
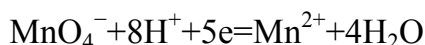
фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

А в реакції



фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$.

Для калій манганату(VII) у кислому середовищі фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$, а в слабкокислому, нейтральному та лужному середовищі $f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ відповідно до іонно-електронних рівнянь:



Молярна маса речовини еквівалента (M_E) – це маса одного моля еквівалента цієї речовини, яка пов'язана з молярною масою співвідношенням:

$$M_E = M(X) \cdot f_{\text{екв.}}(X)$$

Молярна концентрація речовини X або молярність ($c(X)$), – це кількість молів розчиненої речовини в 1 дм^3 розчину.

$$c(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V} = \frac{n(X)}{V}, \text{ моль/дм}^3 \text{ або моль/л,}$$

де $m(X)$ – маса розчиненої речовини X , г; $M(X)$ – молярна маса речовини X , г/моль;

V – об'єм розчину, дм^3 ; $n(X)$ – кількість молів розчиненої речовини X .

Нормальна концентрація або нормальність ($c_n(X)$) – показує, скільки речовини еквівалента міститься в 1 дм^3 розчину. Розчин, в 1 дм^3 якого розчинений 1 еквівалент речовини, називається однонормальним розчином.

$$c_n(X) = \frac{m(X)}{M_E(X) \cdot V}, \text{ моль/дм}^3 \text{ або моль/л,}$$

де $m(X)$ – маса розчиненої речовини X , г; $M_E(X)$ – молярна маса еквівалента речовини X ; V – об'єм розчину, дм^3 .

Молярна концентрація або молярність ($c_m(X)$) – це кількість молів розчиненої речовини в 1 кг (1000 г) розчинника.

$$c_m(X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{m_{\text{роз.}} \cdot M(X)}, \text{ моль/кг,}$$

де $m_{\text{роз.}}$ і $m(X)$ – маса розчинника і розчиненої речовини відповідно, г; $M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини X.

Масова частка речовини в розчині, $\omega(\%)$ – концентрація, яка визначається кількістю грамів речовини у 100 г розчину.

$$\omega = \frac{m(X)}{m} \cdot 100\%,$$

де $m(X)$ – маса розчиненої речовини; m – загальна маса розчину, яка складається з маси розчиненої речовини та маси розчинника:

$$m = (m(X) + m(\text{р-ну})) \text{ або } m = \rho(\text{р-ну}) \cdot V.$$

Для всіх розчинів характерна певна густина ρ (г/см³ або кг/дм³), значення якої беруть до уваги під час переходу від масових концентрацій до об'ємних, і навпаки. Значення густини розчину можна знайти в довідниках або розрахувати за формулою:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3,$$

де m – маса розчину, г; V – об'єм розчину, см³.

Для розв'язання практичних завдань використовують рівняння, що пов'язують масову частку з молярністю розчинів:

$$c(X) = \frac{10 \cdot \rho \cdot W\%(X)}{M(X)}, \text{ моль/дм}^3;$$

масову частку з нормальністю розчинів:

$$c_n(X) = \frac{10 \cdot \rho \cdot W\%(X)}{M_E(X)}, \text{ моль/дм}^3;$$

масову частку з моляльністю розчинів:

$$c_m(X) = \frac{1000 \cdot W\%(X)}{M(X) \cdot (100 - W\%)}, \text{ моль/кг.}$$

Титр розчину $T(X)$ – це кількість грамів речовини, яка міститься в 1 см³ або 1 мл розчину.

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}, \text{ г/мл або г/см}^3.$$

Для серійних визначень зручно використовувати в розрахунках таке поняття, як титр розчину за визначуваною речовиною.

Титр розчину за визначуваною речовиною $T(X/Y)$ – це маса визначуваної речовини, яка еквівалентна 1 см³ стандартного розчину. Наприклад, $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,01 \text{ г/см}^3$ означає, що 0,01 г NaOH еквівалентний 1 см³ стандартного розчину HCl.

Розрахунки в титриметричному аналізі

В основі всіх обчислень у титриметричних методах аналізу лежить закон еквівалентів: **речовини реагують у співвідношеннях, пропорційних їх хімічним еквівалентам.** Згідно з цим законом для реакції $A+B = C+D$ в ТЕ:

$$n(A) = n(B),$$

тобто

$$c(A) \cdot V(A) = c(B) \cdot V(B)$$

У титриметричних методах аналізу концентрацію розчинів обчислюють до четвертої значущої цифри після коми. Нулі після коми не враховуються, а лише показують, на якому місці стоїть перша значуща цифра.

4.1 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ. КАЛІБРУВАННЯ МІРНОГО ПОСУДУ

Лабораторна робота №21

Теоретична частина

Для точного вимірювання об'ємів розчинів використовують мірні циліндри, мірні колби, бюретки, піпетки. Титриметричний аналіз є дуже точним, тому посуд потребує попереднього **калібрування**, тобто встановлення відповідності мітки, нанесеної на заводі, дійсному об'єму вимірювального посуду.

Мірні циліндри використовують для відмірювання певного об'єму рідини за допомогою шкали, нанесеної на поверхні циліндра. Циліндр мірний з носиком – це мірний лабораторний посуд, виготовлений зі скла або поліпропілену. За допомогою спеціальної мірної шкали можна легко відміряти місткість досліджуваної рідини. Циліндр мірний оснащений спеціальним носиком, який дозволяє здійснювати безпечне та зручне переливання хімічної речовини в інший посуд (рисунок 4.1.1).



Рисунок 4.1.1 – Різні типи мірних циліндрів

Мірні колби – це колби з подовженими шийками малого діаметру з пришліфованими (або без них) скляними пробкам, які використовуються для приготування робочих розчинів (рисунок 4.1.2). На шийці колби нанесено колову риску, яка обмежує певний об'єм. Крім того, на бічній поверхні колби позначено її місткість у кубічних сантиметрах і температуру, при якій налитий до риски розчин займає зазначений об'єм. Об'єм таких колб розрахований на вливання.



Рисунок 4.1.2 – Різні типи мірних колб

Перед використанням мірні колби старанно промивають дистильованою водою. Наважку речовини (наприклад, солі NaCl) переносять у колбу через лійку з широкою шийкою. Лійку старанно промивають водою, наливають у колбу воду приблизно до її половини і перемішують розчин до повного розчинення речовини. Треба мати на увазі, що розчинення часто супроводжується охолодженням або нагріванням розчину. У цих випадках треба почекати, поки температура розчину зрівняється з температурою повітря в лабораторії. Після цього в колбу доливають воду майже до риски. Останні краплі води треба додавати дуже обережно, поки нижній меніск рідини (кривизна поверхні рідини) в колбі досягне кільцевої риски на її шийці. Для цього зручно користуватись піпеткою або крапельницею. На шийці колби вище від риски не повинні затримуватись окремі краплини води. Довівши об'єм розчину до риски, колбу закривають пробкою і старанно перемішують розчин (рисунок 4.1.3).

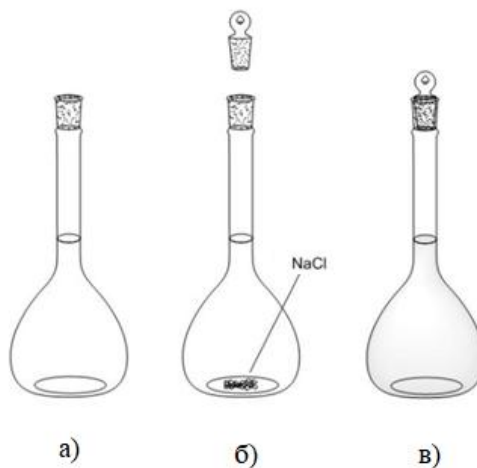


Рисунок 4.1.3 – Процес приготування розчину солі NaCl в мірній колбі

Для того, щоб правильно заповнити мірні колби розчином або правильно відібрати певні об'єми рідин іншим мірним посудом, треба стежити, щоб око спостерігача знаходилося на рівні мітки, а меніск мав точку дотику з міткою на посуді. Рівень прозорих рідин (наприклад водних розчинів безбарвних солей) необхідно встановлювати за нижнім краєм меніска, непрозорих рідин – за верхнім (рисунок 4.1.4).

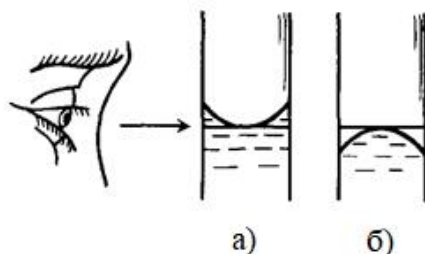


Рисунок 4.1.4 – Спостереження за встановленням меніска в мірній колбі:

а) меніск прозорої рідини; б) меніск забарвленої або непрозорої рідини

Мірні колби мають на шийці, в більшості випадків, одну риску. Колби з двома рисками на шийці калібровані на вливання та на виливання. Об'єм розчину, налитого в колбу до верхньої риски, трохи більший за номінальний, але коли цей розчин вилити з колби, то об'єм рідини, який витече з мірної колби, точно дорівнюватиме номінальному об'єму, зазначеному на колбі.

Піпетки, призначені для відбирання певної кількості розчину, калібровані на виливання, тобто об'єм вилитого розчину дорівнює номінальній місткості піпетки. В аналітичній практиці більш поширені піпетки з розширенням, які мають на тонкій шийці лише одну риску – це аліквотні прості піпетки, або їх ще називають – піпетки Мора (рисунок 4.1.5).



Рисунок 4.1.5 – Піпетки:

а) градуйовані; б) проста (піпетка Мора); в) піпетки Мора в штативі для піпеток

Найпоширеніші піпетки місткістю 5, 10, 20, 25 і 50 см³. Піпетки на 1, 3, 100 і 250 см³ застосовують рідше. У лабораторній практиці використовують також циліндричні градуйовані піпетки з відповідними поділками. Перед використанням піпетки ретельно миють. Не можна користуватись піпетками, на стінках яких затримуються окремі краплини, тому що розчин у цьому разі вимірюється неточно. При користуванні піпетками треба дотримуватись певних правил. Піпетку промивають водою, а потім – тим розчином, об'єм якого будуть вимірювати; для цього заповнюють піпетку відповідним розчином наполовину, затискають пальцем та надають їй горизонтальне положення та декілька разів обгортають навколо осі над стаканом чи раковиною (рисунок 4.1.6, а).

При наповненні піпетки її кінчик увесь час повинен бути занурений у розчин. Рідину обережно втягують грушею через верхній отвір піпетки, стежачи, щоб рівень розчину піднявся трохи вище риски (рисунок 4.1.6, б). Після цього вказівним пальцем закривають отвір, виймають із розчину піпетку, витирають нижню частину піпетки фільтрувальним папером і зайвий розчин випускають, послаблюючи тиск пальця, та встановлюють нижній меніск розчину на одному рівні з рисою (рисунок 4.1.6, в, г), стежачи за тим, щоб риска знаходилась на рівні очей. Потім переносять відібраний об'єм в конічну колбу для титрування (рисунок 4.1.6, д). У кінчику піпетки залишається невелика кількість розчину, яку не можна видувати або струшувати – ця кількість розчину враховується при нанесенні риски.

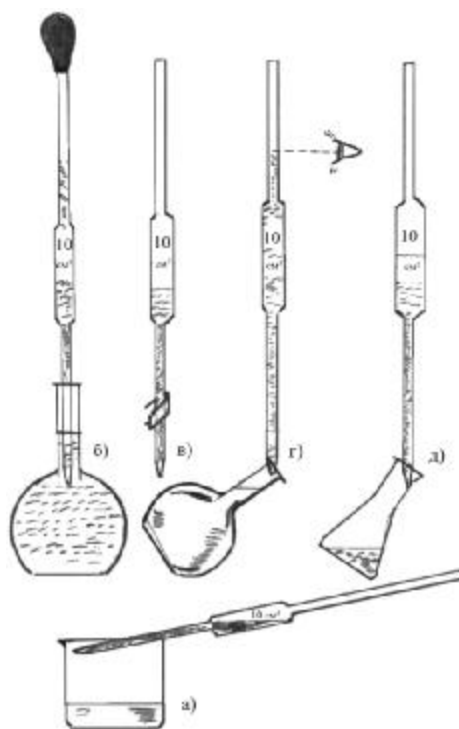


Рисунок 4.1.6 – Прийоми роботи з піпеткою

Слід мати на увазі, що для правильного відмірювання певного об'єму розчину піпеткою істотне значення має правильне розташування піпетки в руці студента та швидкість витікання рідини з піпетки (рисунок 4.1.7).

При великій швидкості витікання частина розчину не встигає вилитись і залишається на стінках. Найточнішим виливання буває тоді, коли швидкість

витікання в секундах чисельно дорівнює місткості піпетки в мілілітрах. Так розчин з піпетки місткістю 25 см³ повинен витікати приблизно 25 секунд. Нижній отвір піпетки зазвичай має саме такий отвір, щоб додержувалось вказане вище співвідношення між об'ємом піпетки і часом витікання розчину. Якщо цього немає, то треба сповільнювати витікання розчину, закриваючи верхній отвір піпетки вказівним пальцем. При виливанні кінчик піпетки повинен доторкатися до стінок посудини, щоб розчин не розбризкувався.

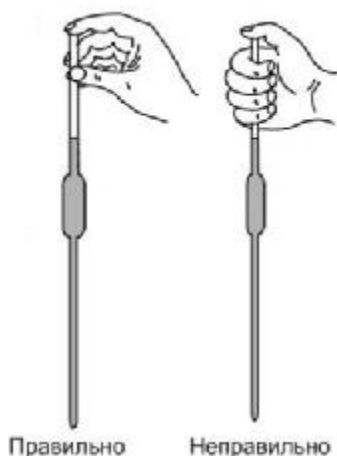


Рисунок 4.1.7 – Правильне розташування піпетки в руці при відбиранні розчину

Мікропіпетки або дозатори – найбільш точні та якісні інструменти для вимірювання невеликих об'ємів рідини від 0,001 до 5 см³ (1–5000 мкл (μl)), які широко застосовуються при виконанні хімічних та біохімічних аналізів. Більшість типів мікропіпеток працюють за рахунок утворення часткового вакууму над камерою для зберігання рідини та вибіркового вивільнення цього вакууму при наповненні рідиною.

Мікропіпетки виробляються за найрізноманітнішими конструкціями з різним рівнем точності, а також при роботі з мікропіпетками використовуються одноразові наконечники, які безпосередньо контактують з рідиною і які зберігаються окремо від мікропіпеток в спеціальних боксах (рисунок 4.1.8).



Рисунок 4.1.8 – Мікропіпетки (а); наконечник для мікропіпетки (б); бокс для зберігання наконечників (в)

У таблиці наведені характеристики мікропіпеток, які є в лабораторії аналітичної хімії.

Таблиця 4.1.1 – Типи мікропіпеток та їх характеристики

Тип піпетки (Номер на ній)	Мінімальний та максимальний об'єм, мкл (μL)	Мінімальний та максимальний об'єм, cm^3 (mL)
P100	10–100	0,01–0,1
P1000	100–1000	0,1–1
P5000	1000–5000	1–5

Мікропіпетки зберігаються без наконечників у спеціальних штативах (рисунок 4.1.9).



Рисунок 4.1.9 – Спеціальні штативи для мікропіпеток:
а) настільні; б) настінні

Використання мікропіпеток в хімічній лабораторії має ряд основних переваг, а саме: економія часу; точність та акуратність процесу забору та випускання рідини; зменшення ймовірності людської помилки; легкість у використанні; наявність функцій, що підвищують продуктивність та ефективність. Будова типової мікропіпетки зображена на рисунку 4.1.10.

Правила користуванні мікропіпетками:

- перед початком роботи зняти піпетку з підставки нерізкими повільними рухами;
- за допомогою операційної кнопки-колеса (1), що розташована на верхівці піпетки, задати необхідний для досліду об'єм;
- встановити піпетку над боксом з наконечниками, необхідними за розміром для конкретної піпетки. **Обережно** опустити кінчик піпетки на один з наконечників та **злегка** натиснути, щоб наконечник зафіксувався. Тепер піпетка підготовлена для забору рідини;

- опустити піпетку з наконечником у вертикальному або напіввертикальному положенні до ємкості з рідиною так, щоб наконечник був повністю занурений у рідину для уникнення потрапляння повітря;
- натиснути операційну кнопку-колесо великим пальцем до відчуття незначного опору **«першого стопу»** та повільно відпустити, повернувши кнопку у вихідне положення;
- обережно вийняти піпетку з ємкості;
- для вивільнення рідини натиснути операційну кнопку-колесо до кінця **«до другого стопу»**;
- для вивільнення наконечника, необхідно, притримуючи сам наконечник за верхню частину, натиснути великим пальцем кнопку зняття наконечника (2), що розташований поряд з операційною кнопкою-колесом.

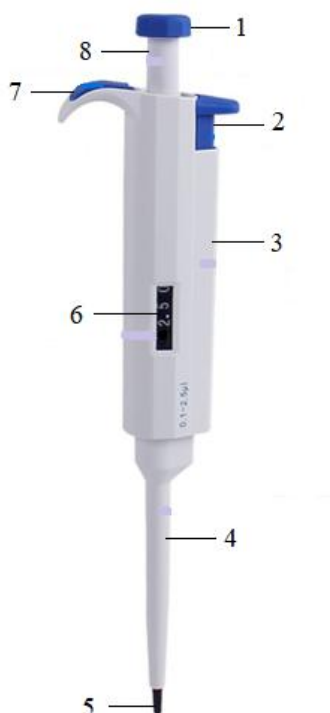


Рисунок 4.1.10 – Будова мікропіпетки:

- 1 – операційна кнопка-колесо; 2 – кнопка зняття наконечника; 3 – рукоятка;
 4 – наконечник кнопки зняття наконечника; 5 – посадковий конус наконечника;
 6 – цифровий дисплей; 7 – упор; 8 – кнопковий стрижень

При використанні мікропіпеток необхідно обов’язково пам’ятати:

1. Не можна залишати піпетку з наконечником і набраною рідиною в горизонтальному положенні! Рідина може затекти всередину піпетки та зіпсувати її.
2. Не можна використовувати та занурювати кінець піпетки у розчини без наконечника.
3. Не можна крутити кнопку-колесо до значення більшого, ніж задане для піпетки (понад ліміту заданого об’єму).
4. Необхідно використовувати наконечник лише один раз. В разі невдалої спроби надіти наконечник (наприклад він впав на стіл або підлогу) використовувати його не можна.

5. Для забору рідини не можна натискати кнопку-колесо до положення «другого стопу». Це може призвести до невірно набраного об'єму у наконечник.

6. Відпускати кнопку-колесо під час забору рідини (після положення «першого стопу») потрібно повільно і обережно. В іншому разі потік рідини може потрапити всередину корпусу піпетки та зіпсувати її.

Бюретки призначені для титрування, тобто для повільного додавання робочого розчину до розчину визначуваної речовини. Бюретка – це циліндрична трубка з нанесеними по всій довжині поверхні великими та малими поділками (рисунк 4.1.11).

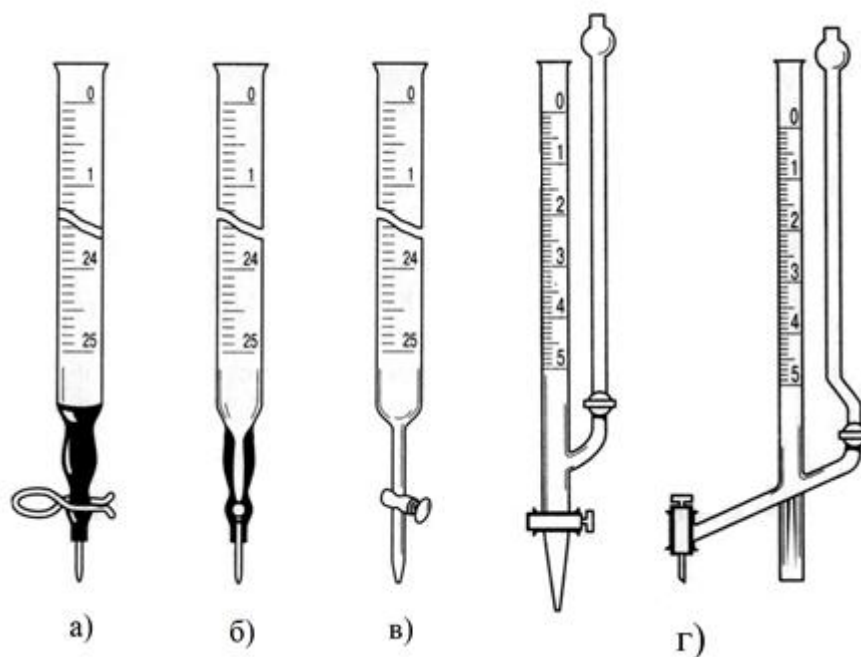


Рисунок 4.1.11 – Різні типи бюреток:

а) із затискачем; б) зі скляним затвором-кулькою; в) зі скляним краном; г) мікробюретки

Великі поділки пронумеровані зверху вниз, а об'єм розчину між двома великими сусідніми поділками дорівнює 1 см^3 . Відстань між великими поділками поділена малими поділками ще на десять частин; отже, ціна кожної малої поділки дорівнює $0,1\text{ см}^3$. Треба, проте, зазначити, що бюреткою можна вимірювати об'єми з точністю до $0,02\text{--}0,03\text{ см}^3$, оцінюючи на око положення меніска рідини між двома малими поділками. Бюретки найчастіше мають місткість 50 і 25 см^3 . Бюретками на 10 см^3 користуються рідко. Найчастіше у нижній частині бюретка має гумову трубку із затискачем або зі скляним затвором-кулькою (рисунк 4.1.11, а, б). У другий кінець гумової трубки вставляють скляну трубочку з відтягнутим кінцем. Для титрування речовин, які руйнують гуму (сильні окисники, концентровані кислоти та луги, органічні розчинники), використовують бюретку зі скляним краном (рисунк 4.1.11, в). Також використовуються мікробюретки, які призначені для вимірювання об'ємів порядку сотих та десятих часток сантиметрів кубічних та для титрування і наливання в межах повного об'єму бюретки або його частини (рисунк 4.1.11, г).

Шліф крана треба змащувати тонким шаром вазеліну, це полегшує його повертання і усуває можливість утворення плівки сухих солей на поверхні шліфа внаслідок випаровування розчину. Бюретку перед користуванням треба ретельно

вимити. Вимиту бюретку закріплюють вертикально у штативі (рисунок 4.1.12, а), споліскують спочатку дистильованою водою, а потім невеликими порціями того робочого розчину, який наливатиметься в бюретку. Робочий розчин наливають у бюретку за допомогою лійки. Треба стежити за тим, щоб кінчик бюретки нижче скляного крана або гумового затвора був заповнений розчином, і щоб у цьому кінчику не залишилося повітря. Для видалення повітря піднімають кінчик бюретки вгору та випускають повітря (рисунок 4.1.12, б). Інакше під час титрування бульбашки повітря можуть бути витиснуті з кінчика струменем розчину, що витікає з бюретки. Це призведе до помилки у визначенні об'єму розчину, витраченого на титрування. Встановлюють рівень рідини в бюретці на нульову поділку (рисунок 4.1.12, в). та обов'язково знімають лійку. Для титрування опускають кінчик бюретки в конічну колбу по центру, не торкаючись розчину в колбі (рисунок 4.1.12, г).

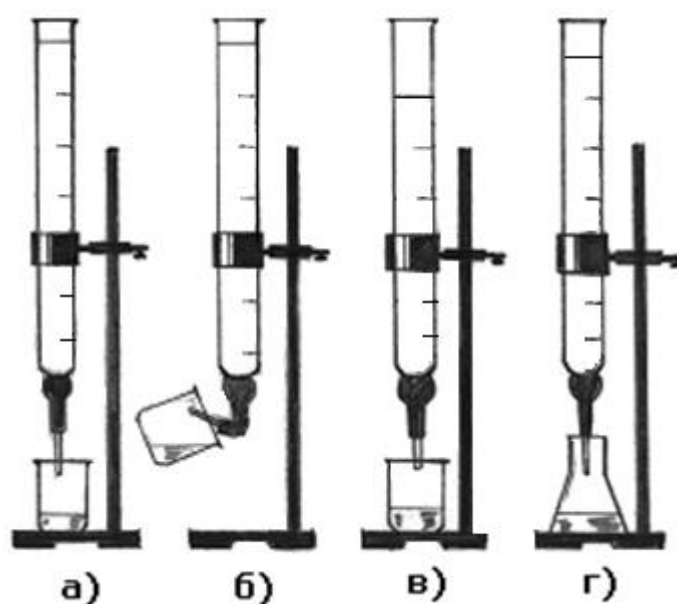


Рисунок 4.1.12 – Прийоми роботи з бюреткою

Колбу для титрування тримають за шийку правою рукою і перемішують розчин, обертаючи колбу. Лівою рукою надавлюють обережно на затискач або відкривають кран і регулюють швидкість витікання робочого розчину. Коли першим титруванням буде встановлено приблизний об'єм розчину, потрібного для визначення, у чисту колбу наливають ще стільки ж досліджуваного розчину і повторюють титрування.

Точність вимірювання об'єму розчину бюреткою залежить від додержання вище вказаних правил спостереження за рівнем меніска рідини. Також треба зазначити, що меніск найкраще видно на фоні білого екрану з чорною смугою або на фоні кольорової смужки (рисунок 4.1.13). Після закінчення титрування титрант з бюретки необхідно злити, а бюретку ретельно вимити та заповнити дистильованою водою.

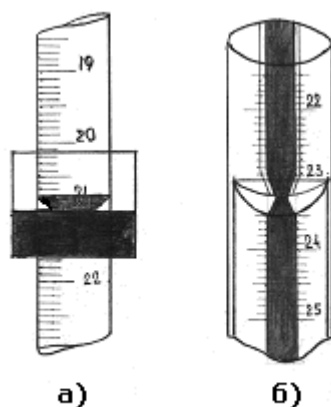


Рисунок 4.1.13 – Вимірювання об'єму розчину в бюретці:
а) за допомогою екрану; б) за допомогою кольорової смужки

Практична частина

Завдання. З'ясувати особливості використання мірного посуду в титриметричному аналізі та провести калібрування мірних колб

Обладнання та реактиви

Мірні колби з пробками (місткістю 25, 50 або 100 см³), технохімічні терези, шафа сушильна, термометр.

Виконання роботи

1. Визначення маси води в об'ємі колби. Мірну колбу ретельно вимити і висушити та зважити на технохімічних терезах з точністю до 0,01 г.

Наповнити колбу до позначки дистильованою водою, закрити пробкою і знову зважити. Маса води в об'ємі колби визначається наступним чином:

Форма запису:

а) маса колби з водою і пробкою – ... г;

б) маса колби з пробкою – ... г;

в) маса води в колбі $m(\text{H}_2\text{O})$ – ... г.

2. Визначення температури води t , °С. Визначити температуру води в колбі за допомогою термометра, який є в лабораторії.

3. Визначення густини води за даною температурою. За даною температурою води знайти у довідковій літературі густину води $\rho(\text{H}_2\text{O})$.

4. Визначення об'єму колби:

$$V_0 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})}$$

5. Визначення одержаного відхилення об'єму від норми:

$$\Delta\varphi_{\text{пр}} = V - V_0,$$

де V – фактичний об'єм колби; V_0 – визначений об'єм колби.

6. Розрахунок допустимого відхилення від норми $\Delta\varphi$. Для розрахунку допустимого відхилення об'єму колби від норми використовуємо формулу:

$$\Delta\varphi = \frac{0,13}{\sqrt[4]{V}},$$

де $\Delta\varphi$ – допустиме відхилення об'єму від норми; V – об'єм мірної колби, яку калібруємо.

7. Висновок. Після проведення експериментів та всіх розрахунків необхідно зробити висновок про можливість використання досліджуваного мірного посуду в титриметричному аналізі: для цього доцільно порівняти одержане відхилення об'єму $\Delta\varphi_{\text{пр}}$ зі значенням допустимого відхилення від норми $\Delta\varphi$.

Контрольні питання

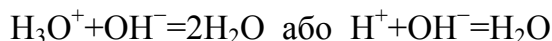
1. Пояснити сутність методу титриметричного (об'ємного) аналізу.
2. Чим визначається точність об'ємного аналізу?
3. В чому переваги об'ємних методів аналізу?
4. Як виражають концентрацію розчинів в титриметричному аналізі?
5. За яким законом проводять розрахунки в титриметричному аналізі?
6. Охарактеризувати посуд, який використовується в титриметричному аналізі.
7. Що таке стандартизація мірного посуду і для чого вона потрібна?

4.2 КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Лабораторна робота № 22

Теоретична частина

Методи кислотно-основного титрування ґрунтуються на протолітометричній реакції:



та використовуються для кількісного визначення кислот (алкаліметрія), основ (ацидиметрія), солей, а також їх сумішей. В якості робочих розчинів частіше всього використовують розчини кислот HCl , HNO_3 , H_2SO_4 та лугів NaOH , KOH . Як стандартні речовини для встановлення титру кислот використовують динатрій гептаоксотетраборат-вода(1/10) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) або безводний натрій карбонат Na_2CO_3 (сода). Для встановлення титру лугів використовують оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або янтарну кислоту $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

Використовується два основних способи приготування титрованих розчинів. За першим способом точну наважку стандартної речовини, або точний об'єм більш концентрованого розчину переносять в мірну колбу, розчиняють та доводять до мітки, фіксуючи об'єм за нижнім меніском. За другим способом точну концентрацію розчину визначають при титруванні його стандартним розчином з точно відомою концентрацією. На практиці зазвичай поступають таким чином.

1. Для одержання розчину необхідної концентрації (**первинного стандартного розчину**) точну наважку речовини з бюкса кількісно переносять у мірну колбу, заповнюють колбу розчинником до половини об'єму та не закриваючи пробкою, круговими рухами перемішують до повного розчинення речовини. Потім колбу до мітки заповнюють водою (розчинником). Такий розчин називається **приготовленим**. Для приготування стандартних розчинів також

використовують фіксанали (**стандарт-титри**). Фіксанал – це точна порція розчину або твердої речовини в скляній ампулі, яка містить 0,1 моль еквівалента речовини та розрахована для приготування розчину об'ємом 1 дм³ (1 л) з молярною концентрацією еквівалента 0,1000 моль/дм³. Для приготування розчину з фіксаналу в мірну колбу з лійкою вставляють спеціальний шип (бойок), потім фіксанал та пробивають тонке дно ампули. За допомогою гострої скляної палички пробивають ампулу в верхньому спеціальному заглибленні. Крізь отвір, який утворився, ретельно омивають з промивалки дистильованою водою внутрішню поверхню ампули та лійку. Одержаний розчин перемішують та доводять до мітки (рисунок 4.2.1).

2. Для приготування **вторинних стандартних розчинів** (або **встановлених розчинів**) нема необхідності брати точну наважку, тому речовину зважують на технічних терезах (або відміряють мірним циліндром), розчиняють та розбавляють до певного об'єму. Точну концентрацію розчину встановлюють при титруванні первинним стандартним розчином.

Титрованими розчинами (титрантами) називають розчини з точно відомою концентрацією. Процес додавання розчину з відомою концентрацією до розчину речовини з невідомою концентрацією називають **титруванням**.

Титровані розчини, концентрацію яких знаходять при титруванні, називають стандартизованими розчинами, розчинами з установленим титром або «робочими» розчинами. За способом приготування розрізняють первинні і вторинні стандартні розчини.

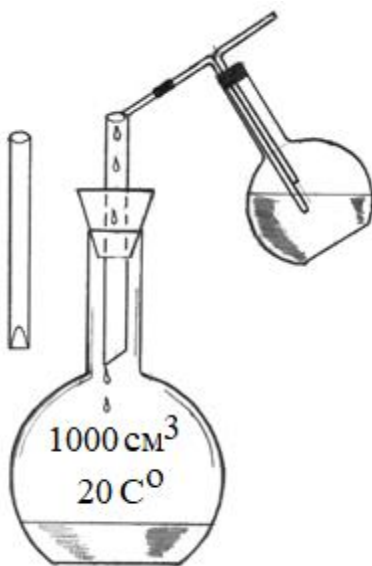


Рисунок 4.2.1 – Приготування розчину з фіксаналу

Процес визначення концентрації вторинного стандартного розчину за первинним стандартним розчином називають **стандартизацією розчину**. При стандартизації розчинів використовують: а) **спосіб окремих наважок** – наважку визначуваної речовини розчиняють в мірній колбі і титрують весь розчин; б) **спосіб піпеткування** – наважку речовини, яку визначають, розчиняють в мірній колбі, потім відбирають піпеткою аліквоту (точно фіксований об'єм) і відтитровують визначувану речовину. При розрахунках маси визначуваної речовини враховують, що титрували тільки певну частину розчину.

Практична частина

Завдання 1. Приготувати робочі розчини кислотного-основного титрування (50 см³ розчину хлороводневої кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1 моль/дм³ та 25 см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1 моль/дм³).

Обладнання та реактиви

Мірні колби з пробками (місткістю 25, 50 см³), набір ареометрів, вихідні концентровані розчини HCl та NaOH ($\approx 10\%$), градуйовані піпетки.

Виконання роботи

Для приготування розчинів HCl та NaOH даної концентрації з вихідних розчинів, які є в лабораторії, необхідно зробити попередні розрахунки.

1. Приготування 50 см³ хлороводневої кислоти з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³ з наявного розчину в лабораторії

I спосіб розрахунків:

а) визначити ареометром густину наявного в лабораторії вихідного розчину кислоти:

$$\rho(\text{HCl}) =$$

б) знайти в довіднику масову частку хлороводню в даному розчині хлороводневої кислоти за даної густини:

$$\omega(\%)(\text{HCl}) =$$

в) розрахувати молярну концентрацію вихідного розчину хлороводневої кислоти:

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{\omega(\%)(\text{HCl}) \cdot 10 \cdot \rho(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}$$

г) розрахувати об'єм V_1 вихідного розчину хлороводневої кислоти, необхідний для приготування 50 см³ розчину хлороводневої кислоти з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³:

$$c_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}),$$

$$V_1(\text{HCl}) = \frac{c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{c_1(\text{HCl})}$$

д) відміряти розрахований об'єм розчину хлороводневої кислоти піпеткою (за допомогою гумової груші) і перенести у мірну колбу на 50 см³.

є) довести дистильованою водою до мітки, закрити пробкою і перемішати 10–15 разів.

II спосіб розрахунків:

а) розрахувати наважку хлороводню, який необхідний для приготування 50 см³ HCl концентрацією 0,1 моль/дм³:

$$m(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}$$

б) визначити ареометром густину наявного в лабораторії розчину кислоти:

$$\rho(\text{HCl}) =$$

в) знайти в довіднику масову частку хлороводню в даному розчині хлороводнової кислоти за даної густини:

$$\omega(\%) (\text{HCl}) =$$

г) розрахувати масу розчину кислоти, яка містить наважку хлороводню:

$$\omega(\%) (\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(p - \text{ну})} \cdot 100\%,$$

звідси

$$m(p - \text{ну}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\omega(\%) (p - \text{ну})}.$$

д) визначити об'єм вихідного розчину хлороводнової кислоти, який містить розраховану наважку хлороводню:

$$V(\text{HCl}) = \frac{m(p - \text{ну})}{\rho(\text{HCl})}$$

е) відміряти розрахований об'єм розчину хлороводнової кислоти піпеткою (за допомогою гумової груші) і перенести у мірну колбу на 50 см³;

ж) довести дистильованою водою до мітки, закрити пробкою і перемішати 10–15 разів.

2. Приготування 25 см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³ з наявного в лабораторії розчину

а) визначити ареометром густину наявного в лабораторії розчину лугу:

$$\rho(\text{NaOH}) =$$

б) знайти в довіднику масову частку натрій гідроксиду в даному розчині:

$$\omega(\%) (\text{NaOH}) =$$

в) розрахувати молярну концентрацію даного розчину натрій гідроксиду:

$$c_1(\text{NaOH}) = \frac{\omega(\%) (\text{NaOH}) \cdot 10 \cdot \rho(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}$$

г) розрахувати об'єм V_1 вихідного розчину натрій гідроксиду, необхідний для приготування 25 см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³:

$$c_1(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) = c_2(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH}),$$

$$V_1(\text{NaOH}) = \frac{c_2(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH})}{c_1(\text{NaOH})}.$$

д) відміряти розрахований об'єм розчину натрій гідроксиду піпеткою (за допомогою гумової груші) і перенести в мірну колбу на 25 см³;

е) довести дистильованою водою до мітки, закрити пробкою і перемішати 10–15 разів.

Завдання 2. Провести стандартизацію приготовлених робочих розчинів хлороводневої кислоти та натрій гідроксиду

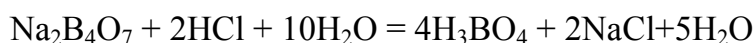
Обладнання та реактиви

Приготовлені в попередній роботі робочі розчини HCl та NaOH, стандартний розчин динатрій гептаоксотетраборат-вода(1/10) з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1 моль/дм³, бюретка, градуйовані піпетки (1, 2 см³), конічні колби для титрування, мірний циліндр.

Виконання роботи

1. Встановлення молярної концентрації речовини еквівалента та титру розчину хлороводневої кислоти за стандартним розчином Na₂B₄O₇·10H₂O методом піпеткування.

Стандартизація розчину хлороводневої кислоти методом піпеткування ґрунтується на титруванні аліквоти стандартного розчину Na₂B₄O₇·10H₂O розчином HCl в присутності метилового оранжевого:



Стандартний розчин Na₂B₄O₇·10H₂O з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1 моль/дм³ попередньо готується лаборантом з фіксаналу.

а) перед початком титрування сполоснути бюретку 2–3 см³ розчину HCl, який приготували в попередній роботі, потім заповнити її цим розчином та встановити рівень кислоти в бюретці на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожную з них піпеткою відібрати 2 см³ стандартного розчину Na₂B₄O₇·10H₂O, 1–2 краплини індикатора – метилового оранжевого та додати приблизно 20 см³ дистильованої води;

б) при титруванні кислоту треба додавати по краплях, увесь час перемішуючи круговими рухами вміст колби. Титрування продовжувати до зміни кольору від жовтого до оранжевого. Зробити відлік об'єму кислоти, який пішов на титрування, з точністю до сотих та записати в журнал. Титрування повторити три рази, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати 0,04 см³).

Форма запису:

$V(\text{HCl})$	I титрування	– ... см ³
	II титрування	– ... см ³
	III титрування	– ... см ³

$V(\text{HCl})$ середнє значення – ... см³

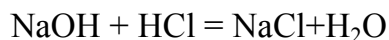
в) розрахунок практичної молярної концентрації речовини еквівалента та титру розчину хлороводневої кислоти з точністю до десятих провести за формулами:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{сер.}}(\text{HCl})},$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000}.$$

2. Встановлення молярної концентрації речовини еквівалента та титру розчину натрій гідроксиду за стандартизованим розчином хлороводневої кислоти методом піпеткування.

Стандартизація розчину натрій гідроксиду методом піпеткування ґрунтується на титруванні аліквоти натрій гідроксиду стандартизованим розчином HCl в присутності фенолфталеїну:



У роботі використовується стандартизований розчин HCl з визначеною в п.1 молярною концентрацією речовини еквівалента:

а) перед початком титрування сполоснути бюретку 2–3 см³ стандартизованого в попередньому пункті розчину HCl, потім заповнити її цим розчином та встановити рівень кислоти в бюретці на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожну з них піпеткою відібрати 2 см³ натрій гідроксиду, 1–2 краплини індикатора фенолфталеїну та додати приблизно 20 см³ дистильованої води;

б) при титруванні кислоти треба додавати по краплях, увесь час перемішуючи круговими рухами вміст колби. Титрування продовжувати до зміни кольору від малинового до обезбарвлення. Зробити відлік об'єму кислоти, який пішов на титрування, з точністю до сотих та записати в журнал. Титрування повторити тричі, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниці між об'ємами не повинна перевищувати 0,04 см³).

$V(\text{HCl})$	I титрування	–	см ³
	II титрування	–	см ³
	III титрування	–	см ³
$V(\text{HCl})$ середнє значення		–	см ³

в) розрахунок практичної молярної концентрації речовини еквівалента та титру розчину натрій гідроксиду з точністю до десятих провести за формулами:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{сер.}}(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000}.$$

Контрольні питання

1. На чому ґрунтуються методи кислотно-основного титрування?
2. Вказати два основних способи приготування титрованих розчинів.
3. Охарактеризувати вимоги до первинних та вторинних стандартних розчинів.
4. Правила приготування розчинів з фіксаналу.
5. Що таке стандартизація розчинів?
6. Які індикатори використовуються в кислотно-основному титруванні?

4.3 КРИВІ ТИТРУВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Лабораторна робота № 23

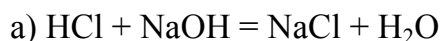
Теоретична частина

Титрування – це процес поступового (по краплях) та повільного додавання розчину з точно відомою концентрацією до розчину, що аналізується, до моменту встановлення точки еквівалентності, яка фіксується за допомогою індикаторів або спеціальних пристроїв.

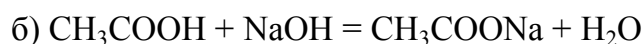
Процес титрування можна передати кількісно, побудувавши теоретичні **криві титрування (КТ)** – це графічне зображення зміни pH розчину від об'єму доданого титранту. Для побудови кривих титрування необхідно розраховувати pH , а саме: початкове значення, до точки еквівалентності, в точці еквівалентності та після точки еквівалентності.

При розрахунках теоретичних кривих титрування треба враховувати, що в основі всіх кислотно-основних реакцій лежить зміна концентрації іонів водню в розчині (тобто pH розчину). А pH розчину в точці еквівалентності залежить від продуктів реакції.

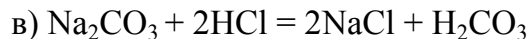
Наприклад:



До реакції середовище було лужним (NaOH), в результаті реакції утворилася сіль сильної кислоти і сильної основи NaCl , тому pH у точці еквівалентності дорівнює 7.



До реакції середовище слабкокислое (CH_3COOH), після титрування утворилася сіль сильної основи і слабкої кислоти, в точці еквівалентності $pH > 7$.



До реакції середовище лужне (Na_2CO_3), в результаті реакції утворилась слабка кислота, і в точці еквівалентності $pH < 7$.

Для розрахунку кривих титрування використовують формули для обчислення pH у розчинах кислот, основ, буферних систем, розчинах солей, що гідролізують, але в формулу вводиться тільки частка відтитрованої за законом еквівалентів речовини.

Формули для розрахунку pH :

1. Титрування сильних одноосновних кислот сильною основою:

а) початкове значення:

$$pH = -\lg c(\text{H}^+)$$

б) до точки еквівалентності:

$$c(\text{H}^+) = \frac{[c(\text{к-ти}) \cdot V(\text{к-ти}) - c(\text{осн}) \cdot V(\text{осн})]}{V(\text{к-ти}) + V(\text{осн})},$$
$$pH = -\lg c(\text{H}^+)$$

в) в точці еквівалентності:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w,$$

де K_w – іонний добуток води, а

$$pK_w = -lgK_w$$

г) після точки еквівалентності:

$$c(OH^-) = \frac{[c(осн) \cdot V(осн) - c(к - ти) \cdot V(к - ти)]}{V(осн) + V(к - ти)},$$
$$pOH = -lgc(OH^-),$$

$$pH = 14 - pOH$$

2. Титрування слабких одноосновних кислот сильною основою:

а) початкове значення:

$$pH = \frac{1}{2} pK_d(к - ти) - \frac{1}{2} lgc(к - ти)$$

б) до точки еквівалентності:

$$c(к - ти) = \frac{[c(к - ти) \cdot V(к - ти) - c(осн) \cdot V(осн)]}{V(к - ти) + V(осн)},$$

$$pH = pK_d(к - ти) - \frac{lgc(к - ти)}{c(солі)},$$

де

$$c(солі) = \frac{[c(осн) \cdot V(осн)]}{V(к - ти) + V(осн)}$$

в) в точці еквівалентності:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_d(к - ти) - \frac{1}{2} lgc(солі)$$

Загальна концентрація солі у цьому рівнянні дорівнює загальній концентрації кислоти (розбавленням нехтуємо).

г) після точки еквівалентності:

$$c(OH^-) = \frac{[c(осн) \cdot V(осн) - c(к - ти) \cdot V(к - ти)]}{V(осн) + V(к - ти)},$$

$$pOH = -lgc(OH^-),$$

$$pH = 14 - pOH$$

3. Титрування слабких однокислотних основ сильними кислотами:

а) початкове значення:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_d(осн.) - \frac{1}{2} lgc(осн.)$$

б) до точки еквівалентності:

$$pH = 14 - pK_d(осн.) - lg \frac{c(осн.)}{c(солі)}$$

в) в точці еквівалентності:

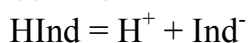
$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_d(\text{осн.}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{солі})$$

г) після точки еквівалентності:

$$c(H^+) = \frac{[c(\text{к-ти}) \cdot V(\text{к-ти}) - c(\text{осн}) \cdot V(\text{осн})]}{V(\text{к-ти}) + V(\text{осн})},$$
$$pH = -\lg c(H^+)$$

Приклади різного типу кривих титрування представлені на рисунку 4.3.1 (а, б).

Визначення точки еквівалентності. Для встановлення точки еквівалентності застосовують **індикатори**. Індикатори кислотно-основних методів – слабкі органічні кислоти або основи (або амфоліти), які при характерних для кожного індикатора значеннях pH дисоціюють на іони, наприклад:



Характерною особливістю індикаторів є те, що забарвлення їх йонної форми відрізняється від забарвлення молекулярної форми. Таким чином, індикатори кислотно-основних методів за певних значень pH змінюють своє забарвлення.

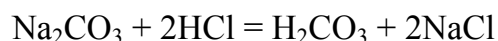
Кількісною характеристикою індикаторів є **показник титрування – pT індикатора**. pT чисельно дорівнює значенню pH розчину, при якому відбувається різка зміна забарвлення індикатора. Для лакмусу $pT = 7$, тобто лакмус змінює своє забарвлення при $pH = 7$, для метилового жовтогарячого $pT = 4$, фенолфталеїну $pT = 9$ (див. Додаток Д).

При титруванні індикатор підбирають таким чином, щоб його pT був найбільш близьким до pH розчину в точці еквівалентності.

Практично діють наступним чином:

- а) пишуть рівняння реакції, яка відбувається при титруванні;
- б) розраховують pH в точці еквівалентності, виходячи з продуктів реакції;
- в) pH точки еквівалентності порівнюють з pT різних індикаторів (Додаток Д) і обирають найбільш близький за значенням до pH в TE .

Приклад:



В точці еквівалентності утворюється слабка кислота H_2CO_3 , для якої з додатку В знаходимо значення константи дисоціації (іонізації) $K = 4,5 \cdot 10^{-7}$ і розраховуємо:

$$pK = -\lg K = -\lg 4,5 \cdot 10^{-7} = 6,5 \text{ та якщо } c(H_2CO_3) \approx 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

далі, використовуючи відповідну формулу розраховуємо pH в TE :

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg c = 3,25 + 0,5 = 3,75$$

З індикаторів, наведених у додатку Д, найбільше підходить метиловий жовтогарячий, для якого $pT = 4,0$.

На практиці досить важко підібрати індикатор так, щоб pT індикатора співпадав з pH розчину в точці еквівалентності. Чим більша різниця між значеннями pT індикатора і pH точки еквівалентності, тим більша **індикаторна похибка титрування**. Індикатор необхідно вибирати такий, щоб індикаторна похибка не перевищувала похибку, зумовлену точністю вимірювання об'ємів.

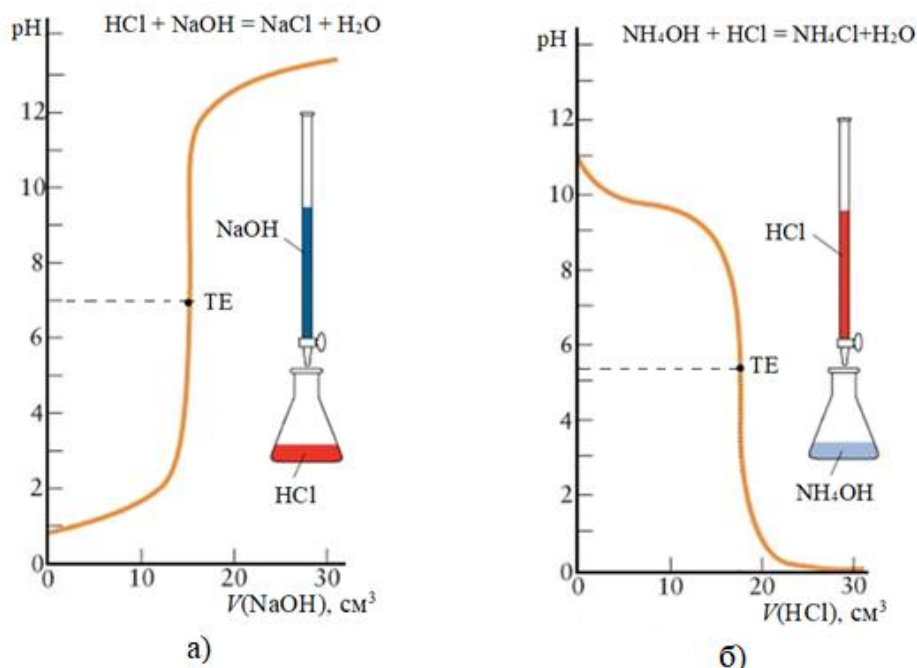


Рисунок 4.3.1 – Схематичне зображення теоретичних кривих титрування:

- а) титрування сильної кислоти (HCl) сильним лугом (NaOH);
- б) титрування слабкої основи (NH₄OH) сильною кислотою (HCl)

Якщо pT вибраного індикатора не співпадає з pH розчину в точці еквівалентності, це призводить до того, що розчин або перетитровують, або недотитровують. В результаті, після закінчення титрування розчин містить деякий надлишок вільної кислоти або вільного луку, і виникають похибки титрування. Якщо в точці еквівалентності значення $pT < pH$, то похибка обумовлена надлишком H^+ -іонів і називається **протонною похибкою** або « **H^+ -похибкою**». Якщо в точці еквівалентності значення $pT > pH$, то похибка обумовлена надлишком OH^- -іонів і називається **гідроксидною похибкою** або « **OH^- -похибкою**»; у випадку, якщо титрують слабкі кислоти або основи, тобто кислота чи основа присутні в неіонізованій формі, то виникає **кислотна похибка** або «**НАп-похибка**» та **основна похибка** або «**МеОН-похибка**». В таблиці 4.3.1 наведені формули для теоретичних розрахунків індикаторних похибок.

Якщо при титруванні кислот розчин недотитрований, то H^+ -похибка зі знаком «-», а якщо розчин перетитрований, то OH^- -похибка зі знаком «+». При титруванні лугів або слабких основ знаки у H^+ -похибки (НАп-похибки) та у OH^- -похибки (МеОН-похибки), відповідно, змінюються на зворотні. Вважається, що індикатор підібраний правильно, якщо похибки індикатора не більше $\pm 0,10\%$.

Інтервал pH , в межах якого відбувається помітна для людського ока зміна забарвлення індикатора, називають **інтервалом переходу (In)** індикатора. In та pT залежать від константи дисоціації індикатора (K_{Ind}):

$$K_{Ind} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}, \quad [H^+] = K_{Ind} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]},$$

звідки

$$pH = pK_{Ind} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Таблиця 4.3.1 – **Формули для розрахунку індикаторних похибок кислотно-основного титрування (для реакції типу $A+B = \dots$)**

H^+ -похибка (протонна)	OH^- -похибка (гідроксидна)
виникає при титруванні сильних кислот сильними основами чи навпаки – з використанням індикаторів, які характеризуються:	
$pT < pH$ в ТЕ	$pT > pH$ в ТЕ
$W\%(H^+) = \pm \frac{10^{-pT}[V(A) + V(B)] \cdot 100\%}{c(f_{екв}(A)) \cdot V(A)}$	$W\%(OH^-) = \pm \frac{10^{pT-14}[V(A) + V(B)] \cdot 100\%}{c(f_{екв}(A)) \cdot V(A)}$
НАп-похибка (кислотна)	МеОН-похибка (основна)
виникає при титруванні слабких кислот і основ з використанням індикаторів, які характеризуються:	
$pT < pH$ в ТЕ	$pT > pH$ в ТЕ
НАп-похибка = 10^{pK-pT} Для того, щоб похибка не була більша за 0,1%, необхідна умова: $pT \geq pK + 3$ або $10^{pK-pT} \leq 10^{-3}$, тобто $pT \geq 7,73$	МеОН-похибка = $10^{pK+pT-14}$ Для того, щоб похибка не була більша за 0,1%, необхідна умова: $pT \leq 11 - pK$, або $pK + pT - 14 \leq 3$

Зміну забарвлення індикатора можна помітити при десятивідсотковому вмісті забарвленої по-іншому форми індикатора. Підставивши в останнє рівняння вміст відповідних форм, одержуємо:

$$pH_1 = pK_{Ind} + \lg \frac{10}{90} = pK_{Ind} - 1,$$

$$pH_2 = pK_{Ind} + \lg \frac{90}{10} = pK_{Ind} + 1,$$

тобто інтервал переходу індикатора знаходиться в межах:

$$I_n = pH = pK_{Ind} \pm 1$$

В межах I_n знаходиться pT індикатора ($pT \approx pK_{Ind}$).

Значення I_n індикатора можна або розрахувати за вище наведеною формулою, або взяти з довідника (Додаток Д).

Після вибору індикатора його кількісні характеристики pT та I_n наносяться на криву титрування, що спрощує задачу, дає змогу провести аналіз KT та оцінити можливість виникнення індикаторних похибок. На рисунку 4.3.2 як приклад показано нанесення характеристик індикатора метилового червоного для випадку титрування сильної кислоти сильною основою, а саме: показника титрування $pT=5$ та інтервалу переходу I_n в межах $pH = 4,8-6,0$ (колір змінюється з червоного на жовтий в $pT = 5$).

Кислотно-основні індикатори бувають двоколірними, тобто забарвлення мають і молекулярна, й іонна форми (метилоранж), та одноколірними – забарвлена тільки одна форма (фенолфталеїн). Індикатори поділяють на сильні та слабкі. Перші змінюють забарвлення в кислому середовищі (метилоранж, $pT = 4$), а другі – в лужному (фенолфталеїн $pT = 9$).

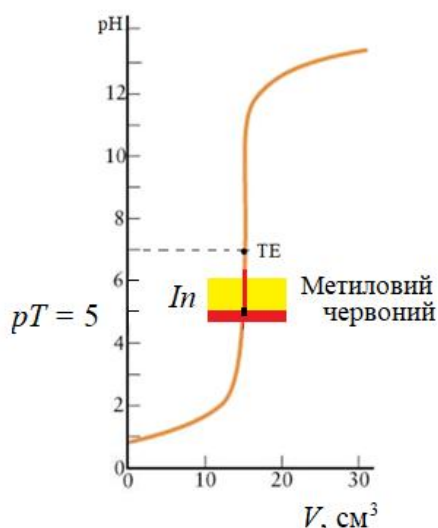


Рисунок 4.3.2 – Крива титрування сильної кислоти сильною основою з позначенням характеристик індикатора метилового червоного – pT та In

При виборі індикатора для кислотно-основного титрування треба враховувати те, що pT індикатора має бути в межах **стрибка титрування (CT)**, а In індикатора – захоплювати хоч би частину CT . Стрибок титрування – це різка зміна pH поблизу точки еквівалентності при додаванні невеликого об'єму титранту. Стрибок титрування розраховується та наноситься на криву титрування (рисунок 4.3.3).

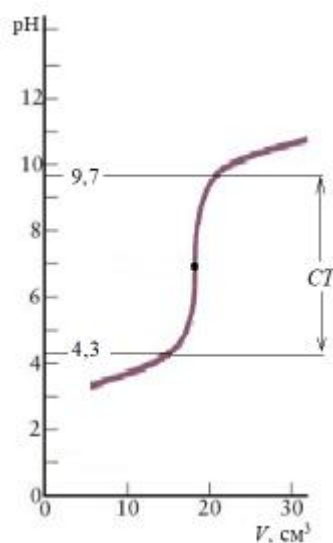
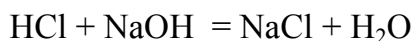


Рисунок 4.3.3 – Крива титрування сильної кислоти сильною основою з позначенням стрибка титрування

Приклад 1. При титруванні $20,00 \text{ см}^3$ розчину хлороводневої кислоти з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчином натрій гідроксиду такої ж концентрації початок стрибка титрування відповідає значенню pH розчину, якщо не відтитровано ще $0,1 \%$ кислоти. Кінець стрибка титрування відповідає $0,1 \%$ надлишку натрій гідроксиду.

Записуємо реакцію, яка відбувається в процесі титрування:



Згідно з законом еквівалентів:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$$

Тобто, на титрування $20,00 \text{ см}^3$ хлороводневої кислоти необхідно витратити $20,00 \text{ см}^3$ натрій гідроксиду, виходячи з цього:

Розраховуємо pH розчину, якщо ще не відтитровано 0,1 % хлороводневої кислоти (початок СТ):

1. Кількість кислоти – $n_1(\text{HCl})$, що була взята для титрування:

$$n_1(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 20,00 = 2 \text{ ммоль}$$

2. Кількість кислоти – $n_2(\text{HCl})$, що залишилась невідтитрованою до початку стрибка титрування, знаходимо з пропорції:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ ммоль} - 100 \% \\ n_2(\text{HCl}) - 0,1 \% \end{array}$$

$$n_2(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 0,1}{100} = 0,002 \text{ ммоль}$$

3. Кількість кислоти – $n_3(\text{HCl})$, що відтитровано:

$$n_3(\text{HCl}) = 2 - 0,002 = 1,998 \text{ ммоль}$$

4. Доданий об'єм титранту – $V(\text{NaOH})$, знаходимо з закону еквівалентів:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

звідки

$$V(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{1,998}{0,1} = 19,98 \text{ см}^3$$

5. pH початку стрибка титрування розраховуємо, використовуючи формулу для титрування сильної кислоти сильною основою до точки еквівалентності:

$$c(\text{H}^+) = \frac{[c(\text{к-ти}) \cdot V(\text{к-ти}) - c(\text{осн}) \cdot V(\text{осн})]}{V(\text{к-ти}) + V(\text{осн})},$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{[0,1 \cdot 20 - 0,1 \cdot 19,98]}{20 + 19,98} = 5,003 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pH = -\lg c(5,003 \cdot 10^{-5}) = 4,3$$

Розраховуємо pH розчину, що відповідає 0,1 % надлишку натрій гідроксиду (кінець СТ):

1. Кількість натрій гідроксиду – $n_1(\text{NaOH})$, що була взята для титрування:

$$n_1(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 20,00 = 2 \text{ ммоль}$$

2. Кількість натрій гідроксиду – $n_2(\text{NaOH})$, що в надлишку в кінці стрибка титрування, знаходимо з пропорції:

$$2 \text{ ммоль} - 100 \%$$

$$n_2(\text{NaOH}) - 0,1 \%$$

$$n_2(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot 0,1}{100} = 0,002 \text{ ммоль}$$

3. Загальна кількість – $n_3(\text{NaOH})$ в кінці стрибка титрування:

$$n_3(\text{NaOH}) = (c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})) + n_2(\text{NaOH})$$

$$n_3(\text{NaOH}) = (0,1 \cdot 20,00) + 0,002 = 2,002 \text{ ммоль}$$

4. Доданий об'єм титранту – $V(\text{NaOH})$ знаходимо з закону еквівалентів:

$$n(\text{HCl}) = n_3(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_3(\text{NaOH}),$$

звідки

$$V(\text{NaOH}) = \frac{n_3(\text{NaOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{2,002}{0,1} = 20,02 \text{ см}^3$$

5. pH кінця стрибка титрування розраховуємо, використовуючи формулу для титрування сильної кислоти сильною основою після точки еквівалентності:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{[c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})]}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})},$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{[0,1 \cdot 20,02 - 0,1 \cdot 20,00]}{20,02 + 20} = 4,998 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pOH = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg(4,998 \cdot 10^{-5}) = 4,3$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,3 = 9,7$$

Таким чином, ширина стрибка при титруванні розчину хлороводневої кислоти розчином натрій гідроксиду, якщо молярна концентрація речовин $0,1 \text{ моль/дм}^3$, становить:

$$9,7 - 4,3 = 5,4 \text{ одиниць } pH.$$

На рисунку 4.3.3 наведено приклад позначення стрибка титрування для випадку титрування сильної кислоти сильною основою.

Приклад 2. Розрахувати стрибок титрування $10,00 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ М}$ розчину NaOH $0,1 \text{ М}$ розчином HCl . Стрибок титрування визначити в межах $0,1 \%$ між недостатчею та надлишком титранту від еквівалентної кількості.

Розв'язок

В точці початку стрибка розчин NaOH недотитрований на $0,1 \%$, тому що нейтралізація проведена на $99,9 \%$. Розраховуємо доданий об'єм HCl в точці початку стрибка.

Еквівалентний об'єм HCl дорівнює:

$$V(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{C(\text{HCl})} = \frac{0,2 \cdot 10}{0,1} = 20 \text{ см}^3$$

Складаємо пропорцію:

20 см^3	відповідає	100%
а $V(\text{HCl})$	–	$99,9\%$

$$V(\text{HCl}) = \frac{20 \cdot 99,9}{100} = 19,98 \text{ см}^3$$

Концентрація невідтитрованої кількості NaOH :

$$C(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-] = \frac{0,2 \cdot 10 - 0,1 \cdot 19,98}{10 + 19,98} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Тоді, $pOH = -\lg[\text{OH}^-] = 4,17$; а $pH = 14 - 4,17 = 9,83$

В точці кінця стрибка титрування розчин перетитрований на $0,1 \%$. Об'єм доданої HCl , очевидно, дорівнює $20,02 \text{ см}^3$.

$$C(\text{HCl}) = [\text{H}^+] = \frac{0,2 \cdot 20,02 - 0,2 \cdot 10}{20,02 + 10} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Тоді $pH = -\lg[\text{H}^+] = 4,17$.

Відповідь: Стрибок титрування лежить в межах pH від 9,83 до 4,17.

Практична частина

Завдання 1. Необхідно вивчити теоретичний матеріал, наведений в цій лабораторній роботі, та в робочому зошиті виконати розрахунок стрибка титрування для прикладу, який наведено нижче:

Приклад:

Розрахувати стрибок титрування $10,00 \text{ см}^3$ розчину NaOH з молярною концентрацією $0,2 \text{ моль/дм}^3$ розчином хлоридної кислоти з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Стрибок титрування визначити в межах $0,1 \%$ між нестачею та надлишком титранту від еквівалентної кількості.

Завдання 2. Побудувати теоретичну криву титрування $50,00 \text{ см}^3$ водного розчину HCl з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчином NaOH з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Вибрати 2 індикатори для визначення точки еквівалентності. Розрахувати індикаторні похибки та основні кількісні характеристики індикаторів pT і In та нанести їх на KT .

Обладнання та приладдя

Міліметровий папір (A4), робочий зошит, олівець, ластик, лінійка, калькулятор.

Виконання роботи

1. Записати скорочену умову для цього завдання та записати рівняння реакції кислотно-основного титрування. Зробити схематичний рисунок процесу титрування. Записати закон еквівалентів та скласти матеріальний баланс для рівняння реакції.

2. Проаналізувати рівняння та визначити, які формули з наведених в теоретичній частині підходять для розрахунку pH .

3. Розрахувати pH , а саме: початкове значення, до точки еквівалентності, в точці еквівалентності. Записати отримані результати в таблицю 4.3.2 за наведеною формою:

Таблиця 4.3.2 – Результати титрування до точки еквівалентності

$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	0	10	20	30	40	45	49	49,9	49,99	49,995	49,9995	50
pH												

4. Розрахувати pH після точки еквівалентності. Записати отримані результати в таблицю 4.3.3 за наведеною формою:

Таблиця 4.3.3 – Результати титрування після точки еквівалентності

$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	50,0005	50,005	50,05	50,5	55	60	70
pOH							
pH							

5. Використовуючи дані таблиць, побудувати криву титрування в координатах $pH - f(V(\text{NaOH}))$.

6. Нанести на криву титрування точку еквівалентності, розрахувати стрибок титрування та позначити його на КТ.

7. Підібрати для даної кривої титрування два індикатори таким чином, щоб значення pT індикаторів, були найбільш близькими до pH розчину в точці еквівалентності та In індикаторів був в межах стрибка титрування.

8. Позначити на кривій титрування In для індикаторів та нанести значення pT .

9. Для кожного індикатора розрахувати похибки титрування, використовуючи формули наведені в таблиці 4.3.1 та попередньо встановивши, які похибки можуть виникати для даного титрування.

10. Зробити висновок про можливість застосування вибраних індикаторів для даного титрування.

11. За даними таблиці 4.3.4, відповідно до свого варіанту, побудувати теоретичну криву титрування V , cm^3 водного розчину речовини А з молярною концентрацією $c(A)$ розчином речовини В з молярною концентрацією $c(B)$, проаналізувати $КТ$, підібрати 2 індикатори, розрахувати індикаторні похибки та зробити висновок про можливість застосування підібраних індикаторів.

Таблиця 4.3.4 – Варіанти завдань для розрахунку кривих титрування

№ вар-ту	Речовина А	$V(A)$, cm^3	$c(A)$, mol/dm^3	Речовина В	$c(B)$, mol/dm^3
1	NH_4OH	10,00	0,1200	HCl	0,1200
2	NH_4OH	20,00	0,1400	HCl	0,1400
3	NH_4OH	50,00	0,2000	HNO_3	0,2000
4	NH_4OH	100,00	0,1600	HCl	0,1600
5	$NaOH$	10,00	0,1800	HNO_3	0,1800
6	$NaOH$	50,00	0,0500	HCl	0,0500
7	KOH	10,00	0,1500	HCl	0,1500
8	KOH	20,00	0,1200	HNO_3	0,1200
9	HNO_3	100,00	0,1500	KOH	0,1500
10	HNO_3	50,00	0,2000	$NaOH$	0,2000
11	HCl	10,00	0,2500	KOH	0,2500
12	HCl	20,00	0,0500	KOH	0,0500
13	$HCOOH$	100,00	0,0800	KOH	0,0800
14	$HCOOH$	10,00	0,1500	$NaOH$	0,1500
15	$HCOOH$	20,00	0,2000	$NaOH$	0,2000
16	$HCOOH$	100,00	0,1800	KOH	0,1800
17	CH_3COOH	10,00	0,0500	KOH	0,0500
18	CH_3COOH	20,00	0,1500	$NaOH$	0,1500
19	CH_3COOH	50,00	0,2000	$NaOH$	0,2000
20	CH_3COOH	100,00	0,2500	KOH	0,2500
21	HBr	10,00	0,0500	KOH	0,0500
22	HBr	50,00	0,1500	$NaOH$	0,1500
23	HI	25,00	0,2000	$NaOH$	0,2000
24	HI	10,00	0,1600	KOH	0,1600
25	HF	20,00	0,2000	KOH	0,2000

Контрольні питання

1. Сформулюйте і запишіть закон еквівалентів.
2. Криві кислотно-основного титрування. Точка еквівалентності.
3. Індикатори методу кислотно-основного титрування.
4. Теорія індикаторів. Інтервал переходу індикаторів – I_n .
5. Показники pK_{Ind} , pT . Правила вибору індикатора.
6. Стрибок титрування: визначення та розрахунок.
7. Застосування методів кислотно-основного титрування.

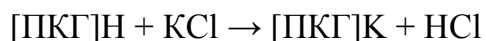
4.4 ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Лабораторна робота № 24

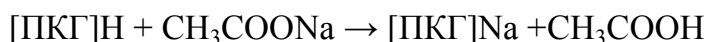
Теоретична частина

Методи кислотно-основного титрування використовують для аналізу різних складових ґрунту, води та повітря. Виконуючи аналіз ґрунтів методами кислотно-основного титрування, визначають кислотність ґрунту. Розрізняють два види кислотності ґрунту: **актуальну** та **потенціальну**. Актуальна кислотність визначається наявністю вільних іонів гідрогену в ґрунтовому розчині та позначається як водневий показник **pH** . Потенціальна кислотність обумовлюється присутністю іонів гідрогену у **поглинаючому комплексі ґрунту (ПКГ)** та позначається **H** . Потенціальна кислотність, в свою чергу, поділяється на **обмінну ($H_{об}$)** та **гідролітичну ($H_{гид}$)**.

Обмінна кислотність визначається рухливими іонами гідрогену, які можуть бути витиснені з поглинаючого комплексу ґрунту катіонами нейтральних солей (KCl, NaCl).



Гідролітична кислотність утворюється при витісненні з ґрунту гідроген-іонів розчинами солей сильної основи та слабкої кислоти. Найчастіше для цього використовують розчин CH_3COONa .



При дії натрію ацетату на ПКГ відбувається витіснення іонів гідрогену з комплексу і нейтралізація актуальної кислотності ґрунту. Таким чином визначається сумарна кислотність (актуальна і потенціальна). Гідроген-іони, які при цьому утворюються, дають ацетатну кислоту, яку відтитровують розчином NaOH в присутності фенолфталеїну.

Практична частина

Завдання. Для вказаних викладачем зразків ґрунту визначити гідролітичну кислотність та обчислити норми внесення вапняку на гектар ґрунту

Обладнання та реактиви

Терези технохімічні, бюкс, колба з притертою пробкою місткістю $100,00 \text{ см}^3$, фільтрувальний папір «біла стрічка», лійка для фільтрування, конічна колба для фільтрування, піпетка місткістю $10,00 \text{ см}^3$, зразок повітряно-сухого ґрунту,

титрований розчин NaOH – 0,1 моль/дм³, розчин CH₃COONa – 1,0 моль/дм³, розчин фенолфталеїну.

Виконання роботи

1. Грунт для аналізу попередньо висушити на повітрі та просіяти крізь сито діаметром 1 мм. На технохімічних терезах взяти наважку ґрунту 5 г (з точністю до 0,01 г).

2. Перенести наважку ґрунту в колбу, додати 50 см³ розчину CH₃COONa – 1,0 моль/дм³, закрити пробкою і збовтувати впродовж 1 години.

3. Після збовтування суміш профільтрувати крізь фільтр в суху колбу. При фільтруванні треба стежити, щоб більшість ґрунту була перенесена на фільтр.

4. Після фільтрування відібрати піпеткою 10 см³ прозорого фільтрату в конічну колбу, додати 5–6 крапель фенолфталеїну і титрувати 0,1 моль/дм³ розчином NaOH до блідо-рожевого кольору, який не зникає впродовж 0,5–1 хв.

5. Обчислити гідролітичну кислотність ґрунту – $H_{гид}$, яку виразити кількістю мілімоль еквівалентів гідроген-іонів на 100 г ґрунту, використовуючи формулу:

$$H_{гид} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100 \cdot 1,75}{10}$$

де $c(\text{NaOH})$ – молярна концентрація речовини еквівалента NaOH, моль/дм³; $V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину NaOH, який використаний на титрування, см³; 100 – коефіцієнт для перерахунку результату на ґрунт масою 100 г (для титрування взяли 10 см³ фільтрату, а цей об'єм відповідає масі ґрунту 1 г); 1,75 – коефіцієнт перерахунку на повну величину гідролітичної кислотності ґрунту (коефіцієнт виведений експериментально); 10 – поправка для переведення в мілімоль еквіваленти.

6. Обчислити норми внесення вапняку на гектар ґрунту за формулою:

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{c(f_{екв.}(\text{NaOH})\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100 \cdot 50 \cdot 1,75 \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 10}{10 \cdot 1 \cdot 10^9}$$

де $c(\text{NaOH})$ – молярна концентрація речовини еквівалента NaOH, моль/дм³; $V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину NaOH, який використаний на титрування, см³; 100 – коефіцієнт для перерахунку результату на ґрунт масою 100 г; 50 – маса речовини еквівалента CaCO₃ ($f_{екв.}(\text{CaCO}_3) = 1/2$), мг; 1,75 – коефіцієнт перерахунку на повну величину гідролітичної кислотності ґрунту; $3 \cdot 10^6$ – коефіцієнт для переходу від 1 кг ґрунту до маси орного шару глибиною 20 см в кілограмах; 10 (в чисельнику) – поправка для переходу від 100 г ґрунту до 1 кг; 10 (в знаменнику) – поправка для переходу від см³ 0,1 М розчину NaOH до мілімоль еквівалентів; $1 \cdot 10^9$ – коефіцієнт для переведення маси вапняку у міліграмах в тонни.

Якщо провести усі можливі обчислення, то формула спрощується:

$$m(\text{CaCO}_3) = c(f_{екв.}(\text{NaOH})\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 26,2$$

Контрольні питання

1. Вказати галузі застосування методів кислотно-основного титрування.
2. Переваги методів кислотно-основного титрування.
3. Охарактеризувати актуальну та потенціальну кислотність ґрунту.
4. Що є причиною утворення гідролітичної кислотності?
5. Охарактеризувати поглинаючий комплекс ґрунту.

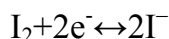
4.5. МЕТОДИ ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ (РЕДОКСИМЕТРІЇ). ЙОДОМЕТРІЯ

Лабораторна робота №25

Теоретична частина

Методи редоксиметрії ґрунтуються на хімічних реакціях, які відбуваються зі зміною ступеня окиснення реагуючих речовин. Назва методів, в яких використовується принцип редоксиметрії, походить зазвичай від назви робочих титрованих розчинів.

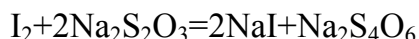
Йодометрія. В основі цього методу лежать окисно-відновні процеси, пов'язані з відновленням I_2 до $2I^-$ іонів або окисненням їх до I_2 . Вільний йод є слабким окисником, а I^- іони – сильним відновником. Індикатор – водний розчин крохмалю (0,1–0,2 %). Основна реакція при йодометричних визначеннях:



В йодометрії при визначенні відновників титрування проводять робочим розчином вільного йоду, а виходячи з логічних міркувань при визначенні окисників треба титрувати робочим розчином калій йодиду, але таке титрування неможливо проводити, тому що не можна буде зафіксувати точку еквівалентності. Вільний йод утворюється при додаванні самих перших порцій розчину KI. Індикатор (крохмаль) при цьому зразу ж синіє, ще задовго до точки еквівалентності. На I^- іон індикатора не існує. Тому в таких випадках використовують непрямий метод титрування замісника. Суть цього методу в тому, що до розчину визначуваної речовини додають надлишок KI (допоміжний нетитрований розчин). Наприклад:



Внаслідок реакції утворюється вільний йод, причому його кількість є чітко еквівалентною кількості окисника. Йод, що виділився, титрують розчином динатрій триоксотіосульфат-вода (1/5) – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$:



Кількість $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, що пішла на титрування, еквівалентна кількості йоду, яка виділилась за попередньою реакцією. Таким чином, в якості робочого титрованого розчину при йодометричному визначенні окисників застосовується розчин $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. І хоча динатрій триоксотіосульфат-вода (1/5) в даному випадку безпосередньо не взаємодіє з окисником, їх кількості еквівалентні. Знаючи кількість одного, можна завжди розрахувати кількість іншого.

Практична частина

Завдання 1. Приготувати та провести стандартизацію робочих розчинів йодометрії

Обладнання та реактиви

Терези технохімічні, бюкс, лійка, мірна колба з притертою пробкою (місткістю 50 см³), штатив для титрування, колби для титрування, бюретка, градуйовані піпетки, мірний циліндр, кристалічний $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, розчин дикалій дихромат (VI) – $K_2Cr_2O_7$ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³, 10 % розчин KI, 20 % розчин H_2SO_4 , 0,2 % розчин крохмалю.

Виконання роботи

1. Приготування розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$

а) розрахувати теоретичну наважку кристалогідрату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготування 50 см^3 розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$ за формулою:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot M_E(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Для розрахунку попередньо записати рівняння реакції взаємодії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з йодом, урівняти іонно-електронним методом та визначити для них фактори еквівалентності речовини та молярні маси еквівалентів.

б) взяття наважки кристалогідрату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристалогідрат динатрій триоксотіосульфат-вода (1/5) не відповідає вимогам, що ставляться до вихідних речовин, тобто дуже легко вивітрюється на повітрі, у водних розчинах може розкладатися вугільною кислотою та киснем повітря, а також розкладається під дією мікроорганізмів та світла. В зв'язку з цим приготувати титрований розчин його за точною наважкою не можна, і тому готують розчин приблизної концентрації, витримують його 8–10 днів, а потім встановлюють його титр.

Взяти розраховану наважку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на технічних терезах.

маса бюкса з речовиною – ... г

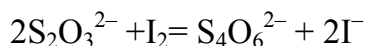
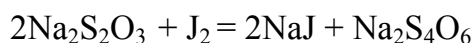
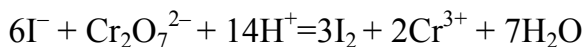
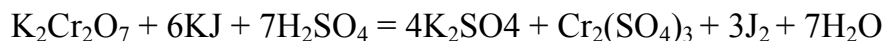
маса порожнього бюкса – ... г

маса речовини $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – ... г;

в) розчинення наважки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у воді. Для розчинення необхідно кількісно перенести наважку в мірну колбу (50 см^3) і розчинити в невеликому об'ємі дистильованої води, після чого долити дистильованою водою до мітки та залишити розчин до наступного заняття.

2. Стандартизація розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за розчином дикалій дихромату(VI), який одержано з фіксаналу

а) визначення молярної концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за розчином дикалій дихромату(VI) ґрунтується на наступних реакціях:



б) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку $2\text{--}3 \text{ см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, потім заповнити її цим розчином та встановити рівень в бюретці на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожную з них піпеткою відібрати $2,00 \text{ см}^3$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мірним циліндром $10,00 \text{ см}^3$ 20% розчину H_2SO_4 та $5,00 \text{ см}^3$ 10% розчину KI . Колби закрити і на $5\text{--}7$ хвилин залишити в темному місці;

в) при титруванні розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ треба додавати по краплям весь час перемішуючи круговими рухами вміст колби. Спочатку без індикатора. Коли забарвлення з темно-коричневого перетвориться на світло-жовте, додати приблизно $3\text{--}5$ крапель розчину крохмалю і продовжити титрувати до переходу

темно-синього забарвлення в світло-зелене. Зробити відлік об'єму розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який пішов на титрування з точністю до сотих та записати в журнал. Титрування повторити тричі, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати $0,04 \text{ см}^3$).

Форма запису:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	I титрування	– ... см^3
	II титрування	– ... см^3
	III титрування	– ... см^3

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ середнє значення – ... см^3

г) розрахувати характеристики робочого розчину динатрій триоксотіосульфат-вода (1/5): ($c(f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}))$, $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$).

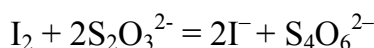
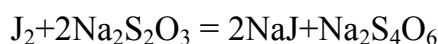
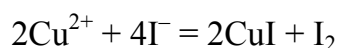
Завдання 2. Визначити масову частку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мідному купоросі марки «ч» методом йодометрії

Обладнання та реактиви

Терези технічні та аналітичні, бюкс, лійка, мірна колба з притертою пробкою (місткістю 50 см^3), штатив для титрування, колби для титрування, бюретка, градуйовані піпетки, мірний циліндр, кристалічний зразок мідного купаросу, 10 % розчин KI, 20 % розчин H_2SO_4 , 0,2 % розчин крохмалю.

Виконання роботи

Визначення масової частки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мідному купоросі ґрунтується на наступних реакціях:



1. Приготування розчину мідного купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$

а) розрахувати теоретичну наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготування 50 см^3 розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$ за формулою:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(f_{\text{екв}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})) \cdot M_{\text{Е}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

б) взяти розраховану наважку мідного купоросу на аналітичних терезах.

Форма запису:

маса бюкса з речовиною	– ... г;
маса порожнього бюкса	– ... г;
маса речовини $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	– ... г;

в) для приготування розчину в мірну колбу на 50 см^3 перенести наважку, розчинити в невеликій кількості дистильованої води, довести до мітки дистильованою водою, ретельно перемішати.

2. Визначення масової частки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в зразку мідного купоросу марки «ч»

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку $2-3 \text{ см}^3$ стандартного розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (який було приготовлено та стандартизовано в попередній роботі), потім заповнити бюретку цим розчином та встановити рівень на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожную з них піпеткою відібрати $V_a = 2,00 \text{ см}^3$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мірним циліндром $10,00 \text{ см}^3$ 20% розчину H_2SO_4 та $5,00 \text{ см}^3$ 10% розчину KI . Колби закрити і на $5-7$ хвилин залишити в темному місці;

б) при титруванні розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ треба додавати по краплям весь час перемішуючи круговими рухами вміст колби. Спочатку без індикатора. Коли забарвлення з темно-коричневого перетвориться на світло-жовте, додати приблизно $3-5$ крапель розчину крохмалю і продовжити титрувати до переходу темно-синього забарвлення в світло-зелене. Зробити відлік об'єму розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який пішов на титрування, з точністю до сотих та записати в журнал. Титрування повторити три рази, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати $0,04 \text{ см}^3$).

Форма запису:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	I титрування	— ... см^3
	II титрування	— ... см^3
	III титрування	— ... см^3

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ середнє значення — ... см^3

в) за даними титрування розрахувати практичну молярну концентрацію речовини еквівалента $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$c(f_{\text{екв}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}))_{\text{практ.}} = \frac{c(f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})) \cdot V_{\text{сер.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{V_a(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

та масову частку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мідному купоросі:

$$\omega\%(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\%,$$

де

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(f_{\text{екв}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}))_{\text{практ.}} \cdot M_E(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

г) у висновку порівняти одержаний результат з даними Держстандарту, відповідно до якого вміст основної речовини $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мідному купоросі марки «ч» не повинен бути менше за 99% .

Контрольні питання

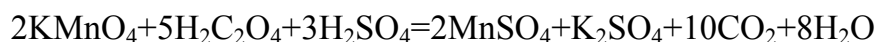
1. На яких реакціях ґрунтуються методи окиснення-відновлення (редоксометрії)?
2. Вказати основні методи окиснення-відновлення.
3. Дати характеристики (основне рівняння, індикатори, галузі застосування) йодометрії.
4. Який розчин використовується в йодометрії в якості робочого?
5. Чим обумовлене застосування в йодометрії методу титрування замісника?
6. Вказати способи фіксування точки еквівалентності в методах редоксометрії.

4.6 МЕТОДИ ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ (РЕДОКСИМЕТРІЇ). ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ

Лабораторна робота № 26

Теоретична частина

Перманганатометрія є одним із найпоширеніших методів редоксиметрії. В якості робочого титрованого розчину використовується KMnO_4 , який у кислих розчинах є дуже сильним окисником, здатним відновлюватися до Mn^{2+} -іона. Основною умовою перманганатометричних визначень є висока кислотність середовища, для створення якого використовують сульфатну кислоту. Якщо середовище недостатньо кисле, в розчині можуть відбуватися інші реакції, які призводять до значних помилок результатів аналізу. Стандартизацію робочого розчину KMnO_4 проводять за оксалатною кислотою, яку готують з фіксаналу, або за точною наважкою. Титрування відбувається за реакцією:



Титрування проводиться без індикатора, індикатором є сам калій манганат(VII), забарвлений у червоно-фіолетовий колір. Закінчення реакції фіксують по зміні забарвлення від додавання однієї надлишкової краплі KMnO_4 .

Практична частина

Завдання 1. Приготувати та встановити молярну концентрацію речовини еквівалента та титр робочого розчину калій тетраоксоманганату(VII) – KMnO_4

Обладнання та реактиви

Терези технохімічні, бюкс, лійка, мірна колба з притертою пробкою (місткістю 250 см^3), штатив для титрування, колби для титрування, бюретка зі скляним краном, електрична плитка, градуйована піпетка (місткістю 20 см^3), мірний циліндр, кристалічний KMnO_4 , фіксанал оксалатної кислоти для приготування розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05\text{ моль/дм}^3$, розчин H_2SO_4 з молярною концентрацією речовини еквівалента 2 моль/дм^3 .

Виконання роботи

1. Приготування розчину KMnO_4 з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05\text{ моль/дм}^3$

а) розрахувати теоретичну наважку кристалогідрату KMnO_4 для приготування 250 см^3 розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05\text{ моль/дм}^3$ за формулою:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{c(f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)) \cdot M_E(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Для розрахунку попередньо записати рівняння реакції взаємодії KMnO_4 з оксалатною кислотою в кислому середовищі (H_2SO_4), урівняти іонно-електронним методом, визначити для них фактори еквівалентності речовини та молярні маси еквівалентів;

б) взяття наважки. Калій тетраоксоманганат(VII) – KMnO_4 не належить до вихідних речовин, тому що завжди містить домішки MnO_2 , від яких дуже важко позбутись. Окрім цього, концентрація KMnO_4 з часом змінюється під дією світла і

внаслідок відновлення його невеликою кількістю органічних речовин, які попадають в розчин із пилом. Тому розраховану кількість KMnO_4 зважують на технічних терезах і готують розчин приблизної концентрації. Точну концентрацію встановлюють через 10–12 днів.

Взяти розраховану наважку KMnO_4 на технохімічних терезах.

Форма запису:

маса бюкса з речовиною – ... г;

маса порожнього бюкса – ... г;

маса речовини $m(\text{KMnO}_4)$ – ... г;

в) розчинення наважки KMnO_4 у воді. Для розчинення необхідно кількісно перенести наважку в мірну колбу (250 см^3) і розчинити в невеликому об'ємі дистильованої води, після чого долити дистильованою водою до мітки та залишити розчин до наступного заняття.

2. Стандартизація розчину KMnO_4 за розчином оксалатної кислоти, який одержано з фіксаналу

а) перед проведенням стандартизації приготувати розчин оксалатної кислоти з фіксаналу з молярною концентрацією речовини еквівалента $c(f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$;

б) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку $2\text{--}3 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 , потім заповнити її цим розчином та встановити рівень в бюретці на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожную з них піпеткою відібрати $V_a = 20,00 \text{ см}^3$ розчину оксалатної кислоти, мірним циліндром $15,00 \text{ см}^3$ розчину H_2SO_4 з молярною концентрацією речовини еквівалента 2 моль/дм^3 . Колби нагріти на плитці до 80°C (не можна доводити до кипіння, тому що в такому випадку розкладається оксалатна кислота);

в) на початку титрування до гарячого розчину оксалатної кислоти додають декілька краплин KMnO_4 і чекають зникнення рожевого забарвлення. Кожну нову порцію розчину додають після зникнення забарвлення попередньої порції. Титрують до появи забарвлення, яке не зникає впродовж 30 с. Титрування повторити тричі, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати $0,04 \text{ см}^3$).

Форма запису:

$V(\text{KMnO}_4)$ I титрування – ... см^3

II титрування – ... см^3

III титрування – ... см^3

$V(\text{KMnO}_4)$ середнє значення – ... см^3

г) розрахувати характеристики робочого розчину калій тетраоксоманганату(VII): ($c(f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)$, $T(\text{KMnO}_4)$).

Завдання 2. Визначити вміст (%) Fe^{2+} -катионів в солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і порівняти з теоретичним вмістом

Обладнання та реактиви

Терези технохімічні та аналітичні, бюкс, лійка, мірна колба з притертою пробкою (місткістю 100 см^3), штатив для титрування, колби для титрування, бюретка зі скляним краном, електрична плитка, градуйована піпетка (місткістю

20 см³), мірний циліндр, сіль Мора – (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, стандартний розчин KMnO₄ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³, розчин H₂SO₄ з молярною концентрацією речовини еквівалента 2 моль/дм³.

Виконання роботи

Визначення вмісту (%) Fe²⁺-катіонів в солі Мора ґрунтується на наступній реакції:



1. Приготування розчину (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³

а) розрахувати теоретичну наважку (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O для приготування 100 см³ розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³. Для розрахунку попередньо записати рівняння реакції взаємодії (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O з KMnO₄ в кислому середовищі (H₂SO₄), урівняти іонно-електронним методом, визначити для них фактори еквівалентності речовини та молярні маси еквівалентів;

б) взяти розраховану наважку солі Мора на аналітичних терезах.

Форма запису:

маса бюкса з речовиною – ... г;

маса порожнього бюкса – ... г;

маса речовини $m(\text{сіль Мора})$ – ... г;

в) для приготування розчину в мірну колбу на 100 см³ відміряти мірним циліндром 30 см³ розчину сульфатної кислоти ($c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³), перенести наважку, довести до мітки дистильованою водою, ретельно перемішати.

2. Визначення вмісту (%) Fe²⁺-катіонів у солі Мора

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку 2–3 см³ стандартного розчину KMnO₄ (який було приготовлено в попередній роботі), потім заповнити бюретку цим розчином та встановити рівень на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожную з них піпеткою відібрати $V_a = 20,00$ см³ солі Мора, мірним циліндром 15,00 см³ розчину H₂SO₄;

б) при титруванні розчин KMnO₄ треба додавати по краплям весь час перемішуючи круговими рухами вміст колби (без нагрівання). Титрувати до появи рожевого забарвлення, яке не зникає впродовж 30 с. Зробити відлік об'єму розчину KMnO₄, який пішов на титрування з точністю до сотих та записати в журнал. Титрування повторити тричі, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати 0,04 см³).

Форма запису:

$V(\text{KMnO}_4)$ I титрування – ... см³

II титрування – ... см³

III титрування – ... см³

$V(\text{KMnO}_4)$ середнє значення – ... см³

в) за даними титрування та законом еквівалентів розрахувати практичний вміст Fe²⁺-катіонів у солі Мора:

$$\frac{m(\text{Fe}^{2+})_{\text{алікв.}}}{M_E(\text{Fe}^{2+})} = \frac{c(f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{сер}}(\text{KMnO}_4))}{1000}$$

$$m(\text{Fe}^{2+})_{\text{наважка}} = m(\text{Fe}^{2+})_{\text{алікв.}} \cdot \frac{V_{M,K}}{V_a}$$

$$\omega\%(\text{Fe}^{2+})_{\text{практ.}} = \frac{m(\text{Fe}^{2+})_{\text{наважка}}}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\%$$

г) розрахувати теоретичний вміст (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

д) у висновку порівняти одержаний результат з теоретичними розрахунками.

Контрольні питання

1. Який розчин використовується в перманганатометрії в якості робочого?
2. Від яких факторів залежить швидкість реакції окиснення-відновлення?
3. Чи можна за точною наважкою KMnO_4 приготувати титрований розчин?
4. Які речовини використовуються для встановлення титру KMnO_4 ?
5. Привести приклади титрування в методі перманганатометрії.
6. Навести розрахункові формули для визначення Fe^{2+} -іонів в солі Мора методом перманганатометрії.
7. Вказати переваги та недоліки метода перманганатометрії.

4.7 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ. АРГЕНТОМЕТРІЯ

Лабораторна робота № 27

Теоретична частина

В основі методів осадження лежать реакції, в результаті яких відбувається утворення малорозчинних сполук, тобто реакції осадження. Основною кількісною характеристикою розчинності осадів є добуток розчинності (ДР), який дорівнює добутку концентрацій іонів у насиченому розчині в ступені, що відповідає їх стехіометричним коефіцієнтам. У методах осадження використовують реакції, що задовольняють таким вимогам:

а) осад має бути практично нерозчинним, тобто розчинність його не повинна перевищувати 10^{-6} моль/дм³;

б) утворення осаду при титруванні має відбуватися миттєво, тобто не повинен утворюватись пересичений розчин;

в) осад, що утворюється, не повинні адсорбувати речовини, які реагують;

г) необхідно мати можливість визначати точку еквівалентності, тому що осад, який утворюється, часто заважає спостереженню за зміною забарвлення індикатора.

Вказаним вимогам відповідають далеко не всі реакції осадження. На практиці найчастіше використовують реакції утворення малорозчинних сполук срібла, використовуючи в якості робочого розчину AgNO_3 . Засновані на цих реакціях методи об'єднані під загальною назвою **аргентометрія**. Зазвичай

аргентометрія застосовується для кількісного визначення галогенід- та роданід-іонів: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Точка еквівалентності в методах осадження характеризується певною концентрацією іонів у розчині. Ця концентрація розраховується за значенням добутку розчинності осаду, що утворюється.

Приклад:

Розрахувати концентрацію іонів у точці еквівалентності для осаду AgCl .

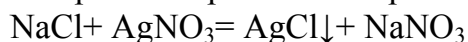
Для розрахунку знаходимо в довіднику значення добутку розчинності $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ моль/дм³. В точці еквівалентності в розчині немає надлишку іонів Ag^+ або Cl^- , тобто $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ моль/дм³.

Для визначення точки еквівалентності в аргентометрії використовуються методи:

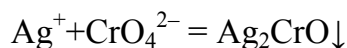
а) безіндикаторні, які є незручними в роботі і не забезпечують точних результатів титрування;

б) індикаторні, в яких індикатор підбирають залежно від умов титрування. Зазвичай використовують речовини, які поблизу точки еквівалентності утворюють з робочим розчином забарвлені осад або розчинні забарвлені сполуки. Найбільш розповсюдженими індикаторними методами в аргентометрії є метод Мора та метод Фольгарда.

Метод Мора або метод прямого титрування застосовується для кількісного визначення іонів Cl^- та Br^- . Як робочий розчин використовують розчин AgNO_3 .



Індикатором є дикалій хромат K_2CrO_4 , який з іонами Ag^+ утворює забарвлений у цегляно-червоний колір осад Ag_2CrO_4 . Цей осад більш розчинний ніж AgCl і починає утворюватися лише після того, як практично всі Cl^- -іони будуть осаджені у вигляді білого осаду AgCl , тобто в точці еквівалентності.



Головним недоліком методу Мора є те, що він може бути застосований лише в нейтральних розчинах, а також визначенню заважають усі іони, які в нейтральному середовищі утворюють з Ag^+ -катионом важкорозчинні сполуки або забарвлені осад.

Метод Фольгарда (тіоціанатометрія) застосовується для кількісного визначення іонів Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- . Як робочі використовують розчини AgNO_3 та KSCN . Індикатором є розчин залізоамонійних галунів – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Даний метод ґрунтується на використанні зворотного титрування. До аналізованого розчину додають надлишок стандартного розчину AgNO_3 та відтитровують його розчином тіоціанату в присутності залізоамонійних галунів, які утворюють з NCS^- -іонами розчинну у воді інтенсивно-червону сіль заліза тіоціанату(III).

Для встановлення точки еквівалентності іноді використовують адсорбційні індикатори (флуоресцеїн, еозин), які є органічними барвниками та здатні адсорбуватися на поверхні осадів і різко змінювати своє забарвлення. Метод Фольгарда застосовують у кислому середовищі – це є його основною перевагою.

Аргентометричний метод визначення є дуже точним та зручним і широко використовується на практиці. Основним недоліком цього методу є висока ціна і дефіцитність AgNO_3 .

Практична частина

Завдання 1. Приготувати та провести стандартизацію робочих розчинів аргентометрії

Обладнання та реактиви

Терези технохімічні та аналітичні, бюкси, лійка, мірні колби з притертими пробками (місткістю 50 та 100 см³), штатив для титрування, колби для титрування, бюретка, градуйована піпетка (місткістю 25 см³), мірна пробірка, кристалічний AgNO₃, кристалічний NaCl марки «х.ч.», 5 % розчин K₂CrO₄.

Виконання роботи

1. Приготування розчину AgNO₃ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02 моль/дм³

а) розрахувати теоретичну наважку кристалогідрату AgNO₃ для приготування 100 см³ розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02 моль/дм³ за формулою:

$$m(\text{AgNO}_3) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{AgNO}_3)) \cdot M_E(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

Для розрахунку попередньо записати рівняння реакції взаємодії AgNO₃ з натрій хлоридом урівняти та визначити для них фактори еквівалентності речовини та молярні маси еквівалентів;

б) взяття наважки. Розраховану кількість AgNO₃ зважують на технічних терезах:

Форма запису:

маса бюкса з речовиною — ... г;

маса порожнього бюкса — ... г;

маса речовини $m(\text{AgNO}_3)$ — ... г;

в) приготування розчину. Для розчинення необхідно кількісно перенести наважку в мірну колбу (100 см³) і розчинити в невеликому об'ємі дистильованої води, після чого долити дистильованою водою до мітки, перемішати та встановити точну концентрацію за первинним стандартним розчином NaCl (див. далі п.2 та п.3).

2. Приготування первинного стандартного розчину NaCl з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02 моль/дм³

а) розрахувати теоретичну наважку кристалогідрату NaCl для приготування 50 см³ розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02 моль/дм³ за формулою:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(f_{\text{екв}}(\text{NaCl})) \cdot M_E(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{1000}$$

б) взяття наважки. Розраховану кількість NaCl зважують на аналітичних терезах:

Форма запису:

маса бюкса з речовиною — ... г;

маса порожнього бюкса — ... г;

маса речовини $m(\text{NaCl})$ — ... г;

в) приготування розчину. Для розчинення необхідно кількісно перенести наважку в мірну колбу (50 см^3) і розчинити в невеликому об'ємі дистильованої води, після чого долити дистильованою водою до мітки, перемішати та розрахувати точну концентрацію NaCl в одержаному розчині.

3. Стандартизація розчину AgNO_3 за первинним стандартним розчином NaCl

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку $2\text{--}3\text{ см}^3$ розчину AgNO_3 , потім заповнити її цим розчином та встановити рівень в бюретці на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожну з них піпеткою відібрати $V_a = 25,00\text{ см}^3$ розчину натрій хлориду, мірною пробіркою приблизно $1,00\text{ см}^3$ 5 % розчину K_2CrO_4 ;

б) при титруванні слід енергійно перемішувати вміст колби і закінчувати перемішування тоді, коли жовтий колір осаду зміниться на цегляно-червоний від однієї краплі AgNO_3 . Титрування повторити тричі, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати $0,04\text{ см}^3$).

Форма запису:

$V(\text{AgNO}_3)$	I титрування	— ... см^3
	II титрування	— ... см^3
	III титрування	— ... см^3

$V(\text{AgNO}_3)$ середнє значення — ... см^3

в) розрахувати характеристики робочого розчину аргентум нітрату(V) — AgNO_3 : ($c(f_{\text{екв.}}(\text{AgNO}_3)$, $T(\text{AgNO}_3)$).

Завдання 2. Визначити вміст (%) Cl⁻-іонів в технічній солі NaCl методом Мора і порівняти з теоретичним вмістом

Обладнання та реактиви

Терези технохімічні та аналітичні, бюкс, лійка, мірна колба з притертою пробкою (місткістю 100 см^3), штатив для титрування, колби для титрування, бюретка, градуйована піпетка (місткістю 25 см^3), мірна пробірка, стандартний розчин AgNO_3 з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,02\text{ моль/дм}^3$, кристалічна технічна сіль NaCl, 5 % розчин K_2CrO_4 .

Виконання роботи

1. Приготування розчину технічної солі NaCl з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,02\text{ моль/дм}^3$

а) розрахувати теоретичну наважку NaCl для приготування 100 см^3 розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,02\text{ моль/дм}^3$:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{NaCl})) \cdot M_E(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{1000}$$

Для розрахунку за наведеною формулою попередньо записати рівняння реакції взаємодії AgNO_3 з натрій хлоридом, урівняти та визначити для них фактори еквівалентності речовини та молярні маси еквівалентів;

б) взяти розраховану наважку солі NaCl на аналітичних терезах.

Форма запису:

маса бюкса з речовиною – ... г;

маса порожнього бюкса – ... г;

маса речовини $m(\text{NaCl})$ – ... г;

в) для приготування розчину в мірну колбу на 250 см³ кількісно перенести наважку, довести до мітки дистильованою водою, ретельно перемішати.

2. Визначення вмісту (%) Cl^- -іонів в технічній солі NaCl

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку 2–3 см³ стандартного розчину AgNO_3 (який було приготовлено в попередній роботі), потім заповнити бюретку цим розчином та встановити рівень на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожену з них піпеткою відібрати $V_a = 25,00$ см³ приготовленої солі NaCl , мірною пробіркою близько 1,00 см³ 5 % розчину K_2CrO_4 ;

б) при титруванні слід енергійно перемішувати вміст колби і закінчувати перемішування тоді, коли жовтий колір осаду зміниться на цегляно-червоний від однієї краплі AgNO_3 . Титрування повторити тричі, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати 0,04 см³).

Форма запису:

$V(\text{AgNO}_3)$	I титрування	– ... см ³
	II титрування	– ... см ³
	III титрування	– ... см ³

$V(\text{AgNO}_3)$ середнє значення – ... см³

в) за даними титрування та законом еквівалентів розрахувати практичний вміст (%) Cl^- -іонів у технічній солі NaCl :

$$\frac{m(\text{Cl}^-)_{\text{алікв.}}}{M_E(\text{Cl}^-)} = \frac{c(f_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{сер}}(\text{AgNO}_3))}{1000}$$

$$m(\text{Cl}^-)_{\text{наважка}} = m(\text{Fe}^-)_{\text{алікв.}} \cdot \frac{V_{M,K}}{V_a}$$

$$\omega\%(\text{Cl}^-)_{\text{практ.}} = \frac{m(\text{Cl}^-)_{\text{наважка}}}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\%$$

г) розрахувати теоретичний вміст (%) Cl^- -аніонів у технічній солі NaCl ;

д) у висновку порівняти одержаний результат з теоретичними розрахунками.

Контрольні питання

1. Які реакції лежать в основі методу осадження?
2. Яка величина є основною кількісною характеристикою розчинності осадів?
3. Вказати вимоги до реакцій методу осадження.
4. Практичне застосування методу аргентометрії.
5. Показати, як розраховується концентрація іонів в точці еквівалентності.
6. Охарактеризувати методи для визначення точки еквівалентності в аргентометрії.
7. Дати характеристику (основне рівняння, індикатори, галузі застосування) аргентометрії.

4.8. МЕТОДИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ. ТРИЛОНОМЕТРІЯ

Лабораторна робота №28

Теоретична частина

Реакції утворення комплексних і малодисоційованих сполук є основою методів визначення ряду іонів. Найчастіше в об'ємному аналізі використовується комплексоутворення іонів металів з галогенід- та псевдогалогенід-іонами (SCN^- , CN^-), а також з рядом поліамінокарбонових кислот – «комплексонів». Для визначення точки еквівалентності використовують такі методики:

а) у розчин вводять речовину, яка є індикатором на один з реагуючих іонів і утворює з ним забарвлену або малорозчинну сполуку. Забарвлення або осад з'являється після зв'язування практично всіх визначуваних іонів у комплексну сполуку;

б) еквівалентне співвідношення реагуючих речовин визначають за зміною pH розчину. У цьому випадку для визначення точки еквівалентності застосовують звичайні кислотно-основні індикатори.

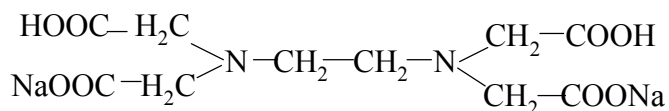
Всі методи комплексоутворення поділяють на два основних типи: меркуриметрія та комплексометрія.

Меркуриметрія. Метод ґрунтується на утворенні малодисоційованих галогенідів або псевдогалогенідів меркурій (II)-іонів. За допомогою цього методу проводять визначення іонів Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , а також солей меркурію(II). Робочим розчином (титрантом) цього методу є меркурій(II) нітрат – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Іони меркурію(II) зв'язуються визначуваними іонами у малодисоційовані сполуки:

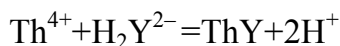
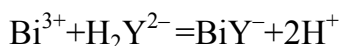
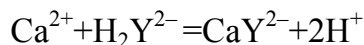


Індикатором може бути розчин натрію нітропрусиду (в точці еквівалентності – білий осад) або дифенілкарбазиду чи дифенілкарбазону (в точці еквівалентності утворюються забарвлені в фіолетово-рожевий колір сполуки). Найбільшого практичного застосування набуло меркуриметричне визначення хлорид-іонів.

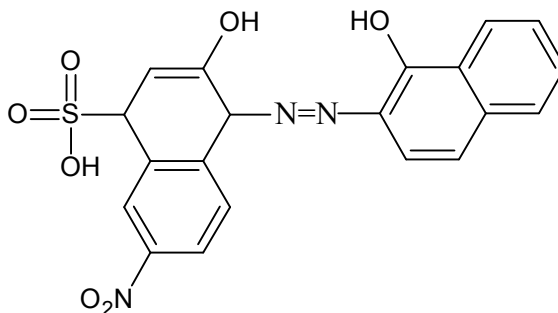
Комплексометрія. Цей метод ґрунтується на використанні реакцій комплексоутворення метал-іонів з хелатоутворюючими органічними реагентами – комплексонами. Найпоширенішим представником комплексонів є двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (скорочено ЕДТА), яка відома також під назвою **трилону Б**:



Схематичне позначення трилону Б – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Трилон Б реагує з великою кількістю катіонів (Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} та ін.), утворюючи стійкі комплексні сполуки, тому він є дуже цінним для кількісного аналізу. Реакції взаємодії катіонів з трилоном Б в розчині можна представити рівняннями:



Незалежно від заряду катіона утворюються комплекси зі співвідношенням компонентів 1:1. Тому молекулярна маса речовини еквівалента ЕДТА та іона, який визначається, дорівнюють їх молекулярним масам. Точку еквівалентності в даному методі визначають візуально або використовують інструментальні методи аналізу. При візуальному визначенні ТЕ використовують металоіндикатори – це органічні речовини, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки і не реагують з іонами робочого розчину. Як приклад можна навести індикатор хромоген чорний Т (інша назва – еріохром чорний Т).



Забарвлення хромогену чорного Т залежить від pH розчину. При pH в інтервалі 7–11 індикатор забарвлений у синій колір. У цьому інтервалі іони багатьох металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та ін.) утворюють з цим індикатором комплекси винно-червоного кольору, а з трилоном Б – більш стійкі, часто безбарвні комплекси.

Практична частина

Завдання 1. Приготувати та встановити молярну концентрацію речовини еквівалента та титр розчину динатрій етилендіамінтетраацетат-вода(1/2) – $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (трилону Б)

Обладнання та реактиви

Терези технічні та аналітичні, бюкс, лійка, мірна колба з притертою пробкою (місткістю 100 см^3), штатив для титрування, колби для титрування, бюретка, градуйована піпетка (місткістю 5 см^3), мірна пробірка, кристалічний динатрій етилендіамінтетраацетат-вода(1/2), амоніачний буферний розчин, фіксанал для приготування розчину $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05\text{ моль/дм}^3$, суміш індикатору хромогену чорного Т та кристалічного $NaCl$ (1:100).

Виконання роботи

1. Приготування розчину $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05\text{ моль/дм}^3$

а) розрахувати теоретичну наважку кристалогідрату $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ для приготування 100 см^3 розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05\text{ моль/дм}^3$ за формулою:

$$m(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)) \cdot M_E(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)}{1000}$$

Для розрахунку попередньо записати рівняння реакції взаємодії $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ з магній-катіонами, урівняти та визначити для них фактори еквівалентності речовини та молярні маси еквівалентів;

б) взяття наважки. Розраховану кількість $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зважують на технічних терезах:

Форма запису:

маса бюкса з речовиною – ... г;

маса порожнього бюкса – ... г;

маса речовини $m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – ... г;

в) приготування розчину. Для розчинення необхідно кількісно перенести наважку в мірну колбу (100 см^3) і розчинити в невеликому об'ємі дистильованої води, після чого долити дистильованою водою до мітки, перемішати та перелити в спеціально підготовлену склянку. Для приготування розчину ЕДТА рекомендовано використовувати бідистилат, щоб виключити присутність метал-іонів комплексоутворювачів.

2. Стандартизація розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за первинним стандартним розчином $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, який приготовлено з фіксааналу

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку $2\text{--}3 \text{ см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, потім заповнити її цим розчином та встановити рівень в бюретці на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожену з них піпеткою відібрати $V_a = 3,00 \text{ см}^3$ розчину $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$, мірною пробіркою приблизно $2,00 \text{ см}^3$ амоніачного буферного розчину ($\text{pH} \approx 10$), воду до загального об'єму 15 см^3 , на кінчику шпателя суміш індикатору хромогену чорного Т та кристалічного NaCl . Перемішати до розчинення індикатора;

б) при титруванні слід енергійно перемішувати вміст колби і закінчувати перемішування тоді, коли вишневий колір зміниться на синьо-фіолетовий. Титрування повторити три рази, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати $0,04 \text{ см}^3$).

Форма запису:

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	I титрування	– ... см^3
	II титрування	– ... см^3
	III титрування	– ... см^3

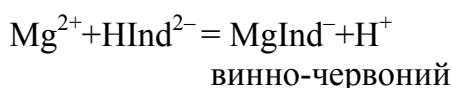
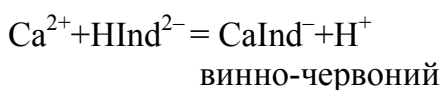
$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ середнє значення	– ... см^3
---	---------------------

в) розрахувати характеристики робочого розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: ($c(f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}))$, $T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$).

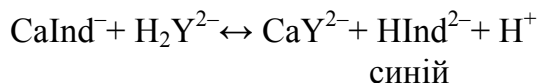
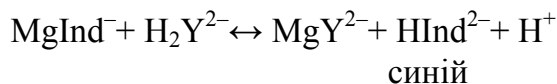
Завдання 2. Трилонометрія. Визначити загальну твердість питної води

Теоретична частина

Загальна твердість води зумовлена присутністю розчинних солей кальцію і магнію. Твердість води виражається в ммоль-екв./ дм^3 і за даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (1994 р.) оптимальна твердість складає $3\text{--}4 \text{ ммоль-екв./дм}^3$. Для визначення твердості води використовують індикатор хромоген чорний Т, який в лужному середовищі іонізує з утворенням аніонів HInd^{2-} (синій колір), які з Mg^{2+} і Ca^{2+} -катіонами утворюють комплекси винно-червоного кольору:



Після додавання в розчин трилону Б комплекси CaInd^- і MgInd^- руйнуються з утворенням безбарвних комплексів CaY^{2-} і MgY^{2-} , а колір розчину змінюється на синій завдяки накопиченню аніонів HInd^{2-} .



Практична частина

Обладнання та реактиви

Штатив для титрування, колби для титрування, бюретка, аліквотна піпетка (місткістю 100 см^3), мірна пробірка, стандартний розчин $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (трилону Б) з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$, амоніачний буферний розчин, суміш індикатору хромогену чорного Т та кристалічного NaCl (1:100).

Виконання роботи

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку $2-3 \text{ см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, потім заповнити її цим розчином та встановити рівень в бюретці на нуль. Далі взяти три конічні колби і в кожну з них піпеткою відібрати $V_a = 100,00 \text{ см}^3$ питної води, мірною пробіркою приблизно $15,00 \text{ см}^3$ амоніачного буферного розчину ($pH \approx 10$), на кінчику шпателя суміш індикатору хромогену чорного Т та кристалічного NaCl . Перемішати до розчинення індикатора;

б) при титруванні слід енергійно перемішувати вміст колби і закінчувати перемішування тоді, коли вишневий колір зміниться на синьо-фіолетовий. Титрування повторити три рази, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати $0,04 \text{ см}^3$).

Форма запису:

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	I титрування	— ... см^3
	II титрування	— ... см^3
	III титрування	— ... см^3
$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ середнє значення		— ... см^3

в) розрахувати загальну твердість води за формулою:

$$T_{\text{заг.}} = n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})) \cdot V_{\text{сер.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

ммоль — екв./ $1 \text{ дм}^3 \text{H}_2\text{O}$

г) визначити рівень твердості води та зробити висновок, виходячи з того, що загальна твердість: до $2,5 \text{ ммоль-екв./дм}^3$ — вода з незначною твердістю; $2,5-10 \text{ ммоль-екв./дм}^3$ — вода із середньою твердістю; більше $10 \text{ ммоль-екв./дм}^3$ — вода з високою твердістю.

Завдання 3. Трилонометрія. Визначити вміст Mg^{2+} - і Ca^{2+} -катіонів у водній ґрунтовій витяжці

Теоретична частина

Сутність даного визначення в тому, що спочатку визначається сумарний вміст Mg^{2+} - і Ca^{2+} -катіонів при титруванні водної витяжки з ґрунту розчином $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (трилон Б) в присутності індикатора хромогену чорного. Потім проводять визначення вмісту тільки Ca^{2+} -катіонів при титруванні розчином $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ в присутності індикатора мурексиду – $C_8H_8N_6O_6$ (амонійна сіль пурпурної кислоти). За різницею цих двох визначень знаходять вміст іонів Mg^{2+} .

Практична частина

Обладнання та реактиви

Технічні та аналітичні терези, ступка для розтирання, сито, колба (місткістю 1000 см^3), воронка, фільтрувальний папір, штатив для титрування, колби для титрування, бюретка, аліквотні піпетки (місткістю $50, 100\text{ см}^3$), мірна пробірка, стандартний розчин $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05\text{ моль/дм}^3$, амоніачний буферний розчин, суміш індикатора хромогену чорного Т та кристалічного $NaCl$ (1:100), суміш індикатора мурексиду та кристалічного $NaCl$ (1:100).

Виконання роботи

1. Приготування водної витяжки з ґрунту.

а) повітряно-сухий ґрунт розтерти в ступці та просіяти крізь сито з діаметром отворів 1 мм ;

б) взяти наважку ґрунту 50 г та перенести в колбу на 1 дм^3 , додати 500 см^3 дистильованої води, яку попередньо прокип'ятити, закрити пробкою та ретельно перемішати $3\text{--}5$ хвилин. Одержану суспензію профільтрувати.

2. Визначення сумарного вмісту Mg^{2+} - і Ca^{2+} -катіонів.

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку $2\text{--}3\text{ см}^3$ розчину $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, потім заповнити її цим розчином та встановити рівень в бюретці на нуль;

б) далі взяти три конічні колби і в кожному з них піпеткою відібрати $V_a = 50,00\text{ см}^3$ водної витяжки з ґрунту, мірною пробіркою приблизно $5,00\text{ см}^3$ амоніачного буферного розчину ($pH \approx 10$), на кінчику шпателя суміш індикатора хромогену чорного Т та кристалічного $NaCl$. Перемішати до розчинення індикатора;

в) при титруванні слід енергійно перемішувати вміст колби і закінчувати перемішування тоді, коли вишневий колір зміниться на синьо-фіолетовий. Титрування повторити тричі, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{сер.}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати $0,04\text{ см}^3$).

Форма запису:

$I(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$	I титрування	– ... см^3
	II титрування	– ... см^3
	III титрування	– ... см^3
$I(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$ середнє значення		– ... см^3

г) вміст Mg^{2+} - і Ca^{2+} -катіонів в 100 г ґрунту, або відповідно в 1000 см^3 розчину розрахувати за формулою:

$$n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})) \cdot V_{\text{сер.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V_{\text{водн. витяж.}}}, \text{ммоль-екв/дм}^3$$

3. Визначення вмісту Ca^{2+} -катіонів.

а) титрування. Перед початком титрування сполоснути бюретку 2–3 см^3 розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, потім заповнити її цим розчином та встановити рівень в бюретці на нуль;

б) далі взяти три конічні колби і в кожному з них піпеткою відібрати $V_a = 50,00 \text{ см}^3$ водної витяжки з ґрунту, мірною пробіркою приблизно 2,5 см^3 розчину NaOH , на кінчику шпателя – суміш мурексиду та кристалічного NaCl . Перемішати до розчинення індикатора;

в) при титруванні слід енергійно перемішувати вміст колби до появи синьо-фіолетового кольору, який не зникає впродовж 2–3 хвилин. Титрування повторити три рази, а для розрахунку взяти середній об'єм $V_{\text{сер.}}$ (різниця між об'ємами не повинна перевищувати 0,04 см^3).

Форма запису:

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	І титрування – ... см^3
ІІ титрування – ... см^3	
ІІІ титрування – ... см^3	
$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \text{ середнє значення – ... } \text{см}^3$	

г) вміст Ca^{2+} -іонів в 100 г ґрунту, або відповідно в 1000 см^3 розчину розрахувати за формулою:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})) \cdot V_{\text{сер.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V_{\text{водн. витяж.}}}, \text{ммоль-екв/л дм}^3$$

4. Визначення вмісту Mg^{2+} -катіонів.

Вміст Mg^{2+} -іонів в 100 г ґрунту, або відповідно в 1000 см^3 розчину розрахувати за формулою:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) - n(\text{Ca}^{2+}).$$

Контрольні питання

1. Які способи використовуються для визначення точки еквівалентності в методах комплексоутворення?
2. Вказати та охарактеризувати основні типи методів комплексоутворення.
3. Який розчин використовується в меркуриметрії як робочий?
4. Який розчин використовується в комплексонометрії як робочий?
5. Охарактеризувати індикатори методу комплексонометрії.
6. Вказати недоліки та переваги меркуриметрії та комплексонометрії.

Питання до модульної контрольної роботи

«Титриметричний аналіз»

1. Основний принцип титриметричного аналізу.
2. Охарактеризувати та навести приклади первинних стандартних розчинів.
3. Охарактеризувати та навести приклади вторинних стандартних розчинів.

4. Основні операції титриметричного аналізу.
5. Класифікація методів титриметричного аналізу.
6. В чому сутність титрування: а) прямого; б) зворотного; в) титрування замісника. Приведіть приклади.
7. Мірний посуд в титриметричному аналізі.
8. Що таке титровані розчини та приготування їх з фіксаналів.
9. Методи кислотно-основного титрування та їх використання. Навести приклади.
10. Ацидиметрія та алкаліметрія. Навести приклади.
11. Способи визначення точки еквівалентності.
12. Охарактеризувати індикатори методу кислотно-основного титрування.
13. Пояснити фізичний зміст інтервалу переходу та показника титрування індикаторів.
14. Вказати основні помилки титрування та вказати причини їх виникнення.
15. Актуальна та потенціальна кислотність ґрунту.
16. Способи визначення загальної твердості води.
17. Охарактеризувати спосіб окремих наважок та спосіб піпеткування.
18. Сутність стандартизації розчинів.

Структура тестових завдань до розділу

1. Титриметричний аналіз ґрунтується на:

а) визначенні якісного вмісту хімічних елементів у сполуках; б) визначенні точної маси визначуваної речовини або її складових; в) визначенні точного об'єму розчину реагенту з точно відомою концентрацією.

2. Титрант – це:

а) розчин з невідомою концентрацією; б) розчин, що використовується для визначення точки еквівалентності; в) розчин, що містить активний реагент точної концентрації.

3. Методи кислотно-основного титрування ґрунтуються на:

а) реакціях, в результаті яких відбувається утворення малорозчинних сполук; б) протолітометричних реакціях; в) реакціях, які відбуваються зі зміною ступеня окиснення реагуючих речовин.

4. Аліквота – це:

а) розчин з невідомою концентрацією; б) точно фіксований об'єм; в) розчин, що містить активний реагент.

5. Молярна концентрація речовини X – це:

а) кількість моль речовини еквівалента в 1 дм^3 розчину; б) кількість моль розчиненої речовини в 1 дм^3 розчину; в) кількість грамів речовини, яка міститься в 1 см^3 або 1 мл розчину.

6. Титр розчину $T(X)$ – це:

а) кількість моль речовини еквівалента в 1 дм^3 розчину; б) кількість моль розчиненої речовини в 1 дм^3 розчину; в) кількість грамів речовини, яка міститься в 1 см^3 або 1 мл розчину.

7. Ацидиметричне титрування – це:

а) визначення органічних речовин; б) визначення кислот; в) визначення основ.

8. Інтервал переходу індикатора – це:

- а) інтервал значень pH , у якому помітно змінюється колір індикатора;
- б) те значення pH , при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора;
- в) те значення pH , при якому колір індикатора не змінюється.

9. Похибка індикатора – це:

- а) інтервал значень pH , у якому помітно змінюється колір індикатора;
- б) різка зміна pH в ході титрування; в) це похибка в аналізі, обумовлена незбіганням pT індикатора і pH розчину у TE .

10. Криві титрування – це:

- а) залежність pH розчину від об'єму доданого титранту; б) залежність молярної концентрації розчину від об'єму доданого титранту; в) залежність титру розчину від об'єму індикатору.

11. Мірні колби використовуються для:

- а) титрування; б) відбирання певного об'єму розчину; в) приготування робочих розчинів; г) приблизного виміру об'єму розчину.

12. Стандартизація розчину – це:

- а) встановлення відповідності мітки, нанесеної на заводі, дійсному об'єму вимірювального посуду; б) визначення концентрації вторинного стандартного розчину за первинним стандартним розчином; в) визначення точного об'єму розчину речовини А за точним об'ємом речовини Б.

13. Спосіб окремих наважок – :

- а) наважку визначуваної речовини розчиняють в приблизно розрахованому об'ємі і титрують весь розчин; б) наважку визначуваної речовини розчиняють в мірній колбі і титрують весь розчин; в) наважку речовини, яку визначають, розчиняють в мірній колбі, потім відбирають піпеткою аліквоту (точно фіксований об'єм) і відтитровують визначувану речовину.

14. Спосіб піпеткування – :

- а) наважку визначуваної речовини розчиняють в приблизно розрахованому об'ємі і титрують весь розчин; б) наважку визначуваної речовини розчиняють в мірній колбі і титрують весь розчин; в) наважку речовини, яку визначають, розчиняють в мірній колбі, потім відбирають піпеткою аліквоту (точно фіксований об'єм) і відтитровують визначувану речовину.

15. Актуальна кислотність ґрунту визначається :

- а) наявністю іонів металів в ґрунтовому розчині та у поглинаючому комплексі ґрунту; б) наявністю вільних іонів гідрогену в ґрунтовому розчині; в) присутністю іонів гідрогену у поглинаючому комплексі ґрунту.

Правильні відповіді: 1) в; 2) в; 3) б; 4) б; 5) б; 6) в; 7) в; 8) а; 9) в; 10) а; 11) в; 12) б; 13) б; 14) в; 15) б.

ЧАСТИНА III

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Всі інструментальні методи аналізу ґрунтуються на використанні залежності будь-якої фізико-хімічної властивості речовини (тобто аналітичного сигналу) від природи речовини та її кількості у пробі, яка аналізується. Інструментальні методи використовуються для визначення невеликого вмісту речовин ($10^{-5} \dots 10^{-10} \%$) та для них характерно: низьке значення межі виявлення; експресність, тобто високий темп одержання результатів; можливість проведення аналізу на відстані (аналіз місячного ґрунту за допомогою рентенофлуоресцентного пристрою); можливість автоматизації аналізу (автоматичні газоаналізатори контролюють склад повітря у шахтах); виконання аналізу без руйнування зразка, тобто не деструктивний аналіз, який виконується на рентенофлуоресцентних та радіоактивізаційних пристроях (медична криміналістика); можливість виконання локального аналізу, тобто визначення елементів в даній точці зразка за допомогою рентгеноспектрального методу та лазерної мікроспектроскопії (металознавство, мінералогія). Особливість інструментальних методів аналізу полягає в тому, що для їх виконання потрібні еталони, стандартні розчини та калібрувальні графіки.

Найбільшого практичного значення набули:

а) оптичні методи аналізу (**атомно-абсорбційний, емісійний спектральний, люмінесцентний та фотометричний**), які ґрунтуються на вимірюванні ефектів, що спостерігаються при взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням;

б) електрохімічні методи (**вольтамперометрія, потенціометрія, кондуктометрія, кулонометрія, амперометрія**), які ґрунтуються на вимірюванні електропровідності, різниці електродних потенціалів, сили струму, кількості електрики;

в) хроматографічні методи (**газова та газорідинна хроматографія, рідинна розподільча хроматографія, тонкошарова, іонообмінна**), які ґрунтуються на розподіленні близьких за властивостями рідких і газоподібних сумішей завдяки різній сорбції їх компонентів в динамічних умовах;

г) кінетичні методи, які ґрунтуються на вимірюванні швидкості реакції і використанні її величини для визначення концентрації речовин.

РОЗДІЛ 5

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

До оптичних методів відносять сукупність методів якісного та кількісного аналізу за інтенсивністю інфрачервоного (ІЧ), видимого та ультрафіолетового (УФ) електромагнітного випромінювання. Це **фотометричний, атомно-абсорбційний, емісійний, люмінесцентний аналіз**, а також **турбідиметрія, нефелометрія**. При використанні цих методів відбувається реєстрація поглинання світла молекулами визначуваного компонента в ІЧ, видимій та УФ ділянках спектру.

Фотометричний аналіз включає **спектрофотометрію, фотоколориметрію та візуальну фотометрію**, яку зазвичай називають **колориметрією**. Фотометричний аналіз дуже розповсюджений у зв'язку з використанням

відносного простого обладнання, високої чутливості ($10^{-5}\%$) і можливості його застосування для визначення практично всіх елементів періодичної системи, а також багатьох органічних сполук.

Електромагнітне випромінювання (далі е. в.) – це сукупність змінних електричного та магнітного полів, що із визначеною швидкістю поширюються в просторі у вигляді поперечних хвиль незалежно від джерела випромінювання. Е. в. обумовлено процесами у речовинних системах, для яких має місце зміна електричного стану заряджених мікрочастинок. Тому е. в. обов'язково несе певну енергію, яка знову може бути передана речовинній системі. Саме цей процес взаємодії і є джерелом інформації про склад та властивості досліджуваної системи. Е. в. має подвійну природу – хвильову і корпускулярну, а описують е. в. за допомогою хвильових та квантових характеристик.

Хвильові характеристики:

а) **частота коливань ν** – це кількість коливань в одну секунду. Вимірюється в герцах (Гц). Наприклад частота коливань для червоного світла складає $4 \cdot 10^{14}$ Гц, а для зеленого світла – $6 \cdot 10^{14}$ Гц;

б) **довжина хвилі (λ)** – характеризує найменшу відстань між точками, які коливаються в однакових фазах. В системі СІ використовуються одиниці вимірювання: м; см; мм; нм ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$).

Взаємодія випромінювання з хімічною системою в кожній ділянці спектра відбувається за визначеним механізмом і дає різну інформацію. Довжина хвилі і частота коливань пов'язані між собою співвідношенням:

$$\nu = \frac{C}{\lambda},$$

де, C – швидкість світла, $3 \cdot 10^{10}$ см/с.

Тоді,

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda}, \text{ Гц}$$

Наприклад:

λ (зелене світло) = 500 нм = $5 \cdot 10^{-5}$ см;

Тоді,

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 6 \cdot 10^{14}, \text{ Гц}$$

в) **хвильове число (ν')** – величина, обернена довжині хвилі, см^{-1} .

Для зеленого світла:

$$\nu' = \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}.$$

Квантова характеристика – енергія електромагнітного випромінювання, яка розраховується за співвідношенням:

$$E = h \cdot \nu,$$

де h – постійна Планка, $6,62 \cdot 10^{-34}$, Дж·с.

Для одержання енергії одного моля необхідно енергію електромагнітного випромінювання помножити на число Авогадро (N_A):

$$E = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \nu = 3,99 \cdot 10^{-10} \nu, \text{ Дж/моль}$$

В рамках концепції корпускулярно-хвильового дуалізму випромінювання можна розглядати також як потік мікрочастинок – **фотонів**. Фотони з точки зору квантової механіки є частинками з цілим спіном (бозони), тому будь-яка їх кількість може одночасно перебувати в одному і тому ж енергетичному стані в одній і тій же точці простору. При цьому енергія, яка переноситься фотонами через одиницю площі поверхні, пропорційна їх кількості за одиницю часу.

Залежно від довжини хвилі в електромагнітному спектрі виділені такі ділянки (таблиця 5.1): ультрафіолетове, видиме світло, ІЧ-випромінювання.

Таблиця 5.1 – Довжини хвиль в електромагнітному спектрі

Інтервал довжин хвиль	Ділянка спектру	Атомні та молекулярні переходи
300 – 400 нм	Ультрафіолетове	середні електрони
400 – 760 нм	Видиме світло	валентні електрони
760 – 1000 нм	ІЧ-випромінювання	молекулярні коливання

Видиме випромінювання займає у цій шкалі дуже вузький діапазон від 400 до 760 нм. Оптичне випромінювання охоплює ультрафіолет, видиму та інфрачервону ділянки шкали довжин хвиль. Для дослідження цих видів е.в. застосовують оптичні методи, для яких характерним є формування направлених потоків електромагнітних хвиль за допомогою оптичних пристроїв (лінзи, дзеркала, призми, дифракційної решітки тощо).

Якщо випромінювання є потоком фотонів з однаковою енергією (або частотою) – його називають **монохроматичним**, а якщо у ньому присутні фотони різних енергій – **поліхроматичним**.

5.1 ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота №29

Теоретична частина

Фотометрія – метод аналізу, заснований на вимірюванні поглинання світла речовиною, що визначається, або продуктом її взаємодії зі спеціально доданим реактивом.

Бугер і Ламберт встановили, що відносне послаблення поглинутого середовищем випромінювання не залежить від його інтенсивності. Кожний шар рівної довжини поглинає рівну частку падаючого на нього випромінювання.

Математично це виглядає так:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha l} \text{ або } I = I_0 \exp(-\alpha l). \quad (5.1.1)$$

де I_0 – початковий світловий потік; I – потік, що пройшов крізь шар середовища товщиною l см; α – коефіцієнт поглинання середовища.

При $2,303\alpha = k$ отримуємо:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kl}. \quad (5.1.2)$$

Бер встановив, що коефіцієнт поглинання випромінювання прямо пропорційний концентрації речовини, що поглинається в середовищі, крізь яку проходить випромінювання, тобто $2,303\alpha = k = \varepsilon c$.

Враховуючи це, можна записати:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l} \quad (5.1.3)$$

або в логарифмічній формі:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon c l \quad (5.1.4)$$

де D – оптична густина середовища, безрозмірна величина; c – молярна концентрація речовини, що поглинається, моль/дм³; l – товщина шару, що поглинає, м; ε – молярний коефіцієнт поглинання, або коефіцієнт екстинкції, м²/моль.

Коефіцієнт екстинкції залежить від довжини хвилі випромінювання λ . Залежність типу $\varepsilon = f(\lambda)$; $D = f(\lambda)$ називається спектром поглинання даної речовини, а залежність типу $T = \frac{I}{I_0} = f(\lambda)$ – спектром пропускання. Величина T

(пропускання), зазвичай виражається у відсотках, тоді: $T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$.

Якщо в розчині присутні кілька компонентів, що поглинають випромінювання даної довжини хвилі, то справедливий закон адитивності поглинання: кожен поглинаючий компонент поглинає випромінювання незалежно від іншого, так що сумарна оптична густина системи є сумою оптичних густин поглинаючих компонентів:

$$D_{\lambda i} = \sum_k D_{i,k} = l \sum_k \varepsilon_{i,k} \cdot c_k \quad (5.1.5)$$

де $D_{\lambda,i}$ – сумарна оптична густина системи; $D_{i,k}$ – оптична густина k -того компонента при i -тій довжині хвилі.

Вимірювання оптичної густини і пропускання різних середовищ проводять за допомогою спектрофотометрів, фотометрів, фотоколориметрів та інших приладів. Усі ці прилади мають джерело випромінювання (1), прилад для виділення певної спектральної ділянки випромінювання (2), кюветне відділення, де містяться досліджувані зразки (3), приймач випромінювання (4) і розрахунково-вимірювальний пристрій (5) (рисунок 5.1.1). Необхідна спектральна ділянка виділяється за допомогою світлофільтрів. Максимум пропускання фільтра повинен збігатися з мінімумом пропускання досліджуваного зразка.

Спектрофотометри, на відміну від колориметрів, дозволяють виділити випромінювання в дуже вузькому інтервалі довжин хвиль, так зване монохроматичне випромінювання, що дає можливість роздільно визначати кілька речовин у спільній їхній присутності.

Щоб поглинання інших присутніх у розчині речовин не впливало на результат визначення, оптичну гуστину досліджуваного розчину вимірюють відносно розчину порівняння, що має такий же склад, що і досліджуваний, але не містить обумовленої речовини. По цьому розчину встановлюють «нуль» шкали оптичної густини приладу.

Концентрацію обумовленої речовини у фотометрії, як і в інших інструментальних методах аналізу, встановлюють одним із чотирьох методів, наведених далі.

Метод калібрувального графіка

Готують серію розчинів, концентрація обумовленої речовини в яких точно відома, і, вимірявши їх оптичну густину, будують графік у координатах $c - D$. Оптична густина досліджуваного розчину вимірюється в тих самих умовах, що і для стандартних, а досліджувану концентрацію знаходять за графіком.

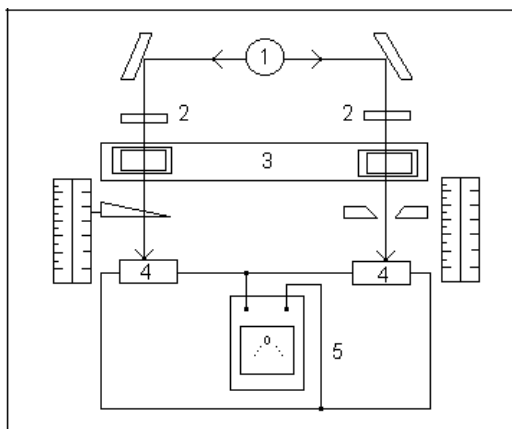


Рисунок 5.1.1 – Оптична схема фотометричних пристроїв:

1 – джерело випромінювання; 2 – прилад для виділення певної спектральної ділянки випромінювання; 3 – кюветне відділення; 4 – приймач випромінювання; 5 – розрахунково-вимірювальний пристрій

Метод порівняння зі стандартом

Готують тільки один стандартний розчин, максимально близький за концентрацією до досліджуваного. Вимірявши оптичні густини двох розчинів в однакових умовах, досліджувану концентрацію знаходять зі співвідношення:

$$\frac{c_x}{c_{ст}} = \frac{D_x}{D_{ст}} \rightarrow c_x = \frac{c_{ст} \cdot D_x}{D_{ст}} \quad (5.1.6)$$

Цей метод менш трудомісткий у порівнянні з методом калібрувального графіка, але поступається йому по точності у тих випадках, коли значення c_x заздалегідь невідоме. Обидва методи застосовують, якщо є впевненість, що сполука аналізованого розчину мало відрізняється від сполуки стандартних розчинів.

Метод добавок

Застосовують при аналізі об'єктів, склад яких варіює в широких межах. У цьому методі до точно відомого об'єму аналізованого розчину додають точно вимірянний невеликий об'єм стандартного розчину – такий, щоб оптична густина збільшилася приблизно удвічі. Досліджувану концентрацію знаходять за формулою:

$$c_x = \frac{c_m \cdot V_{cm}}{V_x + V_{cm}} \cdot \frac{D_x}{D_{заг} - D_x} \quad (5.1.7)$$

де $D_{заг}$ – оптична густина розчину з добавкою; D_x – оптична густина досліджуваного розчину.

Метод прямого розрахунку

Метод заснований на застосуванні рівняння:

$$c_x = \frac{D_x}{\epsilon l} \quad (5.1.8)$$

В аналітичній практиці застосовується рідко через відсутність надійних значень оптичної густини для інтервалу хвиль, які використовуються.

Практична частина

Завдання 1. Визначити вміст ферум(III)-іонів у питній воді методом калібрувального графіка

Обладнання та реактиви:

1. Фотоелектроколориметр КФК-2 або спектрофотометр Ulab 102;
2. Колба мірна місткістю 50,0 см³;
3. Колба мірна місткістю 25,0 см³ (4 шт);
4. Піпетка Мора 5,0 см³;
5. Піпетка градуйована 1,0 см³;
6. Піпетка градуйована 2,0 см³ (2 шт);
7. Стандартний розчин ферум(III)-іонів ($c(\text{Fe}^{3+}) = 1,0 \text{ мг/см}^3$);
8. Розчин сульфосаліцилової кислоти – 10 %;
9. Розчин амоніаку – 10 %.

Виконання роботи

Ферум(III)-іони у лужному середовищі (pH від 9 до 11,5) утворюють з аніоном сульфосаліцилової кислоти комплекс складу 1:3, розчини якого забарвлені в жовтий колір $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$. Для даного комплексу максимум поглинання відбувається при $\lambda_{\text{макс.}} = 400\text{--}430 \text{ нм}$ і молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $\varepsilon_{416} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{моль}$.

Побудова калібрувального графіка

1. Для побудови калібрувального графіка необхідно приготувати еталонні розчини з точно відомою концентрацією, для цього вихідний стандартний розчин розбавити в 10 разів водою, використовуючи колбу на 50 см³ (5 см³ стандартного розчину в колбу на 50 см³).

2. У чотири мірні колби на 25 см³ узяти по 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 см³ розведеного стандартного розчину ферум(III)-іонів і додавши по 2,0 см³ розчинів сульфосаліцилової кислоти й амоніаку, довести водою до мітки і перемішати. Оптичну густину отриманих розчинів вимірити через 10 хв.

Методика вимірювання оптичної густини за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2

1. Ввімкнути фотоелектроколориметр КФК-2 на 15 хвилин для прогрівання, при цьому кюветне відділення повинно бути відкритим (рисунок 5.1.2).

2. Після прогрівання приладу встановити найменшу чутливість. Для цього ручку чутливості встановити в положення «1» на панелі з чорним кольором позначень чутливості. Ручку «Установка 100-грубо» встановити в крайнє ліве положення, а ручку перестановки кювет – в положення «1».

3. Встановити стрілку фотоелектроколориметру на нуль (по нижній шкалі, позначеній D) за допомогою ручок «Установка 100-грубо» і «Точно».

4. У кюветоутримувач помістити кювети з досліджуваним розчином і розчинником (H_2O) так, щоб кювета з розчинником знаходилася навпроти віконця, через яке проходить світловий промінь, закрити кришку приладу. Потім ручками «Чутливість», «Установка 100-грубо» і «Точно» знову встановити «0» по шкалі відліку оптичної густини (нижня шкала – D). Ручка чутливості може стояти в положенні 3, 2, 1.

5. Поворотом ручки, кювету із розчинником замінити кюветою з досліджуваним розчином. Для цього ручку зміни кювет перевести з положення «1» в положення «2». Оптичну густину зняти по нижній шкалі приладу.

6. Після кожного вимірювання ручку зміни кювет потрібно переводити в положення «1» і проводити контроль установки нуля при закритому кюветному відділенні.

7. Після закінчення роботи ручку чутливості встановити в положення «1», позначене чорним кольором на панелі, а ручку «Установка 100-грубо» в крайнє ліве положення, після цього колориметр відключити від електричної мережі.

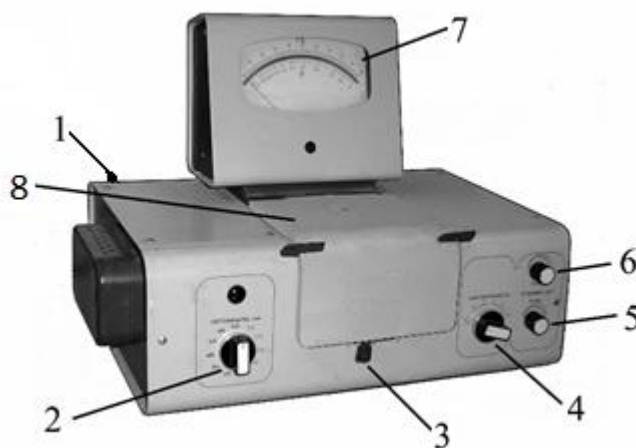


Рисунок 5.1.2 – Зовнішній вигляд фотоелектроколориметра КФК-2:

1 – кнопка вмикання приладу; 2 – ручка перемикачів світлофільтрів; 3 – ручка зміни кювет; 4 – ручка чутливості; 5, 6 – ручки встановлення 100 %-го світло пропускання; 7 – шкала реєструючого пристрою; 8 – кришка кюветного відділення

8. Оптичну густину інших розчинів виміряти повтором дій за пунктами 3–7. Розрахувати концентрацію заліза в еталонних розчинах (у мг/дм³) і за отриманими даними побудувати графік у координатах $c - D$.

Методика вимірювання за допомогою спектрофотометра Ulab 102

1. Ввімкнути спектрофотометр ULAB 102, використовуючи кнопку, яка розташована на задній панелі спектрофотометра (рисунок 5.1.3).



Рисунок 5.1.3 – Зовнішній вигляд спектрофотометра ULAB 102

Після включення автоматично запускається розігрів пристрою, що відображається на світловому екрані контрольної панелі (рисунок 5.1.4).



Рисунок 5.1.4 – Вигляд цифрового екрану спектрофотометра ULAB 102 при розігріванні пристрою

Після 20 хвилин прогрівання система переходить до основного інтерфейсу (рисунок 5.1.5).

2. Натискаючи на кнопку «MODE», для переміщення курсору, вибрати функцію «A», яка призначена для вимірювання оптичної густини у фіксованій точці довжини хвилі, і зафіксувати значення абсорбції поточного зразка. Натиснути кнопку «ENTER», щоб увійти в інтерфейс безперервного вимірювання.



Рисунок 5.1.5 – Вигляд цифрового екрану спектрофотометра ULAB 102 при виборі функції «A» – вимірювання оптичної густини

3. Встановити довжину хвилі 416 нм, для цього натиснути «GOTO λ », вибрати значення довжини хвилі стрілкою, потім натиснути «ENTER» для підтвердження.

4. Для проведення подальших дій необхідно підготувати спеціальні кювети, які йдуть в наборі зі спектрофотометром (рисунок 5.1.6), та провести калібрування 100% T/0 Abs. Для цього налити в кювету розчинник (H_2O), поставити її на світловому шляху, натиснути «ZERO» та провести калібрування.

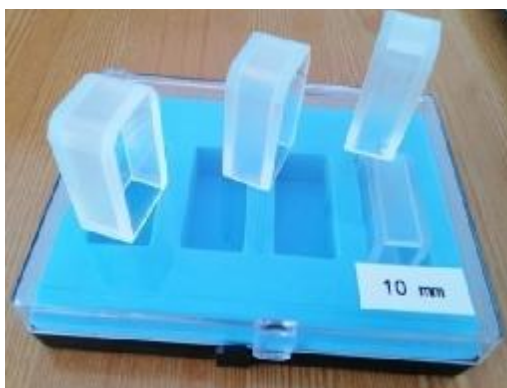


Рисунок 5.1.6 – Комплект кювет до спектрофотометра ULAB 102

5. Проведення вимірювання. Для вимірювання оптичної густини наповнити кювети досліджуваними розчинами та поставити перший зразок на шляху світлового потоку, натиснути кнопку «START» для вимірювання – і результат відобразиться на світловому екрані (рисунок 5.1.7). Повторити цей крок для всіх розчинів.



Рисунок 5.1.7 – Вигляд цифрового екрана спектрофотометра ULAB 102 з результатом вимірювання оптичної густини

6. Результати аналізу зберігаються в пам'яті пристрою автоматично. Їх можна роздрукувати або видалити з пам'яті пристрою, для цього необхідно натиснути «PRINT/CLEAR», щоб увійти в наступний інтерфейс, перемістити курсор на пункт «Роздрукувати» або «Видалити» та натиснути «ENTER» для підтвердження.

7. Розрахувати концентрацію заліза в досліджуваних розчинах (у мг/дм³) і за отриманими даними побудувати калібрувальний графік у координатах $D = f(c)$.

Аналіз питної води на вміст Заліза

1. Від 5 до 20 см³ (у залежності від вмісту ферум(III)-іонів) досліджуваної води взяти в мірну колбу місткістю 25 см³. Додати по 2 см³ розчинів сульфосаліцилової кислоти і амоніаку, довести дистильованою водою до мітки і перемішати.

2. Виміряти оптичну густину отриманого розчину та визначити концентрацію в ньому за калібрувальним графіком.

3. Вміст ферум(III)-іонів в досліджуваній воді знайти як добуток цієї концентрації на коефіцієнт, що являє собою відношення місткості колби (25 см³) до об'єму узятій для аналізу води.

Завдання 2. Визначити вміст Фосфору у ґрунті методом калібрувального графіка

Обладнання та реактиви

1. Фотоелектроколориметр КФК-2 або спектрофотометр Ulab 102;
2. Колба мірна місткістю 100,0 см³;
3. Колба мірна місткістю 50,0 см³ (6шт);
4. Піпетка Мора 5,0;
5. Піпетка градуйована 2,0 см³;
6. Піпетка градуйована 1,0 см³;
7. Стандартний розчин $c(P)=0,1$ мг/см³;
8. 2,5 % розчин гідразиній сульфату в H₂SO₄;
9. 0,15 % розчин амоній молібдату;
10. Розчин HCl – 0,1 моль/дм³.

Виконання роботи

При визначенні Фосфору у ґрунті використовують гідразиній сульфат як відновник для одержання синьої форми гетерополікислоти.

Побудова калібрувального графіка

1. Для побудови калібрувального графіка необхідно приготувати еталонні розчини з точно відомою концентрацією, для цього вихідний стандартний розчин розбавити у 5 разів водою, використовуючи колбу на 50 см^3 (10 см^3 стандартного розчину – в колбу на 50 см^3).

2. У чотири мірні колби на 50 см^3 ввести по 25 см^3 води та розведений стандартний розчин по 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 см^3 відповідно. У кожену колбу додати 5 см^3 розчину амоній молібдату і 2 см^3 розчину гідразиній сульфату, довести водою до мітки, перемішати.

3. Всі чотири колби занурити у киплячу водяну баню на 10 хвилин, вийняти та швидко охолодити. Знову перемішати. Після цього можна приступати до вимірювання оптичної густини.

4. Ввімкнути фотоелектроколориметр КФК-2 на 15 хвилин для прогрівання, при цьому кюветне відділення повинно бути відкритим (рисунок 5.1.2).

5. Після прогріву приладу кюветне відділення закрити і встановити найменшу чутливість (при роботі з світлофільтром, що має довжину хвилі 490 нм). Для цього ручку чутливості встановити в положення «1» на панелі з чорним кольором позначень чутливості. Ручку «Установка 100-грубо» встановити в крайнє ліве положення, а ручку перестановки кювет – в положення «1».

6. Встановити стрілку фотоелектроколориметру на нуль (по нижній шкалі, позначеній D) за допомогою ручок «Установка 100-грубо» і «Точно».

7. В кюветоутримувач помістити кювети з досліджуваним розчином і розчинником (H_2O) так, щоб кювета з розчинником знаходилася навпроти віконця, через яке проходить світловий промінь і закрити кришку приладу. Потім ручками «Чутливість», «Установка 100-грубо» і «Точно» знову встановити «0» по шкалі відліку оптичної густини (нижня шкала – D). Ручка чутливості може стояти в положенні 3, 2, 1.

8. Поворотом ручки кювету із розчинником замінити кюветою з досліджуваним розчином. Для цього ручку зміни кювет перевести з положення «1» в положення «2». Оптичну густину зняти по нижній шкалі приладу.

9. Після кожного вимірювання ручку зміни кювет потрібно переводити в положення «1» і проводити контроль установки нуля при закритому кюветному відділенні.

10. Після закінчення роботи ручку чутливості встановити в положення «1», позначене чорним кольором на панелі, а ручку «Установка 100-грубо» в крайнє ліве положення, після цього колориметр відключити від електричної мережі.

11. Розрахувати концентрацію Фосфору у кожному еталонному розчині (в мг/дм^3) та по цих даних побудувати графік у координатах $D = f(c)$.

Визначення Фосфору у ґрунті

1. Взяти наважку 1 г просушеного ґрунту, розтерти його у фарфоровій ступці та залити 20 см^3 0,1 М розчином HCl . Розмішати та профільтрувати. Фільтрат використовують для аналізу.

2. В колбу на 50 см³ внести 5 см³ розчину амоній молібдату, 2 см³ розчину гідразиній сульфату, 2 см³ фільтрату та довести до мітки водою, перемішати (отже фільтрат розведений у 25 разів).

3. Колбу занурити у киплячу водяну баню на 10 хвилин, вийняти та швидко охолодити, перемішати.

4. Оптичну густину виміряти як і для еталонних розчинів.

5. Концентрацію Фосфору в аліквоті ($c_{ал}$) визначити за калібрувальним графіком та розрахувати концентрацію Фосфору в 20 см³ фільтрату ($c(P)=25 \cdot c_{ал}$).

6. Використовуючи формулу, розрахувати масу Фосфору у 20 см³ витяжки:

$$m(P)=c(P) \cdot V \quad (5.1.9)$$

де $m(P)$ – маса Фосфору, мг; $c(P)$ – концентрація Фосфору у фільтраті, мг/дм³; V – об'єм витяжки, дм³.

7. Знайти масову частку Фосфору за формулою:

$$\omega(P)=\frac{m(P)}{m_i} \cdot 100\% \quad (5.1.10)$$

де $\omega(P)$ – масова частка, %; $m(P)$ – маса Фосфору, мг; m_i – маса наважки, мг.

8. В агрохімії вміст Фосфору в ґрунтах прийнято виражати в перерахунку на P₂O₅, тому одержаний результат необхідно помножити на перерахунковий коефіцієнт 2,3.

9. За таблицею 5.1.1 визначити потребу даного ґрунту у фосфорному підживленні і зробити висновки.

Таблиця 5.1.1. – Потреба ґрунту у внесенні фосфорних добрив

Масова частка $\omega \cdot 10^3$ (%)	1,2	2,2	3,7	5,0	6,2	7,5	8,7	10	12,5	15	20	25	>25
	В е л и к а						С е р е д н я				С л а б к а		Не потребує

Завдання 3. Визначення кольоровості питної та природної води методом калібрувального графіка

Обладнання та реактиви

1. Фотоелектроколориметр КФК-2 або спектрофотометр Ulab 102;
2. Мірна колба місткістю 100 см³ (12 шт);
3. Мірна колба місткістю 1000 см³;
4. Піпетки градуйовані місткістю 1,0; 5,0; 10,0 см³;
5. Мікропіпетка місткістю 0,1 см³;
6. Стандартний хромово-кобальтовий розчин (розчин № 1);
7. Розведений розчин H₂SO₄ (розчин № 2);
8. Фільтр мембранний № 4.

Виконання роботи

Кольоровість природної води зумовлена, головним чином, розчиненими гуміновими речовинами, барвниками, колоїдними сполуками заліза, марганцю, міді а також інтенсивним розвитком синьо-зелених водоростей. Кольоровість води можна визначити двома методами – візуальним (за хромово-кобальтовою шкалою кольоровості) або фотометричним. Кольоровість природної води визначають згідно з ГОСТом 3351-74, відповідно якого кольоровість води вимірюють у градусах

шляхом порівняння її інтенсивності з інтенсивністю забарвлення розчинів хромо-кобальтової шкали. Для одержання шкали кольоровості використовують завчасно приготовлені розчини №1 і №2, з яких готують штучні стандарти, що імітують кольоровість природної води.

Приготування робочих розчинів та шкали кольоровості

Для приготування розчинів необхідно використовувати хімічні реагенти марки «ч.д.а»

1. Для приготування 100 см³ розчину №1 необхідно 0,00875 г K₂Cr₂O₇ і 0,2 г CoSO₄·7H₂O зважити на аналітичних терезах та кількісно перенести в мірну колбу на 100 см³, додати близько 20 см³ дистильованої води та перемішати коловим обертанням колби, потім за допомогою мікропіпетки додати 0,1 см³ концентрованої сульфатної кислоти ($\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/см}^3$) та довести об'єм до 100 см³. Такий розчин відповідає кольоровості 500°.

2. Для приготування 1000 см³ розчину №2 необхідно 1,0 см³ концентрованої сульфатної кислоти ($\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/см}^3$) додати в мірну колбу на 1000 см³, попередньо наполовину заповнену дистильованою водою, перемішати коловими рухами та довести водою до мітки, закрити пробкою та ретельно перемішати. Такий розчин відповідає кольоровості 0°.

3. Для приготування стандартних розчинів для шкали кольоровості використовують мірні колби на 100 см³, в які спочатку за допомогою набору градуйованих піпеток додають розчин №1 згідно таблиці 5.1.2 а потім доводять розчином №2 до мітки, закривають пробкою та ретельно перемішують. Шкалу кольоровості можна зберігати в темному місці впродовж 2–3 місяців.

Таблиця 5.1.2 – Вихідні дані для приготування стандартних розчинів шкали кольоровості

Об'єм роз-ну №1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Об'єм роз-ну №2, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86
Градуси кольоровості	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Побудова калібрувального графіка

1. Для побудови калібрувального графіка необхідно визначити оптичну густину (D) кожного розчину з шкали кольоровості за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2 або спектрофотометра Ulab 102, використовуючи рекомендації описані в інструкціях до приборів або в завданнях 1 і 2 даної лабораторної роботи. Вимірювання проводити з використанням світوفільтру з довжиною хвилі 413 нм та в якості контрольної рідини необхідно використовувати дистильовану воду.

2. Одержані значення оптичних густин розчинів і відповідні їм градуси кольоровості записати у вигляді таблиці 5.1.3 та використовуючи їх побудувати калібрувальний графік $D = f(\text{Градуси кольоровості})$.

Визначення кольоровості питної або природної води

1. Досліджувану питну або природну воду, при необхідності профільтрувати крізь мембранний фільтр та виміряти оптичну густину фільтрату за тих самих умов, що і для стандартних розчинів.

Таблиця 5.1.3 – Вихідні дані для побудови калібрувального графіка

Градуси кольоровості, ⁰	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70
Оптична густина, D											

2. За калібрувальним графіком визначити кольоровість досліджуваної води та зробити висновок, враховуючи, що *згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 кольоровість питної води повинна бути не більше за 20⁰*.

Контрольні питання

1. Що таке електромагнітне випромінювання?
2. Закони поглинання випромінювання, основні фотометричні величини та зв'язок між ними.
3. Будова спектрофотометра.
4. Як перевірити, чи підпорядковується досліджуваний розчин закону Бугера-Ламберта-Бера? Які причини відхилення від основного закону поглинання?
5. Способи визначення концентрації обумовленої речовини в спектрофотометрії.
6. Чи можна використовувати нелінійні калібрувальні графіки для визначення концентрації речовин в аналізованому розчині?
7. Якими способами можна визначити кольоровість природної води?
8. Якими речовинами може бути обумовлена кольоровість природної води?
9. Що таке шкала кольоровості і як її приготувати?
10. В яких одиницях вимірюють кольоровість природної води?

5.2. РЕФРАКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота № 30

Теоретична частина

Метод аналізу розчинів, який ґрунтується на вимірюванні показника заломлення як функції концентрації визначуваної речовини називають **рефрактометриєю**. Показник заломлення (n) можна представити як співвідношення синусів кута падіння (α) світла на поверхню розподілу двох середовищ і кута заломлення (β) (рисунок 5.2.1).

Рефрактометрія, як дуже швидкий і простий метод, широко використовується для визначення концентрації речовин у розчинах у цукровій, харчовій, фармацевтичній та інших галузях промисловості. Часто цей метод використовують у комбінації з іншими, а також для створення детекторів для рідинної хроматографії.

Для вимірювання показника заломлення рідин використовують прилади – рефрактометри, які основані на вимірюванні кута повного внутрішнього відображення. Відомі два типи рефрактометрів – Пульфріха і Аббе (рисунок 5.2.2.).

На нижню вимірювальну призму за допомогою оплавленої скляної палички або піпетки наносять 1–2 краплі, не торкаючись поверхні призми і, закривши блок призми, встановлюють джерело світла так, щоб досягти достатньо добре освітленого поля зору. Показник заломлення залежить також від температури і

довжини хвилі світла, що використовується. Тому в рефрактометрах передбачена підтримка сталої температури блока призми. Можна також вносити температурні поправки або враховувати температурну залежність при побудові калібрувальних графіків. Під час використання поліхроматичного (білого) випромінювання прилади мають також компенсатор (призма Амічі), який усуває забарвлення межі поділу світла та тіні у полі зору окуляра.

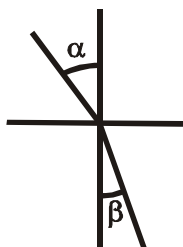


Рисунок 5.2.1 – Графічне зображення показника заломлення:
 α – кут падіння променів;
 β – кут заломлення променів

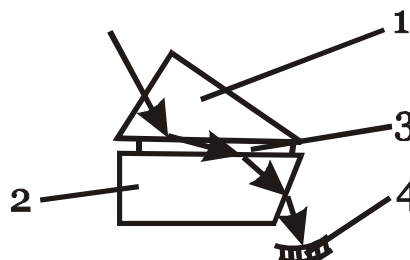


Рисунок 5.2.2 – Хід променів у рефрактометрі Аббе:
 1 – освітлювальна призма;
 2 – вимірювальна призма;
 3 – досліджувана рідина; 4 – шкала

На рисунку 5.2.3 показаний зовнішній вигляд рефрактометрів ІРФ-454 та 2WAI Abbe. Для проведення вимірювань слід відкрити блок призми (2), на поверхню вимірювальної призми нанести 1–2 краплі досліджуваного розчину і закрити блок. Відкрити шторку (3) на передній частині блоку. Встановити прилад на відстані 40–50 см від джерела світла і обертаючи оправу окуляра (1) досягти різкого відображення перехрещення ниток і шкали відліку.

Потім, обертаючи маховичок (5), вивести в поле зору межу світлотіні. Якщо межа має розмитий і забарвлений вигляд, обертаючи маховичок (6), досягти її різкого відображення, після чого за допомогою маховичка (5) точно з'єднати межу світлотіні з перехрещенням ниток. Відлік проводять за шкалою, яку спостерігають в окуляр (1). Ціна поділки шкали 0,001. Десятитисячні частки оцінюються приблизно.

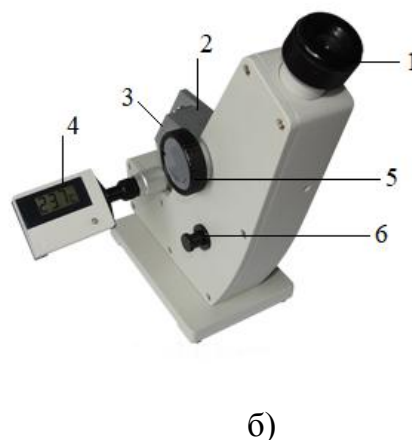
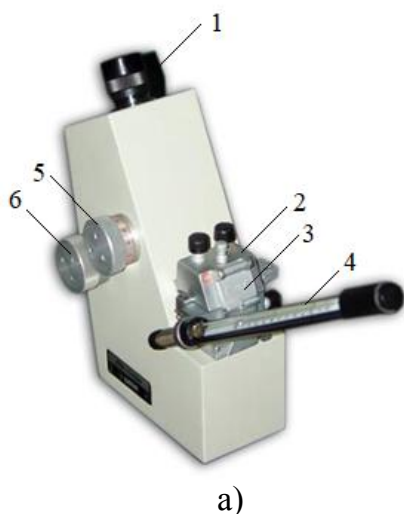


Рисунок 5.2.3 – Зовнішній вигляд рефрактометрів:
 а) ІРФ-454; б) 2WAI:

1 – окуляр; 2 – блок призми; 3 – шторка; 4 – термометр; 5, 6 – маховички

Практична частина

Завдання 1. Визначити вміст етилового спирту у водному розчині методом калібрувального графіка

Обладнання та реактиви:

1. Рефрактометр IPФ–454 або 2WAI;
2. Піпетки градуйовані місткістю 10 см³ (2 шт);
3. Мірні колби місткістю 25,0 см³ (8 шт);
4. Етиловий спирт – 96 %;
5. Дистильована вода.

Виконання роботи

1. Приготування серії стандартних водних розчинів етилового спирту.

У сухі колби місткістю 25 см³ відміряти піпеткою або бюреткою 1,25; 2,5; 3,75; 5,0; 6,25; 7,5; 10,0; 12,5 см³ етилового спирту і долити дистильованою водою до мітки, розчини ретельно перемішати. Розрахувати концентрацію спирту у кожній колбі.

2. Побудова калібрувального графіка. При вимірюваннях нульову точку рефрактометра встановити за дистильованою водою. Виміряти показник заломлення кожного з приготовлених стандартних розчинів етилового спирту, починаючи з меншої концентрації. Всі результати спостережень записати у таблицю 5.2.1 та побудувати калібрувальний графік $n - f(\varphi)$.

3. Визначення вмісту етилового спирту у контрольному розчині.

Визначити на рефрактометрі показник заломлення досліджуваного водного розчину етилового спирту і за калібрувальним графіком знайти об'ємну частку етилового спирту у розчині, який аналізують.

Таблиця 5.2.1 – Результати експерименту

№ досліду	Вміст етилового спирту в розчині, φ %	Показник заломлення (n_D)
1		
2		
3		
...		

Завдання 2. Визначити вміст хлоридів лужних і лужноземельних металів у розчині

Обладнання та реактиви:

1. Рефрактометр IPФ-454 або 2WAI;
2. Пробірки діаметром ≈ 12 мм (10 шт);
3. Піпетки градуйовані місткістю 10 см³ (2 шт);
4. Водні розчини натрій хлориду, натрій бромиду і кальцій дихлориду ($\omega\% = 10\%$);
5. Дистильована вода.

Виконання роботи

1. **Приготування серії стандартних водних розчинів солей CaCl_2 , NaCl і NaBr .** У 10 сухих пробірок піпеткою або бюреткою перенести стандартні розчини кожної з солей (CaCl_2 , NaCl і NaBr): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 cm^3 та відповідно 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0 cm^3 дистильованої води і вміст кожної пробірки старанно перемішати.

2. **Побудова калібрувального графіка.** Нульову точку рефрактометра встановити за дистильованою водою. Потім виміряти показники заломлення кожного стандартного розчину солі, починаючи з меншої концентрації. Одержані дані записати у формі таблиці 5.2.2. Використовуючи експериментальні значення показників заломлення, побудувати калібрувальний графік у координатах $n_D - \omega(\%)$.

3. **Визначення вмісту солі в розчині.** Визначити за допомогою рефрактометра показник заломлення досліджуваного розчину і за калібрувальним графіком знайти масову частку солі у її водному розчині.

Таблиця 5.2.2 – Результати експерименту

№ досліджу	Вміст солі в розчині, $\omega(\%)$	n_D
1	1	
2	2	
3	3	
4	4	
5	5	
6	6	
7	7	
8	8	
9	9	
10	10	

Контрольні питання

1. Поясніть, чому на межі двох середовищ відбувається заломлення світлового променя.
2. Яка величина характеризує здатність середовища до заломлення світлових променів?
3. Поясніть принцип, на якому ґрунтується вимірювання заломлення світлових променів.
4. Запишіть формулу для визначення показника заломлення середовища.
5. Назвіть методи визначення вмісту речовини у розчині за допомогою рефрактометра.
6. Які фактори впливають на показник заломлення рідин і газів?
7. Назвіть лінії спектру, для яких найчастіше визначається показник заломлення.
8. Поясніть чи завжди можна використовувати рефрактометричні визначення складу розчину.

5.3. ПОЛЯРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота №31

Теоретична частина

Поляриметрія – метод кількісного аналізу, що ґрунтується на здатності деяких речовин (оптично активних) обертати площину поляризації видимого електромагнітного випромінювання. Ця властивість пов'язана з особливостями будови молекул речовини, наприклад, присутністю в них асиметричних атомів Карбону. Кут обертання площини поляризації (β) залежить від концентрації оптично активної речовини в розчині:

$$\beta = \ell \alpha \cdot c, \quad (5.3.1)$$

де β – кут обертання площини поляризації, $^{\circ}\text{S}$; ℓ – довжина променя в розчині, см; α – питоме обернення площини поляризації (коефіцієнт рівний куту обернення при $\ell = 1$ дм, $c = 1$ г/дм³ при даній температурі та довжині хвилі); c – концентрація, г/см³.

Речовини можуть обертати площину поляризації вправо «+» або вліво «-». Питоме обернення площини поляризації залежить від природи речовини, довжини хвилі поляризуючого світла, температури і природи розчинника.

Прилади для поляриметрії – поляриметри (рисунок 5.3.1) мають джерело світла (1), лінзу для виділення спектральної ділянки випромінювання (2), призму з оптично активної речовини, наприклад, кварцу – поляризатор (3), кювету для досліджуваної речовини (4), другу призму (5) – аналізатор, що пов'язаний із пристроєм відліку і окуляр (6).

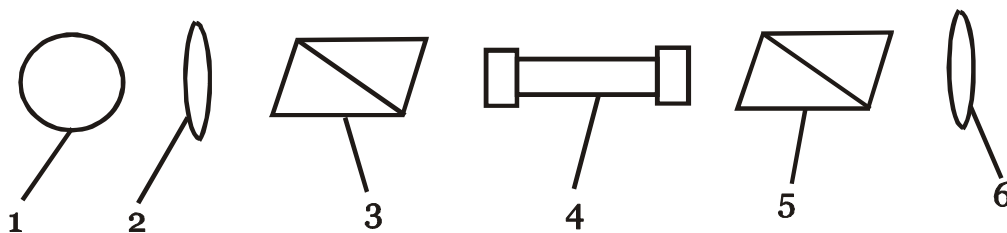


Рисунок 5.3.1 – Оптична схема поляриметра-сахариметра:

1 – джерело світла; 2 – лінза; 3 – поляризатор; 4 – кювета; 5 – аналізатор; 6 – окуляр

У цій роботі слід ознайомитись з поляриметром-сахариметром СУ-3 (за паспортом до пристрою) і за його допомогою провести визначення концентрації розчину глюкози. Шкала даного приладу градуйована в міжнародних цукрових градусах ($^{\circ}\text{S}$). Якщо розчин має концентрацію 260 г/дм³, то це відповідає 100°S за умови використання кювети $\ell = 2$ дм. Поляриметричні кювети – це скляні або металеві трубки, які калібровані за довжиною і закриваються з торців скляними віконцями. Перед заповненням кювети її слід ополоснути невеликою кількістю аналізованої речовини. Для заповнення кювети відкручують притискну гайку з одного боку трубки і заливають в неї розчин так, щоб він утворював випуклий меніск над торцем кювети. Надлишок розчину видаляють, насуваючи покривне скло; при цьому слідкують, щоб не утворився пазир; закручують гайку. Підготовлену таким чином кювету вкладають в кюветну камеру приладу і, спостерігаючи в окуляр поле зору, що складається з двох різноосвітлених половинок, обертанням гвинта пристрою відліку урівнюють освітленість половинок полю зору. Після цього за шкалою, яку видно

через верхній окуляр, визначають кут обертання в $^{\circ}\text{S}$. Десяткові частки $^{\circ}\text{S}$ відраховують за ноніусом.

Відлік, що показаний за допомогою ноніуса, пояснюється рисунком 5.3.2. На рисунку 5.3.2 (а) показано положення шкали і ноніуса, що відповідає відліку «+11.8 $^{\circ}\text{S}$ » (нуль ноніуса розташований з правого боку від нуля шкали на 11 повних поділок і в правій частині ноніуса з однією з поділок шкали поєднується його восьма поділка). На рисунку 5.3.2 (б) показано положення шкали і ноніуса, що відповідає відліку «мінус 3.2 $^{\circ}\text{S}$ » (нуль ноніуса розташований з лівого боку від нуля шкали на три повних поділки, і в лівій частині ноніуса з однією з поділок шкали поєднується його друга поділка).



Рисунок 5.3.2 – Положення шкали і ноніуса в сахариметрі-поляриметрі при різних відліках: +11,8 (а) і -3,2 (б)

Практична частина

Завдання. Визначити масову частку глюкози у розчині методом калібрувального графіка

Обладнання та реактиви

1. Поляриметр-сахариметр СУ-3;
2. Глюкоза (х.ч.);
3. Мірні колби місткістю 50,0 см³ (6 шт.).

Виконання роботи

1. Приготування серії стандартних водних розчинів глюкози. Наважки глюкози (1, 2, 3, 4, 5, 6 г), взяті на аналітичних терезах, кількісно перенести у мірні колби місткістю 50 см³, розчинити у дистильованій воді, довести до мітки і ретельно перемішати.

2. Побудова калібрувального графіка для визначення вмісту глюкози у водних розчинах. Встановивши нульову точку поляриметра за дистильованою водою або за повітрям, визначити кут обертання площини поляризації першого стандартного розчину глюкози. Вимірювання кута обертання площини поляризації повторити 2 – 3 рази, після чого перевіряти нульову точку і виміряти кут обертання площини поляризації другого стандартного розчину глюкози, і так по черзі визначати кут обертання площини поляризації всіх стандартних розчинів глюкози з обов'язковою перевіркою нульової точки поляриметра. Одержані дані записувати у вигляді таблиці 5.3.1. На основі одержаних даних побудувати калібрувальний графік у координатах: кут обертання $\beta, ^{\circ}\text{S}$ (по осі ординат) – ω (глюкози), % (по осі абсцис).

Таблиця 5.3.1 – Експериментальні значення кута обертання площини поляризації стандартних водних розчинів глюкози

№ колби	Маса глюкози, г/50 см ³	ω (глюкози), %	Кут обертання площини поляризації, β , °S
1	1		
2	2		
3	3		
4	4		
5	5		
6	6		

3. Визначення вмісту глюкози у водному розчині. Виміряти кут обертання площини поляризації досліджуваного розчину, і за калібрувальним графіком встановити масову частку глюкози в досліджуваному розчині невідомої концентрації.

Контрольні питання

1. Чим обумовлюється оптична активність речовин?
2. Охарактеризувати плоскополяризоване світло.
3. Призначення поляризатора та аналізатора у поляриметрах.
4. Практичне використання поляриметрії.

5.4. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота № 32

Теоретична частина

Атомно-абсорбційна спектrophотометрія (ААС) – метод аналізу, заснований на явищі поглинання резонансного випромінювання з відповідною довжиною хвилі вільними атомами визначуваного елемента, що утворюються в результаті розпилення розчину в повітряно-ацетиленовому (або повітряно-пропан-бутановому) полум'ї атомізатора атомно-абсорбційного спектrophотометра.

Метод ААС призначений для вимірювання концентрації хімічних елементів у рідких пробах різного походження та складу. Цим методом аналізують питну воду, ґрунт, харчові продукти і напої, клінічні та біологічні об'єкти (кров, сеча, плазма) тощо.

Вільні атоми хімічних елементів, які знаходяться в незбудженому, стабільному стані, в шарі нагрітого газу-плазми здатні селективно поглинати властиву даному елементу світлову енергію, при цьому вони переходять з основного стану в збуджений. Такі переходи та випромінювання, яке поглинається вільними атомами на частоті резонансного переходу електронів, називають **резонансними**.

Кількісний аналіз речовини за спектрами поглинання оснований на функціональній залежності між концентрацією елемента в шарі, який поглинає, і одним із параметрів (D – оптична густина, ϵ – молярний коефіцієнт поглинання світла), що характеризують лінію поглинання. Залежність між світлопоглинанням і

концентрацією елемента має бути близькою до лінійної. Процес поглинання резонансного випромінювання вільними атомами хімічного елемента, що визначається, відбувається за **законом Бугера-Ламберта-Бера**:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad (5.4.1)$$

де D – величина, що характеризує поглинання світла (оптична густина, мВ; абсорбція, мг/дм³); I_0 – інтенсивність пучка світла, який падає на поглинаючий шар; I – інтенсивність пучка світла, який поглинається шаром; ε – молярний коефіцієнт поглинання світла; l – товщина шару; c – концентрація елементу, мг/дм³.

Для вимірювання величини атомного поглинання необхідно додержання двох **умов Уолша**:

а) $\lambda_{Amax} = \lambda_{Emax}$, тобто довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів λ_{Amax} , повинна бути рівна довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання джерела λ_{Emax} ;

б) $\delta_A > 2\delta_E$, тобто напівширина лінії поглинання атомних парів δ_A повинна бути вдвічі більша напівширини лінії випромінювання джерела δ_E .

Ці умови зображені на рисунку 5.4.1. Якщо перша умова не виконується, атомна абсорбція взагалі не відбувається. Якщо не виконується друга умова, то атомами поглинається лише мала частина випромінювання джерела. Це призводить до різкого погіршення чутливості атомно-абсорбційного аналізу.

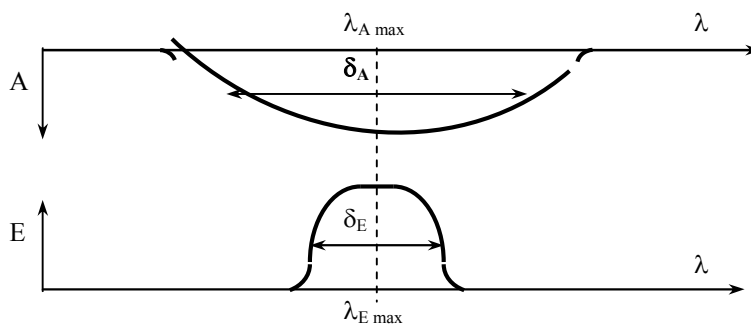


Рисунок 5.4.1 – Умови Уолша

Джерелом резонансного випромінювання слугує газорозрядна лампа з порожнистим катодом (ЛПК). Кожному елементу, що визначається, відповідає своя лампа з порожнистим катодом. Лампа є нерозбірною, заповненою інертним газом, скляною трубкою із кварцевим вихідним віконцем. Катод у вигляді полого циліндра виготовлений з чистого металу, концентрацію якого визначають. Анод – тонкий вольфрамовий стрижень. Тиск усередині трубки – декілька мм рт. ст. На електроди подається напруга від 80 до 200 В, залежно від матеріалу катода та тиску газу. У трубці виникає тліючий розряд, який концентрується усередині катода. При цьому відбувається випаровування матеріалу катода та збудження його атомів до високого енергетичного рівня. Менш ніж через 10^{-7} с збуджені атоми повертаються до основного незбудженого стану, при цьому вони випромінюють світло відповідної довжини хвилі. Для ЛПК завжди виконується перша умова Уолша, оскільки катод виконаний з того ж самого елемента, який необхідно визначити в пробі. Конструкція ЛПК забезпечує виконання другої умови Уолша – випромінювальна емісійна лінія значно вужча за лінію атомного поглинання даного хімічного елемента.

Роль полум'яного атомізатора зводиться до випаровування рідкої проби, розкладу молекул на вільні атоми та утворення в полум'ї горючої суміші шару, який поглинає. Температура полум'я залежить від виду горючої суміші: пропан–бутан – повітря (max 1920 °C), ацетилен – повітря (max 2300 °C). Полум'я є універсальним та стабільним джерелом отримання вільних атомів. У полум'ї відбувається випаровування розчинника, розчинені речовини перетворюються на дрібні тверді частки, які далі плавляться й випаровуються. Атомна пара, що утворюється, містить суміш вільних атомів, іонів та молекул різних хімічних сполук.

Для кількісного аналізу речовини використовують атомно-абсорбційний спектрофотометр (на прикладі С-115М1), що являє собою однопроменевий двоканальний прилад з полум'яним атомізатором (рисунок 5.4.2). Джерело світла (ЛПК) (1), випромінюючи лінійчатий спектр, який вміщує потрібну лінію хімічного елемента, що визначається, проходить через модулятор (2) та полум'яний атомізатор (3). Рідка проба в розпиленому вигляді надходить в полум'я атомізатора (3), де перетворюється на атомну пару, що поглинає світло відповідної довжини хвилі. Монохроматор (4) виділяє вузьку спектральну смугу (0,2–2 нм) резонансної довжини хвилі, в якій знаходиться вимірювана лінія елемента, що визначається. Випромінювання резонансної довжини хвилі потрапляє на детектор (5), де світловий потік перетворюється в електричний сигнал, який підсилюється підсилювачем (6) та оброблюється реєструвальним пристроєм (7).

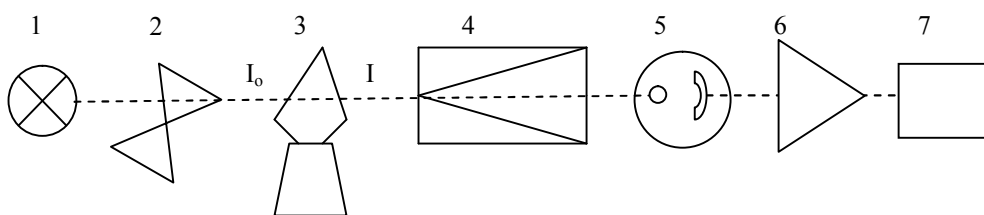


Рисунок 5.4.2 – Оптична схема атомно-абсорбційного спектрофотометра типу С-115М1:

1 – джерело світла; 2 – модулятор; 3 – атомізатор; 4 – монохроматор; 5 – детектор; 6 – підсилювач; 7 – реєструвальний пристрій

Прилад забезпечує вимірювання в одиницях оптичної густини, мБ (режим «D»), коефіцієнта поглинання світла, % (режим «1 - T»), концентрації елемента, що визначається, мг/дм³ (режим «CA»).

Метод калібрувального графіка

Готують серію стандартних розчинів, концентрація обумовленого елемента в яких точно відома. Вимірявши їх оптичну густину на приладі С-115М1, будують графік залежності оптичної густини (D , мБ) від концентрації хімічного елемента (c , мг/дм³) у стандартних розчинах ($D = f(c)$). Оптична густина досліджуваного розчину вимірюється в тих самих умовах, що і для стандартних, а досліджувану концентрацію хімічного елемента знаходять за графіком. На основі даних про характеристичну концентрацію ($c_{хар}$) можна оцінити робочу область концентрацій для хімічного елемента, що визначається, враховуючи, що її нижня межа приблизно в 10, а верхня – в 100 разів більше $c_{хар}$.

Де $c_{хар}$ – концентрація елемента в розчині, яка відповідає в режимі оптичної густини показам оптичної густини в 4,4 мБ при вихідній концентрації елемента

1 мг/дм³. Для полум'яних методів атомізації $c_{хар}$ різних хімічних елементів знаходиться в межах від 10^{-2} до 20 мг/дм³ та визначається за формулою:

$$c_{хар} = \frac{4,4 \cdot c_{вих}}{D} \quad (5.4.2)$$

Для Купруму $c_{хар}$ складає 0,04 мг/дм³. Відповідно до діапазону $10c_{хар} \div 100c_{хар}$ робоча область концентрацій для Купруму буде від 0,4 до 4 мг/дм³. Зручно приготувати стандартні розчини з концентрацією 0,5; 1,0; 2,5; 4,0; 5,0 мг/дм³.

Концентрація елемента, що визначається, у стандартних розчинах повинна знаходитись в лінійному діапазоні фотометрування та бути близькою до концентрації елемента у досліджуваному розчині (відрізняється не більше, ніж на 50 %). Чутливість методу аналізу визначається нахилом лінійної частини калібрувальної прямої (рисунок 5.4.3), а також величиною $c_{хар}$. Чим менша $c_{хар}$ і крутіший графік, тим чутливість вища.

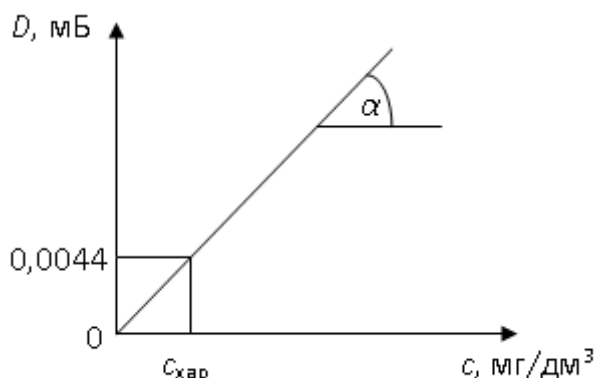


Рисунок 5.4.3 – Калібрувальний графік для визначення чутливості методу

Практична частина

Завдання. Визначити вміст Купруму у досліджуваному розчині методом калібрувального графіка

Обладнання та реактиви

1. Спектрофотометр атомно-абсорбційний С-115М1;
2. Лампа з порожнистим катодом ЛТ-2 на Купрум;
3. Ацетилен розчинений, технічний у балоні або пропан-бутан побутовий;
4. Повітря стиснене з компресора;
5. Піпетки місткістю 1; 5; 10 см³;
6. Колби мірні місткістю 25; 100 см³;
7. Державний стандартний розчин Купруму з концентрацією 1 мг/см³.

Виконання роботи

1. Приготування серії стандартних розчинів Купруму. У сухі мірні колби місткістю 100 см³ відміряти піпеткою 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5 см³ стандартного розчину Купруму з концентрацією 1 мг/см³ і долити водою дистильованою до мітки, розчини ретельно перемішати.

2. Побудова калібрувального графіка. При вимірюваннях нульову точку атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115М1 встановити за дистильованою водою. Виміряти оптичну густину кожного з приготовлених калібрувальних розчинів

міді, починаючи з меншої концентрації. Обчислити середнє значення оптичної густини для кожного стандартного розчину. Побудувати калібрувальний графік в координатах $D = f(c)$.

3. Визначення вмісту Купруму у досліджуваному розчині. Виміряти на С-115М1 оптичну густину досліджуваного розчину і за калібрувальним графіком знайти істинну концентрацію Купруму у розчині, який аналізують. Всі результати спостережень записати у таблицю 5.4.1.

Таблиця 5.4.1 – Зведена таблиця результатів вимірювань на С-115М1*

Елемент	Довжина хвилі аналітичної лінії, нм	Тип полум'я	$C_{хар}$, мг/дм ³	Робоча область вимірювання, мг/дм ³	Показники оптичної густини «D», мБ (за приладом)		Концентрація Купруму в досліджуваному розчині, мг/дм ³	
					у калібрувальних розчинах	у досліджуваному розчині	режим «D» (за графіком)	режим «CA» (за приладом)
Cu								

*Примітка: у таблиці 5.4.1 після «шапки» таблиці залишити місце для запису показників приладу (вниз ~ 5 см).

Контрольні питання

1. На чому ґрунтується метод атомно-абсорбційної спектрофотометрії?
2. За яким законом виконується поглинання резонансного випромінювання?
3. Пояснити умови Уолша.
4. Будова та робота лампи з порожнистим катодом.
5. Роль полум'яного атомізатора.
6. Будова атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115М1.
7. Як можна оцінити робочу область концентрацій для хімічного елемента, що визначається?
8. Як визначається чутливість методу аналізу?

5.5. НЕФЕЛОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота № 33

Теоретична частина

Нефелометрія – це фотометричний метод, який ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світлового потоку, розсіяного твердими частинками під певним кутом (наприклад, 90°), і які знаходяться у розчині в завислому стані. Інтенсивність розсіяного світлового потоку залежить від концентрації частинок в аналізованій пробі та від об'єму частинок, що розсіюють світло.

Для здійснення нефелометричного методу аналізу іони визначуваного елемента або визначувану речовину переводять в малорозчинну сполуку, що здатна утворити відносно стійку дисперсну систему у початковий період формування осаду. Найменш розчинні у воді осаді є зручними для аналітичних цілей. Цим умовам задовольняють реакції SO_4^{2-} з Ba^{2+} , Cl^- з Ag^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ з Ca^{2+} та інші. Для утримання твердих частинок у підвішеному стані застосовуються різні стабілізатори (наприклад, желатин), що запобігають коагуляції часток. Формування осаду, зручного для кількісного визначення, значною мірою залежить від умов його осадження: температури, концентрації реагуючих речовин, pH , швидкості додавання реактиву і т.д.

В нефелометричному методі аналізу світло розсіюється частинками, розміри яких більші за довжину хвилі світла, яке падає на них. Інтенсивність розсіяного світла цими частинками описується законом Релея:

$$I_p = \frac{I_0 \cdot K \cdot v \cdot V^2}{\lambda^4} \quad (5.5.1)$$

де I_p – інтенсивність розсіяного світла; I_0 – інтенсивність падаючого світла; K – коефіцієнт пропорційності; v – кількість частинок в 1 см^3 розчину; V – об'єм однієї частинки; λ – довжина хвилі падаючого світла.

З наведеного рівняння можна зробити висновок, що інтенсивність світлорозсіювання пропорційна концентрації часточок, квадрату їх об'єму і обернено пропорційна довжині хвилі падаючого світла в четвертому ступені. Отже, розсіювання хвиль світла з малою довжиною хвилі відбувається найінтенсивніше. Максимальне світлорозсіювання відбувається в дисперсних системах з розміром частинок, що відповідає колоїдному ступеню дисперсності. Об'єднавши величини I_0 , K і λ рівняння Релея в одну сталу K_1 , і враховуючи, що $v \cdot V = c$, можна записати:

$$I_p = K_1 \cdot c \quad (5.5.2)$$

З цього рівняння зрозуміло, що інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна концентрації частинок у колоїдному розчині чи суспензії.

Нефелометричні вимірювання виконують за допомогою приладів, які називаються **нефелометрами**. За принципом роботи вони подібні до фотоколориметрів, однак вимірювання розсіяного світла проводять при боковому освітленні розчинів і, таким чином, порівнюють не інтенсивність забарвлення половин поля зору окуляра, а інтенсивність їх освітлення.

Типовий нефелометр складається з двох однакових скляних кювет (3): в одній – стандартний розчин, в іншій – досліджуваний (рисунок 5.5.1). Світло від джерела (1) рівномірно падає на обидві кювети. Світло, проходячи крізь розчини,

через спеціальні призми направляється в окуляр (2), розділений на дві половини. Піднімаючи або опускаючи екрани (5), необхідно досягти однакового забарвлення обох половинок окуляра. При цьому інтенсивність досліджуваного розчину рівна інтенсивності стандартного розчину. Концентрацію можна визначити і за допомогою заздалегідь побудованого калібрувального графіка.

Нефелометричний метод використовується для визначення мутності водних розчинів. **Мутність** – це один з основних параметрів якості води та напоїв, характеристика стоків і розчинів в гальваніці та інших сферах виробництва. При застосуванні питної води мутність води може вказувати на наявність бактерій, патогенів або частинок, які можуть захищати шкідливі організми від процесу дезінфекції, а в промислових процесах мутність є показником для оцінки ефективності обробки виробничих процесів.

Проходячи через рідину, що містить зважені частинки, а саме: глину, водорості, одноклітинні організми, світло поглинається і розсіюється. Зі збільшенням кількості зважених часток збільшується і мутність. Форма, розмір і склад часток також впливають на значення мутності. Раніше для оцінки мутності використовували величину ослаблення світла, що проходить, використовуючи фотоколориметри або спектрофотометри. Однак вимірювання кількості світла, розсіяного під кутом (зазвичай 90°), виявляється більш точним способом.

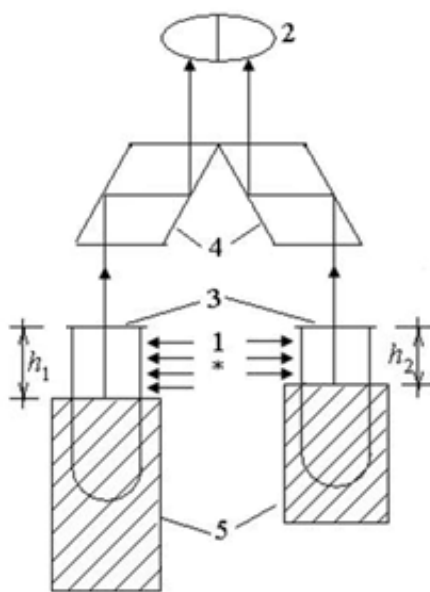


Рисунок 5.5.1 – Оптична схема типового нефелометра:

1 – джерело світла; 2 – окуляр; 3 – кювети з досліджуваним та стандартним розчинами;
4 – призми; 5 – рухомі екрани

Розрахунок концентрації досліджуваного розчину проводять за формулою:

$$c_x = \frac{c_{cm}}{h_x} \cdot h_{cm} \quad (5.5.3)$$

де c_x і h_x – концентрація досліджуваного розчину і висота підняття кювети з ним;
 c_{cm} і h_{cm} – відповідно для стандартного розчину.

В нефелометрії для вимірювання мутності використовується нефелометрична одиниця мутності (НОК) – це одиниця мутності за формазином – NTU, Nephelometric Turbidity Unit у США та FTU, Formazin Nephelometric Unit за міжнародними стандартами, яку отримують на основі використання певної концентрації (мг/дм³) суспензії полімеру формазинову C₂H₄N₄ або мг/дм³ (за каоліном). Чисельно мутність, виражена в одиницях FTU і NTU, має однакове значення, але відрізняється від такої, яка вимірюється в одиницях мг/дм³ (1 NTU = 1 FTU = 0,58 мг/дм³ каоліну).

Для виконання даної лабораторної роботи використовується сучасний лабораторний мутномір-турбодиметр CyberScan TB 1000 з набором кювет (рисунок 5.5.2).

Практична частина

Завдання 1. Визначити мутність досліджуваних зразків питної води

Обладнання та реактиви:

1. Лабораторний мутномір-турбодиметр CyberScan TB 1000;
2. Набір кювет для мутноміра-турбодиметра;
3. 6 зразків досліджуваної води з різних джерел об'ємом 100 см³.

Виконання роботи

1. Отримати у викладача 5 зразків води, об'ємом 100 см³ кожний, для дослідження на мутність.

2. Увімкнути мутномір, використовуючи клавішу «ON» на сенсорній панелі приладу (рисунок 5.5.2). Якщо мутномір знаходиться у нормальному режимі, блок «AUTO» повинен бути освітлений. Прогріти прилад упродовж 30 хвилин.

3. Чисту суху кювету промити невеликою кількістю (приблизно 20 см³) досліджуваної води зразка №1, закрити кювету кришкою та декілька разів прокрутити навколо осі. Вилити воду після промивання в банку для зливання та повторити процедуру промивання двічі.

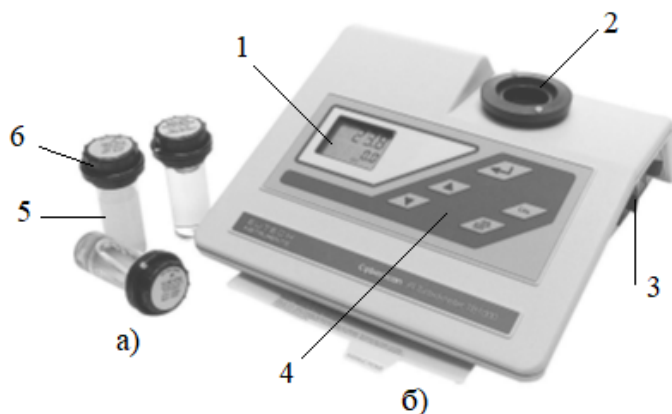


Рисунок 5.5.2 – Зовнішній вигляд лабораторного мутноміра-турбодиметра CyberScan TB1000 (б) та набору кювет (а):

- 1 – дисплей; 2 – оптичний колодязь; 3 – ламповий модуль;
4 – сенсорна кнопкова панель; 5 – кювета; 6 – кришка кювети

4. Заповнити промиту кювету досліджуваною водою зразка №1 (30 см³) та закрити кювету кришкою. Переконатися, що зовнішня сторона кювети суха, чиста та не містить плям.

5. Розташувати кювету в оптичному колодязі мутноміра та індексувати її; для цього необхідно повільно повертати кювету впродовж одного повного обертання (360°). Під час обертання кювети необхідно спостерігати за дисплеєм та знайти положення, в якому забезпечується найнижчий показник мутності. Ця позиція і є індексованою позицією кювети. Після індексування кювети покази на дисплеї мутноміра необхідно записати як мутність зразка в одиницях вимірювання NTU та в мг/дм³, виходячи з того, що 1 NTU = 0,58 мг/дм³.

6. Повторити кроки 3–5 для всіх зразків води та записати дані в таблицю 5.5.1.

Таблиця 5.5.1 – Результати експерименту

№ зразка	1	2	3	4	5
Мутність, NTU					
Мутність, мг/дм ³					

7. Зробити висновок виходячи з того, що згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 України рівень мутності для питної води не повинна перевищувати 3,5 мг/дм³.

Завдання 2. Визначити оптимальну дозу коагулянту для очищення води від мутності

Обладнання та реактиви:

1. Лабораторний мутномір-турбодиметр CyberScan TB 1000;
2. Набор кювет для мутноміра-турбодиметра;
3. Зразок досліджуваної води, з визначеною в попередньому завданні каламутністю, об'ємом 4,8 дм³;
4. Коагуляційно-флокуляційна установка для проведення Джар-тесту – флокулятор 2000 Kemira;
5. Розчин коагулянту Al₂(SO₄)₃·18H₂O – 10,0 %;
6. Розчин коагулянту FeCl₃·6H₂O – 10,0 %;
7. Піпетка градуйована 2,0 см³;
8. Піпетка градуйована 10,0 см³;
9. Піпетка Мора 25,0 см³;
10. Колба конічна місткістю 100,0 см³ (6 шт).

Ефективним методом зменшення мутності досліджуваних водних розчинів є застосування коагуляційних процесів з використанням хімічних сполук – коагулянтів, які гідролізують у воді з утворенням структур, що характеризуються високими адсорбційними й адгезійними властивостями, завдяки чому здатні ефективно осаджувати сполуки, які обумовлюють мутність розчинів. Важливою умовою проведення коагуляційного процесу є визначення оптимальної дози коагулянтів, необхідної для очищення води.

Для визначення оптимальної дози коагулянтів ($\text{Me}/\text{дм}^3$) зазвичай використовують метод пробної коагуляції, так званий «Джар-тест». Цей метод імітує виробничий процес та дозволяє не тільки визначити ефективну дозу коагулянту та флокулянту, а також встановити оптимальне значення рН та мінімальний час, який потрібен для утворення пластівців та осадження або спливання їх у вигляді осаду. При цьому також проводиться дослідження якості обробленої води після відстоювання. З шести досліджуваних доз коагулянту вибирається та, що сприяє утворенню більш щільного осаду з хорошими седиментаційними властивостями.

Для виконання лабораторної роботи використовується стаціонарна установка для Джар-тесту (флокулятор 2000 Kemira), удосконалена в аналітично-хімічній лабораторії кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ. Схема установки зображена на рисунку 5.5.3.

Установка складається з шести лабораторних стаканів об'ємом 1 дм^3 (2–7), які призначені для одночасного дослідження рівної кількості проб води, обладнана механічними мішалками (9–14) з регульованими швидкістю обертання та часом перемішування, що здійснюється за допомогою флокулятора (1). Прилад додатково обладнаний рН електродом (8) для контролю рівня pH у досліджуваних зразках води.

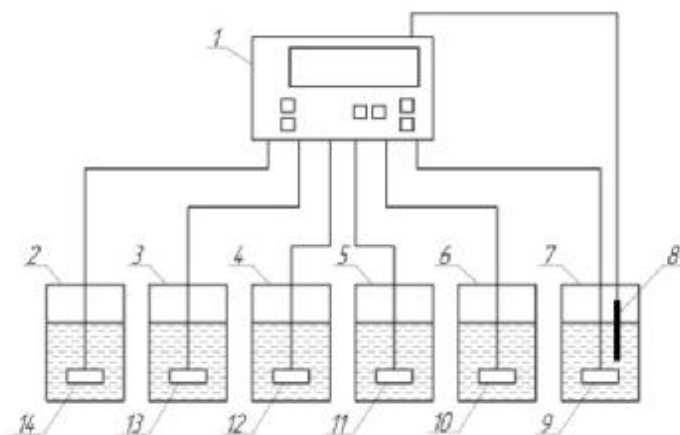


Рисунок 5.5.3 – Лабораторна установка для проведення Джар-тесту:

1 – флокулятор 2000 Kemira; 2–7 – стакани ємністю 1 дм^3 ;
8 – pH електрод; 9–14 – механічні мішалки

Виконання роботи

1. Взяти один із 5 зразків води з визначеною в попередньому завданні мутністю (бажано – з найбільшим значенням мутності) та заповнити стакани 2–7 установки для Джар-тесту (рис. 5.5.3). В кожен стакан налити 800 см^3 води.

2. За допомогою градуйованої піпетки в кожен стакан ввести визначений об'єм 10 %-ного розчину коагулянту (за вибором) у відповідності з таблицею 5.5.2.

3. Після введення коагулянту розчини перемішувати зі швидкістю 120 об/хв впродовж трьох хвилин. Цей період відповідає стадії гідролізу коагулянту.

4. Потім швидкість перемішування знизити до 50 об/хв і продовжувати обробляти таким чином 10–20 хвилин. Ця фаза відповідає періоду утворення осаду. При цьому будуть утворюватися пластівці великого розміру.

У тому випадку, якщо пластівці, що утворилися, мають дрібні розміри, це може бути пов'язано з тим, що:

- доза коагулянту не є оптимальною;
- недостатній час повільного перемішування;
- невідповідність діапазону pH середовища.

Для збільшення розмірів пластівців при заданих дозах коагулянту необхідно провести наступні додаткові дії:

- слід додатково перемішати воду з коагулянтом упродовж ще п'яти або десяти хвилин;

- у разі неоптимального значення pH середовища до проби води додається еквівалентна введеній безводній солі коагулянту кількість 5–10 % розчину лугу, гідроксиду натрію або калію. Додавання лужного розчину є необхідним при недостатній буферній ємності водного середовища, що пов'язано з недостатньою концентрацією розчинених бікарбонатів, які визначають лужність води.

5. Наступна стадія – це період седиментації пластівців осаду, що утворилися впродовж 30 хвилин. Після цього необхідно провести візуальну оцінку якості очищеної води.

6. Далі, використовуючи піпетку Мора на 25 см³, відібрати проби з кожного стаканана одній і тій самій глибині відстояного шару води у конічні колби та визначити мутність зразків за допомогою мутноміра і занести отримані результати в таблицю 5.5.2.

Таблиця 5.5.2 – Вихідні дані та результати експерименту

№ зразку	Коагулянт $FeCl_3 \cdot 6H_2O$			Коагулянт $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$		
	об'єм, см ³	доза, мг/дм ³	Величина мутності після коагуляції, мг/дм ³	об'єм, см ³	доза, мг/дм ³	Величина мутності після коагуляції, мг/дм ³
1	0,2	20		2,46	20	
2	0,3	30		3,69	30	
3	0,4	40		4,90	40	
4	0,5	50		6,15	50	
5	0,6	60		7,38	60	
6	0,7	70		8,61	70	

7. За одержаними даними побудувати графічну залежність в координатах: мутність зразку – доза коагулянту та визначити оптимальну дозу коагулянту. При правильно вибраній дозі коагулянту в очищеній воді не повинно бути залишкового вмісту алюмінію або заліза, контролювати який необхідно фотометрично (див. лаб. роб. № 29).

Контрольні питання

1. Якими речовинами може бути обумовлена мутність природної води?
2. Які методи використовують для визначення мутності води?
3. У чому різниця між нефелометричним і фотометричним методами визначення мутності води?
4. Через який час після відбирання проби води можна визначати її мутність?
5. В яких одиницях вимірюється мутність природної води?
6. Що таке коагуляція і який її механізм?
7. Які речовини здатні викликати коагуляцію золей і зависей?
8. Які коагулянти використовують у практиці водопідготовки?
9. Що таке поріг коагуляції і оптимальна доза коагулянту?
10. Як впливають інтенсивність і тривалість перемішування на якість коагуляційного очищення води?

Питання до модульної контрольної роботи «Оптичні методи аналізу»

1. На вимірюванні якої величини ґрунтуються інструментальні методи аналізу?
2. Які методи належать до оптичних методів аналізу?
3. Який аналітичний сигнал фіксують в оптичних методах?
4. Поясніть природу електромагнітного випромінювання.
5. Назвіть та поясніть сутність хвильових та квантових характеристик електромагнітного випромінювання.
6. В яких межах довжин хвиль знаходяться ділянки видимого світла, ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювань?
7. Поясніть природу монохроматичного та поліхроматичного світла.
8. Сформулюйте, запишіть та поясніть закон Бугера – Ламберта – Бера.
9. Поясніть фізичний зміст лінійного та молярного коефіцієнтів поглинання.
10. Дайте визначення оптичній густині та поясніть, як вона залежить від концентрації розчину.
11. Що таке спектри поглинання? Поясніть на прикладі.
12. В якому інтервалі спектру дозволяють виконувати вимірювання спектрофотометри, фотоелектроколориметри?
13. Що використовують в приборах фотометрії в якості джерела світла, монохроматизаторів, приймачів світла?
14. З чого складається оптична система фотометричних пристроїв?
15. З чого виготовляють кювети в фотометричних приладах для видимої, УФ та ІЧ областей спектра?
16. Поясніть призначення основних вузлів фотометричних пристроїв (монохроматизатору, світлофільтрів, призми, приймача світла).
17. Поясніть сутність емісійного та люмінесцентного методів аналізу.
18. На дослідженні якої величини ґрунтується атомно-абсорбційний метод?
19. Чим відрізняється емісійний спектр від люмінесцентного?
20. Яким чином оцінюється інтенсивність спектральних ліній в стилоскопах, спектропроекторах, пламених фотометрах?

Структура тестових завдань до розділу

1. В електромагнітному спектрі інфрачервона ділянка світла знаходиться в межах довжин хвиль:

- а) 300–400 нм; б) 400–760 нм; в) 760–1000 нм

2. Монохроматичне світло –

- а) це випромінювання потоком фотонів з однаковою енергією;
б) це випромінювання потоком фотонів різної енергії;
в) це випромінювання сукупністю потоків фотонів з однаковою та різною енергіями.

3. В законі Бугера – Ламберта – Бера ($I=I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l}$) I – це:

- а) коефіцієнт пропорційності; б) лінійний коефіцієнт поглинання;
в) початкова інтенсивність потоку випромінювання; г) інтенсивність потоку випромінювання після проходження крізь шар середовища; д) товщина поглинаючого шару; ж) молярний коефіцієнт поглинання.

4. Зменшення інтенсивності світла після проходження його крізь шар середовища характеризує:

- а) коефіцієнт пропорційності; б) лінійний коефіцієнт поглинання;
в) молярний коефіцієнт поглинання; г) коефіцієнт пропускання.

5. В фотометричних приладах кювети для ІЧ області виготовляють з:

- а) кераміки;
б) скла;
в) кварцу;
г) поліетилену;
д) використовують пігулки суміші досліджуваної речовини та броміду калію.

6. Емісійний спектр випускання випромінюють атоми, які:

- а) утворюються при зіткненні з частинками;
б) утворюються під дією випромінювання.

7. В емісійному методі зменшення інтенсивності випромінювання обумовлюється:

- а) кількістю незбуджених атомів;
б) кількістю збуджених атомів.

8. В турбидиметричному аналізі використовується поглинання світла:

- а) колоїдними розчинами;
б) твердими частинками;
в) забарвленими розчинами;
г) безбарвними розчинами.

9. Оптично неактивні речовини:

- а) не впливають на площину поляризації світла;
б) змінюють площину поляризації світла повністю;
в) змінюють площину поляризації світла не повністю.

10. Флуоресценція – це світіння:

- а) яке перетворює поглинуту енергію в часткове випромінювання;
б) яке не затухає при зникненні збудження;
в) яке затухає при зникненні збудження;
г) яке перетворює поглинуту енергію в особисте випромінювання.

11. В приладах фотометрії в якості джерела світла використовують:

- а) призми;
- б) фотомножники;
- в) лампи розжарювання;
- г) денне світло;
- д) світлофільтри;
- ж) кювети.

12. Розчин з молярною концентрацією $5,35 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ характеризується оптичною густиною 0,275, молярним коефіцієнтом поглинання 2570 та товщиною поглинаючого шару:

- а) 3; б) 3690; в) 2; г) 25200. Навести розрахунки.

13. Оптична густина розчину концентрацією $4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ при товщині поглинаючого шару 2 см та з молярним коефіцієнтом поглинання 8000 складає:

- а) 0,175; б) 1,123; в) 0,577; г) 0,672. Навести розрахунки.

14. Оптична густина розчину з коефіцієнтом пропускання 27,8 % дорівнює:

- а) 0,105; б) 0,244; в) 0,556; г) 0,672. Навести розрахунки.

15. Після розчинення 0,5000 г сталі розчин розвели до 50 см³. В дві колби місткістю по 50,00 см³ помістили по 20,00 см³ цього розчину і додали: в першу колбу – стандартний розчин, який містить 0,001000 г Ті і розчин Н₂О₂, в другу – розчин Н₂О₂. Фотометрично визначили оптичні густини даних розчинів: $D_{x+ст.} = 0,440$; $D_x = 0,220$. Масова частка (%) Ті в сталі склала:

- а) 0,49 %; б) 0,45 %; в) 30%; г) 0,46 %. Навести розрахунки.

16. У дві мірні колби місткістю 100,0 см³ помістили по 10 см³ стічної води. В одну колбу додали 10,00 см³ стандартного розчину CuSO₄ з $T(Cu) = 0,001000$. В обидві колби ввели розчини аміаку, рубеановодневої кислоти та довели водою до мітки. При фотометричному визначенні одержали оптичні густини $D_{x+ст.} = 0,380$; $D_x = 0,240$. Концентрація міді (г/дм³) в стічній воді склала:

- а) 1,71 г/дм³; б) 1,00 г/дм³; в) 0,76 г/дм³; г) 0,71 г/дм³. Навести розрахунки.

Правильні відповіді: 1) в; 2) а; 3) д; 4) г; 5) д; 6) а; 7) б; 8) а; 9) а; 10) в,а; 11) в, г; 12) в; 13) г; 14) в; 15) в; 16) а.

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

6.1. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота № 34

Теоретична частина

Потенціометрія як метод аналізу заснована на використанні рівняння Нернста, що поєднує потенціал електрода з активністю або концентрацією потенціалвизначаючих частинок у розчині. Так як у ролі останніх завжди виступають іони, то тепер набула розповсюдження альтернативна назва методу – **іонометрія**.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(X^{n+})}{a(X^{m+})} \quad (6.1.1)$$

де E_0 – стандартний електродний потенціал, В; R – універсальна газова стала, дорівнює 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; z – кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції: $z = n - m$; F – стала Фарадея, дорівнює 96500 Кл/моль; $a(X^{n+})$ і $a(X^{m+})$ – активності окисненої та відновленої форм X , моль/дм³.

Це рівняння у випадку гетерогенних рівноваг, наприклад, якщо відновленою формою є матеріал електрода, спрощується:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma \cdot c(X^{z+}) \quad (6.1.2)$$

Коефіцієнт активності (γ) є функцією концентрації іонів, або іонної сили розчину μ , яка визначається як напівсума добутків концентрації на квадрат заряду всіх іонів, що присутні в розчині:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=N} c(X_i) \cdot z^2(X_i) \quad (6.1.3)$$

У випадку, коли $\mu \rightarrow 0$ та $\gamma \rightarrow 1$, тобто потенціометричні виміри проводяться в розведених розчинах ($\mu < 10^{-2}$ моль/дм³), у рівняння Нернста можна підставляти концентрації замість активностей. Можна також створити умови, за яких $\gamma = \text{const}$, ввівши в аналізований розчин інший електроліт (фон) з великою концентрацією. Для цього випадку рівняння 6.1.2 записується наступним чином:

$$E = E'_0 + \frac{RT}{zF} \ln c(X) \quad (6.1.4)$$

де E'_0 – умовний стандартний електродний потенціал, термодинамічний зміст якого не визначений. Потенціюючи рівняння 6.1.4 отримуємо:

$$c(X) = \exp\left(\frac{\Delta E \cdot zF}{RT}\right), \quad \Delta E = E'_0 - E \quad (6.1.5)$$

Рівняння 6.1.5 лежить в основі прямої **потенціометрії**. При **потенціометричному титруванні** визначають зміну електродного потенціалу як функцію об'єму титрованого розчину реактиву, що реагує з визначуваним компонентом. Дослідження цієї функції, а також її першої та другої похідних дозволяє визначити точку еквівалентності при титруванні. Потенціометричне титрування виконується за допомогою типової потенціометричної установки (рисунок 6.1.1).

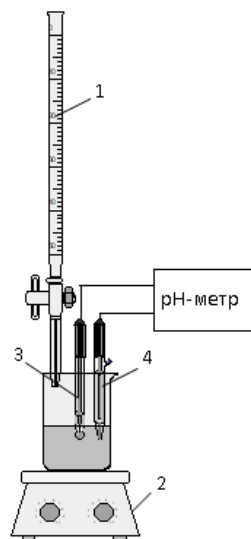


Рисунок 6.1.1 – Схема установки для потенціометричного титрування:
1 – бюретка; 2 – магнітна мішалка; 3 – індикаторний електрод; 4 – електрод порівняння

На одному з електродів (індикаторному) реалізується рівновага за участю частинок визначуваного компонента, другий електрод є допоміжним. Його потенціал не повинен залежати від складу розчину. Це досягається використанням електродів другого роду та електролітичних містків.

Аналітичним сигналом є різниця потенціалів між електродами датчика. Один з електродів має сталі значення потенціалу, отже величина цієї різниці залежить лише від стрибка потенціалу, що виникає між розчином та індикаторним електродом. Незалежно від типу та конструкції цього електрода на ньому завжди реалізується рівновага за участю іонів визначуваного компонента, або іонів, які дають аналітичну реакцію з визначуваним компонентом.

На рисунку 6.1.2 (а–е) представлені типові конструкції електродів, які застосовуються в потенціометрії.

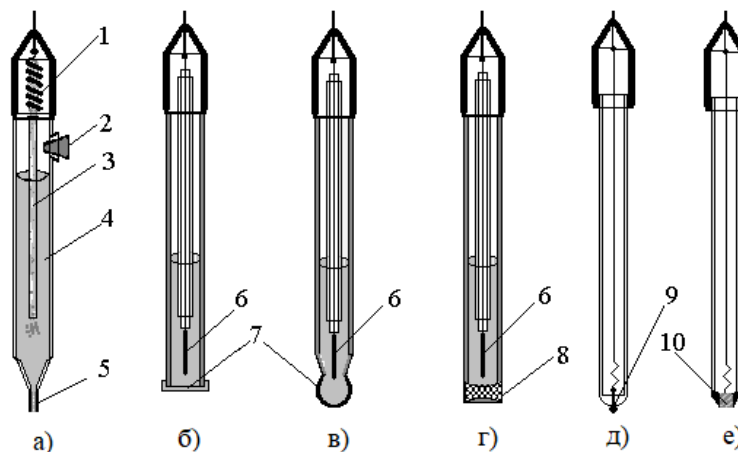


Рисунок 6.1.2 – Конструкція деяких електродів, що застосовуються в потенціометрії:

- 1 – срібна дрітина, вкрита шаром AgCl; 2 – пробка, що закриває корпус електрода порівняння; 3 – азбестовий гніт; 4 – насичений розчин KCl; 5 – капіляр, заповнений азбестовими волокнами; 6 – внутрішній електрод порівняння;
- 7 – тверді іонообмінні мембрани; 8 – рідинна іонообмінна мембрана;
- 9 – дрітина з інертного металу (Pt, Pd, Au), на кінчику якої плавленням сформовано кульку; 10 – монокристал важкорозчинної солі (LaF₃, Ag₂S, та ін.)

Практична частина

Завдання 1. Визначити масову частку NO_3^- в овочах

В основі визначення лежить вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента (E), який складається з насиченого аргентум хлоридного та нітрат-селективного електродів. Якщо досліджуваний розчин містить фоновий електроліт у високій концентрації, то ЕРС такого елемента пов'язана з концентрацією нітрат-аніону співвідношенням:

$$E = E'_0 - 0,059 \cdot \lg c(\text{NO}_3^-) \quad (6.1.6)$$

Враховуючи, що $-\lg c(X) = pX$, остаточно отримуємо:

$$E = E'_0 + 0,059 p\text{NO}_3^- \quad (6.1.7)$$

Тобто, виміряна ЕРС є лінійною функцією $p\text{NO}_3^-$.

Методика вимірювання за допомогою іономіра типу рН-340 або ЛПУ-001

Обладнання та реактиви

1. Іономір типу рН-340, ЛПУ-001 або інший з NO_3^- -селективним мембранним індикаторним електродом та аргентум хлоридним електродом порівняння.

2. Терези технохімічні.
3. Ступка з товкачиком.
4. Кварцовий пісок або товчене скло;
5. Колба мірна місткістю 100 см^3 (1 шт.).
6. Піпетка Мора місткістю 10 см^3 (1 шт.).
7. Алюмокалієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ – 1 %.
8. Овочі для аналізу (картопля, морква, буряк, капуста ...).

Виконання роботи

1. Взяти наважку (5 г) досліджуваного матеріалу з точністю $\pm 0,01$ г.

2. Розтерти наважку з невеликою кількістю скляного порошку до однорідної маси та перенести її за допомогою 25 см^3 1 %-го розчину алюмокалієвих галунів $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ в стаканчик іономіра місткістю 100 см^3 , перемішати впродовж трьох хвилин за допомогою мішалки.

3. Після 10-хвилинного настоювання виміряти $p\text{NO}_3$. Для цього:

- а) занурити в рідину електроди датчика;
- б) за грубою шкалою визначити приблизне значення $p\text{NO}_3$;
- в) переключити прилад на діапазон, у межах якого лежить знайдене приблизне значення, визначити точне значення;
- г) знайти масову частку нітрату в досліджуваному матеріалі за формулою:

$$\omega(\text{NO}_3) = 1,24 \cdot 10^5 \cdot 10^{-p\text{NO}_3}, \text{ млн}^{-1}$$

і порівняти з санітарними нормами, які наведені в таблиці 6.1.1.

Таблиця 6.1.1 – Норми максимально допустимого вмісту (МДВ)
нітрат-іонів в овочах

ОВОЧІ	$c(\text{NO}_3^-)$, млн ⁻¹ (мг/кг)	ОВОЧІ	$c(\text{NO}_3^-)$, млн ⁻¹ (мг/кг)
Картопля	250	Морква рання	400
Капуста рання	900	Морква пізня	250
Капуста пізня	500	Зелень листова	2000
Помідори на ґрунті	150	Перець солодкий	200
Помідори тепличні	300	Буряк столовий	1400
Огірки на ґрунті	150	Диня	90
Огірки тепличні	400	Кавуни	60
Цибуля ріпчаста	600	Кабачки	400
Цибуля зелена	800	Дитяче харчування	50

Методика вимірювання за допомогою іономіра І-160 МІ

Обладнання та реактиви

1. Іономір І-160 МІ.
2. NO_3^- – мембранний індикаторний електрод (ЕЛІС-121 NO_3^-).
3. Аргентум хлоридний електрод порівняння – ЕС-1060.
4. Прецизійні терези марки KERN KB (рисунок 3.1.3).
5. KNO_3 – марки «ч.д.а».
6. Ступка з товкачиком.
7. Кварцовий пісок або товчене скло.
8. Колба мірна місткістю 100 см³ (1 шт.).
9. Піпетка Мора місткістю 10 см³ (1 шт.).
10. Алюмокалієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ – 1 %.
11. Овочі для аналізу (картопля, морква, буряк, капуста...).

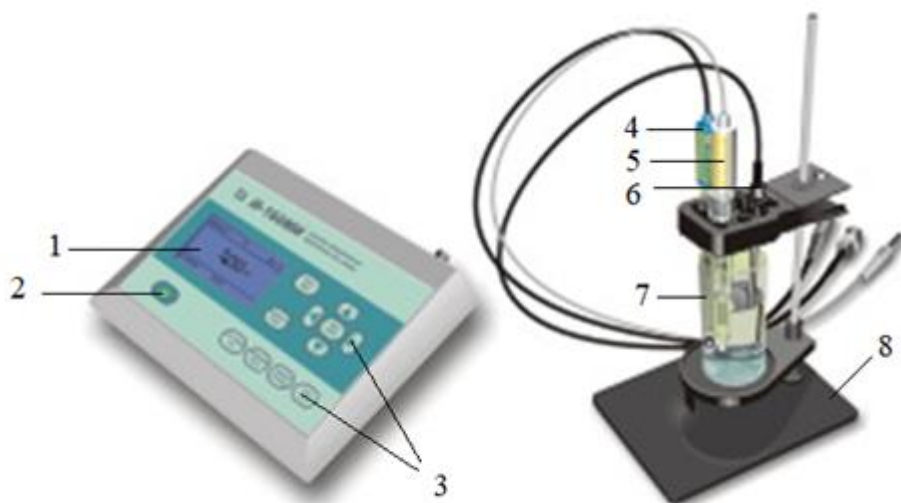


Рисунок 6.1.3 – Зовнішній вигляд іономіра І-160 МІ:

- 1 – матричний дисплей; 2 – кнопка вмикання приладу; 3 – кнопки управління;
4 – аргентум хлоридний електрод порівняння; 5 – селективний мембранний індикаторний електрод; 6 – термодатчик; 7 – стакан з досліджуванним розчином;
8 – штатив з тримачем для електродів

Виконання роботи

Для визначення кількості нітратів в овочевій продукції використовується лабораторний іономір I-160 МІ, який призначений для прямого і непрямого потенціометричного вимірювання активності іонів водню (pX), активності й концентрації інших одновалентних і двовалентних аніонів і катіонів (pX), окисно-відновних потенціалів (Eh) і температури у водних розчинах з поданням результатів у цифровій формі та у вигляді аналогового сигналу напруги постійного струму. За допомогою цього іономіра, використовуючи різні іон-селективні електроди, можна визначати вміст багатьох іонів, а саме: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , NO_3^- , Cl^- , Br^- .

1. Підготувати іономір для вимірювання. Для цього вимірювальний (іон-селективний) і допоміжний (хлорсрібний) електроди закріпити в штатив і підключити відповідно до гнізд «ИЗМ.» і «ВСП.» приладу.

2. Ввімкнути іономір та залишити його для прогрівання на 15 хв.

3. Приготувати стандартний розчин $c(KNO_3) = 1$ моль/дм³, для цього 10,1 г KNO_3 розчинити у мірній колбі місткістю 100 см³.

4. Приготувати робочі розчини. Зі стандартного розчину $c(KNO_3) = 1$ моль/дм³ шляхом послідовного десятикратного розведення в колбах на 100 см³ приготувати 4 контрольні робочі розчини з концентрацією 0,1; 0,01; 0,001 та 0,0001 моль/дм³, для яких теоретичне значення pNO_3 складає: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 відповідно.

5. Після прогрівання іономіра можна приступити до налаштування приладу за робочими розчинами. Вибрати один з 9-ти каналів, які є в іономірі I-160 МІ. Для цього натисканням кнопок ◀ або ▶, які розташовані на панелі приладу, встановити курсор на цифру, що позначає номер каналу, а кнопками ▲ або ▼ вибрати номер каналу. Натиснути кнопку «ВВОД».

6. Після цього натиснути кнопку «МЕНЮ» та на дисплеї вибрати «Вид ионов» (H^+ , Na^+ , NO_3^- тощо). При вимірюванні pNO_3 слід вибрати NO_3 . Після вибору натиснути кнопку «ВВОД».

7. На дисплеї вибрати «Размерность» та встановити одиниці вимірювання – pX . Після вибору натиснути кнопку «ВВОД».

8. Автоматично система іономіра переходить в режим налаштування за першим стандартним розчином. Для налаштування приладу в режимі вимірювання активності pNO_3 використовують два контрольних робочих розчини з відомими значеннями pNO_3 . В якості першого контрольного розчину доцільно використовувати розчин, pNO_3 якого є близьким до початку (0,0001 моль/дм³), а другого – до кінця діапазону вимірювання pNO_3 (0,1 моль/дм³).

Перед кожним занурюванням електродів у контрольний розчин або пробу води обов'язково необхідно робочі частини електродів промити дистильованою водою, а залишки крапель води обережно видалити (без тертя!) фільтрувальним папером.

9. Налаштування за першим контрольним розчином. Занурити електроди і термометр у перший контрольний розчин (0,0001 моль/дм³) таким чином, щоб робочі частини електродів не торкалися один одного, стінок і дна стаканчика. Спочатку відбувається встановлення стабільного значення E (ЕРС), яке можна спостерігати на дисплеї, після чого на дисплей виводиться значення pNO_3 першого контрольного розчину.

Якщо визначене приладом pNO_3 співпадає з теоретичним значенням $pNO_3 = 4$ контрольного розчину, натиснути кнопку «ВВОД».

Якщо визначене приладом pNO_3 не співпадає з теоретичним значенням $pNO_3 = 4$ контрольного розчину, то необхідно відкоригувати значення pNO_3 , котре виводиться на дисплей, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶, після чого натиснути кнопку «ВВОД».

10. Далі прилад пропонує провести налаштування за другим контрольним розчином (0,1 моль/дм³), яке необхідно провести аналогічно налаштуванню за першим розчином, враховуючи, що в цьому випадку $pNO_3 = 1$.

При натисканні кнопки «РЕЖИМ» на будь-якому етапі налаштування на дисплей виводиться меню, яке дозволяє закінчити налаштування та перейти в режим «ИЗМЕРЕНИЕ» або повторити попередній етап налаштування.

11. Перейти в режим «ИЗМЕРЕНИЕ», натиснувши відповідну кнопку на панелі приладу. На дисплеї вибрати «ЗАКОНЧИТЬ», після чого натиснути кнопку «ВВОД» і прилад перейде в режим «ИЗМЕРЕНИЕ».

12. Виконати контроль за третім контрольним розчином (0,001 моль/дм³), для якого $pNO_3 = 3$, в режимі «АВТОИЗМЕРЕНИЕ» для цього натиснути відповідну кнопку.

13. Після виконання налаштування за двома контрольними розчинами – прилад готовий для вимірювання pNO_3 досліджуваного розчину.

14. Взяти наважку (5 г) досліджуваного матеріалу з точністю $\pm 0,01$ г.

15. Розтерти наважку з невеликою кількістю скляного порошку до однорідної маси та перенести її за допомогою 25 см³ 1 %-го розчину алюмокалієвих галунів $KaI(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ в стаканчик іономіра місткістю 100 см³, перемішати впродовж трьох хвилин за допомогою мішалки.

16. Після 10-хвилинного налаштування виміряти pNO_3 .

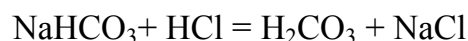
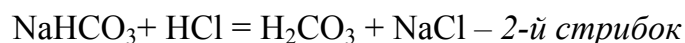
17. Розрахувати масову частку нітрат-іонів в досліджуваному матеріалі за формулою:

$$\omega(NO_3) = 1,24 \cdot 10^5 \cdot 10^{-pNO_3}, \text{ млн}^{-1}$$

і порівняти з санітарними нормами, які наведені в таблиці 6.1.1.

Завдання 2. Визначити вміст натрій гідрогенкарбонату в технічному динатрій карбонаті

Метод ґрунтується на послідовній нейтралізації Na_2CO_3 за двома ступенями (два стрибки на кривій титрування); натрій гідрогенкарбонат, присутній в технічному динатрій карбонаті, нейтралізується разом із продуктом нейтралізації Na_2CO_3 , який утворюється за першим ступенем реакції – $NaHCO_3$.



Обладнання та реактиви

1. Іономір типу рН-340, ЛПУ-001 або інший з скляним H^+ -селективним індикаторним електродом та аргентум хлоридним електродом порівняння;
2. Аналітичні терези РА 114 виробництва ОНАУС;
3. Магнітна мішалка РИВА-03.1;
4. Бюретка для титрування місткістю 25 см³;
5. Титрований розчин HCl – 0,1 моль/дм³;
6. Зразки технічного динатрій карбонату Na_2CO_3 для аналізу.

Виконання роботи

1. На аналітичних терезах взяти наважку (близько 0,1 г) Na_2CO_3 .
2. Кількісно перенести наважку Na_2CO_3 з бюкса в стакан для титрування.
3. Поставити стакан на столик магнітної мішалки і додати такий об'єм дистильованої води, щоб електроди були занурені в розчин. Увімкнути мішалку.
4. Заповнити бюретку титрованим розчином HCl .
5. Титрування проводити додаванням невеликих порцій по 0,5–1 см^3 титрованого розчину та вимірюючи значення pH після додавання кожної порції.
6. Отримані дані і результати обчислень занести до таблиці 6.1.2.

Таблиця 6.1.2 – Отримані дані і результати обчислень

$V(\text{HCl}), \text{см}^3$	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}/\Delta V$	V^*
0,5					
1,0					
1,5					
....					

7. Побудувати графічні залежності в координатах: $V - f(\text{pH})$ та $V^* - f(\Delta \text{pH}/\Delta V)$, де $V^* = \frac{V_{i+1} + V_i}{2}$

8. За побудованими графіками визначити дві точки еквівалентності, що відповідають титруванню Na_2CO_3 до NaHCO_3 та NaHCO_3 до H_2CO_3 .

9. Обчислити вміст NaHCO_3 в Na_2CO_3 за формулою:

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{(V_2 - 2V_1) \cdot c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{10g(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

де V_1 – об'єм розчину HCl , витраченого до першої точки еквівалентності, см^3 ; V_2 – об'єм розчину HCl , витраченого до другої точки еквівалентності, см^3 ; $M(\text{NaHCO}_3)$ – молярна маса NaHCO_3 , г/моль; $g(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – наважка (Na_2CO_3), г; $c(\text{HCl})$ – молярна концентрація робочого розчину HCl , моль/ дм^3 .

Завдання 3. Визначити вміст натрій гідрокарбонату в технічному динатрій карбонаті з використанням автоматичного титратора

Обладнання та реактиви

1. Потенціометричний автоматичний титратор TitroLine 5000.
2. Аналітичні терези PA 114 виробництва OHAUS.
3. Титрований розчин HCl – 0,1 моль/ дм^3 .
4. Зразки технічного динатрій карбонату Na_2CO_3 для аналізу.

Виконання роботи

Для проведення потенціометричного титрування, при виконанні даного завдання, використовується автоматичний титратор TitroLine 5000 виробництва компанії SI Analytics (Germany) з комп'ютерною реєстрацією результатів вимірювання (рисунок 6.1.4), а для взяття наважок – аналітичні терези PA 114 виробництва OHAUS (рисунок 3.1.2).



Рисунок 6.1.4 – Будова автоматичного титратора TitroLine 5000:

- 1 – трьохходовий клапан; 2 – всмоктувальний шланг; 3 – дозувальна колба (бюретка);
 4 – з'єднувальний шланг; 5 – сушильна трубка; 6 – кришка з отворами для сушильної трубки і всмоктувального шлангу; 7 – флакон з реактивом об'ємом 1 дм³;
 8 – дозувальний шланг; 9 – штатив; 10 – тримач електрода;
 11 – дозувальний шланг з наконечником; 12 – стакан; 13 – блок титрування (електрод+носік дозувального шланга); 14 – мішалка; 15 – флакон з H₂O_{дист}

1. Перед початком роботи автоматичний титратор потребує спеціального налаштування, для цього необхідно: під'єднати прилад до джерела струму та за допомогою кнопки, яка знаходиться на задній панелі, включити титратор.

2. Для фіксування даних необхідно підключити USB-носії, порт для якого знаходиться на задній панелі приладу.

3. Заповнити флакон (7) титрованим розчином HCl з концентрацією 0,1 моль/дм³ (приблизно 200 см³).

4. Зняти зі всмоктувального шланга (2) захисний ковпачок, приєднати шланг до кришки з отворами (6) і занурити його у розчин HCl. Під блок титрування (13) підставити порожній стакан (12) для зливання промивної води.

5. Для заповнення дозувальної колби (3) титрованим розчином HCl, необхідно в головному меню натиснути «MODE» та вибрати режим «Промывка», для підтвердження натиснути «OK». Для вибору функції на дисплеї використовують стрілки. Необхідно вибрати кількість циклів промивання, зазвичай початкове наповнення потребує, як мінімум, двох циклів.

6. Після промивання потрібно повернутися до головного меню, натиснувши «ESC», та переконатися, що на дисплеї висвічується режим титрування «Potentiostatic»; якщо – ні, то в головному меню натиснути «MODE» і обрати цей режим.

7. На аналітичних терезах взяти наважку технічного Na₂CO₃ (близько 0,1 г) та кількісно перенести з бюкса в стакан для титрування. Поставити стакан на столик магнітної мішалки (14) і додати такий об'єм дистильованої води, щоб електрод був занурений в розчин (приблизно 50 см³). Перед зануренням електрод промити дистильованою водою. Увімкнути мішалку. На дисплеї відобразиться *pH* розчину (в діапазоні 10–13).

8. Для початку титрування натиснути послідовно «START» та «OK», після цього починається процес титрування.

9. Титрування проводиться автоматичним додаванням невеликих порцій (по 0,5 см³) титрованого розчину та вимірюванням значення рН після додавання кожної порції.

10. Після початку титрування, при натисненні «MODE», на дисплеї відображається крива титрування; для повернення до показів рН необхідно повторно натиснути «MODE».

11. Після встановлення значення рН = 1–2 натиснути «STOP» та дочекатися закінчення процесу титрування, яке буде зафіксовано звуковим сигналом, також на екрані відобразяться результати титрування, які автоматично записуються на USB-носій.

12. Далі необхідно вимкнути мішалку, замінити флакон з розчином HCl (7) на флакон з дистильованою водою (15), зайти в головне меню, натиснувши «ESC», та провести промивання системи. Після промивання натиснути двічі «ESC» для виходу в головне меню. Потім надіти ковпачок на всмоктуючий шланг (2) та вимкнути титратор.

13. За допомогою промивалки промити електрод і носик дозувального шлангу (8), просушити їх фільтрувальним папером і надіти на електрод захисний ковпачок з KCl (3,5 моль/дм³).

14. Результати титрування у вигляді числових величин та кривих титрування $V - f(pH)$ і $V - f(\Delta pH/\Delta V)$, що автоматично записані на USB-носій, роздрукувати та використовувати для визначення двох точок еквівалентності, які відповідають титруванню Na₂CO₃ до NaHCO₃ і NaHCO₃ до H₂CO₃.

15. Обчислити вміст NaHCO₃ в Na₂CO₃ за формулою:

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{(V_2 - 2V_1) \cdot c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{10g(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

де V_1 – об'єм розчину HCl, витраченого до першої точки еквівалентності, см³; V_2 – об'єм розчину HCl, витраченого до другої точки еквівалентності, см³; $M(\text{NaHCO}_3)$ – молярна маса NaHCO₃, г/моль; $g(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – наважка (Na₂CO₃), г; $c(\text{HCl})$ – молярна концентрація робочого розчину HCl, моль/дм³.

Контрольні питання

1. Що таке рівноважний потенціал? В яких умовах треба вимірювати потенціал індикаторного електрода, щоб його можна було прийняти за рівноважний?
2. Типи іонселективних електродів.
3. Загальні властивості матеріалів для виготовлення мембран іонселективних електродів.
4. Що характеризує коефіцієнт селективності електрода? Як можна провести його кількісну оцінку?
5. Для чого при прямих потенціометричних вимірюваннях у розчин вводять сторонній електроліт (фон)?
6. Чим зумовлена висока селективність твердих кристалічних мембран?
7. Вкажіть основні типи похибок при вимірюванні рН за допомогою скляного електрода та поясніть причини їх виникнення.
8. Поясніть формулу для обчислення масової частки нітрату за вимірюванням значення рNO₃.
9. Будова та основні характеристики автоматичного титратора TitroLine 5000.

6.2. КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота №35

Теоретична частина

Аналітичним сигналом у прямій кондуктометрії є електрична провідність (K) досліджуваної системи. Хоча на практиці часто вимірюється обернена до неї величина – електричний опір (R). Виміряні значення K або R перераховують в значення питомої електричної провідності χ (капа):

$$\chi = \frac{K \cdot l}{S} = \frac{1 \cdot l}{RS} \quad (6.2.1)$$

де χ – питома електрична провідність, См/см; K – електрична провідність, См (Сименс); R – електричний опір, Ом; l – відстань між електродами, см; S – площа перетину провідного шару рідини між електродами, см².

Відношення $l/S = k$ для конкретної конструкції електрохімічного датчика – величина стала, вона може бути визначена за даними вимірювання K або R для стандартного розчину KCl з відомою питомою електропровідністю:

$$k = \frac{1}{S} = \frac{\chi_{st}}{K} = \chi_{st} \cdot R \quad (6.2.2)$$

де k – константа датчика, см⁻¹; χ_{st} – питома електропровідність стандартного розчину, См/см; K , R – відповідно електрична провідність та опір стандартного розчину в кондуктометричному датчику, См, Ом.

Електропровідність розведеного розчину залежить від концентрації іонів, від їх заряду та від рухливості (тобто від тієї швидкості, з якою однаково заряджені іони рухаються в сталому електричному полі). При проведенні фізико-хімічних досліджень обчислюють молярну електропровідність (λ).

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{c} \quad (6.2.3)$$

де λ – молярна електрична провідність, См·см²/моль; χ – питома електропровідність, См/см; c – молярна концентрація, моль/дм³.

Для потреб хімічного аналізу можна використати будь-яку з трьох названих величин, але при прямих кондуктометричних вимірюваннях шкали реєструючих приладів, зазвичай, градують в одиницях концентрації. У кондуктометричному титруванні криві титрування, як правило, будують у координатах $V - f(R)$ або $V - f(\chi)$. Пряма кондуктометрія знаходить застосування в хімічному виробництві для контролю рівня демінералізації води, для безперервного визначення та регулювання концентрації технологічних розчинів. Сумарна електрична провідність аналізованого розчину адитивно складається із частинних провідностей всіх заряджених компонентів системи. Тому кондуктометричний метод не є селективним (вибірковим), і прямі визначення компонента, що базуються на використанні функцій $K = f(c(X))$ або $R = f(c(X))$, можливі лише в тому випадку, якщо компонент X – єдина іоноутворююча речовина в системі, або якщо вмістом інших електролітів можна знехтувати. В той же час, кондуктометричне титрування, що базується на вимірюванні опору або електропровідності системи як функції

об'єму розчину реактиву, який селективно взаємодіє з визначуваним компонентом, дозволяє вирішувати ряд цікавих аналітичних задач.

Як приклад розглянемо реакцію нейтралізації розчину HCl розчином NaOH:



На рисунку 6.2.1 (а) показано, як змінюється питома електропровідність, що обумовлена окремими іонами, які беруть участь у реакції. При проходженні реакції катіони H^+ замінюються менш рухливими катіонами Na^+ , тому, загальна електропровідність знижується і іони OH^- , які вводяться в систему, йдуть на утворення води:



і не впливають на загальну електропровідність.

В точці еквівалентності, де всі катіони H^+ вже зв'язано, в системі з'являється надлишок аніонів OH^- , які характеризуються високою рухливістю, і загальна провідність після точки еквівалентності збільшується майже лінійно.

У випадку титрування сильної кислоти ($\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$) слабкою основою, хід кривої до точки еквівалентності буде таким самим, а після неї електропровідність змінюється мало, оскільки NH_4OH – слабкий електроліт (рисунк 6.2.1 (б.1)). При титруванні слабкої кислоти ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$) слабкою основою провідність збільшується за рахунок утворення солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – сильного електроліту, а після досягнення точки еквівалентності залишається практично незмінною (рисунк 6.2.1 (б.2)).

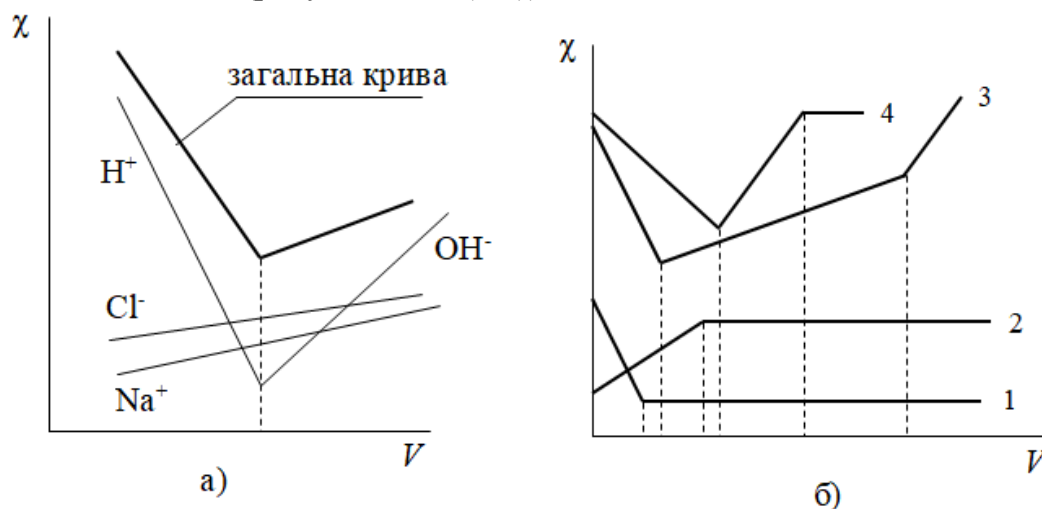


Рисунок 6.2.1 – Зміна питомої електропровідності в ході кондуктометричного титрування

Третій та четвертий випадки показують хід кривих при титруванні суміші сильної та слабкої кислот (HCl , CH_3COOH) розчином NaOH та NH_4OH відповідно. Якщо при побудові графічних залежностей на вертикальній осі відкладати опір, то криві (рисунк 6.2.1) виглядатимуть як дзеркальне відображення у горизонтальній площині.

Титрування більш складних сумішей, які містять три та більше компонентів, можливе, якщо константи їх дисоціації відрізняються більш ніж на чотири порядки.

Для вимірювання електропровідності розчину використовують кондуктометр лабораторний МР 521, а титрант у реакційну суміш додається з бюретки (рисунк 6.2.2).

Практична частина

Завдання 1. Проаналізувати суміші сильних і слабких електролітів методом кондуктометричного титрування

Обладнання та реактиви:

1. Кондуктометр лабораторний МР 521.
2. Бюретка місткістю 25 см³.
3. Стакан місткістю 150 см³.
4. Піпетка Мора місткістю 5 см³.
5. Титрований розчин HCl – 0,1 моль/дм³.
6. Робочі розчини NaOH або NH₄OH ≈ 0,1 моль/дм³.
7. Контрольні суміші електролітів: а) HCl+CH₃COOH; б) HNO₃+CH₃COOH; в) H₂SO₄+CH₃COOH; г) HCl+CH₃COOH+NH₄Cl.

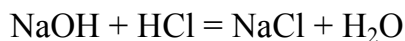


Рисунок 6.2.2 – Схема кондуктометра лабораторного МР 521:

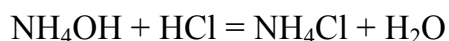
1 – тримач електрода; 2 – електрод 2301-М; 3 – стакан для розчину;
4 – бюретка з розчином для титрування; 5 – дисплей; 6 – панель з кнопками керування

Виконання роботи

Для того, щоб проаналізувати одну з контрольних сумішей (а–г), необхідно попередньо визначити концентрацію робочого розчину (NaOH або NH₄OH), який використовується як титрант. Визначення ґрунтується на реакції:



або



На кривій титрування спостерігається утворення однієї точки еквівалентності, яка відповідає об'єму NaOH або NH₄OH, що пішов на відтитрування HCl.

1. Відібрати піпеткою в стакан 5 см³ розчину HCl ($c = 0,1$ моль/дм³) і додати дистильованої води до 50 см³, щоб електрод був занурений у розчин (рисунок 6.2.2).

2. Бюретку заповнити робочим розчином NaOH.

3. Титрування проводити додаванням порцій розчину NaOH об'ємом 0,5 см³ з наступним перемішуванням вмісту стакана коловими рухами. Після додавання кожної порції титранта за допомогою кондуктометра та відповідно інструкції, що додається до приладу, вимірювати питому електропровідність (χ) в мкСм/см та записувати покази в таблицю 6.2.1.

Таблиця 6.2.1 – Результати титрування

$V(\text{NaOH}), \text{см}^3$	$\chi, \text{мкСм/см}$

4. Титрування проводити до тих пір, поки електропровідність, що спочатку зменшується, не почне збільшуватись після досягнення точки еквівалентності (після цієї точки необхідно виміряти ще 5–6 значень χ). Якщо в якості робочого використовувати розчин NH₄OH, то після точки еквівалентності електропровідність залишається практично незмінною.

5. За даними таблиці побудувати криву титрування у координатах: $V = f(\chi)$ і визначити за графіком точку еквівалентності, як показано на рисунку 6.2.3 для титрування розчином NaOH.

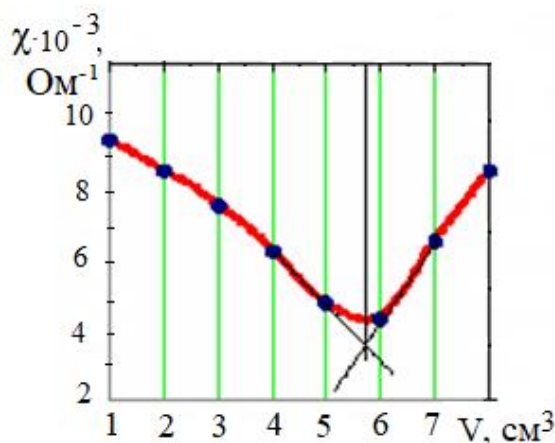


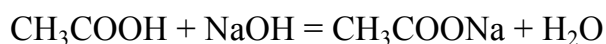
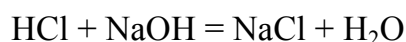
Рисунок 6.2.3 – Крива титрування HCl розчином NaOH ($V_{\text{екв.}} = 5,84 \text{ см}^3$)

6. Розрахувати молярну концентрацію робочого розчину NaOH, використовуючи закон еквівалентів:

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})$$

7. Отримати у лаборанта розчин однієї з контрольних сумішей електролітів: а) HCl + CH₃COOH; б) HNO₃ + CH₃COOH; в) H₂SO₄ + CH₃COOH; г) HCl + CH₃COOH + NH₄Cl, і провести титрування так само, як і при визначенні $c(\text{NaOH})$. Тільки тепер у стакан для титрування треба відміряти 5 см³ досліджуваної суміші. При титруванні сумішей слід мати на увазі, що має бути зафіксовано дві або три точки еквівалентності.

Наприклад, для суміші HCl + CH₃COOH характерно утворення двох точок еквівалентності внаслідок проходження реакцій:



Перша точка еквівалентності на кривій титрування відповідає об'єму NaOH, що пішов на відтитрування більш сильної кислоти HCl, а друга – слабкої кислоти CH₃COOH.

8. За кривою титрування, побудованою у координатах $V = f(\chi)$, знайти точки еквівалентності.

9. Розрахувати вміст компонентів у грамах на дм³ (г/дм³) за формулою:

$$c(X_i) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot [V_i - V_{i-1}] (\text{NaOH}) \cdot M(X_i)}{V(X)}, \quad (6.2.4)$$

де $c(X_i)$ – масова концентрація компонента X_i , г/дм³; $c(\text{NaOH})$ – молярна концентрація робочого розчину, моль/дм³; $V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину NaOH, витраченого на титрування, см³; $V(X)$ – об'єм розчину, взятого для титрування, см³; $M(X_i)$ – молярна маса еквівалента X_i , г/моль

Завдання 2. Кондуктометричний метод визначення концентрації солей у воді (пряма кондуктометрія)

Обладнання та реактиви:

1. Кондуктометр лабораторний МР 521;
2. Мірні колби місткістю 50 см³ (5 шт);
3. Піпетки Мора місткістю 5; 10; 15; 20; 25 см³;
4. Робочі розчини солей (CaCl₂, KCl, NaCl або NaBr) – 3,0 г/дм³.

Виконання роботи

1. Приготування серії стандартних водних розчинів солі (CaCl₂, KCl, NaCl або NaBr). У сухі мірні колби місткістю 50 см³ відміряти піпеткою або бюреткою 5; 10; 15; 20; 25 см³ робочого розчину досліджуваної солі і долити дистильованою водою до мітки, розчини ретельно перемішати. Розрахувати концентрацію солі у кожній колбі (г/дм³).

2. Побудова калібрувального графіка. За допомогою кондуктометра та відповідно інструкції, що додається до приладу, вимірювати питому електропровідність (χ) в мкСм/см для кожного розчину. Всі результати спостережень записати у таблицю 6.2.2 та побудувати калібрувальний графік $\chi - f(c)$.

Таблиця 6.2.2 – Результати експерименту

№ колби	$c(\text{солі}), \text{г/дм}^3$	$\chi, \text{мкСм/см}$
1		
2		
3		
...		

3. Визначення вмісту солі (CaCl₂, KCl, NaCl або NaBr) у контрольному розчині. За допомогою кондуктометра та відповідно до інструкції, що додається до приладу, виміряти питому електропровідність (χ) в мкСм/см для досліджуваного контрольного розчину і за калібрувальним графіком знайти концентрацію солі у розчині, який аналізують. Зробити висновки.

Контрольні питання

1. Чим відрізняється кондуктометричне титрування від прямої кондуктометрії?
2. Що таке селективність аналітичного методу?
3. Як пояснюється хід кривих кондуктометричного титрування у випадку титрування:
 - а) сильної кислоти сильною основою і навпаки;
 - б) слабкої кислоти сильною основою і навпаки;
 - в) слабкої кислоти слабкою основою;
 - г) солі сильної кислоти і слабкої основи сильною основою;
 - д) солі слабкої кислоти і слабкої основи сильною основою?
4. Які ще типи реакцій, крім кислотно-основних, можна використовувати в кондуктометричному титруванні?
5. Будова та призначення кондуктометра лабораторного МР 521.
6. Які особливості електродів, що використовуються в кондуктометрії?
7. За якої умови можливе роздільне титрування електролітів, що містяться в суміші?
8. Які фактори, на вашу думку, перешкоджають застосуванню окисно-відновних реакцій у кондуктометричному титруванні?

6.3 АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота №36

Теоретична частина

Дифузійний струм визначуваної речовини буде пропорційним до її концентрації в розчині, якщо дана речовина здатна окиснюватися чи відновлюватися електрохімічно. Для цього потенціал робочого електрода повинен бути обраний у районі ділянки граничного дифузійного струму (рисунок 6.3.1).

Якщо тепер додати в розчин речовину, здатну реагувати з визначуваним компонентом, таким чином зменшуючи його концентрацію, то сила струму в ланцюзі буде знижуватися. За даними вимірів можна побудувати графік у координатах $I - f(V)$ і графічно знайти точку еквівалентності (рисунок 6.3.2).

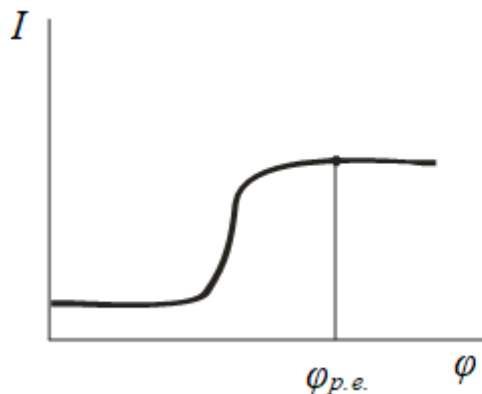


Рисунок 6.3.1 – Залежність сили струму від потенціалу робочого електрода

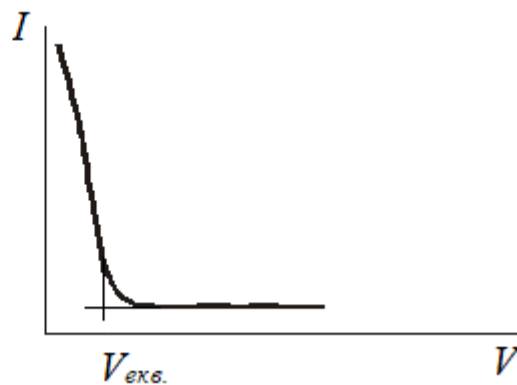
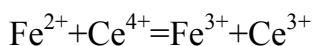


Рисунок 6.3.2 – Залежність сили струму від об'єму титранту

Потенціал робочого електрода вимірюється відносно неполяризованого електроду порівняння й в ході досліду залишається постійним.

Якщо застосування електрода порівняння небажане, а окиснена і відновлена форми визначуваного компонента утворюють зворотню систему (Br_2/Br^- ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ і ін.), то дуже зручно використовувати метод титрування з двома індикаторними електродами, так зване біамперометричне титрування.

При визначеннях, відповідно до цього методу, в аналізований розчин вводять два платинових чи інших інертних електроди під невеликою постійною напругою (порядку 10^{-2}В) і в ході титрування відзначають силу струму (рис. 6.3.3). Введення титранта викликає появу в аналізованому розчині двох окисно-відновних пар, причому, до точки еквівалентності у розчині в помітних кількостях будуть знаходитися компоненти пари, утвореної речовиною, яку титрують, а після точки еквівалентності – компоненти, утворені титрантом. Наприклад, в реакції титрування Феруму(II) сіллю Церію(IV) крива титрування має вигляд, зображений на рисунку 6.3.4.



Додавання перших же порцій солі Ce^{4+} сприяє утворенню в розчині окисно-відновної пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, і в ланцюзі з'являється струм, тому що відновлення Fe^{3+} на аноді, внаслідок високої оборотності системи відбувається при мінімальній різниці потенціалів.

Сила струму буде зростати, поки не прореагує приблизно половина Fe^{2+} , потім починає зменшуватися та спаде майже до нуля в точці еквівалентності. Після точки еквівалентності на катоді буде відновлюватися Ce^{4+} , а на аноді – окиснюватися Ce^{3+} , тому струм у ланцюзі знову з'явиться.

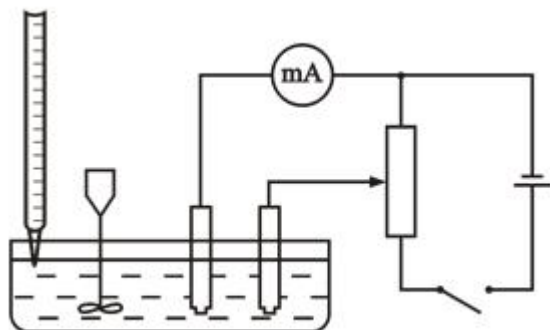


Рисунок 6.3.3 – Установка для амперометричного титрування

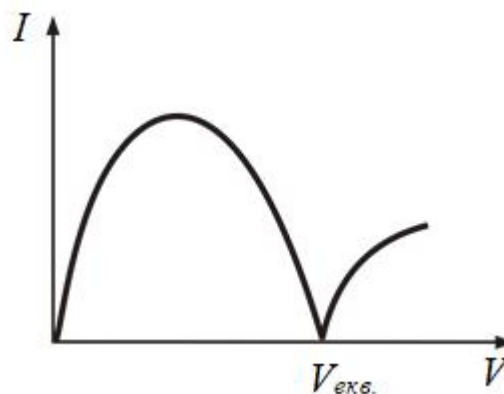


Рисунок 6.3.4 – Залежність сили струму від об'єму титранту

Метод амперометричного титрування з двома індикаторними електродами досить точний і чутливий, тобто він придатний для аналізу розчинів з концентрацією визначуваної речовини 10^{-5} моль/дм³ і менше.

В апаратурному відношенні цей метод простіший, аніж метод з одним індикаторним електродом. При титруванні часто відпадає необхідність у побудові кривої титрування, тому що точка еквівалентності може бути визначена за різким припиненням чи появою струму.

Практична частина

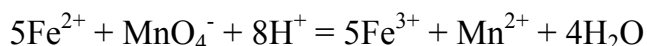
Завдання. Визначити концентрацію Fe(II)-катионів у розчині методом перманганатометрії

Обладнання та реактиви:

1. Пристрій для амперометричного титрування.
2. Піпетка Мора місткістю 20,0 см³.
3. Мірний циліндр місткістю 50,0 см³.
4. Бюретка місткістю 25,0 см³.
5. Титрований розчин $c(\text{HCl}) = 1,0$ моль/дм³.
6. Розчин калій тетраоксоманганату(VII) з $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,025$ моль/дм³.

Виконання роботи

В основі визначення лежить реакція:



1. Одержати у викладача наважку солі ферум(II)-катиона, розчинити її в 20,0 см³ дистильованої води та внести в анодну камеру комірки, додати 10,0 см³ 1 М розчину HCl і довести дистильованою водою до 50,0 см³.

2. Бюретку заповнити розчином KMnO₄ із $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,025$ моль/дм³, увімкнути мішалку і проводити титрування, додаючи розчин KMnO₄ по 0,5 см³ записуючи показання мікроамперметра ланцюга індикації.

3. Одержані дані записати в таблицю та за ними побудувати графічну залежність у координатах $I - f(V)$, за якою знайти еквівалентний об'єм $V(\text{KMnO}_4)$ і розрахувати концентрацію за формулою:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{V(\text{KMnO}_4) c(1/5 \text{KMnO}_4)}{V(\text{Fe}^{2+})}, \quad (6.3.1)$$

де $c(\text{Fe}^{2+})$ – молярна концентрація Fe²⁺; моль/дм³; $V(\text{KMnO}_4)$ – об'єм розчину KMnO₄, використаний при титруванні, см³; $c(1/5 \text{KMnO}_4)$ – молярна концентрація еквівалента KMnO₄, моль/дм³; $V(\text{Fe}^{2+})$ – об'єм аналізованого розчину, см³.

Контрольні питання

1. Які реакції використовуються в методах амперометричного титрування? Які вимоги до них?
2. Який вигляд має крива амперометричного титрування Бісмуту(III) розчином ЕДТА, якщо на катоді при $E = -0,2$ В відновлюється тільки Бісмут(III)? Дати пояснення.
3. Який вигляд має крива амперометричного титрування Магнію(II) оксихіналіном, якщо на катоді при $E = -1,6$ В відновлюється тільки титрант? Дати пояснення.
4. Який вигляд має крива амперометричного титрування Плюмбуму(II) дихромат-іоном при $E = -0,8$ В, якщо при цьому відновлюється і Плюмбум(II), і титрант?

6.4 КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота №37

Теоретична частина

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електричного заряду (кількості електрики) – q , який витрачається на електричне перетворення визначуваної речовини. Відповідно до закону Фарадея маса електрично окисненої чи відновленої в ході електролізу речовини X дорівнює:

$$m(X) = \frac{ItM(X)}{nF} = \frac{qM(X)}{nF}, \quad (6.4.1)$$

де $m(x)$ – маса речовини X , г; I – сила електричного струму, А; t – час, с; $M(X)$ – молярна маса речовини X , г/моль; F – постійна Фарадея (96485,3), Кл/моль; q – електричний заряд, Кл; n – кількість електронів, що беруть участь у перетворенні однієї молекули речовини X .

У загальному випадку, якщо $I \neq \text{const}$:

$$m(X) = \frac{M(X)}{nF} \cdot \int_{t_1}^{t_2} I dt \quad (6.4.2)$$

За технікою виконання кулонометричний аналіз поділяється на потенціостатичну (при сталості потенціалу робочого електрода) і гальваностатичну (при постійній силі струму) кулонометрію.

У першому випадку для визначення q можуть застосовуватися різні інтегратори струму, у тому числі електрохімічні.

Якщо визначуваний компонент сам піддається електрохімічному перетворенню, то говорять про пряму кулонометрію, однак на практиці частіше використовується кулонометричне титрування, яке відрізняється тим, що зі спеціально введеного реактиву електролітично виходить (генерується) речовина здатна кількісно реагувати з визначуваним компонентом. Для визначення кінцевої точки можна застосовувати такі само методи, які відомі в звичайному титриметричному аналізі:

- візуальні (застосування кольорових індикаторів);
- інструментальні (потенціометрія, амперометрія, фотометрія й ін.).

Метод кулонометричного титрування має ряд переваг, серед яких найбільш важливими є висока точність і чутливість, відсутність необхідності готування і стандартизації робочих розчинів і можливість електрогенерації нестійких титрантів.

Областю застосування кулонометричного методу є аналіз особливо чистих хімічних реактивів, речовин, які використовуються як первинні стандарти, еталони для різних областей науки і техніки. Кулонометрія незамінна як метод визначення основної речовини в препаратах. Відносна погрішність таких визначень може досягати $10^{-3} \div 10^{-4}\%$.

Установка для гальваностатичної кулонометрії складається з двохкамерної електрохімічної комірки та джерела живлення (3), що забезпечує стабілізовані напруги живлення для ланцюгів генерації та індикації (рисунок 6.4.1). Одна камера комірки – анодна (2) містить мішалку (1) та з'єднується електролітичним містком (4), заповненим насиченим розчином KCl на агар-агарі з катодною камерою. Катод (5) – графітовий, анод (6) – платиновий з площею поверхні 2 см^2 .

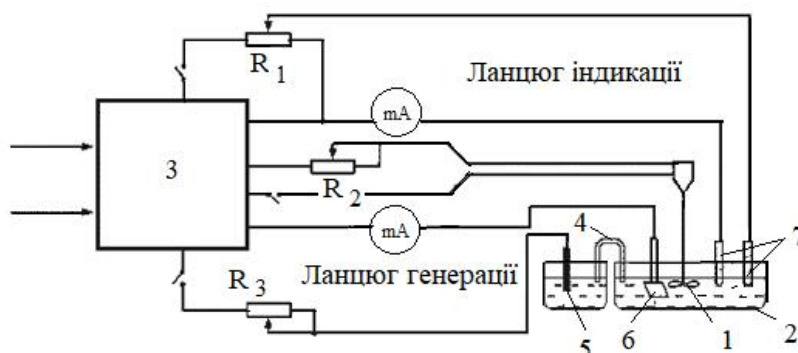


Рисунок 6.4.1 – Установка для гальваностатичної кулонометрії:

1 – мішалка; 2 – анодна камера; 3 – джерело живлення; 4 – електролітичний місток;
5 – графітовий катод; 6 – платиновий анод; 7 – платинові електроди

В даній установці застосована амперометрична індикація кінцевої точки титрування. Електроди ланцюга індикації (7) – платинові. Напруга, яка подається на них, може змінюватися від 0 до 300 мВ за допомогою потенціометра $R_1(U_{ind.})$. Обороти мішалки можна регулювати потенціометром R_2 , а силу струму в ланцюзі генерації – потенціометром $R_3(I_{ел.})$.

Практична частина

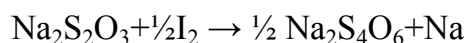
Завдання. Визначити основну речовину в динатрій триоксотіосульфат-вода(1/5) марки «х.ч.»

Обладнання та реактиви

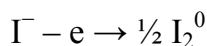
1. Пристрій для кулонометричних визначень.
2. Динатрій триоксотіосульфат-вода(1/5) марки «х.ч.».
3. Бюкс;
4. Колба мірна місткістю 100,0 см³.
5. Піпетка градуйована місткістю 10,0 см³.
6. Піпетка Мора місткістю 5,0 см³.
7. Мірний циліндр місткістю 50,0 см³.
8. Секундомір.
9. Розчин калій йодиду – 10 %.
10. Розчин калій сульфату – 10 %.

Виконання роботи

В основі визначення лежить реакція взаємодії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з йодом за реакцією:



Йод електрично генерований з йодиду на платиновому аноді за рівнянням:



звідки випливає, що для даного випадку n дорівнює одиниці.

1. Наважку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (близько 0,1 г) взяти в закритому бюксі на аналітичних терезах і розчинити в мірній колбі місткістю 100,0 см³.

2. В анодну камеру внести 10,0 см³ 10 % розчину KI і довести дистильованою водою до 50,0 см³. У катодну камеру налити 20,0 см³ 10 % розчину K_2SO_4 .

3. Катодну та анодну камери з'єднати електролітичним містком. Занурити електроди, включити мішалку. Включити тумблер «Процес» і спостерігаючи за показами мікроамперметра ланцюга індикації включити струм в момент коли його стрілка відхилиться точно на дві поділки. Після цього установка готова до роботи.

4. З анодної камери відібрати $5,0 \text{ см}^3$ електроліту і замість них внести аліквотний об'єм – $5,0 \text{ см}^3$, приготовленого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Включити тумблер «Процес» одночасно із секундоміром. Записати покази мікроамперметра в ланцюзі генерації. Спостерігаючи за показами мікроамперметра в ланцюзі індикації включити тумблер «Процес» і секундомір одночасно, коли стрілка відхилиться на дві поділки.

5. Масову частку основної речовини в препараті обчислити за формулою:

$$\omega(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{ItM(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V_1 \cdot 100}{m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V_2 \cdot F}, \quad (6.4.3)$$

де $\omega(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – масова частка речовини, %; I – сила струму, А; t – час, с; $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – молярна маса речовини, г/моль; $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – маса наважки речовини, г; V_1 – об'єм колби, см^3 ; V_2 – об'єм піпетки, см^3 ; F – постійна Фарадея (96485,3), Кл/моль.

Контрольні питання

1. Що таке електроліз, електроліт, електролізер, електрод, напруга розкладу електроліту, електродний процес, густина струму, вихід за струмом, електролітичний місток, кулон, ампер, стала Фарадея?
2. Які закони лежать в основі методу кулонометрії?
3. Які електродні реакції протікають на всіх електродах при виконанні експериментальної частини роботи?
4. Переваги кулонометрії та галузі її застосування.

6.5 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Лабораторна робота №38

Теоретична частина

Вольтамперометрія – це загальна назва групи методів, оснований на одержанні та інтерпретації залежності сили струму від напруги ($I = f(U)$), прикладеної до електродів електрохімічного датчика. У загальному випадку такий датчик являє собою систему з провідників першого (метали) роду і другого (розчини електролітів) роду. Струм, що протікає через таку систему, не підкоряється закону Ома. Він може бути виражений рівнянням:

$$I = \frac{U - P}{R}, \quad (6.5.1)$$

де I – сила струму, А; U – напруга, В; P – поляризація, В; R – опір, Ом.

Загальна поляризація (P) складається з анодної і катодної поляризації $P = \sum \Delta\varphi_{\pm}$, де $\Delta\varphi_{\pm}$ – анодна і катодна поляризації.

Електродна поляризація являє собою відхилення потенціалу даного електрода від його рівноважного значення при протіканні електричного струму.

Вона є функцією щільності струму $\Delta\varphi_{\pm} = f(i)$, яка обернено пропорційна площі електрода. Отже якщо $S_{\text{ан.}} \geq S_{\text{кат.}}$, то анодною поляризацією можна знехтувати і вважати $\Delta\varphi_{\text{кат}} \approx U$ і навпаки.

Електрод, що має малу площу поверхні, називається робочим (чи індикаторним), а електрод з великою площею – допоміжним. Якщо подана на датчик напруга змінюється за визначеним законом, то можна вважати, що за таким же законом змінюється і потенціал робочого електрода. У момент, коли потенціал робочого електрода перевищить значення потенціалу, при якому можлива реакція окиснювання чи відновлення часток речовини X, сила струму починає різко зростати. Концентрація електроактивних часток поблизу поверхні електрода швидко зменшується до нуля, тоді як в об'ємі розчину вона залишається практично постійною. Виниклий градієнт концентрації визначає швидкість надходження часток речовини до електрода за рахунок дифузії, а отже і силу струму в ланцюзі, що не змінюється при подальшому збільшенні напруги. Цей постійний струм, який контролюється дифузією, називають дифузійним і позначають I_d . Сила дифузійного струму прямо пропорційна концентрації електроактивної речовини в розчині:

$$I_d = k \cdot c(X) \quad (6.5.2)$$

Типова залежність сили струму від прикладеної напруги (вольт-амперна крива) показана на рисунку 6.5.1.

У точці $\varphi_{1/2}$, що відповідає половині висоти сходинок струму на вольтамперній кривій, похідна

$$\frac{dI}{d\varphi}$$

максимальна. Положення максимуму не залежить від $c(X_i)$ і може служити якісною характеристикою визначуваної речовини. Якщо в розчині присутні декілька електроактивних речовин ($X_1, X_2, X_3 \dots$), то вольтамперна крива має вигляд, показаний на рисунку 6.5.2.

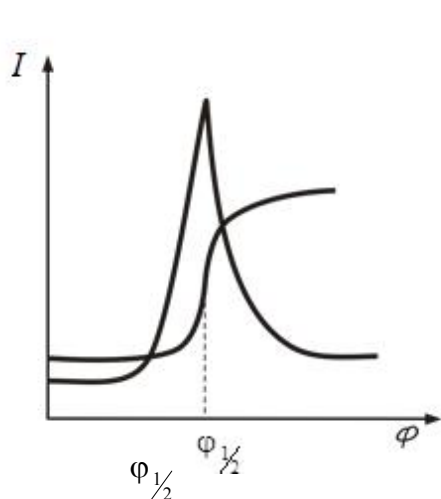


Рисунок 6.5.1 – Залежність сили струму від напруги

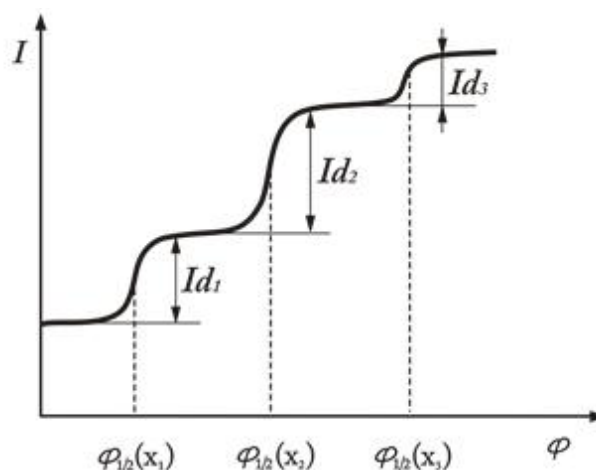


Рисунок 6.5.2 – Вольтамперна крива для розчину з трьох компонентів

Доставка часток речовини до електрода можлива не тільки за рахунок дифузії, але також за рахунок міграції заряджених часток в електричному полі, а також за рахунок конвекції.

Складові загального струму, обумовлені цими факторами, важко контролювати, тому у вольтамперометрії застосовують спеціальні міри для їхнього усунення. Так наприклад, для усунення міграції, обумовленої компонентами ($X_1, X_2, X_3 \dots$), у системі створюють значну концентрацію фонового електроліту X_{ϕ} ($c(X_{\phi}) \geq c(X_i)$).

У 1922 р. Я. Гейровський запропонував як індикаторний – ртутний краплинний електрод, який являє собою краплі ртуті, що витікають з капіляра $d=0,001 \div 0,05$ мм під тиском стовпа ртуті. Перевагою такого електрода є постійне відновлення його поверхні, що перешкоджає нагромадженню продуктів електрохімічних реакцій, а це забезпечує високу відтворюваність вольтамперних кривих. Різновид вольтамперометрії, в якій використовується ртутний крапельний електрод, прийнято називати **полярографією**.

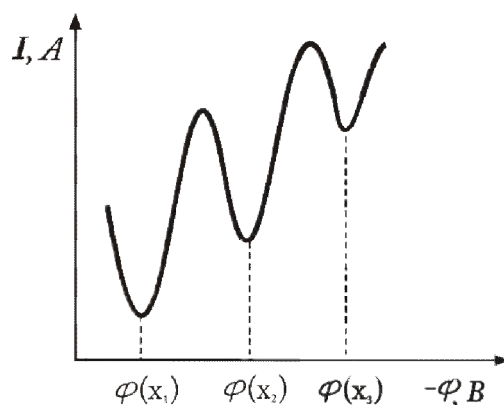
Для полярографії дифузійний струм визначається за рівнянням Ільковича:

$$I_d = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c(X) = k c(X), \quad (6.5.3)$$

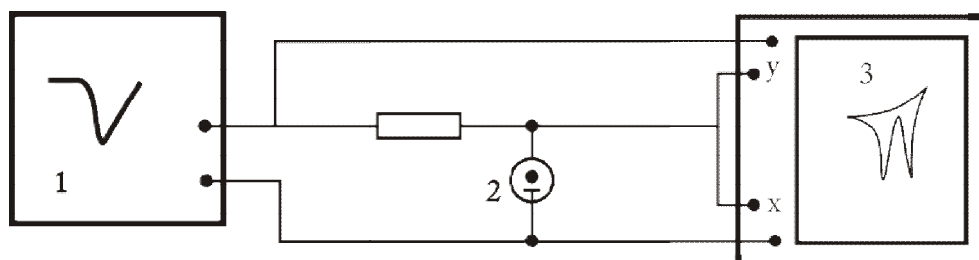
де I_d – сила струму, мкА; D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$; m – маса ртуті, г/с; t – час життя краплі, с; $c(X)$ – молярна концентрація речовини X , ммоль/дм³.

Застосування електрода у вигляді стаціонарної краплі, що утворюється на кінці капіляру дозволяє реалізувати варіант інверсійної вольтамперометрії при якій іони металів відновлюючись до нейтральних атомів, розчиняються у ртуті. Після цього потенціал електрода підвищується з визначеною швидкістю (відбувається розгорнення потенціалу), і сконцентровані в ртуті метали анодно розчиняються при відповідних значеннях потенціалу. Інверсійна вольтамперограма показана на рисунку 6.5.3, а схема приладу для одержання таких кривих – на рисунку 6.5.4.

Крім ртутної краплі в датчиках для інверсійної вольтамперометрії можуть застосовуватися графітові, платинові, срібні та інші електроди, а також електроди, на поверхні яких ртуть осаджують електролітично у вигляді дрібних крапель.



Рисунку 6.5.3 – Інверсійна вольтамперограма



Рисунку 6.5.4 – Схема приладу для інверсійної вольтамперометрії:
1 – генератор розгортки; 2 – датчик; 3 – самописний потенціометр

Один з можливих варіантів конструкції такого датчика показаний на рисунку 6.5.5.

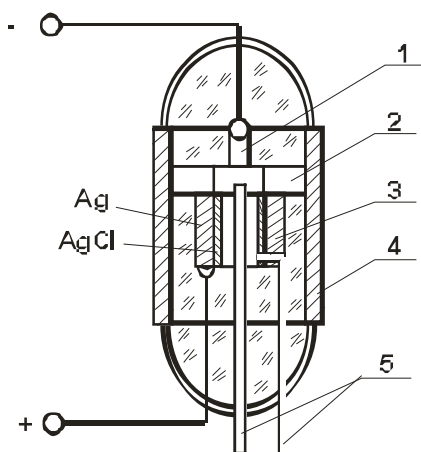


Рисунок 6.5.5 – Схема датчика для інверсійної вольтамперометрії:
1 – робочий електрод; 2 – прокладка; 3 – срібний допоміжний електрод; 4 – корпус;
5 – вхідний і вихідний капіляри

Практична частина

Завдання. Визначити домішки Купруму, Плюмбуму і Кадмію в металічному цинку

Обладнання та реактиви

1. Установка для інверсійної вольтамперометрії.
2. Металічний цинк.
3. Бюкс.
4. Колба мірна місткістю 25,0 см³.
5. Розчин HCl – 18 %.

Виконання роботи

1. На аналітичних терезах взяти наважку цинку близько 0,1–0,2 г у вигляді стружки та розчинити в 4 см³ 18 % розчину HCl. Після повного розчинення металу вміст стаканчика перенести в мірну колбу місткістю 25 см³ і довести водою до мітки.

2. Визначення проводяться на полярографі LP-9, панель керування якого показана на рисунку 6.5.6. Включити самопис (1) і полярограф (6). Встановити початковий потенціал – 0,05 В с допомогою ручок (7) і (9). Перемикач «розгорнення» (8) перевести у положенні (–), перемикач «швидкість розгорнення» (10) у положення 100 mV/S, перемикач (12) – DCI, перемикач «чутливість» (13) у положення – 12, перемикач «діапазон розгорнення» (11) у положенні – 0,75 В.

3. Розчин з колби налити в один із флаконів (16) і перевести кран (18) у відповідне положення при цьому у флакон (19) повинний капати розчин.

4. Покласти лист паперу на столик самописа і закріпити його натисканням кнопки (2), встановити перо ручками (4) і (5) посередині листа ліворуч. Включити розгорнення кнопкою (14). При цьому повинен відбуватися рух пера вправо і нагору. У момент зупинки пера включити секундомір і опустити перо натисканням кнопки (3). Після 3 хв перемикач «розгорнення» (8) поставити в положення (+). При цьому самопис має записати вольтамперну криву.

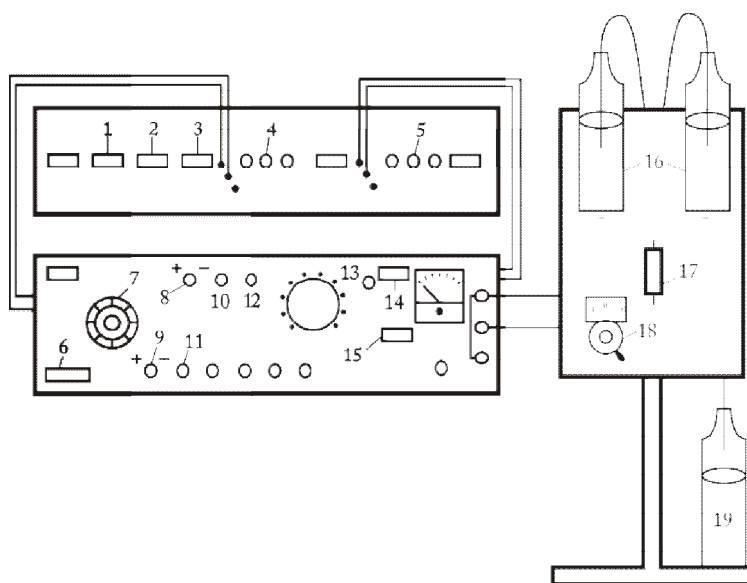


Рисунок 6.5.6 – Схема установки для інверсійної вольтамперометрії:

1 – кнопка вмикання самопису; 2 – кнопка фіксування паперу; 3 – кнопка для регулювання ходу пера; 4, 5 – ручки для регулювання ходу пера; 6 – кнопка вмикання полярографу; 7, 9 – ручки для встановлення потенціалу; 8 – перемикач «розгорнення»; 10 – перемикач «швидкості розгорнення»; 11 – перемикач «діапазон розгорнення»; 12 – перемикач DCI; 13 – перемикач «чутливість»; 14, 15 – кнопки вмикання та вимикання «розгорнення»; 16 – флакони для розчинів; 17 – датчик; 18 – кран; 19 – флакон для прийому розчину

5. З розчину, що залишився в колбі, відібрати в другий флакон (16) 10 см³ за допомогою градуйованої піпетки, внести добавку стандартного розчину Кадмію. Цей стандартний розчин приготувати з вихідного розчину з концентрацією Кадмію 0,112 г/дм³, шляхом розведення його в 10 разів. Повторно зняти вольтамперограму, як описано вище. Після запису останньої кривої промити систему водою, поставивши кран у положення II.

6. Масову частку Кадмію в аналізованому зразку визначити за формулою:

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{V_{\text{ст}} \cdot c_{\text{ст}}}{V_x + V_{\text{ст}}} \cdot \frac{h_x}{h_{\text{заг}} - h_x} \cdot \frac{V_{\text{колби}}}{10g}, \quad (6.5.4)$$

де $\omega(\text{Cd})$ – масова частка Кадмію, %; V_x – об’єм аналізованого розчину, см³; $V_{\text{ст}}$ – об’єм стандартного розчину, см³; $c_{\text{ст}}$ – концентрація стандартного розчину, моль/дм³; h_x – висота піка на кривій, яка відповідає аналізованому розчину, мм; $h_{\text{заг}}$ – висота піка для розчину з добавкою, мм.

Аналогічно можуть бути визначені Плюмбум та Купрум, для яких значення потенціалів піків дорівнюють відповідно –0,16 і –0,46 В.

Контрольні питання

1. Який вигляд має полярографічна хвиля? Яку інформацію вона дає для якісного та кількісного аналізу?
2. За яким рівнянням в полярографії визначається дифузійний струм?
3. Від чого залежить сила дифузійного струму?
4. Для чого використовують фоновий електроліт?
5. Які електроди можуть застосовуватися в датчиках для інверсійної вольтамперометрії?
6. Завдяки чому відбувається розгорнення потенціалу в інверсійній вольтамперометрії?

Питання до модульної контрольної роботи «Електрохімічні методи аналізу»

1. На вимірюванні якої величини ґрунтуються інструментальні методи аналізу?
2. Які методи належать до електрохімічних методів аналізу?
3. Який аналітичний сигнал фіксують в електрохімічних методах?
4. Дайте визначення питомої електропровідності розчину.
5. Яке рівняння використовують для розрахунку електрохімічного потенціалу електроду?
6. Для чого використовується індикаторний електрод та електрод порівняння?
7. Поясніть сутність полярографічного методу.
8. Що таке потенціал напівхвилі та від чого він залежить?
9. Зв'язок між якими величинами виражає рівняння Ільковича?
10. Які електроди використовуються в якості індикаторних при амперометричному титруванні?
11. Який вигляд буде мати крива при амперометричному титруванні, якщо в електронну реакцію вступає титрант, продукт реакції або речовина, яка визначається?
12. Який вигляд буде мати крива при амперометричному титруванні, якщо титрування проводити з двома індикаторними електродами?
13. Який електрод в кулонометрії використовується в якості робочого?
14. За яким рівнянням проводяться розрахунки в кулонометричному методі?
15. Якими методами можна визначити концентрацію обумовленої речовини в інструментальних методах аналізу? Наведіть формули.

Структура тестових завдань до розділу

1. Визначте серед наведених методи, які належать до електрохімічних методів аналізу:

а) вольтамперометрія; б) газова хроматографія; в) ІЧ-спектроскопія; г) потенціометрія; д) фотоколориметрія; ж) спектрофотометрія; з) рефрактометрія; п) поляриметрія.

2. Аналітичним сигналом в кулонометрії є:

а) показник заломлення; б) оптична густина; в) електропровідність; г) сила струму; д) швидкість реакції; ж) кількість електрики; з) електрохімічний потенціал електрода.

3. Для розрахунку електрохімічного потенціалу електроду використовується:

а) рівняння Ільковича; б) рівняння Нернста; в) закон Фарадея.

4. Питома електропровідність – це:

а) електропровідність 1 см^3 розчину, який знаходиться між двома електродами площею 1 см^2 та на відстані 1 см ;

б) електропровідність 1 см^3 розчину, який знаходиться між двома електродами площею 1 м^2 та на відстані 1 м ;

в) електропровідність 1 см^3 $0,1\text{ М}$ розчину, який знаходиться між двома електродами площею 1 см^2 та на відстані 1 м ;

5. В якості індикаторних використовуються електроди:

а) електроди II роду; б) електроди I роду; в) хлорид срібний електрод.

6. В якості електрода порівняння використовуються:

а) електроди II роду; б) електроди I роду; в) окисно-відновні електроди.

7. Електрод порівняння – це:

а) електрод, потенціал якого не залежить від концентрації іонів, які визначаються;

б) електрод, потенціал якого залежить від концентрації іонів, які визначаються;

в) електрод, потенціал якого залежить від рухливості іонів, які визначаються.

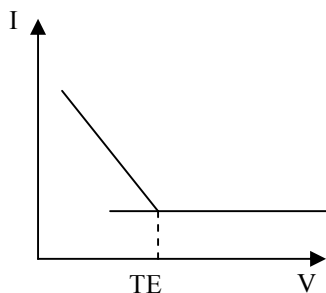
8. Полярографічний метод був запропонований:

а) Фарадеєм; б) Менделєєвим; в) Гейровським.

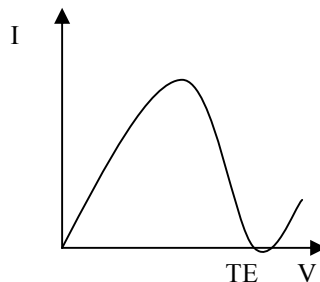
9. Яке рівняння називається рівнянням полярографічної хвилі:

а) $\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$; б) $m(X) = \frac{QM(X)}{nF}$; в) $\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg c$.

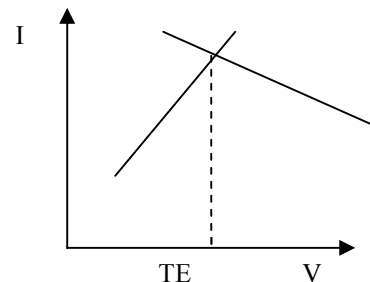
10. Який вигляд буде мати крива при амперометричному титруванні, якщо титрування проводити з двома індикаторними електродами:



а



б



в

11. Наважку сплаву 1,35 г перевели у сульфатно-аміачний розчин, з якого електролізом при постійній силі струму 0,5 А повністю виділили на платиновому катоді Нікель за 840 секунд. Розрахувати масову частку Нікелю у сплаві.

а) 10,95 %; б) 8,30 %; в) 6,08 %; г) 9,46 %.

12. При електролізі розчину купрум сульфату на катоді за 1200 секунд виділено 0,22 г Купруму. Яку силу струму підтримували під час електролізу, якщо вихід за струмом склав 100%.

а) 0,50 А; б) 0,30 А; в) 0,20 А; г) 0,55 А.

13. З стандартного розчину Аргентум нітрату електролізом виділили половину Аргентуму впродовж 600 секунд при силі струму 2,5 А. Скільки хвилин необхідно для виділення на катоді 99,0 % аргентуму, якщо електроліз з самого початку проводити при силі струму 4,0 А.

а) 12,38 хв; б) 20,79 хв; в) 29,70 хв; г) 40,84 хв.

Правильні відповіді: 1) а, г; 2) ж; 3) б; 4) а; 5) б; 6) а; 7) а; 8) в; 9) а; 10) б; 11) г; 12) г; 13) а.

РОЗДІЛ 7

ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

7.1 ХРОМАТОГРАФІЯ ІОННОГО ОБМІНУ

Лабораторна робота № 39

Теоретична частина

В іоннообмінній хроматографії відбувається обмін іонів між аналізованою речовиною, яка знаходиться в розчині, і сорбентом. Сорбенти містять іонногенні групи, які здатні до дисоціації і обміну іонами з аналізованим розчином. Такі сорбенти називають **іонітами** або **іоннообмінниками**.

За характером іонного обміну розрізняють два типи іонітів: **катіоніти** – іоніти, що мають рухомі катіони і обмінюють їх на катіони з аналізованого розчину; **аніоніти** – іоніти, які мають рухомі аніони і обмінюють їх на аніони з аналізованого розчину.

З аналітичною метою широко використовують полімери, що містять іонногенні групи кислотного характеру, наприклад, катіоніти КБ-2, КК-4, КУ-1, КУ-2, або основного характеру: аніоніти АН-1, АН-23, АВ-17, АВ-18 та ін. Крім того, використовують неорганічні іоніти (алюміній оксид, лужний силікагель та ін.).

Перед початком роботи іоніт відмивають від низькомолекулярних домішок, сторонніх іонів (головним чином від іонів заліза) і переводять у відповідну форму – форму кислоти, основи чи солі. Катіоніти переводять в H^+ -форму дією хлоридної кислоти. При цьому всі катіоніти, які входять в склад іоніту, заміщуються на іони Гідрогену.

Аніоніти переводять в OH^- форму дією розчином лугу або соди. Іноді іоніти переводять в форму солі, наприклад аніоніт – в Cl^- -форму, катіоніт – у Na^+ -форму.

Практична частина

Підготовка іонітів для розділу і кількісного визначення речовин

Обладнання та реактиви

1. Хімічний стакан.
2. Скляна колонка (діаметр 25 мм, висота 300 мм).
3. Скляна банка з нижнім тубусом.
4. Скляна паличка.
5. Пробірка або годинникове скло.
6. Іоніт (катіоніт або аніоніт) 10 г.
7. Дистильована вода.
8. $c(HCl) = 2,0$ моль/дм³ (на 10 г іоніту потрібно 120 см³ кислоти).
9. $c(NaOH) = 1,0$ моль/дм³ (на 10 г іоніту потрібно 120 см³ лугу).
10. Розчини HNO_3 , $AgNO_3$ ($\approx 1,0$ моль/дм³).
11. Індикатор (метилоранж або фенолфталеїн).

Виконання роботи

Підготовка катіоніту

1. У хімічний стакан помістити 10 г повітряно сухого сильно-кислотного катіоніту КУ-2, залити дистильованою водою і залишити на 30 хвилин для набрякання.

2. Потім катіоніт відмити від пилу декантацією дистильованою водою і перенести в скляну колонку, в яку перед цим на 1/3 висоти налити воду. Над шаром іоніту весь час має знаходитися рідина. Якщо в колонку потрапили бульбашки повітря, іоніт потрібно розрихлити скляною паличкою.

3. Для переведення свіжого, тобто такого що не був ще в роботі катіоніту в H^+ -форму, а також для регенерації катіоніту після попереднього дослідження через колонку необхідно пропустити 120 см^3 2 М розчину HCl зі швидкістю $10\text{ см}^3/\text{хв}$ (приблизно 2 краплі в 1 с) до негативної реакції на іони ферум(III) (проба з $K_4[Fe(CN)_6]$) у фільтраті. Для цього колонку приєднати зверху до скляної банки з нижнім тубусом, яка заповнена 2 М розчином HCl (від ферум(III) відмивають свіжий катіоніт, але якщо на катіоніті вже проводили сорбцію інших іонів, тоді відмивають від цих іонів).

4. Закінчивши пропускання кислоти, рідину в колонці опустити до верхнього шару катіоніту і промити катіоніт дистильованою водою. Повноту відмивання катіоніту від кислоти перевірити за метиловим оранжевим. Для цього відібрати краплю розчину, що витікає з колонки, на годинникове скло і додати краплю індикатора. Якщо забарвлення розчину стає жовтим, то катіоніт повністю відмитий від кислоти. Підготовлений таким чином H^+ -катіоніт готовий для проведення хроматографічного розділення.

Підготовка аніоніту

У більшості випадків для хроматографічного розділення використовують сильноосновні аніоніти в OH^- або Cl^- формі.

1. Аніоніт в колонку внести таким само чином, що і катіоніт. Для переведення 10 г аніоніту в Cl^- форму пропустити через колонку 120 см^3 2 М розчину HCl і потім відмити від кислоти дистильованою водою.

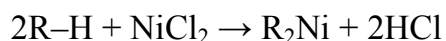
2. Для переведення 10 г аніоніту з Cl^- форми в OH^- форму пропустити крізь колонку 120 см^3 1 М розчину $NaOH$ до негативної реакції на Cl^- (проба з $HNO_3 + AgNO_3$). Потім аніоніт промити дистильованою водою.

Перевірити аніоніт за фенолфталеїном.

Завдання 1. Визначити вміст солі ($CuSO_4$ або $NiSO_4$) у розчині

Визначення ґрунтоване на тому, що при пропусканні розчину солі крізь колонку з катіонітом в H^+ -формі катіони солі обмінюються на іони Гідрогену, при цьому виділяється кислота в кількості, яка еквівалентна вмісту солі в розчині. Кількість кислоти, що виділилась, визначають при титруванні лугом.

Процес катіонного обміну можна представити наступним рівнянням:



У більшості випадків іонний обмін проводять у водному середовищі, при цьому можна визначити вміст в розчині будь-якої солі, якщо сіль і відповідна кислота добре розчинні у воді. Для визначення солей, що гідролізують, застосовують іонний обмін в неводних середовищах. В якості сильнокислих катіонітів в цьому випадку можна використовувати катіоніти марки СДВ-3, КУ-2 та інші в H^+ -формі.

Обладнання та реактиви:

1. Піпетка (10 см³).
2. Сляна колонка (діаметр 25 мм, висота 300 мм).
3. Хімічний стакан місткістю 50 см³.
4. Пробірка або годинникове скло.
5. Мірний циліндр.
6. Катіоніт в Н⁺-формі (10 г).
7. Аналізований ($\approx 0,1$ М) розчин солі.
8. Метилловий оранжевий.
9. 0,1 М розчин NaOH (стандарт-титр).
10. 2 М розчин HCl (120 см³).
11. Дистильована вода.

Виконання роботи

1. Відібрати піпеткою $V_a = 10$ см³ аналізованого розчину солі ($\approx 0,1$ М) і вилити в колонку, яка містить 10 г сильноокислотного катіоніту КУ-2 в Н⁺-формі.

2. Розчин пропускати крізь катіоніт зі швидкістю 10 см³/хв (приблизно 2 краплі в 1 с). Розчин, що витікає з колонки, необхідно збирати спочатку в хімічний стакан та по мірі його наповнення переносити фільтрат в мірний циліндр.

3. Потім через катіоніт пропустити 120 см³ дистильованої води, наливаючи її з промивалки порціями по 10–15 см³. Нову порцію води наливати тоді, коли рівень рідини в колонці досягне поверхні катіоніту.

4. Перевірити повноту вимивання кислоти, що виділилась, за метиловим оранжевим: для цього відібрати у пробірку або на годинникове скло краплю рідини, яка витікає з колонки, і додати індикатор. Якщо при цьому забарвлення розчину стане жовтим, то вважати, що кислота повністю відмита з катіоніту.

5. Промивні води ретельно зібрати в той само мірний циліндр. Весь вміст циліндру (V_k) відтитрувати стандартним 0,1 М розчином NaOH у присутності метилового оранжевого.

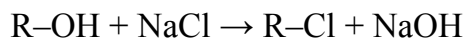
Вміст солі ($m(X)$) розрахувати (в мг) за формулою:

$$m(X) = M(f_{екв}(X)X) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot (V_k/V_a) \quad (7.1.1)$$

6. Після закінчення досліду катіоніт треба регенерувати, тобто знову перевести в Н⁺-форму. Для цього крізь колонку з катіонітом пропустити 120 см³ 2 М розчину HCl для вилучення поглинутих катіонів, потім відмити катіоніт від кислоти дистильованою водою і до наступного визначення катіоніт зберігати в колонці, заповненій водою.

Завдання 2. Визначити вміст солі (KCl або NaCl) в аналізованому розчині

Визначення основане на тому, що при пропусканні розчину солі NaCl (KCl) крізь колонку з сильноосновним аніонітом в ОН⁻-формі аніони солі (Cl⁻) обмінюються на ОН⁻-іони, при цьому утворюється луг у кількості, яка еквівалентна вмісту солі в розчині. Аніонний обмін можна представити наступним рівнянням:



Кількість лугу, що виділився, визначають титруванням кислотою.

Обладнання та реактиви

1. Піпетка (10 см³).
2. Скляна колонка (діаметр 25 мм, висота 300 мм).
3. Мірний циліндр.
4. Пробірка або годинникове скло.
5. Аніоніт АВ-17 в ОН⁻-формі (10 г).
6. Аналізований ($\approx 0,1$ М) розчин солі.
7. Фенолфталеїн.
8. Розчин НСІ стандарт-титр (0,1 М).
9. NaOH (120 см³ 1 М розчину).
10. Дистильована вода.

Виконання роботи

1. Відібрати піпеткою $V_a = 10$ см³ аналізованого розчину солі ($\approx 0,1$ М) і вилити в колонку, яка містить 10 г сильноосновного аніоніту АВ-17 в ОН⁻-формі, підготовленого, як вказано вище.

2. Розчин пропускати через аніоніт зі швидкістю 1 крапля за 1 с. Розчин, що витікає з колонки, необхідно збирати спочатку в хімічний стакан, а по мірі його наповнення – переносити фільтрат в мірний циліндр.

3. Потім через аніоніт пропустити 120 см³ дистильованої води, наливаючи її з промивалки порціями по 10–15 см³. Промивні води ретельно зібрати в той само мірний циліндр. Нову порцію води наливати тоді, коли рівень рідини в колонці досягне поверхні аніоніту.

4. Для вимивання лугу пропустити через колонку приблизно 120 см³ води, повноту вимивання перевірити за фенолфталеїном (відібрати краплю фільтрату у пробірку або на годинникове скло). Весь фільтрат (V_k) відтитрувати стандартним 0,1 М розчином НСІ у присутності фенолфталеїну.

5. Вміст солі в розчині розрахувати за формулою:

$$m = M(f_{\text{екв}}(X)X) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot (V_k/V_a) \quad (7.1.2)$$

6. Для наступних визначень аніоніт треба регенерувати, тобто перевести в ОН⁻-форму. Для цього через колонку з аніонітом пропустити 120 см³ 1 М розчину NaOH. Потім аніоніт відмити від надлишку лугу дистильованою водою.

Контрольні питання

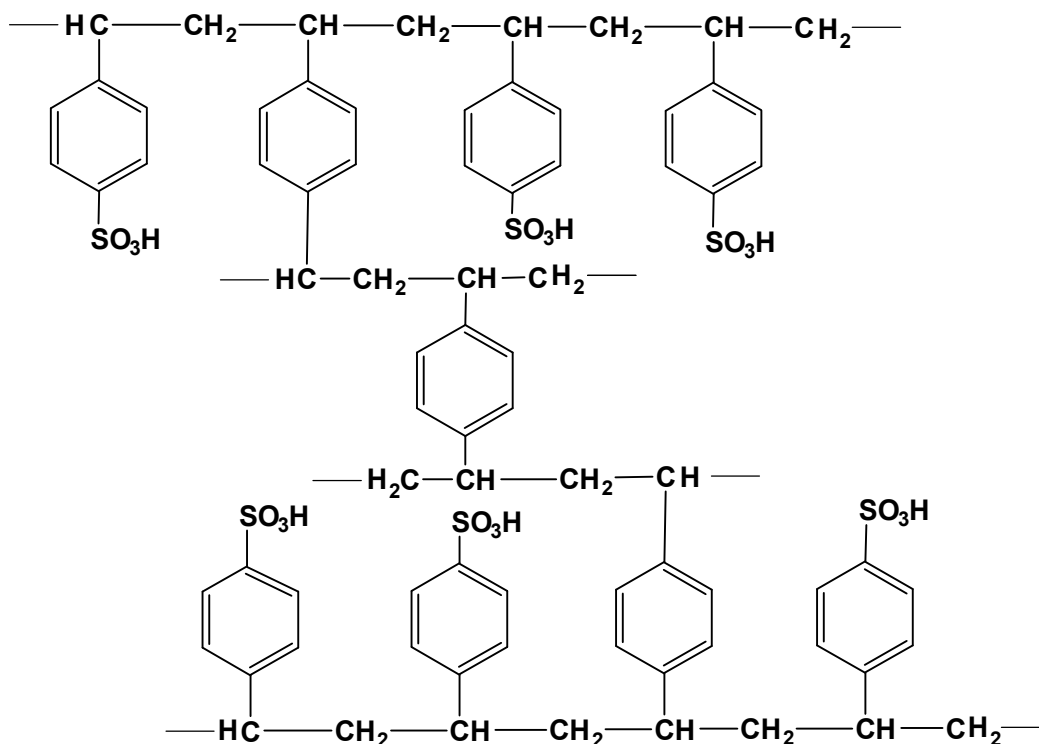
1. В чому сутність методів хроматографічного аналізу?
2. Як класифікують методи хроматографії?
3. Вказати галузі застосування, переваги і недоліки методів адсорбційної хроматографії.
4. В чому сутність методу іоннообмінної хроматографії?
5. Назвати типи іонітів. Що таке обмінна ємність іонітів?
6. Пояснить сутність методу осадової хроматографії.
7. Пояснить сутність і назвіть області застосування, переваги та недоліки газової, газопо-рідинної і тонкошарової хроматографії.

7.2 ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ СОЛЕЙ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ

Лабораторна робота № 40

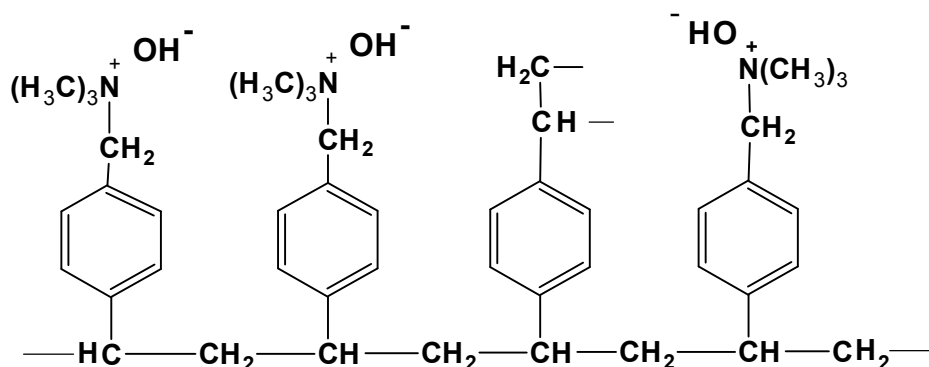
Теоретична частина

Синтетичні іонообмінні смоли – це сітчасті полімери, які містять іоногенні групи. Так у катіоніту КУ-2-8, структура якого показана нижче, такими групами є сульфогрупи.



Якщо полімер такого типу потрапляє у воду, яка містить розчинені солі, катіони цих солей будуть вступати з полімером у реакцію обміну, а іони H^+ вивільнятимуться.

Існують також іонообмінники, здатні до обміну аніонів будь-яких кислот на OH^- -аніон. Це аніонообмінники або аніоніти.



З наведеного фрагмента формули аніоніту АВ-17 видно, що іоногенними групами є четвертинна амонійна основа.

Якщо пропускати воду, котра містить розчинені солі, послідовно крізь шари катіоніту і аніоніту, можна здійснити практично повну очистку води від розчинених солей. Така вода називається демінералізованою. У промисловості, зазвичай, воду пропускають крізь іонообмінні колони декілька разів, що забезпечує її глибоке знесолення. Контроль за рівнем знесолення води, а також моніторинг загального солевмісту природних вод можна здійснювати кондуктометричним методом.

Аналітичним сигналом є електрична провідність K або опір R досліджуваної системи. Виміряні значення K або R перераховують в значення питомої електричної провідності χ (капа) за формулою:

$$\chi = \frac{K \cdot l}{S} = \frac{l \cdot l}{R \cdot S} \quad (7.2.1)$$

де χ – питома електрична провідність, См/с; K – електрична провідність, См; R – електричний опір, Ом; l – відстань між електродами, см; S – площа перетину провідного шару рідини між електродами, см².

Відношення $l/S = k$ для конкретної конструкції електрохімічного датчика – величина стала. Вона може бути визначена за даними вимірювання K або R для стандартного розчину KCl з відомою питомою провідністю:

$$k = \frac{l}{S} = \frac{\chi_{st}}{K} = \chi_{st} \cdot R \quad (7.2.2)$$

де k – константа датчика, см⁻¹; χ_{st} – питома електропровідність стандартного розчину, См/см; K , R – відповідно провідність та опір стандартного розчину в кондуктометричному датчику, См, Ом.

Надчиста вода має питому електропровідність 0,05 мкСм/см ($5 \cdot 10^{-8}$ См/см), дистильована вода, яка перебуває в контакт з повітрям ~ 5 мкСм/см ($5 \cdot 10^{-6}$ См/см).

Електропровідність розведеного розчину залежить від концентрації іонів, від їх заряду та від рухливості (тобто від тієї швидкості з якою однаково заряджені іони рухаються в сталому електричному полі). При проведенні фізико-хімічних досліджень обчислюють молярну електропровідність – λ .

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{c} \quad (7.2.3)$$

де λ – молярна електрична провідність, См·см²/моль; χ – питома електропровідність, См/см; c – молярна концентрація, моль/дм³.

У хімічному аналізі використовують усі три названі величини, але при прямих кондуктометричних вимірюваннях шкали реєструючих приладів, зазвичай, градуують в одиницях концентрації. При кондуктометричному титруванні криві титрування, як правило, будують у координатах $V-f(R)$ або $V=f(\chi)$. Пряма кондуктометрія знаходить застосування в хімічному виробництві для контролю рівня демінералізації води, для безперервного визначення та регулювання концентрації технологічних розчинів. Сумарна електрична провідність аналізованого розчину адитивно складається із частинних провідностей усіх заряджених компонентів системи. В зв'язку з цим, кондуктометричний метод не є селективним (вибірковим), і прямі визначення компонента, що базуються на використанні функцій $K=f(c(X))$ або $R=f(c(X))$, можливі лише в тому випадку,

якщо компонент Х – єдина йоноутворююча речовина в системі, або якщо наявністю інших електролітів можна знехтувати. В той же час, кондуктометричне титрування, що базується на вимірюванні опору або електропровідності системи як функції об'єму розчину реактиву, який селективно взаємодіє з визначуваним компонентом, дозволяє вирішувати ряд цікавих аналітичних задач.

Для вимірювання електропровідності розчину в цій роботі використовується кондуктометр лабораторний МР 521 (рисунок 7.2.1.).

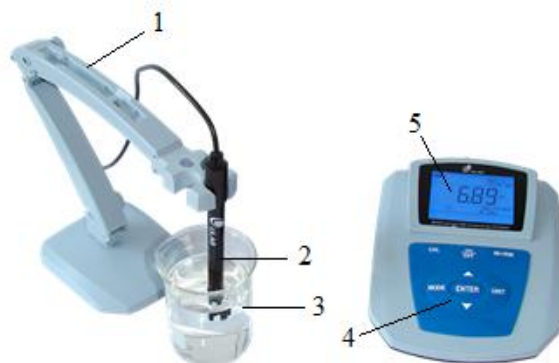


Рисунок 7.2.1 – Схема кондуктометра лабораторного МР 521:

1 – тримач електрода; 2 – електрод 2301-М; 3 – стакан для розчину;
4 – панель з кнопками керування; 5 – дисплей

Практична частина

Завдання. Провести іонообмінну очистку зразка води від електролітів.
Визначити загальний вміст солей (г/дм³) у перерахунку на NaCl

Обладнання та реактиви

1. Бюретка з краном місткістю 50 см³ (2 шт).
1. Кондуктометр лабораторний МР 521.
2. Катіоніт КУ-2-8 та аніоніт АВ-17.
3. Циліндрична воронка.
4. Індикатор метиловий оранжевий.
5. Стакан місткістю 150 см³ (2 шт).
6. Титрований розчин NaOH – 0,02 моль/дм³.

Виконання роботи

Для лабораторного експерименту по знесоленню води катіоніт та аніоніт насипають у звичайні лабораторні бюретки з кранами. В нижню частину бюретки кладуть невелику кількість скловати або іншого пористого матеріалу, щоб запобігти потраплянню в кран гранул іонообмінників, та заливають дистильованою водою трохи вище іонообмінника (1–3 см).

1. Для досліду необхідно відібрати пробу об'ємом 200 см³ з досліджуваного зразка води, виміряти її електропровідність (χ_1) та занести дані в таблицю 7.2.1.

2. Перед початком роботи з бюреткою, яка заповнена катіонітом, треба відкрити кран і обережно злити воду, яка є у верхній частині бюретки, але так, щоб повітря не потрапило у шар катіоніту. Першу порцію води, яку необхідно знесолювати, налити у бюретку шаром 3–5 см над катіонітом, встановити та закріпити у верхню частину бюретки циліндричну воронку, у яку вилити решту води, взяту для знесолення.

3. Краном бюретки необхідно відрегулювати швидкість витікання води (≈ 1 крапля/с) через шар катіоніту. Оскільки катіоніт знаходиться під шаром дистильованої води, то спочатку з колонки витікатиме саме вона. Для колонок, використаних у даній роботі, «мертвий» об'єм дорівнює 40 см^3 , отже перші 40 см^3 вилити, а наступні 100 см^3 зібрати у стакан.

4. Зупинити пропускання води через колонку і вилити відібрані 100 см^3 у конічну колбу для титрування. Додати 2 краплі розчину метилоранжу і відтитрувати $0,02 \text{ M}$ розчином NaOH до переходу малинового забарвлення у жовте.

5. Далі продовжити пропускання води через катіонообмінник, також стежачи, аби повітря не потрапляло у його шар. Коли вся вода увійде в шар катіоніту, у верхню частину колонки налити дистильовану воду, вставити циліндричну ліжку і також заповнити її дистильованою водою. Виміряти електропровідність (χ_2) у другій порції води після катіонного обміну. Потім ці 100 см^3 пропустити через колонку з аніонітом та знову виміряти опір (χ_3). Отримані дані записати у таблицю 7.2.1.

Таблиця 7.2.1 – Результати експерименту

№	Зразки води	χ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
1	вихідна вода	
2	вода після катіоніту	
3	вода після аніоніту	

Загальний солевміст у мг/дм^3 розрахувати за даними титрування перших 100 см^3 води після катіонообмінника.

Контрольні питання

1. У чому полягає сутність процесу іонного обміну?
2. Записати рівняння процесів, які відбуваються в катіоно- та аніонообмінній колонах.
3. Основні характеристики іонообмінних смол КУ-2-8 та АВ-17.
4. Особливості вимірювання питомої електропровідності розчинів. Пряма кондуктометрія та кондуктометричне титрування.
5. Будова та призначення кондуктометра лабораторного МР 521.

7.3 ІОНООБМІННИКИ У ХРОМАТОГРАФІЧНИХ МЕТОДАХ РОЗДІЛЕННЯ

Лабораторна робота № 41

Теоретична частина

Хроматографія є методом поділу сумішей речовин, які знаходяться у газуватому або розчиненому станах. Найчастіше це здійснюється при проходженні потоку суміші через колонку, що містить шар сорбенту. Компоненти суміші, що розділились, кількісно визначають після виходу з колонки, використовуючи відповідні методи аналізу або способи детектування.

Іонообмінна хроматографія заснована на використанні іонообмінних матеріалів у ролі сорбентів. Особливо широко використовуються синтетичні іоніти (іонообмінні смоли). Синтетичні іоніти – це високомолекулярні сполуки з поперечно зшитою матрицею, у якій закріплені іоногенні функціональні групи, здатні до реакцій обміну.

Таку матрицю, тобто каркас іоніту, одержують поліконденсацією або полімеризацією. Виготовлення іоніту включає три стадії: 1) утворення лінійних полімерів; 2) утворення сітчастої структури за допомогою місткутворюючих реагентів; 3) введення функціональних груп, що містять рухливі іони, здатні брати участь в реакціях обміну. Якщо іонообмінник може вивільняти й обмінювати катіони, то його називають катіонообмінником чи катіонітом. Аніонообмінники чи аніоніти беруть участь в обміні аніонів. На даний час, в основному, застосовуються стиролдивінілбензолні іоніти, виготовлені із співполімерів стиролу, етилвінілбензолу та дивінілбензолу.

В якості функціональної групи в катіонітах виступають: $-\text{SO}_3\text{H}$ сульфогрупа, $-\text{COOH}$ карбоксигрупа, $-\text{OH}$ фенольна, $-\text{P}(\text{OH})_2$ фосфінова, $\text{PO}(\text{OH})_2$ фосфорова та інші. В аніонітах: $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{NR}_2$ – первинний, вторинний, третинний азот, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ – четвертинна амонійна основа та інші.

За хімічними властивостями катіоніти можна розглядати як багатоосновні кислоти, аніоніти – як багатоатомні основи. Реакції іонного обміну для однозарядних катіонів та аніонів можна представити наступним чином:



де R – органічна полімерна матриця.

Практична частина

Завдання. Методом іонообмінної хроматографії розділити і спектрофотометрично визначити Ванадій і Титан, які знаходяться у досліджуваному розчині

Обладнання та реактиви

1. Колонка, заповнена катіонітом КУ-2.
2. Спектрофотометр Ulab 102.
3. Мірні колби місткістю 50 см^3 (2 шт).
4. Мірні колби ємністю 25 см^3 (2 шт).
5. Піпетки на 1 см^3 (3 шт).
6. Універсальний індикаторний папірець.
7. Сульфатна кислота, 2 М розчин.
8. Гідроген пероксид, 3 % розчин.
9. Стандартний розчин для визначення Ванадію.
10. Стандартний розчин для визначення Титану.

Виконання роботи

1. У пробірці змішати 1 см^3 аналізованого розчину, що містить Ванадій і Титан з 1 см^3 3 % розчину гідроген пероксиду та 1 см^3 2 М розчину сульфатної кислоти. Очікувана концентрація Ванадію в аналізованому розчині $1,4 \text{ г/дм}^3$, а Титану – $0,6 \text{ г/дм}^3$.

2. Вийняти пробку з верхньої частини хроматографічної колонки (4), відкрити кран (5) і обережно випускати воду з колонки, але так, щоб повітря не потрапило у шар катіоніту (рисунок 7.3.1.)! Суміш вилити в колонку, змивши залишки з пробірки 1 см^3 дистильованої води, яку також вилити в колонку. Обережно відкрити кран і дати суміші увійти в шар іоніту.

3. Налити в колонку 2–3 см^3 дистильованої води. Рівень розчину в колонці у ході роботи завжди має бути вищим за рівень катіоніту на 3–4 см. Вставити пробку, крізь яку проходять трубки від склянок з елюентами.

4. Відкрити кран (5) та кран (2) склянки з дистильованою водою і встановити швидкість витікання 1 крапля за секунду. Збирати фільтрат у градуйовану пробірку. Коли об'єм фільтрату буде 8 см^3 (мертвий об'єм), перекрити кран, фільтрат вилити, а замість пробірки підставити мірну колбу місткістю 25 см^3 , у яку попередньо внесено 1 см^3 3 % розчину гідроген пероксиду та 1 см^3 2 М розчину сульфатної кислоти.

Продовжити промивання катіоніту водою, пропускаючи її зі швидкістю одна крапля за секунду. Стежити за об'ємом розчину в колбі і закрити кран, коли меніск рідини буде на рисці. За умов визначення, Ванадій утворює з пероксидом комплексний аніон оранжевого кольору, який практично не сорбується катіонітом. Далі закрити кран колонки і кран склянки з водою. Вийняти пробку з верхньої частини колонки.

5. Підготувати стандартний розчин. Для цього спочатку розрахувати потрібний об'єм вихідного розчину NH_4VO_3 за формулою:

$$V(\text{NH}_4\text{VO}_3) = \frac{c_{\text{очік.}} \cdot V_{\text{алік.}}}{c(V)}$$

Внести розрахований об'єм вихідного розчину амоній ванадату у мірну колбу об'ємом 25 см^3 , до якої додати по 1 см^3 3 % розчину гідроген пероксиду та 2 М розчину сульфатної кислоти. Довести вміст колби до риски дистильованою водою. Використовуючи спектрофотометр Ulab 102 та методику, описану в лабораторній роботі №29, провести вимірювання оптичної густини одержаних розчинів. Розрахувати концентрацію Ванадію в аналізованому розчині.

6. При вийнятій пробці з верхньої частини колонки злити воду, стежачи, щоб не затягнути повітря у шар катіоніту. Влити в колонку кілька см^3 2 М H_2SO_4 і вставити пробку.

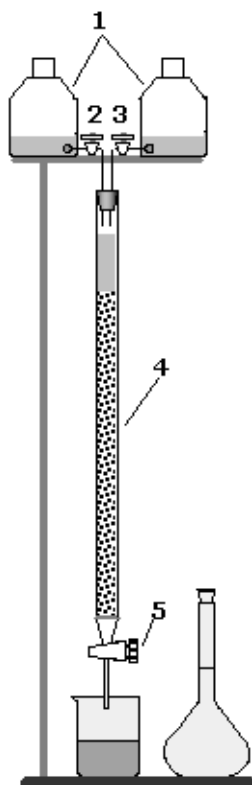


Рисунок 7.3.1 – Схема установки для іонообмінної хроматографії:

1 – колби з нижнім тубусом; 2, 3 – крани колб з нижнім тубусом;
4 – хроматографічна колонка; 5 – кран колонки

7. Відкрити кран (3) склянки з розчином сульфатної кислоти і кран колонки і за допомогою мірної пробірки зібрати і вилити у каналізацію 12 см^3 елюату. Наступні порції збирати у мірну колбу на 50 см^3 , у яку попередньо внесено 1 см^3 3 % розчину H_2O_2 . За умов визначення Титан утворює з пероксидом катіонний комплекс, який вимивається з іоніту $30\text{--}40\text{ см}^3$ 2 М розчину H_2SO_4 .

8. Поки йде вимивання, виконати розрахунки і приготувати стандартний розчин Титану аналогічно до того, як це було зроблено для Ванадію, але розчину сульфатної кислоти додати 5 см^3 . Використовуючи спектрофотометр Ulab 102 та методику, описану в лабораторній роботі № 29, провести вимірювання оптичної густини одержаних розчинів. Розрахувати концентрацію Титану в аналізованому розчині.

9. Розрахувати відносне відхилення концентрацій визначуваних елементів в аналізованому розчині від номінальної. Зробити висновки.

10. Промити колонку від кислоти, пропускаючи дистильовану воду, доки *pH* фільтрату не досягне значення 5 (за універсальним індикатором).

Контрольні питання

1. Сутність іонообмінної хроматографії.
2. Іонообмінники, механізм обміну.
3. Властивості іонітів і галузі використання іонного обміну.
4. Дослідження властивостей функціональних груп.
5. На чому засновано розділення Ванадію і Титану?
6. Закон Бугера–Ламберта–Бера.
7. Підготовка іонітів до роботи. Регенерація іонітів.

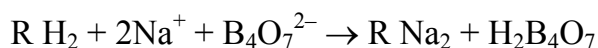
7.4 ЗАСТОСУВАННЯ ІОНООБМІННИКІВ У ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ СОЛЬОВИХ СУМІШЕЙ

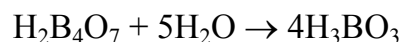
Лабораторна робота №42

Теоретична частина

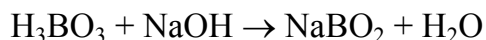
Ацидиметричне титрування з потенціометричним визначенням точок еквівалентності доволі часто використовують для кількісного визначення солей слабких кислот або кислот середньої сили. Таке визначення неважко провести завдяки тому, що солі цих кислот у водному розчині гідролізують за аніоном, вивільняючи у середовище аніони OH^- , які і відтитровують розчином сильної кислоти. Солі ж сильних кислот не гідролізують у водному розчині і не можуть бути відтитровані у такий спосіб.

Зручним прийомом, який дозволяє визначати в одній наважці солі як сильних, так і слабких кислот, є використання катіонообмінника для переведення солей у відповідні кислоти, які і відтитровують розчином лугу. При визначенні фактора еквівалентності у формулах для розрахунку вмісту ряду солей слід враховувати ту обставину, що деякі кислоти у вільному стані є нестійкими, і в процесі іонного обміну склад їх аніонів може змінюватися. Наприклад, при пропусканні крізь катіоніт розчину динатрій тетраборату відбуваються такі реакції:





Ортоборна кислота, що утворилася при титруванні лугом, реагує як одноосновна кислота, утворюючи натрій метаборат:



З наведених рівнянь видно, що з одного моля динатрій тетраборату утворюється чотири молі натрій метаборату, а отже, фактор еквівалентності дорівнює $\frac{1}{4}$.

Практична частина

Завдання. Кількісно проаналізувати суміш сильних та слабких електролітів

Обладнання та реактиви

1. Колонка, заповнена катіонітом КУ-2.
2. Іономір І-160 МІ в комплекті з бюреткою.
3. Стакан на 150 см³.
4. Розчин натрій гідроксиду, $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³.
5. Аналітичні терези марки РА 114 ОНАУС.
6. Промивалка з дистильованою водою.

1. На аналітичних терезах взяти наважку масою 60 мг однієї з запропонованих сумішей солей: ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або $\text{KNO}_3 + \text{натрію бензоат} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Наважку кількісно перенести в стакан і розчинити у невеликій кількості дистильованої води (3–5 см³). Розчин внести у верхню частину іонообмінної колонки (3), стакан сполоснути невеликою кількістю води і промивні води також вилити у колонку (рисунок 7.4.1).

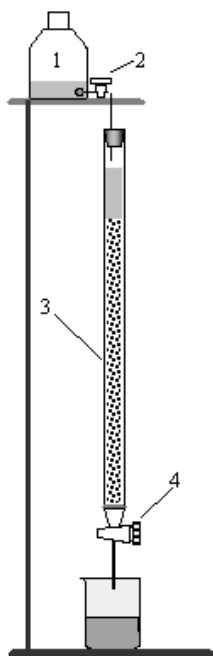


Рисунок 7.4.1 – Схема установки для іонообмінної хроматографії:

- 1 – колба з нижнім тубусом; 2 – кран колби з нижнім тубусом;
3 – хроматографічна колонка; 4 – кран колонки

2. Відкрити кран (4) і дати всьому розчину увійти в шар катіоніту, закрити кран.

Налити у верхню частину колонки дистильовану воду шаром 3–4 см над рівнем катіоніту, вставити пробку і, відкривши крани (2) та (4), відрегулювати швидкість потоку елюенту (води), що відповідає одній краплі за секунду. Збирають у підставлений стаканчик 30–40 см³ елюенту, після чого на виході з колонки слід перевірити його *pH* універсальним індикатором. Якщо реакція елюенту нейтральна – промивання колонки припинити.

3. У стакан з елюентом занурити електроди іономіра І-160 МІ і титрувати 0,1 М розчином лугу, додаючи його з бюретки порціями по 0,5 см³. Після кожного додавання титранту перемішувати розчин і перед зчитуванням значення *pH* очікувати певний час (20–30 с) для встановлення електродної рівноваги.

4. За одержаними даними побудувати диференціальну криву титрування, використовуючи табличний процесор Excel (рисунок 7.4.2). Графік диференційної кривої титрування для кожної із пропонованих сумішей матиме три максимуми, що відповідають трьом еквівалентним об'ємам: V_1 , V_2 , V_3 .

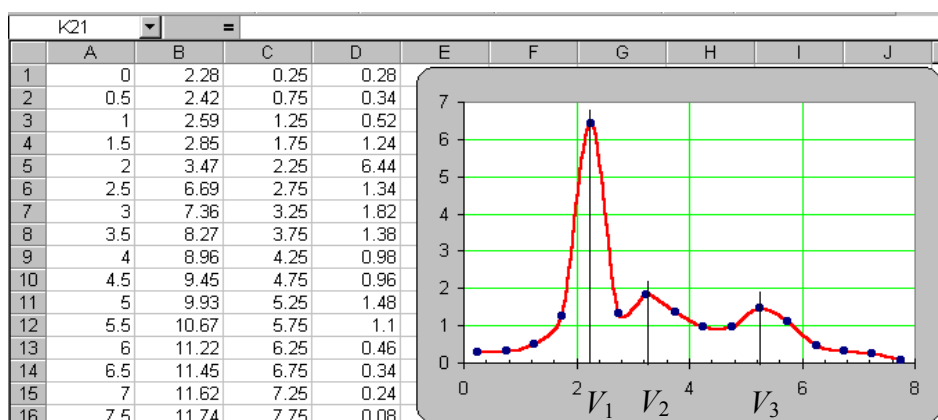


Рисунок 7.4.2 – Приклад побудови диференційної кривої титрування в Excel:

стовпчик А – об'єм титранту, стовпчик В – *pH*,
 клітина С1 – формула $= (A1+A2)/2$, копіюється вниз на N–1 рядок
 клітина D1 – формула $= (B2-B1)/0.5$, копіюється вниз на N–1 рядок

5. Розрахувати масові частки солей у кожній суміші за формулами:

Суміш 1

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{(2V_1 - V_2) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{g} \cdot 100 \quad (\%)$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{g} \cdot 100 \quad (\%)$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{(V_3 - V_2) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot \frac{1}{4} M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{g} \cdot 100 \quad (\%)$$

Суміш 2

$$\omega(\text{KNO}_3) = \frac{V_1 \cdot c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{KNO}_3)}{g} \cdot 100 \quad (\%)$$

$$\omega(\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2)}{g} \cdot 100 \quad (\%)$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{(V_3 - V_2) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot \frac{1}{4} M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{g} \cdot 100 \quad (\%)$$

6. У висновку проаналізувати одержані результати та кількісно оцінити суміш досліджуваних електролітів.

Контрольні питання

1. Іонообмінники, механізм обміну.
2. Функціональні групи, що входять до складу катіонітів і аніонітів.
3. Структура іонітів і їх синтез.
4. Властивості іонітів і галузі використання іонного обміну.
5. Підготовка іонітів до роботи. Регенерація іонітів.
6. На чому засновано потенціометричне титрування солей слабких кислот?
7. Пояснити формули для розрахунку вмісту солей у сумішах.

Питання до модульної контрольної роботи

«Хроматографічні методи аналізу»

1. Сутність хроматографії. Класифікація хроматографічних методів (за агрегатним станом фаз, за механізмом взаємодії сорбенту і сорбату, за способом хроматографування, за метою хроматографування).
2. Хроматографічні характеристики (коефіцієнт ємності, коефіцієнт розподілу, коефіцієнт розділення). Характеристики піків.
3. Основні вузли хроматографа, їх призначення.
4. Якісний і кількісний хроматографічний аналіз.
5. Газова хроматографія. Газоадсорбційна і газорідинна хроматографія. Рухомі та нерухомі фази. Можливості методу.
6. Рідинна хроматографія. Високоєфективна рідинна хроматографія. Адсорбційна, розподільча хроматографія.
7. Іонообмінна хроматографія. Можливості методу рідинної хроматографії.
8. Площинна хроматографія: паперова і тонкошарова. Якісний і кількісний аналіз.

Структура тестових завдань до розділу

1. Хроматографічний метод запропонував:

а) Д. І. Менделєєв; б) М. В. Ломоносов; в) М. С. Цвет.

2. Визначте методи, які належать до хроматографічних методів аналізу:

а) вольтамперометрія; б) газова хроматографія; в) ІЧ-спектроскопія; г) потенціометрія; д) кулонометрія; ж) фотоколориметрія; з) амперометрія.

3. Хроматографія – це метод розділення суміші, заснований на різниці в розподіленні речовин між двома:

а) фазами, які не змішуються; б) фазами, які не змішуються, одна з яких рухома; в) рухомими фазами, які змішуються.

4. Катіоніти – це речовини, що характеризуються наявністю:

а) рухливих та здатних до обміну катіонів; б) рухливих та здатних до обміну аніонів; в) рухливих та здатних до обміну катіонів і аніонів.

5. У хроматографічній колонці відбувається:

а) розділення компонентів суміші; б) одночасне поглинання компонентів суміші; в) компоненти суміші залишаються без змін.

6. В газорідинній хроматографії швидкість міграції речовин, які розділяють, залежить від:

а) розчинності речовин у рідкій фазі; б) того, як адсорбуються речовини на твердій фазі та від розчинності речовин у рідкій фазі; в) того, як адсорбуються речовини на твердій фазі.

7. Тонкошарова хроматографія основана на процесах:

а) іонного обміну; б) розподілення; в) сорбції і десорбції та іонного обміну; г) лігандного обміну; д) іонного обміну та сорбції.

8. Селективність хроматографічного розділення двох компонентів тим вища, чим:

а) менша відстань між речовинами, які розділяються; б) більше відношення висот двох піків; в) більша відстань між речовинами, які розділяються; г) відношення площ піків максимальне.

9. Ефективність хроматографічної системи при тих же параметрах утримування вища, чим:

а) ширша зона речовини; б) вузла зона речовини; в) більша площа плями; г) більша швидкість рухомої фази.

10. Селективність хроматографічної системи залежить від:

а) хімічної природи сорбенту; б) вибору рухомої фази; в) індивідуальних властивостей компонентів, що розділяються; г) усе перелічене правильне.

11. Хроматографічне розділення більш ефективне, якщо отримані хроматограми з:

а) високими та широкими піками; б) широкими піками; в) вузькими піками; г) низькими піками; д) широкими та низькими піками.

12. Тверді носії в методі газорідинної хроматографії виконують роль:

а) нерухомої фази; б) адсорбенту; в) абсорбенту; г) носія нерухомої рідкої фази; д) реагенту.

13. Розділення хроматографічної системи характеризується:

а) шириною піків; б) роздільністю піків; в) висотою піків; г) часом утримання компонентів.

Правильні відповіді: 1) в; 2) б; 3) б; 4) а; 5) а; 6) б; 7) в; 8) в; 9) б; 10) а, б, в, г; 11) в; 12) г; 13) б.

Тематика науково-дослідних робіт студентів

Частина I. Якісний аналіз

1. Ідентифікація та дослідження невідомих індивідуальних сполук, які утворені катіонами I–VI аналітичних груп.
2. Ідентифікація кислот та основ.
3. Дослідження та ідентифікація природних речовин або технічних продуктів.
4. Використання методів екстракції для якісного дослідження речовин.
5. Розробка експресних методів аналізу суміші катіонів та аніонів.
6. Розробка методів якісного дослідження сплавів, які використовуються для виготовлення хімічного обладнання.

Частина II. Кількісний аналіз

1. Дослідження твердості води методом кислотно-основного титрування.
2. Аналіз ґрунту методами комплексоутворення.
3. Аналіз води методами окисно-відновного титрування.
4. Аналіз харчових продуктів методами кислотно-основного титрування.
5. Аналіз лікарських препаратів методами кількісного аналізу.

Частина III. Інструментальні методи аналізу

1. Дослідження ґрунтів на вміст важких металів методом спектрофотометрії.
2. Фотометричний метод для визначення заліза у водних розчинах.
3. Дослідження ґрунтів на вміст фосфору фотометричним методом.
4. Спектрофотометричне визначення масової концентрації аміаку та іонів амонію (сумарно) у водних розчинах.
5. Використання спектрофотометричних методів для дослідження питних та стічних вод.
6. Нефелометричний та фотометричний методи для визначення мутності водних розчинів.
7. Фотометричний, кондуктометричний та потенціометричний методи аналізу для визначення фізико-хімічних параметрів високомолекулярних сполук.
8. Застосування кондуктометричного титрування та прямої кондуктометрії для визначення солевмісту у водних розчинах.
9. Застосування амперометричного та кулонометричного методів для визначення кольорових металів у сплавах.
10. Дослідження харчових продуктів на вміст нітратів потенціометричним методом аналізу.
11. Використання автоматичного титрування для визначення кислот і солей важких металів потенціометричним методом.
12. Використання автоматичного титрування для визначення pH та лужності природних вод потенціометричним методом.
13. Розробка та впровадження методик визначення вмісту катіонів та аніонів методом прямої потенціометрії з використанням іонселективних електродів.
14. Використання інструментальних методів аналізу для дослідження водних розчинів до та після очистки коагуляцією, флокуляцією і сорбцією.
15. Визначення оптимальної дози коагулянтів та флокулянтів з використанням методу Джар-тесту.
16. Визначення органолептичних показників якості води (запах, смак, кольоровість, каламутність, pH).

РОЗДІЛ 8

СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА ДАНИХ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

При проведенні хімічного експерименту одержують велику кількість даних, які є результатом вимірювання тих чи інших величин. Оцінка достовірності результатів експерименту ґрунтується на основних положеннях метрології – науки про вимірювання, методи і засоби їх виконання та способи забезпечення їх єдності і точності. В результатах хімічних експериментів завжди міститься деяка похибка, тобто відхилення результату вимірювання від справжнього значення вимірюваної величини. Оцінка похибки є частиною аналізу, а сама похибка – його дуже важливою характеристикою.

Математична обробка результатів аналізу, яка проводиться з метою розрахунку і оцінки метрологічних параметрів, ґрунтується на використанні математичної статистики. Отже, результати кількісних визначень завжди математично обробляють.

Метою визначення тієї чи іншої величини є встановлення її істинного значення (μ). Але це завдання може бути розв'язане на практиці лише з тим чи іншим наближенням, оскільки величина одиничного визначення (x_i), одержана в результаті виконання аналізу, завжди відрізняється від істинної.

Похибки вимірювань

Основним завданням будь-якого експерименту є вимірювання чисельних значень величин. Вимірювання поділяють на прямі та непрямі. При прямому вимірюванні проводиться безпосереднє визначення величини за показами вимірювального приладу, наприклад, сила струму визначається за відхиленням стрілки амперметра, вага – за показами шкали аналітичних терезів. Однак частіше проводять непрямі вимірювання величин. Наприклад, електричний опір визначають за вимірами сили струму і напруги та проведенням відповідних розрахунків. Результат будь-якого вимірювання завжди містить деяку похибку. Тому завданням вимірювань є не тільки знаходження самої величини, але також і оцінка допущеної при вимірюванні похибки. Існує кілька класифікацій похибок:

- за способом обчислення;
- за джерелом виникнення;
- за закономірностями виникнення та прояву.

1. *За способом обчислення* похибки вимірювання поділяють на **абсолютні** та **відносні**.

Абсолютна похибка вимірювання (Δx_i) – це різниця між одержаним (x_i) і істинним значенням (μ) величини, яка визначається. Абсолютна похибка виражається в одиницях величини, яка визначається.

$$\Delta x_i = x_i - \mu \quad (8.1)$$

Відносна похибка вимірювання (δ_i) – це відношення абсолютної похибки (Δx_i) до істинного значення (μ) величини, яка визначається. Відносну похибку у долях вимірюваної величини або в процентах знаходять із співвідношень:

$$\delta = \frac{\Delta x_i}{\mu}, \text{ або } \delta = \frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100\% \quad (8.2)$$

Представлення похибок вимірювання в абсолютній або відносній формі обумовлено історичними традиціями, які склалися в певних галузях вимірювань. Ці традиції часто знаходять закріплення в нормативних документах.

2. *За джерелом виникнення* похибки вимірювання бувають **інструментальні, методичні та особисті** (похибки оператора).

Інструментальна похибка – складова похибки вимірювання, обумовлена властивостями засобу вимірювання. Ця похибка, в свою чергу, може містити кілька компонентів, зокрема, похибку засобу вимірювання та похибку через взаємодію засобу вимірювання з об'єктом вимірювання.

Методична похибка – складова похибки вимірювання, обумовлена недосконалістю методу вимірювання або невідповідністю об'єкта вимірювання його моделі, прийнятій для вимірювання.

Похибка оператора – складова похибки вимірювання, обумовлена індивідуальними властивостями оператора.

Ця класифікація зручна для ідентифікації компонентів повної похибки вимірювання з метою її оцінювання.

3. *За закономірностями виникнення та прояву* похибки поділяють на **систематичні, випадкові та надмірні (промахи)** похибки.

Систематична похибка – складова загальної похибки вимірювання, яка залишається постійною або закономірно змінюється під час повторних вимірювань однієї і тієї ж величини.

Випадкова похибка – складова загальної похибки вимірювання, яка змінюється випадковим чином (як за знаком, так і за величиною) під час повторних вимірювань однієї і тієї ж величини.

Таким чином, повна похибка вимірювання є сумою систематичної та випадкової похибок. Випадкові похибки можна виявити шляхом проведення повторних вимірювань, оскільки вони призводять до мінливості їх результатів. В цьому відношенні небезпечнішими є систематичні похибки, оскільки вони часто лишаються непоміченими. Якщо змінну систематичну похибку ще можна виявити за результатами повторних вимірювань методами **дисперсійного аналізу** або інженерними методами, то не існує математичних методів для виявлення постійних систематичних похибок. Постійні систематичні похибки можуть бути виявлені в результаті ретельного аналізу вимірювальної процедури (методики вимірювання) або експериментально в результаті спеціальних досліджень. Класифікація похибок за закономірностями виникнення та прояву використовується:

- під час розрахунку характеристик похибки вимірювання. В залежності від того, до систематичних чи випадкових відносять ті чи інші похибки, використовуються різні методи їх усунення.

- під час вибору способів зменшення повної похибки, якщо вона перевищує прийнятне значення. Способи усунення, врахування або зменшення похибки кінцевого результату вимірювання залежать також від того, до якої групи – систематичних чи випадкових похибок – відносяться ті чи інші компоненти повної похибки вимірювання.

Випадкові похибки зобов'язані своїм походженням ряду причин, дія яких неоднакова в кожному досліді і не може бути врахована. Вони мають різні значення навіть для вимірювань, виконаних однаковою чином, тобто мають випадковий характер. Припустимо, що зроблено n повторних вимірювань однієї і

тієї ж величини. Якщо вони виконані одним і тим же методом, в однакових умовах і з однаковим ступенем ретельності, то такі вимірювання називаються рівноточними.

Нехай мінімальний інтервал значень вимірюваної величини через який проводяться відліки (ціна поділки приладу), буде h , а середнє арифметичне всіх результатів вимірювань буде $\langle x \rangle$. Позначимо через k_i кількість тих результатів, які відхилилися від середнього $\langle x \rangle$ на величину $\Delta x = ih$. Відклавши по осі абсцис величину абсолютних похибок Δx , а по осі ординат значення k , отримаємо ступеневий графік – гістограму (рисунок 8.1).

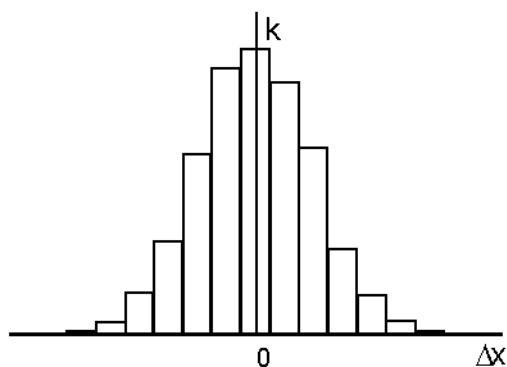


Рисунок 8.1 – Гістограма розподілу похибок

Якщо спрямувати кількість вимірів до нескінченності, а інтервал h – до нуля, то гістограма переходить в безперервну криву, яка є кривою розподілу похибок. При деяких умовах, які зазвичай виконуються при проведенні вимірювань, ця крива являє собою **закон нормального розподілу Гаусса**, що має наступний вигляд:

$$f(\Delta x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2}} \quad (8.3)$$

де параметр σ визначає ширину розподілу. Кілька кривих Гаусса для різних значень параметра σ показані на рисунку 8.2.

Надмірна похибка (промах) – це похибка, яка істотно перевищує очікувану за даних умов. Вона може бути зроблена внаслідок неправильного застосування приладу, невірного запису показань приладу, помилково прочитаного відліку, неврахування множника шкали і т.ін. Результати, що містять надмірну похибку, необхідно виявляти та вилучати.

При проведенні хімічного аналізу важливе місце належить його **відтворюваності і правильності (достовірності)**, які тісно пов'язані з метрологічними параметрами хімічних реакцій, аналітичних приладів і вимірювачів. Тому всі аналітичні прилади регулярно підлягають обов'язковій державній перевірці у спеціальних метрологічних лабораторіях. У випадку необхідності проводять настроювання і калібрування приладів і вимірювачів. Всі зусилля хіміків-аналітиків спрямовані на розробку методів і методик аналізу, які забезпечують правильні результати.

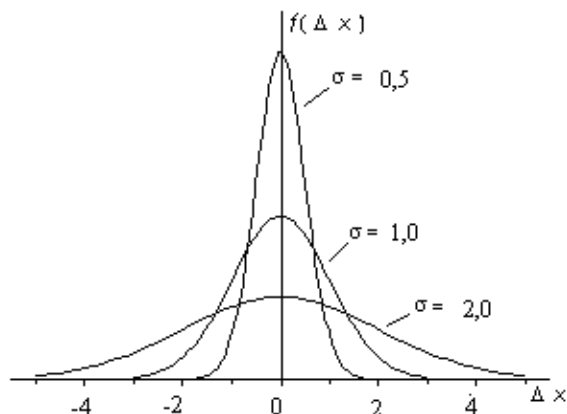


Рисунок 8.2 – Види кривих густини ймовірності нормального розподілу похибок за різних параметрів σ

Відтворюваність аналізу – це якість аналізу, яка відображає близькість один до одного одержаних результатів аналізу, що виконуються за різних умов. Відтворюваність характеризує відхилення окремих визначень від їх середнього арифметичного значення. Відхилення (розсіювання) одержаних результатів обумовлюється випадковими погрішностями.

Правильність (достовірність) визначення відображає ступінь близькості одержаного результату аналізу до дійсного значення, наприклад, істинного вмісту речовини в аналізованому зразку. При аналізі проводять кілька визначень, тому **правильність відображає різницю середнього арифметичного і дійсного значення**. Правильність аналізу характеризують величиною систематичної погрішності, яку можна оцінити за допомогою стандартних зразків. Результати аналізу більш правильні, чим менша систематична погрішність. Оцінка правильності результатів аналізу має першочергове значення при роботі з малими масами речовин.

Точністю визначення називається якість, яка відображає близькість результатів визначення до справжнього значення визначуваної величини. Висока точність визначення відповідає малим погрішностям всіх видів (систематичних і випадкових). Кількісно точність може бути виражена оберненою величиною модуля відносної погрішності. Якщо, наприклад, відносна погрішність вимірювання характеризується значенням 0,01%, то точність дорівнюватиме $1/10^{-4}=10^{-4}$.

На точність кількісного аналізу впливає величина наважки і вимірюваний об'єм посуду. При зважуванні на аналітичних терезах при точних аналізах не рекомендується брати наважки менше 0,1000 г, оскільки необхідно враховувати, що максимальна точність вимірювання на них знаходиться в межах 0,02 см³ і визначається об'ємом однієї краплі (0,04 см³). При відмірюванні бюреткою невеликих об'ємів (менших за 10 см³) погрішність може досягати часток процента. Тому при роботі з бюретками об'єми відмірюваних розчинів повинні бути не менше 20 см³. Доцільно також використовувати бюретки, які дають краплі малого об'єму (0,02–0,04 см³).

Абсолютно точні результати аналізу, які відповідають дійсності, можна одержати тільки проводячи безліч вимірювань, що практично не можна виконати. За реальних умов визначають відтворюваність аналізу, яка залежить від кількості вимірювань. Відтворюваність обчислюється на основі кількох паралельних аналізів і характеризує випадкові погрішності, які при цьому виникають.

Джерела похибок хімічного аналізу

При виконанні будь-якого хімічного аналізу звичайно проводять ряд аналітичних операцій (наприклад, зважування, розчинення, осадження, фільтрування, висушування, титрування, фотометрування і т.д.) і вимірювання за допомогою приладів (наприклад, терезів, бюреток, шкал фотоколориметра чи рефрактометра і т.ін.). Всі ці аналітичні операції і вимірювання можуть супроводжуватися похибками. Наприклад, промивання може призвести до втрати частини осаду внаслідок розчинності, гігроскопічні речовини при зважуванні поглинають вологу з повітря, що веде до збільшення їх маси, поспішність у кінці титрування неминуче веде до перетитрування. Точність вимірювальної шкали приладу також викликає похибки аналізу. Більшість джерел похибок попередньо вивчають і потім усувають. Наприклад, калібрування мірного посуду усуває похибки вимірювань об'ємів розчинів, перевірка точності гир усуває погрішності зважування.

Деякі похибки можуть компенсуватися під час роботи. Наприклад, установа титру розчину методом піпеткування усуває погрішності, які пов'язані зі зміною об'ємів та пониженням температури, оскільки однаково змінюється об'єм аналізованого і стандартного розчинів. При встановленні титру за окремою наважкою необхідно проводити аналіз за тієї ж температури, що й при встановленні титру, бо за більш високих температур втрата титрованого розчину буде більшою і результати аналізу також будуть завищеними.

Для компенсації похибок у титриметричному аналізі при встановленні титру робочого розчину використовують стандартні зразки руд, сталей, феросплавів, сплавів кольорових металів, шлаків, флюсів та інших матеріалів, які будуть потім аналізуватися цим же робочим розчином. Наважку стандартного зразка піддають всім операціям аналізу, як і при аналізі досліджуваного зразка, використовуючи ті ж реактиви і в тих же кількостях. Для встановлення титру стандартний зразок вибирають найбільш близький за складом до зразка, який аналізують.

У фотометричному аналізі при компенсації похибок проводять контрольний (або «глухий» чи нульовий) дослід з тими реактивами, які використовують.

При виконанні аналізу можуть бути допущені технічні помилки, які залежать від ступеня підготовки хіміка-аналітика, від його досвіду й уваги. Наприклад, зважування тиглів раніше їх повного охолодження, недостатній захист гігроскопічних речовин від поглинання ними вологи з повітря під час зважування, недостатнє, чи навпаки, надмірне прожарювання осадів, неправильне спалювання фільтра з осадом у тиглі, втрати речовини при перенесенні осаду на фільтр, використання посуду непідходящих розмірів, втрати речовини внаслідок розбризкування при кип'ятінні або внаслідок «поштовхів» при нагріванні, втрати від розпилювання при перенесенні речовини після зважування в реакційний посуд – все це призводить до неточних результатів аналізу, але ці помилки можуть бути зведені до мінімуму при уважній і охайній роботі аналітика.

Проте існує велика група похибок іншого роду, які залежать від чистоти реактивів, що використовують, від ступеня вилучення забруднюючих речовин зі стінок посуду, тощо.

Метод визначення також може давати похибки, обумовлені частковим розчиненням осадів у розчині, з якого він осаджений, або у промивній рідині; неповним кількісним проведенням реакції, на якій ґрунтується визначення; спільним осадженням інших речовин із розчину осаджувачем, який

використовують; розкладом або частковою леткістю осаду при прожарюванні осаду тощо. Також хімічні погрішності виникають внаслідок неповного перебігу хімічної реакції.

Обробка результатів аналізу

При виконанні кількох визначень одного й того ж елемента в одному й тому ж зразку аналітик одержує кілька відмінних один від одного результатів, тобто має місце розсіювання результатів. Різниця між найбільшим і найменшим результатами дає числове уявлення про виконання визначень. Будь-який з кількох одержаних результатів визначення не показує істинного вмісту елемента, так як він обов'язково включає в себе якісь похибки вимірювань. Фактично, аналітик визначає не істинний вміст, а ті межі, в яких він повинен знаходитися з даним ступенем точності.

При статистичній обробці результатів аналізу зазвичай проводять розрахунок величин, які характеризують відтворюваність та достовірність вимірювань, а саме:

1. Середнє арифметичне значення $\bar{x}$.

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (8.4)$$

де, $x_1, x_2, \dots, x_n$ – отримані в результаті n вимірювань значення визначуваної величини.

2. Відхилення d . Відхиленням називають різницю між будь-яким результатом визначень і середнім арифметичним.

$$d_i = x_i - \bar{X} \quad (8.5)$$

Алгебраїчна сума всіх одиничних позитивних та негативних відхилень дорівнює нулю:

$$\sum_{i=1}^n d_i = 0$$

3. Дисперсія V – це квадрат стандартного відхилення S^2 . Дисперсія характеризує розсіювання результатів вимірювань відносно середнього:

$$V = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} d_i^2}{n-1} \quad (8.6)$$

4. Стандартне відхилення S , яке дорівнює квадратному кореню із суми квадратів усіх відхилень певного ряду, поділений на кількість членів ряду мінус одиниця:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (8.7)$$

Якщо спостережень дуже велика кількість, то підтверджена випадковим коливанням величина S прагне до постійного значення σ :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S \quad (8.8)$$

Саме ця межа і входить в якості параметра σ в розподіл Гаусса (8.3).

5. Стандартне відхилення середнього арифметичного $S_{\bar{x}}$.

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} \quad (8.9)$$

Це фундаментальний закон зростання точності при зростанні кількості спостережень.

При проведенні статистичної обробки результатів аналізу задаються певним значенням **довірчої ймовірності P** , яке означає ймовірність того, що результат вимірювань відрізняється від істинного на величину, не більшу, ніж Δx . Інтервал значень вимірюваної величини лежить в межах $-\Delta x < x < +\Delta x$ і називається **довірчим інтервалом**. Чим більшим буде встановлено цей інтервал, тим з більшою ймовірністю μ потрапляє в його межі. З другого боку, більш широкий інтервал дає меншу інформацію щодо величини μ .

Статистичну обробку результатів повторних вимірювань необхідно починати з виявлення грубих похибок (промахів), використовуючи для цього різні критерії. Найпростішим з них є критерій $3S$. Грубою похибкою вважається результат, відхилення якого від середнього $(x_i - \bar{X})$ виходить за межі величини $3S$.

Перевірку результатів на грубу похибку проводять і за **Q -критерієм**:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R} \quad (8.10)$$

де, x_1 – результат з підозрою на промах, x_2 – результат сусідній за значенням, R – розмах варіювання або діапазон вибірки ($R = x_{\max} - x_{\min}$).

Розраховану величину Q -критерію співпоставляють з табличними значеннями ($Q_{\text{табл.}}$) для даного n і довірчої ймовірності P .

Таблиця 8.1 – Значення Q -критерію

$n \backslash P$	3	4	5	6	7	8
0,90	0,89	0,68	0,56	0,48	0,43	0,40
0,95	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48
0,99	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58

Якщо $Q_{\text{розн.}} > Q_{\text{табл.}}$, наявність грубої похибки очевидна. Q -критерій дозволяє швидко виключити грубі похибки. При відкиданні підозрюваних на промах результатів, може бути виключено не більше однієї третини всіх значень. Якщо виключенню підлягає більша кількість значень, всі одержані результати вважаються незадовільними і аналіз повторюють, ретельно перевіряючи умови його виконання.

Після відкидання грубих похибок проводять оцінку точності прямого вимірювання. Для цього задаються певним значенням ймовірності P (зазвичай 0,95) і розраховують Δx за формулою:

$$\Delta x = t_{D,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = t_{D,f} S_{\bar{X}} \quad (8.11)$$

де, $t_{D,f}$ – коефіцієнт нормованих відхилень або критерій Стюдента, величину якого знаходять за таблицями залежно від P та числа ступенів свободи $f = n - 1$.

Таблиця 8.2 – Значення коефіцієнтів Стюдента $t_{D,f}$

$P \backslash f$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	∞
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23	2,20	1,96
0,99	63,7	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17	3,11	2,59
0,999	636	31,6	12,9	8,61	6,86	5,96	5,41	5,04	4,78	4,59	4,44	3,29

Результати статистичної обробки результатів аналізу записують у вигляді:

$$\bar{X} \pm \Delta x \quad (8.12)$$

Правила округлення та значущі цифри

При розв'язанні задач, пов'язаних із статистичною обробкою даних, в кінцевому результаті треба враховувати правила округлення та значущі цифри.

При проведенні обчислень на мікрокалькуляторі ми одержуємо відповідь, яка містить стільки цифр, скільки їх вміщується на індикаторі мікрокалькулятора. При цьому створюється враження про надмірну точність результату, але в дійсності одержані результати є наближеними числами. Пригадаємо, що для наближених чисел відрізняють запис 5,8 від 5,80, запис 0,01 від 0,0100 і т. ін. Запис 5,8 означає, що вірні тільки цифри цілих і десятих, справжнє ж значення числа може бути, наприклад, 5,83 або 5,88. Запис 5,80 означає, що вірними є і соті частки, справжнє число може бути 5,803 або 5,798, але не 5,821 і не 5,882. Така само відмінність існує і для цілих чисел. Запис 491 означає, що всі цифри вірні. Якщо ж за останню цифру ручатися не можна, то число округляється, але записується не у вигляді 490, а у вигляді $49 \cdot 10$. Запис 490 означає, що остання цифра (нуль) вірна. Якщо в числі 5830 вірні лише перші дві цифри, його потрібно записати у вигляді $58 \cdot 10^2$ або $5,8 \cdot 10^3$.

Одержані експериментальні дані та результати розрахунків хімічного аналізу зазвичай виражають лише **значущими цифрами**. Значущими або такими, що мають фізичний зміст, називають усі достовірно відомі цифри плюс перша з недостовірних (сумнівних), тобто результати слід округлювати до першої недостовірної цифри. Для оцінки недостовірності результатів вимірювань необхідно враховувати реальні можливості методу чи методики. В якості статистичного критерію може бути взято, наприклад, стандартне відхилення або довірчий інтервал. У випадку відсутності таких відомостей недостовірність приймають рівною ± 1 в останній значущій цифрі.

Округлення зазвичай роблять за наступним правилом. Якщо перша відкинута цифра менше п'яти, то попередня цифра не міняється (число 45,232 слід округлити до 45,23). Якщо перша відкинута цифра більше п'яти, то попередня

цифра збільшується на одиницю (число 45,238 слід округлити до 45,24). Якщо перша відкинута цифра дорівнює п'яти, то додатне кожне із зазначених правил, але найчастіше округляють так, щоб остання цифра, що зберігається, була парною (правило парної цифри). Якщо вона непарна, то до неї додають одиницю, якщо ж парна, то залишають без змін (число 45,235 слід округлити до 45,24, а число 45,225 слід округлити до 45,22). Рекомендується округляти кінцевий результат після виконання всіх арифметичних дій.

Нуль у числах може бути значущим і незначущим. Нулі, що стоять на початку числа, завжди незначущі і служать лише для того, щоб вказувати місце коми в десятковому дробі. Наприклад, число 0,008 містить лише одну значущу цифру. Нулі, що стоять між цифрами, завжди значущі. Наприклад, у числі 0,408 три значущих цифри. Нулі в кінці числа можуть бути значущими і незначущими. Наприклад, у числі 6000,0 п'ять значущих цифр. Нулі в кінці цілого числа можуть означати значущу цифру, а можуть вказувати порядок величини. Наприклад, у числі 800 значущих цифр може бути: одна (8), дві (8 і 0), три (8, 0 і 0). Щоб уникнути невизначеності, рекомендується в таких випадках представляти число у нормальному вигляді, тобто у вигляді добутку числа, яке містить лише значущі цифри, на 10^n . Наприклад, якщо в числі 800 одна значуща цифра, то його слід зображати як $8 \cdot 10^2$, якщо дві значущі цифри – $8,0 \cdot 10^2$, якщо три – $8,00 \cdot 10^2$. Далі будемо вважати нулі в кінці числа значущими, а порядок числа вказуватимемо, використовуючи його нормальний вигляд. Розглянемо правила визначення значності при арифметичних діях.

Додавання і віднімання. Значність суми або різниці визначається значністю числа з найменшою кількістю десяткових знаків. Наприклад, при додаванні чисел 38,3; 6 і 0,54 значність визначається недостовірністю числа 6, і тому суму представлених чисел 44,84 слід округлити до числа 45.

Числа, які містять степені, перетворюють, приводячи показники степенів доданків до найбільшого. Наприклад, при додаванні чисел $1,0 \cdot 10^{-4}$; $4,0 \cdot 10^{-2}$; і $2,3 \cdot 10^{-3}$ їх потрібно представити таким чином: $0,010 \cdot 10^{-2}$; $4,0 \cdot 10^{-2}$ і $0,23 \cdot 10^{-2}$. Використовуючи правило значності суми чисел, отримуємо $4,2 \cdot 10^{-2}$, оскільки значність суми визначається значністю числа $4,0 \cdot 10^{-2}$, яке має найменшу кількість десяткових знаків.

Множення і ділення. Для оцінки значності добутку (або частки від ділення) зазвичай використовують наступне правило: значність добутку (або частки від ділення) визначається значністю множника з найменшою кількістю значущих цифр. Наприклад, добуток чисел 3,8 та 2,56 дає результат, який містить дві значущі цифри – 9,7.

Більш строгий підхід ґрунтується на порівнянні відносних недостовірностей множників і добутку (або частки від ділення). Відносна недостовірність дорівнює відношенню абсолютної недостовірності числа до самого числа. Відносна недостовірність добутку (або частки від ділення) дорівнює сумі відносних недостовірностей множників. Наприклад, потрібно знайти частку від ділення чисел 103/89,42. Відносні недостовірності складають (приблизно): $1/103 = 1 \cdot 10^{-2}$ та $0,01/89,42 = 1 \cdot 10^{-4}$. Отже, відносна недостовірність частки від ділення становить $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При діленні чисел за допомогою калькулятора отримуємо число 1,1518, яке слід округлити до 1,15, оскільки недостовірна друга цифра після коми.

При піднесенні до ступеня, добуванні кореня, логарифмуванні в кінцевому результаті слід залишати стільки значущих цифр, скільки їх має початкове число:

$$12,36^2 = 152,7696 \text{ слід округлити до } 152,8;$$

$$\sqrt{5,12} = 2,262 \text{ слід округлити до } 2,26;$$

$$\lg 77,23 = 2,8878 \text{ слід округлити до } 2,888$$

Схема обробки результатів аналізу

Алгоритм мислення при статистичному обробленні результатів аналізу розглянемо на конкретному прикладі.

Приклад. При визначенні вмісту амоніаку (у г) в 100 см³ розчину були одержані наступні результати: 0,1177; 0,1183; 0,1354; 0,1178. Оцініть одержані результати методом математичної статистики. Визначте число значущих цифр в кінцевому результаті.

Розв'язок:

1. Перед статистичною обробкою результатів аналізу оцінюємо наявність грубих похибок за Q -критерієм. Розташовуємо експериментальні дані в порядку зростання величин: 0,1177; 0,1178; 0,1183, 0,1354 ($n = 4$).

2. Визначаємо розмах варіювання або діапазон вибірки R :

$$R = x_{\max} - x_{\min} = |0,1177 - 0,1354| = 0,0177$$

3. Визначаємо контрольний критерій для ідентифікації грубих похибок (Q), виходячи з величини розмаху варіювання. Припускаємо, що значення 0,1177 і 0,1354 є результатами грубої похибки. Розраховуємо критерій Q для цих величин:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

$$Q_1 = \frac{0,1177 - 0,1178}{0,0177} = 0,006$$

$$Q_2 = \frac{0,1183 - 0,1354}{0,0177} = 0,97$$

Для $P=0,95$ і $n=4$ табличне значення $Q=0,77$. Для наших розрахунків $Q_2 > 0,77$, тому значення $x_4=0,1354$ вважаємо недостовірним і виключаємо з числа результатів статистичної обробки. Для виміру x_1 груба похибка відсутня, так як $Q_1 < 0,77$.

4. Розраховуємо середнє арифметичне значення для трьох визначень:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{0,1177 + 0,1178 + 0,1183}{3} = 0,1179$$

5. Розраховуємо відхилення окремих визначень $|d_i|$:

$$|d_1| = 0,1177 - 0,1179 = 0,0002$$

$$|d_2| = 0,1178 - 0,1179 = 0,0001$$

$$|d_3| = 0,1183 - 0,1179 = 0,0004$$

6. Розраховуємо дисперсію V :

$$V = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} d_i^2}{n-1}$$

$$V = S^2 = \frac{0,0002^2 + 0,0001^2 + 0,0004^2}{3-1} = 10,5 \cdot 10^{-8}$$

7. Розраховуємо стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=3} (0,1177 - 0,1179)^2 + (0,1178 - 0,1179)^2 + (0,1183 - 0,1179)^2}{3-1}}$$

$$S = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

8. Розраховуємо стандартне відхилення середнього арифметичного:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

$$S_{\bar{X}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 1,84 \cdot 10^{-4}$$

9. Проводимо оцінку точності прямого вимірювання за формулою:

$$\Delta x = t_{D,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = t_{D,f} S_{\bar{X}} = 4,3 \cdot 1,84 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-4}$$

При $P=0,95$ та $f=3-1=2$ значення коефіцієнта Стюдента беремо з таблиці $t_{P,f} = 4,3$.

Оцінюємо ще раз наявність грубих похибок за критерієм $3S$:

$$3S = 3 \cdot 3,2 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-4}$$

Порівнюючи величини $d_i = (x_i - \bar{X})$ і $3S = 9,6 \cdot 10^{-4}$, робимо висновок, що, всі відхилення d_i не виходять за межі $3S$. Тому всі визначені величини x_i не містять грубих похибок. Середнє значення вмісту (в г) амоніаку в 100 см^3 розчину при $P=0,95$ визначається довірчим інтервалом $\bar{X} \pm t_{P,f} S_{\bar{X}} = \bar{X} \pm \Delta x$, тобто $0,1179 \pm 8 \cdot 10^{-4}$ г. Відповідь представлена числом з чотирма значущими цифрами після коми, бо це відповідає одержаній точності аналізу.

Правила побудови графічних залежностей

Графіки будують на міліметровому папері, на який попередньо наносять осі координат, на кінці кожної з них вказуються величини та їх розмірності. Масштаб по осях треба вибирати таким чином, щоб графік займав приблизно квадратний простір, тобто відстані між крайніми точками по осі абсцис і осі ординат були приблизно однаковими. Масштаб вибирають зручний для роботи та розуміння графічної залежності. Масштабні поділки наносять так, щоб відстань між поділками становила 1, 2, 5 одиниць (або 0,1; 0,2; 0,5 або 10; 20; 50 і т. ін.). Зазвичай порядок масштабу, тобто $10^{\pm n}$, виноситься на кінець осі.

Наприклад, якщо на осях відкладається об'єм розчину (см^3), замість 1000, 1100, 1200 і т. д. см^3 біля масштабних поділів пишуть 1,0; 1,1; 1,2, а наприкінці осі об'єм позначають як V , 10^3 см^3 або $V \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$. Точка перетину осі абсцис і осі ординат не обов'язково повинна відповідати нулю по кожній з осей. Початок відліку по осях і масштаби слід вибирати так, щоб графік зайняв усю координатну площину. Після побудови осей на міліметровку наносять експериментальні точки. Їх позначають маленькими кульками, квадратами тощо. Якщо на одній координатній площині будується кілька графіків, то для точок вибирають різні позначення. Потім від кожної точки вгору, вниз, вправо і вліво відкладають відрізки, що відповідають похибкам точок у масштабах осей. Якщо похибка по одній із осей (або по обох осях) виявляється занадто малою, то передбачається, що вона відображається на графіку розміром самої точки.

Експериментальні точки, як правило, не з'єднуються між собою ні відрізками прямої, ні довільною кривою. Замість цього будується теоретичний графік тієї функції (лінійної, квадратичної, експоненціальної, тригонометричної та ін.), яка відображає в даному досліді відому чи ймовірну фізичну закономірність, виражену у вигляді відповідної формули. У лабораторному практикумі зустрічаються два випадки: проведення теоретичного графіка має на меті вилучення з експерименту невідомих параметрів функції (тангенса кута нахилу прямої, показника експоненти і т.д.) або робиться порівняння передбачень теорії з результатами експерименту.

У першому випадку графік відповідної функції проводиться «на око» так, щоб він проходив по всіх областях похибки якнайближче до експериментальних точок. Існують математичні методи, що дозволяють провести теоретичну криву через експериментальні точки в певному сенсі найкращим чином. При проведенні графіка «на око» рекомендується користуватися зоровим відчуттям рівності нулю суми позитивних і негативних відхилень точок від проведеної кривої.

У другому випадку графік будується за результатами розрахунків, причому розрахункові значення знаходяться не тільки для тих точок, які були отримані в досліді, а з деяким кроком по всій області вимірювань для отримання плавної кривої. Нанесення на міліметровку результатів розрахунків у вигляді точок є робочим моментом – після проведення теоретичної кривої ці точки з графіка видаляються. Якщо в розрахункову формулу входить вже певний (або заздалегідь відомий) експериментальний параметр, то розрахунки проводяться як із середнім значенням параметра, так і з його максимальним і мінімальним (в межах похибки) значеннями. На графіку в цьому випадку зображується крива, отримана із середнім значенням параметра, і смуга, обмежена двома розрахунковими кривими для максимального і мінімального значень параметра.

Правила побудови графічних залежностей розглянемо на прикладі.

Приклад. При дослідженні деякої хімічної реакції задачею було визначення концентрації вихідної речовини через різні інтервали часу. Після проведення деякої кількості дослідів і обробки результатів вимірювань були визначені середні значення вимірюваних величин та їх похибки. Результати експерименту, які наведені в таблиці 8.3, представлені у вигляді графічної залежності, де на осі абсцис відкладені значення часу ($t, \text{с}$), а на осі ординат – значення концентрації вихідної речовини ($c, \text{мкг/см}^3$). З одержаної графічної залежності необхідно знайти швидкість реакції, припускаючи, що зміна концентрації була рівномірною.

Таблиця 8.3 – Залежність концентрації вихідної речовини від часу

№	$t, \text{с}$	$\Delta t, \text{с}$	$c, \text{мкг/см}^3$	$\Delta c, \text{мкг/см}^3$
1	35,5	1,0	97	6
2	40,0	1,0	99	9
3	45,0	1,0	108	9
4	50,0	1,0	139	11
5	55,0	1,0	146	12

Послідовність операцій

1. Будуємо осі координат і встановлюємо на них шкали, виходячи з інтервалів зміни вимірних величин. Початок осі абсцис (час) беремо при $t = 30 \text{ с}$, а початок осі ординат (концентрація вихідної речовини) – при $c = 80 \text{ мкг/см}^3$. Вибираємо масштаб по осі абсцис 10 с, а по осі ординат 20 мкг/см^3 .

2. Наносимо на координатну площину точки. Для кожної точки відкладаємо вліво і вправо похибку Δt в масштабі осі абсцис, а вгору і вниз – похибку Δc в масштабі осі ординат.

3. Виходячи з припущення про рівномірну зміну швидкості реакції, тобто про лінійну залежність, проводимо пряму з таким розрахунком, щоб вона найкращим чином проходила через усі нанесені точки. При проведенні прямої враховуємо, що в даному досліді при $t = 0$ концентрація $c = 0$ незалежно від швидкості, тобто згідно теоретичної формули продовження прямої має проходити через точку $(0,0)$, яка знаходиться за межами робочої ділянки координатної площини. Так як швидкість $V = dc/dt$, а похідна геометрично представляється тангенсом кута нахилу дотичної до графіка функції, то для рівномірного руху тангенс кута нахилу прямої дає швидкість V_0 . Знаходити з графічної залежності необхідно саме тангенс, тобто відношення протилежного катету до прилежного, які взяті у масштабних одиницях відповідних осей.

4. Для оцінки похибки проводимо через експериментальні точки ще дві прямі – з максимальним і мінімальним нахилом в межах похибок більшості точок. Визначаємо тангенс кута нахилу цих прямих і встановлюємо інтервал, в межах якого знаходиться визначувана величина (швидкість). Остаточний результат представлений на рис.8.3.

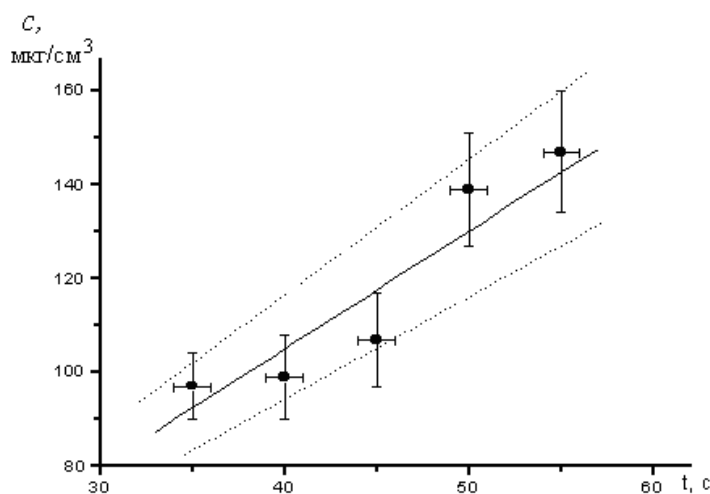


Рисунок 8.3 – Залежність концентрації вихідної речовини від часу проведення реакції

Контрольні питання

1. Які класифікації похибок хімічного аналізу вам відомі? Наведіть класифікацію похибок за характером причин, що їх викликають.
2. Визначення систематичної і випадкової похибок.
3. Які відомі джерела систематичних похибок у гравіметричному і титриметричному методах аналізу?
4. Як можна оцінити систематичну похибку бюретки, піпетки, мірної колби?
5. Як можна зменшити систематичну похибку піпетки?
6. Вказати, які причини викликають систематичну, а які – випадкову похибку зважування:
 - а) поглинання вологи з повітря гігроскопічною речовиною;
 - б) неточний відлік поділок за шкалою;
 - в) торкання циліндру демпферної системи аналітичних терезів з оболонкою;
 - г) нерівноплічність коромисла;
 - д) випаровування вологи при зважуванні вологих предметів;
 - ж) невивірені рівноваги;
 - з) невідповідність температури тіла, що зважують, з температурою повітря вагової кімнати.
7. Якими способами можна зменшити систематичну похибку:
 - а) при зважуванні;
 - б) при осадженні і промиванні осаду;
 - в) при титруванні індикаторами?
8. Якими причинами обумовлені грубі похибки (промахи)?
9. Навести класифікацію похибок аналізу за походженням.
10. Які похибки називають інструментальними, а які –методичними? Як можна їх виявити і усунути?

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1976. – Т. 1. – 472 с.
2. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа / Ю. С. Ляликов. – М. : Химия, 1974. – 536 с.
3. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – К. : ЦУЛ; Фітосоціоцентр, 2002. – 524 с.
4. Сегеда А.С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Кількісний аналіз / А. С. Сегеда. – К. : ЦУЛ; Фітосоціоцентр, 2005. – 491 с.
5. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз / А. С. Сегеда, Р. Л. Галаган. – К. : ЦУЛ; Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.
6. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А. С. Сегеда. – К. : ЦУЛ; Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.
7. Логинов Н. Я. Аналитическая химия / Н. Я. Логинов, А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкий. – М. : Просвещение, 1979. – 478 с.
8. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. М. : Высшая школа, 1972. – 504 с.
9. Мінаєва В. О. Практичний посібник з якісного та кількісного аналізу / В. О. Мінаєва, Т. С. Нінова, В. М. Бочарнікова. – Черкаси, 2008. – 174 с.
10. Васильев В. П. Аналитическая химия: Лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М. : Дрофа, 2004. – 416 с.
11. Васильев В. П. Аналитическая химия. Часть I / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – 320 с.
12. Васильев В. П. Аналитическая химия. Часть II / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.
13. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия. Часть I / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М. : Высшая школа, 1990. – 480 с.
14. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия. Часть II / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М. : Высшая школа, 1990. – С. 481–845.
15. Жаровський Ф. Г. Аналітична хімія / Ф. Г. Жаровський, А. Т. Пилипенко, І. В. П'ятницький. – К. : Вища школа, 1982. – 544 с.
16. Алексеев В. Н. Качественный анализ / В. Н. Алексеев. – М. : Высшая школа, 1986. – 504 с.
17. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1985. – 448 с.
18. Коростелев П. П. Лабораторная техника химического анализа / П. П. Коростелев. – М. : Химия, 1981. – 218 с.
19. Пономарев В. Д. Практикум по аналитической химии / В. Д. Пономарев, Л. И. Иванова. – М. : Высшая школа, 1983. – 389 с.
20. Посыпайко В. И. Химические методы анализа / В. И. Посыпайко, Н. И. Козина, Ю. П. Логачева. – М. : Высшая школа, 1989. – 504 с.
21. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Кн. 1 и 2 / Ю. А. Золотов. – М. : Высшая школа, 1999. – 499 с.
22. Зінчук В. К. Фізико-хімічні методи аналізу : навч. посіб. / В. К. Зінчук, Г. Д. Левицька, Л. О. Дубенська. – Львів : ЛНУ ім. Франка, 2008. – 362 с.
23. Васильев В. П. Аналитическая химия. Книга 1 и 2 / В. П. Васильев. – М. : Дрофа, 2003. – 458 с.
24. Луцевич Д. Д. Аналітична хімія : підручник / Д. Д. Луцевич, А. С. Мороз, О. В. Грибальська. – К. : Медицина, 2009. – 416 с.
25. Солодовнік Т. В. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу : лабораторний практикум / Т. В. Солодовнік. – Черкаси : ЧДТУ, 2009. – 194 с.
26. Логинов Н. А. Аналитическая химия / Н. А. Логинов, А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкин. – М., 1975.
27. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – М., 1972.

28. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. – М., 1973.
29. Пономарев В. Д. Аналитическая химия : в 2 т. / В. Д. Пономарев. – М., 1982. – 287 с.
30. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. – М. : Химия, 1973. – 584 с.
31. Мурашова В. И. Качественный химический дробный анализ / В. И. Мурашова, А. Н. Тананаева, Р. Ф. Ховякова. – М. : Химия, 1976. – 280 с.
32. Зайдель А. Н. Погрешности измерений физических величин / А. Н. Зайдель. – Л. : Наука, 1985. – 112 с.
33. Тэйлор Дж. Введение в теорию ошибок / Дж. Тэйлор. – М. : Мир, 1985. – 272 с.
34. Руководство к лабораторным занятиям по физике / под ред. Л. Л. Гольдина. – М. : Наука, 1973. – 688 с.
35. Дорохова Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М. : Изд-во Московского университета, 1984. – 216 с.
36. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л. : Химия, 1984. – 168 с.
37. Мінаєва В. О. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз / В. О. Мінаєва, Т. С. Нінова, Ю. А. Шафорост. – Черкаси : ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 465 с.
38. Мінаєва В. О. Іонний обмін та іонообмінна хроматографія / В. О. Мінаєва. – Черкаси : ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 128 с.
39. Аналітична хімія : навч.-метод. посіб. для студ. ун-тів напряму підготовки «Хімія» / М. В. Шевряков, М. В. Повстяний, Б. В. Яковенко, Т. А. Попович. – Херсон : Айлант, 2011. – 404 с.
40. Циганок Л. П. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу : навч. посіб. / Л. П. Циганок. – Дніпропетровськ : ДНУ ім. О.Гончара, 2014. – 252 с.
41. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / Т. А. Пальчевська [та ін.]. – К. : КНУТД, 2013. – 237 с.
42. Шевряков М. В. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз / М. В. Шевряков, М. В. Повстяний, Г. О. Рябініна. – Херсон : Олді-плюс, 2012. – 208 с.
43. Опейда Й. Глосарій термінів з хімії / Й. Опейда, О. Швайка; Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. – Донецьк : Вебер, 2008. – 758 с.
44. ДСанПіН 2.2.4-171-10.
45. ГОСТ 3351-74. Вода питна. Методи визначення смаку, запаху, колірності, мутності.
46. ДСТУ 2215-93. Розчини та індикатори. Терміни та визначення.
47. ДСТУ 2216-93. Реактиви та особливо чисті речовини. Позначення та методи визначення чистоти. Терміни та визначення.
48. ДСТУ 4221:2003. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови.
49. ДСТУ 7258:2012. Хімічні реактиви. Методи готування розчинів для кислотно-лужного титрування та визначення їхньої молярної концентрації.
50. ДСТУ 7259:2012. Хімічні реактиви. Методи готування розчинів для окислювально-відновного титрування та визначення їхньої молярної концентрації.
51. ДСТУ 7260:2012. Національний стандарт України. Хімічні реактиви. Методи готування розчинів для титрування осадженням і неводного титрування та визначення їхньої молярної концентрації.
52. ДСТУ EN 45501:2007. Прилади неавтоматичні зважувальні. Загальні технічні вимоги та методи випробувань (EN 45501:1992, IDT).
53. ДСТУ ISO 3696:2003. Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння (ISO 3696:1987, IDT).
54. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT).
55. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (ССБП. Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони).

56. ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия (Реактиви. Натрій вуглекислий. Технічні умови).
57. ГОСТ 450-77 Кальций хлористый технический. Технические условия (Кальцію хлорид технічний. Технічні умови).
58. ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия (Посуд мірний лабораторний скляний. Циліндри, мензурки, колби, пробірки. Загальні технічні умови).
59. ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (Реактиви. Кислота соляна. Технічні умови).
60. ГОСТ 3956-76. Силикагель технический. Технические условия (Силікагель технічний. Технічні умови).
61. ГОСТ 4108-72. Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия (Реактиви. Барію хлорид 2-водний. Технічні умови).
62. ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия (Реактиви. Кислота сірчана. Технічні умови).
63. ГОСТ 4221-76. Реактивы. Калий углекислый. Технические условия (Реактиви. Калій вуглекислий. Технічні умови).
64. ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия (Реактиви. Натрію хлорид. Технічні умови).
65. ГОСТ 4234-77. Реактивы. Калий хлористый. Технические условия (Реактиви. Калію хлорид. Технічні умови).
66. ГОСТ 4328-77. Реактивы. Натрия гидроксид. Технические условия (Реактиви. Натрію гідроксид. Технічні умови).
67. ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе (Реактиви. Методи готування допоміжних реактивів та розчинів, які застосовують під час аналізування).
68. ГОСТ 4919.1-77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов (Реактиви та особливо чисті речовини. Методи готування розчинів індикаторів).
69. ГОСТ 6563-75. Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия (Вироби технічні з благородних металів і сплавів. Технічні умови).
70. ГОСТ 6755-88. Поглотитель химический известковый ХП-И. Технические условия (Поглинач хімічний вапняний ХП-И. Технічні умови).
71. ГОСТ 9147-80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия (Посуд та обладнання лабораторні порцелянові. Технічні умови).
72. ГОСТ 12026-76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия (Папір фільтрувальний лабораторний. Технічні умови).
73. ГОСТ 18704-78. Кислота борная. Технические условия (Кислота борна. Технічні умови).
74. ГОСТ 22180-76. Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия (Реактиви. Кислота щавлева. Технічні умови).
75. ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры (Посуд та обладнання лабораторні скляні. Типи, основні параметри та розміри).
76. ГОСТ 28498-90. Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний (Термометри рідинні скляні. Загальні технічні вимоги. Методи випробування).
77. ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81). Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования (Посуд лабораторний скляний. Піпетки градуйовані. Частина 1. Загальні вимоги).
78. ГОСТ 29252-91 (ИСО 385-2-84). Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без времени ожидания (Посуд лабораторний скляний. Бюретки. Частина 2. Бюретки без часу очікування).
79. НПАОП 40.1-1.21-98. Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів.
80. НПАОП 73.1-1.11-12. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Активність 212, 216
 коефіцієнт 212
Алізарин 37, 38, 44, 65, 67, 75, 82
Аліквота 25, 35, 134, 143, 146, 190
Алкаліметрія 142
Алюміній 38, 45, 51, 75
 гідроксид 37, 38, 75
 сульфід 75
 фосфат 37, 75
 хлорид 37, 38, 75
Амоній
 ацетат 22, 27, 96
 ванадат 247
 гідроксид 15, 22, 24, 25, 35, 40, 41, 45,
46–49, 56, 57, 59, 66, 68, 75, 76, 78–80,
83, 86, 87, 90–92, 124, 125
 карбонат 22, 38, 69, 71–73, 75, 76 ,
77–78, 79, 80, 83, 84, 85, 88, 90, 91, 101
 молібдат 189, 190
 оксалат 27, 28, 29, 36, 71 72, 73
 сульфат 27, 49, 71, 73
 сульфід 59, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80,
81, 88
 тартрат 22
 тіоціанат 50, 53, 57, 60, 79, 80, 81, 82
 фосфат 47, 77
 хлорид 27, 28, 41, 46, 47, 49, 56, 61, 66,
68, 97, 98, 100, 106
Амоніак 12, 15, 18, 19, 21, 22, 28, 35, 37,
38, 40, 42, 46 –50, 55–57, 60, 76, 80, 83,
84, 87, 89, 90, 93, 94, 96, 97, 99, 101, 102,
107, 125, 185, 188, 263, 264
Аналіз
 амперометричний 226–228
 аніонів див. *Аніони*
 атомно-абсорбційний 180, 199
 ваговий див. *Гравіметричний*
 аналіз
 вольтамперометричний 231–234
 дробний 3, 11, 12
 емісійний спектральний 180
 катионів див. *Катіони*
 кількісний 3, 4, 7, 111, 129, 172, 180,
196, 198, 200, 257
 кондуктометричний 221, 222
 кулонометричний 229
 люмінесцентний 180
 макрометод 11
 мікрометод 11
 об'ємний див. *Титриметричний*
 аналіз
 оптичні методи 180–182
 поляриметричний 196, 197
 потенціометричний 212– 213, 248
 рефрактометричний 192, 193
 фотоколориметричний 182
 фотометричний 180, 182–184, 203
 хроматографічні методи 180, 238, 245
 якісний 3, 4, 7, 11–13, 180
Аніони 95
 другої групи 101
 --визначення при систематичному
аналізі 106–108
 --реакції 101–103
 першої групи 95
 --визначення при систематичному
аналізі 106–108
 --реакції 96–100
 третьої групи 104
 --визначення при систематичному
аналізі 106–108

- реакції 104–106
- Аніоніти 238–246
- Аргентум 3, 12, 21
 - арсенат 42,
 - ацетат 21, 83, 105
 - гідроксид 84,
 - диоксонітрат(III) 21, 83
 - нітрат 21, 22, 42, 83, 92, 95, 106, 170
 - нітрит 104, 105
 - реакції 21, 22, 83-85
 - сульфат 22, 95, 96
 - тетраоксохлорат(VII) 21, 83
 - тетраоксоманганат(VII) 21, 83
 - триоксохлорат(V) 21, 83
 - фосфат 84
 - флуорид 21, 83
 - хлорид 21, 101
- Аргентометрія 167–169
 - робочі розчини 169
- Арсен 37, 42, 90, 92, 93
 - реакції 42, 43, 92, 93
- Ацидиметрія 142

- Барій 12, 28, 95, 121
 - визначення вагове 121–124
 - гідрогенфосфат 97
 - динітрат 26, 71
 - дихлорид 12, 26, 27, 71, 95
 - карбонат 27, 71
 - метаборат 100
 - оксалат 27,
 - реакції 26–28, 71
 - силікат 98
 - сульфат 26, 27, 71, 95, 96, 121
 - тіосульфат 100
 - хлорид 100, 106, 119–122, 124
 - хромат 27, 36
- Бісмут 40, 41, 44, 51, 53, 88, 91, 201
 - фосфат 88
 - хлорид 8, 51, 52, 54
- Бура 142
- Бюкс 117, 118
- Бюретка 139–140
- Вагова форма 112, 121
- Вапняк 158, 159
 - норми внесення 158, 159
- Великий лімб 114-116
- Вольтамперометрія 180, 231, 233
 - інверсійна 233–235
- Випромінювання 180–184, 198, 199
 - електромагнітне 180, 181, 196
 - монохроматичне 182, 183,
 - поліхроматичне 182, 193
- Вода
 - бромна 49, 78, 98
 - гіпсова 29, 71, 72, 73
 - йодна 98, 103
 - кристалізаційна 86, 119, 120
 - визначення 119
 - питна
 - визначення твердості 174, 175
 - визначення загального вмісту солей
- 242–245
 - сірководнева 40, 41
 - хлорна 49, 78, 102, 107, 108
- Висушування 8, 111, 112, 117, 119, 120, 123, 126, 258

- Генератор розгортки 207
- Гирі 115–116, 258
- Гідроген
 - пероксид 39, 44, 49, 60, 78, 246, 247
 - сульфід 41, 43, 59, 76, 88
 - флуорид 100

- хлорид 53, 102
- Глюкоза 196–198
- Гравіметричний аналіз 3, 111–113, 116, 118, 119, 121
 - етапи 112
 - методи 111
 - посуд 116, 118
- Гравіметрична форма 121, 122, 125
- Градуйована піпетка 134, 135, 144, 146, 160, 162, 164, 165, 169
- Градуси
 - цукрові 196
- Границя виявлення 11
- Груповий реагент 11
- Густина 109, 122, 131, 141, 144, 145, 257
 - оптична 183–192
- Демпфери 114, 118
- Димеркурій
 - дийодид 23, 24, 86
 - дихлорид 23, 86
 - оксид 24
 - сульфат(VI) 23, 86
 - хромат(VI) 23, 24, 86
- Диметилгліоксим 49, 52, 56, 60, 61, 67, 78, 80, 82, 91, 92
- Динатрій триоксотіосульфат 21, 22, 50, 51, 58, 59, 67, 75, 84–87, 90–93
- Дитизон 40, 44, 55, 66, 76
- Дифеніламін 104, 108
- Дифенілкарбазон 172
- Довжина хвилі 181–183
- Домішки 73, 164, 234
- Еквівалент 131
- Ексикатор 116, 118
- Електрод
 - будова 213
 - індикаторний 213, 215
 - порівняння 213, 215
- Електропровідність 180, 221, 222, 224, 225, 243–245
 - молярна 221, 243
 - питома 221, 222, 224, 225, 243
- Етиловий спирт
 - рефрактометричне визначення 192–194
- Ефект зовнішній 11
- Журнал
 - лабораторний 10, 120
- Закон
 - Бугера–Ламерта–Бера 199
 - Гаусса 256
 - діючих мас 4
 - збереження маси 4, 111
 - еквівалентів 4, 111, 132, 148, 154, 155
 - Д.І. Менделєєва 4
 - Ома 231
 - Фарадея 229
- Індикатори
 - внутрішні 129
 - зовнішні 129
- Іоніти 238, 239, 245, 246, 248
- Іонообмінники 242, 244–246, 248
- Йодометрія 160–163
 - робочі розчини 160–162
- Кадмій 59–61, 88
 - гідроксид 59
 - реакції 59, 88
 - сульфід 59, 88, 103
 - хлорид 101

- Калій 15
 гексаціаноферат (III) 40, 66, 77, 78, 80, 81, 84
 гексаціаноферат (II) 27, 28, 50, 58, 66, 71, 72, 76–81, 84, 87
 гексагідроксистибіат(V) 17, 18, 68
 гідрогентартрат 16, 36
 гідроксид 18, 24, 41, 56, 85, 86, 96
 йодид 22–24, 52, 58–60, 79, 83, 85–88, 91, 93, 105
 карбонат 40, 75–80, 84, 86–88, 96
 реакції 15, 68
 тетраоксоманганат(VII) 6, 39, 98, 102, 164, 165,
 тіоціанат 24, 57, 60, 66, 67, 86
 триоксойодат(V) 88
 хлорид 22
 ціанід 21, 22, 84, 85, 87, 88, 101, 102
 Калібрувальний графік 180, 184, 185, 188–195
- Кальцій 28
 динітрат 28, 72
 диацетат 28, 73
 дихлорид 28, 72, 194
 карбонат 72
 оксалат 99
 реакції 28, 72
 сульфат 28, 72
 сульфід 96
 флуорид 100
- Катіони 15
 аналіз 15
 другої групи 21, 71
 --аналіз суміші 24 – 26, 73–74
 --визначення при систематичному аналізі 31–36, 81–82
 --реакції 21–24, 71–72
 першої групи 15, 68
 --аналіз суміші 19–20, 69–70
 --визначення при систематичному аналізі 31–36, 81–82
 --реакції 15–19, 68–69
 п'ятої групи 46, 90
 --аналіз суміші 52–55, 93–94
 --визначення при систематичному аналізі 62–67
 --реакції 46–52, 90–93
 третьої групи 26
 --аналіз суміші 29–30, 81–82
 --визначення при систематичному аналізі 31–36
 --реакції 26–29, 74–81
 четвертої групи 36, 83
 --аналіз суміші 43–45, 89
 --визначення при систематичному аналізі 62–67
 --реакції 37–43, 83–88
 шостої групи 55
 --аналіз суміші 59–61
 --визначення при систематичному аналізі 62–67
 --реакції 56–59
- Катіоніти 238–241, 244, 246–250
 Катіонний обмін 239, 245, 246
 Квантова характеристика 181
 Кислотність ґрунту 158
 визначення 158, 159
 обмінна 158
 гідролітична 158
- Кількість електрики 229
 Кількісний аналіз 3, 4, 7, 111, 129, 172, 180, 196, 198, 200, 257
 Кінетичні методи 180
 Класифікація

- аніонів 95
- катіонів 12
 - амонійно-фосфатна 12
 - кисотно-лужна 12, 15–67
 - сульфідна 12, 67–94
- Кобальт 56, 57, 60, 80, 81
 - реакції 56, 57, 80, 81
- Коефіцієнт 159, 190, 196, 261,
 - активності 212
 - дифузії 233
 - екстинції 183
 - поглинання 182, 183, 185, 198–200
 - Стьюдента 261, 264
- Колби 117, 118, 133
 - конічні 117, 118
 - мірні 133
 - хімічні 119
- Колориметрія 180
- Кондуктометрія 180, 221, 225
- Конструкція електродів 213
- Концентрація 130
 - молярна 130
 - молярна речовини еквівалента 130
- Кристалізаційна вода 86, 119, 120
- Кулонометрія 180, 229
- Купрум 17, 57–59, 86–87
 - реакції 57–58, 86–87
- Лазерна мікроспектроскопія 180
- Люмінесцентний аналіз 180
- Магній
 - амоній фосфат(V) 47
 - дихлорид 97
 - гідроксид 46, 69
 - оксалат 99
 - оксихінолат 47, 66
 - реакції 46, 47, 68, 69
 - фосфат 47, 66, 97
- Манган
 - гідроксид 47
 - карбонат 77
 - сульфат 48
 - сульфід 77
 - реакції 47, 48, 76–78
 - фосфат 77
 - хлорид 48
- Масова частка 131
- Меніск 133–135, 139, 140, 142, 196, 247
- Меркурій
 - йодид 59
 - карбонат 86
 - нітрат 172
 - реакції 23–24, 86
 - сульфід 59, 60, 86, 87
 - фосфат 87
 - хлорид 41, 91, 101
- Меркуриметрія 172
- Метод
 - амперометричного титрування 227
 - атомно-абсорбційної спектроскопії 198–201
 - виділення 111
 - відгонки 111, 119
 - вольтамперометрії 180
 - добавок 184
 - калібрувального графіка 184
 - кондуктометричного аналізу 221
 - кулонометричного титрування 229
- Мора 168
 - окиснення-відновлення 160, 164
 - осадження 112, 121, 124
 - поляриметрії 196
 - порівняння зі стандартом 184

- потенціометричного аналізу 212
 прямого розрахунку 184
 рефрактометрії 192
 Фольгарда 168
 фотоколориметричного аналізу 182
 Моль 130
 Молярна маса 130
 Молярність див. *Молярна концентрація*
 Муфельна піч 116, 117
 Наважка
 взяття 112
 розчинення 112
 Натрій
 алюмінат 37
 арсеніт 42
 ацетат 75, 105, 106, 158
 бромід 194
 гексагідроксостибат (V) 17
 гексанітрокобальтат (III) 16, 18, 68
 гідрогентартрат натрію 16, 36, 68
 гідроксид 16, 23, 28, 38, 40, 48, 56,
 85–88, 144–147, 153–154
 --приготування 145
 --стандартизація 147
 карбонат 30, 38, 72, 142
 метаборат 249
 нітрит 86, 105
 нітропрусид 103, 172
 реакції 17, 68
 силікат 97, 98
 сульфат 46, 122
 сульфід 50, 79
 сульфіт 98
 хлорид 102, 169, 170
 Нікол
 гексаціаноферат(III) 80
 гідроксид 56
 карбонат 80
 реакції 56, 79, 80
 сульфід 80
 фосфат 80
 хлорид 56
 Об'ємний аналіз (титриметричний) 129
 Осад 8–10, 111, 112
 висушування 111, 112,
 осадження 8, 112
 промивання 10, 112
 прожарювання 8, 112,
 розчинення 10, 112
 фільтрування 8, 9, 112
 Оксалатна кислота 41
 Оптична густина 183–192
 Оптичні методи аналізу 180–182
 Піпетка 134, 135
 градуйована 134, 135, 144, 146, 160,
 162, 164, 165, 169
 Мора 134, 185, 188, 206, 214, 215, 223,
 228, 230
 Пластинка зі заглибленнями 13
 Плюмбум 22, 23, 89, 97, 235
 ацетат 103
 гідроксид 23
 йодид 23, 102
 оксалат 100
 реакції 22, 85
 сульфат 22, 96
 сульфід 103
 фосфат 85
 хлорид 32
 хромат(VI) 23
 Піч муфельна 116, 117

- Перманганатометрія 164
- Показник заломлення 192, 194, 195
- Поляризація 231
- Поляриметрія 196
- Поляриметр-сахариметр 197
- Полярограф 234, 235, 236, 237
- Полярографія 233
- Порядок зважування 114, 115
- Посуд мірний 132–141
 - калібрування 141–142
- Потенціометрія 112
- Потенціометричний метод аналізу 212
- Реагенти
 - аналітичні 11
 - групові 11
 - загальні 11
 - вибіркові 11
 - селективні 11
 - специфічні 11
- Реактив
 - Несслера 18, 36
 - Чугаєва 49, 56, 67, 80
- Редоксометрія 129, 160
- Рефрактометр 192–195
- Рефрактометрія 3, 192
- Рівняння
 - Ільковича 233
 - Нернста 212
- Сила струму 180, 226, 227, 229–233, 254
- Сіль Мора 165–167
- Спектрофотометр 183
 - будова 183, 184
- Спектрофотометрія 180, 186
 - атомно-абсорбційна 198
- Спосіб
 - окремих наважок 143
 - піпеткування 143
- Стандарт-титр 138
- Стандартні розчини 143
- Станум
 - гідроксид 92
 - оксалат 41
 - сульфід 41, 91, 92
 - хлорид 8, 52, 86, 88, 92
- Стронцій
 - карбонат 72
 - нітрат 29
 - реакції 29, 72
 - сульфат 29, 72
- Ступка фарфорова 117
- Терези
 - аналітичні демпферні 114
 - будова 114
 - порядок зважування 115
 - технохімічні 113
 - будова 113
- Тигель 112, 117
- Титр розчину 131
- Титр розчину за визначуваною речовиною 131
- Титриметричний аналіз 3, 129, 131, 132
- Титрування
 - амперометричне 227, 248
 - кислотно-основне 129, 142, 158
 - застосування 158–159
 - кондуктометричне 221, 244
 - потенціометричне 212, 218
- Тіоціанатометрія 168
- Точка еквівалентності 129
- Трилон Б 172, 173, 175, 176
- Трилонометрія 172–177
- Турбідиметрія 180

- Універсальна газова стала 212
- Умови Уолша 199
- Фарфорові чашки 8, 10, 14, 117, 118
- Фактор еквівалентності 130
- Ферум
- визначення вагове 124–126
 - фотометричне визначення 185–188
- Фіксанал 143
- Фільтр 8, 112
- «червона» стрічка 112
 - «біла» стрічка 112
 - «синя» стрічка 112
- Фільтрування 8-11
- Фотоколориметрія 3, 180
- Фотоелектроколориметр 185, 186
- Фотон 182
- Фосфор
- фотометричне визначення 189–190
- Хвильове число 181
- Хід аналізу
- дрібний 11
 - систематичний 11
- Хімічні лійки 117, 118
- Хімічний еквівалент 130
- Хлороводнева кислота 21–23, 42, 85, 89, 104
- приготування 144–145
 - стандартизація 146–147
- Хром
- гідроксид 38, 75
- Хроматографія 3, 180, 192, 238, 245
- іонного обміну 238
- Хроматографічні методи аналізу 238
- Хромоген чорний Т 173–176
- Центрифуга 9
- Цинк
- гідроксид 39, 40
- Частота коливань 181
- Чутливість 11
- Шафа сушильна 116
- Шкала реєструючого пристрою 186
- Шпатель фарфоровий 117, 118
- Штатив з пробірками 15
- Штатив переносний 13
- Щипці тигельні 8, 13

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

План складання звіту до лабораторної роботи

(Якісний аналіз)

Лабораторна робота №

Тема: *вказати тему роботи* (сформулювати її, виходячи з назви)

Мета роботи: *вказати мету роботи.*

Теоретичні відомості

Дати загальну характеристику групи катіонів (аніонів)

1. Які катіони (аніони) відносяться?
2. Положення елементів катіонів (аніонів) у Періодичній таблиці.
3. Електронна конфігурація катіонів (аніонів).
4. Розчинність сполук іонів у воді.
5. Груповий реагент.
6. Хімічні властивості гідроксидів катіонів (аніонів).
7. Гідроліз солей.
8. Окисно-відновні властивості.
9. Комплексоутворення.

Практична частина

Оформлювати досліди у вигляді таблиці:

Якісні реакції на катіони ... аналітичної групи

Який катіон визначається	Характерний реактив	Середовище	Умови проведення реакції	Ефект, що спостерігаємо	Рівняння реакцій в іонному вигляді

Якісні реакції на аніони ... аналітичної групи

Який аніон визначається	Характерний реактив	Середовище	Умови проведення реакції	Ефект, що спостерігаємо	Рівняння реакцій в іонному вигляді

ДОДАТОК Б

План складання звіту до лабораторної роботи з курсу «Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу» (Кількісний аналіз)

Лабораторна робота №

Тема: *вказати тему роботи, сформулювавши її, виходячи з назви.*

Мета роботи: *вказати мету роботи.*

Теоретична частина

Показати теоретичні основи даного методу аналізу. Навести закони, формули та рівняння, на яких ґрунтується цей метод визначення.

Практична частина

1. Навести перелік обладнання та реактивів, які необхідні для виконання роботи.
2. Описати послідовність виконання роботи.
3. Зробити попередні теоретичні розрахунки.
4. Залишити місце для даних і розрахунків, які будуть одержані на занятті.
5. Порівняти розрахункові дані з теоретичними та зробити висновки.

ДОДАТОК В

КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ НАЙВАЖЛИВІШИХ КИСЛОТ І ОСНОВ

Назва	Формула	Константи іонізації, K_a
Кислоти		
Тетраборатна	$H_2B_4O_7$	$K_1 \quad 1,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \quad 2,0 \cdot 10^{-8}$
Карбонатна	H_2CO_3	$K_1 \quad 4,5 \cdot 10^{-7}$
Тартратна (Винна)	$H_2C_4H_4O_6$	$K_1 \quad 9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \quad 4,3 \cdot 10^{-5}$
Форміатна	$HCOOH$	$K \quad 1,8 \cdot 10^{-4}$
8-Оксихінолін	C_9H_7ON (HOxin)	$K \quad 1,3 \cdot 10^{-10}$
Етанова (Ацетатна)	CH_3COOH	$K \quad 1,74 \cdot 10^{-5}$
Дихлороацетатна	$CHCl_2COOH$	$K \quad 5,0 \cdot 10^{-2}$
Трихлороацетатна	CCl_3COOH	$K \quad 2,0 \cdot 10^{-1}$
Хлороацетатна	$CH_2ClCOOH$	$K \quad 1,4 \cdot 10^{-3}$
Оксалатна (Щавлева)	$H_2C_2O_4$	$K_1 \quad 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \quad 5,4 \cdot 10^{-5}$
Етилендіамінтетраацетатна	H_4Y (EDTA)	$K_1 \quad 1,0 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \quad 2,1 \cdot 10^{-3}$ $K_3 \quad 6,9 \cdot 10^{-7}$ $K_4 \quad 5,5 \cdot 10^{-11}$
Хроматна (VI)	H_2CrO_4	$K_1 \quad 1,6 \cdot 10^{-1}$ $K_2 \quad 3,2 \cdot 10^{-7}$
Дихроматна (VI)	$H_2Cr_2O_7$	$K_2 \quad 2,3 \cdot 10^{-2}$
Флуоридна	HF	$K \quad 6,2 \cdot 10^{-4}$
Гексаціанофератна (II)	$H_4[Fe(CN)_6]$	$K_3 \quad 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_4 \quad 6,0 \cdot 10^{-5}$
Гідроген пероксидна	H_2O_2	$K_2 \quad 2,0 \cdot 10^{-12}$
Нітритна, нітратна (III)	HNO_2	$K \quad 5,1 \cdot 10^{-4}$
Диоксодинітратна (I)	$H_2N_2O_2$	$K_1 \quad 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_2 \quad 2,9 \cdot 10^{-12}$
Фосфатна (V)	H_3PO_4	$K_1 \quad 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \quad 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 \quad 5,0 \cdot 10^{-13}$
Дифосфатна (V)	$H_4P_2O_7$	$K_1 \quad 1,2 \cdot 10^{-1}$ $K_2 \quad 7,9 \cdot 10^{-3}$ $K_3 \quad 2,0 \cdot 10^{-7}$ $K_4 \quad 4,8 \cdot 10^{-10}$
Тіоціанатна	$HSCN$	≈ 10
Сульфідна	H_2S	$K_1 \quad 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 \quad 2,5 \cdot 10^{-13}$
Сульфатна (IV) (Сульфітна)	H_2SO_3	$K_1 \quad 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \quad 6,2 \cdot 10^{-8}$
Сульфатна (VI)	H_2SO_4	$K_2 \quad 1,15 \cdot 10^{-2}$
Триоксотіосульфатна (II)	$H_2S_2O_3$	$K_1 \quad 2,5 \cdot 10^{-1}$ $K_2 \quad 1,9 \cdot 10^{-2}$

Продовження додатка В

1	2	3	
Гексагідроксостибатна (V)	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	K	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Силікатна	H_4SiO_4	K_1	$1,3 \cdot 10^{-10}$
		K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$
		K_3	$2,0 \cdot 10^{-14}$
Основи			
Назва	Формула	Константи іонізації, K_b	
Амоній гідроксид	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	K	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Аргентум(I) гідроксид	AgOH	K	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Барій дигідроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	K_2	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	K	$4,3 \cdot 10^{-10}$
Кальцій дигідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	K_2	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Літій гідроксид	LiOH	K	$6,8 \cdot 10^{-1}$
Плюмбум дигідроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	K_1	$9,55 \cdot 10^{-8}$
		K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$

ДОДАТОК Г

ДОБУТКИ РОЗЧИННОСТІ МАЛОРОЗЧИННИХ СПОЛУК (ПРИ 25⁰С)

Сполука	Назва сполуки	ДР
1	2	3
AgBr	Аргентум бромід	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCH ₃ COO	Аргентум ацетат	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ CO ₃	Аргентум карбонат	$1,2 \cdot 10^{-12}$
AgC ₂ O ₄	Диаргентум оксалат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	Аргентум хлорид	$1,78 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	Диаргентум хромат(VI)	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	Диаргентум дихромат(VI)	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	Аргентум йодид	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ O (2 Ag ⁺ , 2OH ⁻)	Диаргентум оксид	$1,95 \cdot 10^{-8}$
AgNO ₂	Аргентум нітрат(III)	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Ag ₃ PO ₄	Аргентум фосфат(V)	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ S	Диаргентум сульфід	$6,3 \cdot 10^{-50}$
AgSCN	Аргентум тіоціанат	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ SO ₄	Аргентум сульфат(VI)	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻) (AlOH ²⁺ , 2OH ⁻) (H ⁺ , AlO ₂ ⁻)	Алюміній тригідроксид	$3,2 \cdot 10^{-34}$ $3,2 \cdot 10^{-25}$ $1,6 \cdot 10^{-13}$
AlPO ₄	Алюміній фосфат(V)	$5,75 \cdot 10^{-19}$
Ba(OH) ₂	Барій дигідроксид	$5,0 \cdot 10^{-3}$
BaCO ₃	Барій карбонат	$4,0 \cdot 10^{-10}$
BaC ₂ O ₄	Барій оксалат	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	Барій хромат(VI)	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Трибарій дифосфат(V)	$6,0 \cdot 10^{-39}$
BaSO ₄	Барій сульфат(VI)	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	Кальцій тартрат	$7,7 \cdot 10^{-7}$
CaCO ₃	Кальцій карбонат	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	Кальцій оксалат	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaCrO ₄	Кальцій хромат(VI)	$7,1 \cdot 10^{-4}$
CaF ₂	Кальцій дифлуорид	$4,0 \cdot 10^{-11}$
CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ₄ ²⁻)	Кальцій гідрофосфат(V)	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (Ca ²⁺ , 2H ₂ PO ₄ ⁻)	Кальцій дигідрофосфат(V)	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻) (CaOH ⁺ , OH ⁻)	Кальцій дигідроксид	$6,5 \cdot 10^{-6}$ $9,1 \cdot 10^{-5}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Трикальцій дифосфат(V)	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaSO ₃	Кальцій фосфат(IV)	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	Кальцій сульфат(VI)	$2,5 \cdot 10^{-5}$

1	2	3
CdCO_3	Кадмій карбонат	$1,0 \cdot 10^{-12}$
CdC_2O_4	Кадмій оксалат	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Cd^{2+} , 2OH^-) (свіжоосаджений) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Cd^{2+} , 2OH^-) (після старіння $\text{Cd}(\text{OH})_2$) (H^+ , HCdO_2^-)	Кадмій дигідроксид	$2,2 \cdot 10^{-14}$ $5,9 \cdot 10^{-15}$ $2,0 \cdot 10^{-19}$
CdS	Кадмій сульфід	$1,6 \cdot 10^{-28}$
CoCO_3	Кобальт карбонат	$1,05 \cdot 10^{-10}$
CoC_2O_4	Кобальт оксалат	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$ блакитний	Кобальт дигідроксид	$6,3 \cdot 10^{-15}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (рожевий, свіжосаджений)		$1,6 \cdot 10^{-15}$
$\text{Co}(\text{OH})_3$	Кобальт тригідроксид	$4,0 \cdot 10^{-45}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Cr^{3+} , 3OH^-) (CrOH^{2+} , 2OH^-) (H^+ , H_2CrO_3^-)	Хром тригідроксид	$6,3 \cdot 10^{-31}$ $7,9 \cdot 10^{-21}$ $4,0 \cdot 10^{-15}$
CrPO_4 (фіолетовий) CrPO_4 (зелений)	Хром(III) фосфат (V)	$1,0 \cdot 10^{-17}$ $2,4 \cdot 10^{-23}$
CuCO_3	Купрум(II) карбонат	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CuC_2O_4	Купрум(II) оксалат	$3,0 \cdot 10^{-9}$
CuCl	Купрум(I) хлорид	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CuCrO_4	Купрум(II) хромат(VI)	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CuI	Купрум(I) йодид	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Cu_2O (2Cu^+ , 2OH^-)	Купрум(I) оксид	$1,0 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Cu^{2+} , 2OH^-) (CuOH^+ , OH^-) (H^+ , HCuO_2^-)	Купрум дигідроксид	$8,3 \cdot 10^{-20}$ $8,3 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-19}$
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (малахіт)	Дикупрум дигідроксид карбонат	$1,7 \cdot 10^{-34}$
Cu_2S	Дикупрум сульфід	$2,5 \cdot 10^{-48}$
CuS	Купрум(II) сульфід	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeCO_3	Ферум(II) карбонат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
FeC_2O_4	Ферум(II) оксалат	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Fe^{2+} , 2OH^-) (FeOH^+ , OH^-) (H^+ , HFeO_2^-)	Ферум дигідроксид	$7,2 \cdot 10^{-16}$ $2,2 \cdot 10^{-11}$ $8,0 \cdot 10^{-20}$

1	2	3
Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻) (свіжоосаджений) (Fe ³⁺ , 3OH ⁻) (після старіння)	Ферум тригідроксид	6,3·10 ⁻³⁸ 3,2·10 ⁻⁴⁰
Fe(OH) ₃ (Fe(OH) ₂ ⁺ , OH ⁻) (Fe(OH) ₂ ²⁺ , 2OH ⁻)	Ферум тригідроксид	6,8·10 ⁻¹⁸ 2,0·10 ⁻²⁸
FePO ₄	Ферум(III) фосфат	1,3·10 ⁻²²
FeS	Ферум(II) сульфід	5,0·10 ⁻¹⁸
FeS ₂ (Fe ²⁺ , S ₂ ²⁻)	Ферум (II) дисульфід	6,3·10 ⁻³¹
Hg ₂ CrO ₄ (Hg ₂ ²⁺ , CrO ₄ ²⁻)	Димеркурій хромат(VI)	5,0·10 ⁻⁹
Hg ₂ I ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2I ⁻)	Димеркурій дийодид	4,5·10 ⁻²⁹
HgO (Hg ²⁺ , 2OH ⁻)	Меркурій(II) оксид	3,0·10 ⁻²⁶
HgS (чорний) HgS (червоний)	Меркурій(II) сульфід	1,6·10 ⁻⁵² 4,0·10 ⁻⁵³
K ₃ [Co(NO ₂) ₆] (3K ⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Калій гексанітрокобальтат(III)	4,3·10 ⁻¹⁰
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] (2K ⁺ , Na ⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Дикалій натрій гексанітрокобальтат(III)	2,2·10 ⁻¹¹
MgNH ₄ PO ₄	Амоній магній фосфат(V)	2,5·10 ⁻¹³
Mg(OH) ₂ (свіжеосаджений) Mg(OH) ₂ (Mg ²⁺ , 2OH ⁻) (MgOH ⁺ , OH ⁻) (після старіння)	Магній дигідроксид	6,0·10 ⁻¹⁰ 7,1·10 ⁻¹² 2,6·10 ⁻⁹
Mg ₃ (PO ₄) ₂	Тримагній дифосфат(V)	1,0·10 ⁻¹³
MgCO ₃	Магній карбонат	2,1·10 ⁻⁵
MnCO ₃	Манган карбонат	1,8·10 ⁻¹¹
MnC ₂ O ₄	Манган оксалат	5,0·10 ⁻⁵
Mn(OH) ₂ (Mn ²⁺ , 2OH ⁻) (MnOH ⁺ , OH ⁻) (H ⁺ , HMnO ₂ ⁻)	Манган дигідроксид	1,9·10 ⁻¹³ 4,9·10 ⁻¹⁰ 1,0·10 ⁻¹⁹
Mn(OH) ₄	Манган тетрагідроксид	1,0·10 ⁻⁵⁶
MnS (тілесного кольору) MnS (зелений)	Манган(II) сульфід	2,5·10 ⁻¹⁰ 2,5·10 ⁻¹³
(NH ₄) ₃ [Co(NO ₂) ₆] (3NH ₄ ⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Амоній гексанітрокобальтат(III)	7,6·10 ⁻⁶

1	2	3
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (Na^+ , $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$)	Натрій гексагідроксостибат(VI)	$4,8 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	Нікол(II) диметилгліоксимат	$2,3 \cdot 10^{-25}$
NiCO_3	Нікол(II) карбонат	$1,3 \cdot 10^{-7}$
NiC_2O_4	Нікол(II) оксалат	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (свіжоодержаний) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (після старіння)	Нікол дигідроксид	$2,0 \cdot 10^{-15}$ $6,3 \cdot 10^{-18}$
PbCO_3	Плюмбум(II) карбонат	$7,5 \cdot 10^{-15}$
PbC_2O_4	Плюмбум(II) оксалат	$4,8 \cdot 10^{-10}$
PbCl_2	Плюмбум дихлорид	$1,6 \cdot 10^{-5}$
PbCrO_4	Плюмбум(II) хромат(VI)	$1,8 \cdot 10^{-14}$
PbI_2	Плюмбум дийодид	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Pb^{2+} , 2OH^-) (жовтий) (Pb^{2+} , 2OH^-) (червоний) (PbOH^+ , OH^-) (H^+ , HPbO_2^-)	Плюмбум дигідроксид	$7,9 \cdot 10^{-16}$ $5,0 \cdot 10^{-16}$ $1,0 \cdot 10^{-9}$ $3,2 \cdot 10^{-16}$
$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Диплюмбум дигідроксид карбонат	$3,5 \cdot 10^{-46}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	Триплюмбум дифосфат(V)	$7,9 \cdot 10^{-43}$
PbS	Плюмбум(II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-27}$
PbSO_4	Плюмбум(II) сульфат(VI)	$1,6 \cdot 10^{-8}$
ZnCO_3	Цинк карбонат	$1,45 \cdot 10^{-11}$
ZnC_2O_4	Цинк оксалат	$2,75 \cdot 10^{-8}$
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Цинк гексаціаноферат(II)	$2,1 \cdot 10^{-16}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Zn^{2+} , 2OH^-) (ZnOH^+ , OH^-)	Цинк дигідроксид	$1,4 \cdot 10^{-17}$ $1,4 \cdot 10^{-11}$
ZnS (сфалерит) ZnS (вюрцит)	Цинк сульфід	$1,6 \cdot 10^{-24}$ $2,5 \cdot 10^{-22}$

ДОДАТОК Д
НАЙВАЖЛИВІШІ КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ІНДИКАТОРИ

Індикатор	Забарвлення форм індикатора, інтервал переходу	<i>pT</i>
Кристалічний фіолетовий (І перехід)	Ж 0 – 1,0 З	0,5
Кристалічний фіолетовий (ІІ перехід)	З 1,0 – 2,6 Ф	1,8
Тимоловий синій (І перехід)	Ч 1,2 – 2,8 Ж	2,0
Тропеолін	Ч 1,4 – 2,6 Ж	2,0
Метиловий жовтий	Ч 2,9 – 4,0 Ж	3,2
Метиловий жовтогарячий	Ч 3,1 – 4,4 Ж	4,0
Бромфеноловий синій	Ч 3,0 – 4,6 С	4,1
Бромкреозоловий зелений	Ж 3,8 – 5,4 С	4,9
Метиловий червоний	Ч 4,8 – 6,0 Ж	5,0
Хлорфеноловий червоний	Ж 5,0 – 6,6 Ч	6,25
Бромкрезоловий пурпурний	Ж 5,2 – 6,8 П	6,4
Феноловий червоний	Ж 6,4 – 8,0 С	7,0
Бром тимоловий синій	Ж 6,0 – 7,6 С	7,3
Тимоловий синій (ІІ перехід)	Ж 8,0 – 9,6 С	8,0
Фенолфталеїн	Б 8,2 – 10,0 Ч	9,0
Тимолфталеїн	Б 9,4 – 10,6 С	10,0
Лакмус	Ч 5,0 – 8,0 Ж	7,0

Примітка:

Ч – червоний; **Ж** – жовтий; **С** – синій; **П** – пурпурний; **З** – зелений;

Б – безбарвний; **Ф** – фіолетовий.

ДОДАТОК Е

ВІДПОВІДНІСТЬ КОЛЬОРУ ФІЛЬТРА ДОВЖИНІ ХВИЛІ СВІТЛА

Довжина хвилі, нм	Колір фільтра	Колір розчину
400–435	фіолетовий	жовто-зелений
435–480	синій	жовтий
480–490	зеленкувато-синій	оранжевий
490–500	синьо-зелений	червоний
500–560	зелений	пурпурний
560–580	жовто-зелений	фіолетовий
580–595	жовтий	синій
595–605	оранжевий	зеленкувато-синій
605–730	червоний	синьо-зелений
730–760	пурпурний	зелений

ДОДАТОК Ж

ДОПУСТИМІ ВІДХИЛЕННЯ ВІД НОМІНАЛЬНОГО ОБ'ЄМУ ГРАДУЙОВАНОГО ПОСУДУ ПРИ 20⁰С

Об'єм, см ³	Допустиме відхилення, см ³			
	Аліквотні піпетки		Градуйовані піпетки	
	1 класс	2 класс	1 класс	2 класс
200	0,1	0,20	—	—
100	0,08	0,16	0,1	0,20
50	0,05	0,01	0,08	0,16
25	0,04	0,08	0,05	0,10
20	0,03	0,06	0,05	0,10
15	0,03	0,06	0,05	0,10
10	0,02	0,04	0,05	0,10
5	0,01	0,02	0,025	0,05
2	0,005	0,01	0,01	0,02
1	0,005	0,01	0,005	0,01
0,5	0,005	0,01	0,005	0,01

Піпетки

Мірні колби

Об'єм, см ³	Допустиме відхилення, см ³			
	Клас 1		Клас 2	
	наливні	виливні	наливні	виливні
2000	0,5	1,00	1,00	2,00
1000	0,3	0,60	0,60	1,20
500	0,15	0,30	0,30	0,60
250	0,10	0,20	0,20	0,40
200	0,10	0,20	0,20	0,40
100	0,10	0,20	0,20	0,40
50	0,05	0,10	0,10	0,20
25	0,03	0,06	0,06	0,12
10	0,02	0,04	0,04	0,08
5	0,01	0,02	0,02	0,04

Бюретки

Об'єм, см³	Допустиме відхилення, см³	
	Клас 1	Клас 2
100	0,1	0,20
50	0,05	0,10
25	0,05	0,10
10	0,025	0,050

Мікробюретки

Об'єм, см³	Допустиме відхилення, см³	
	Клас 1	Клас 2
10	0,010	0,020
5	0,010	0,020
3	0,005	0,010
2	0,005	0,010
1	0,005	0,010

ДОДАТОК 3

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ФІЗИЧНІ СТАЛІ

Сталі	Числові значення
Швидкість світла у вакуумі	$c = 2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Стала Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Маса спокою електрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Маса спокою протона	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг
Маса спокою нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд електрона	$e^- = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомна одиниця маси	$1 \text{ a.e.m.} = 1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Стала Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Стала Фарадея	$F = 96484,56$ Кл/моль
Молярна газова стала	$R = 8,31441$ Дж/моль · К
Об'єм моля ідеального газу при нормальних умовах (0°C; 101,325 кПа)	$V_0 = 22,41383 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль

ДОДАТОК И

ЗАГАЛЬНІ КОНСТАНТИ НЕСТІЙКОСТІ

ДЕЯКИХ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ

Комплексний іон	K_H	Комплексний іон	K_H
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1,1 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$5,4 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-16}$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,2 \cdot 10^{-20}$	$[\text{SnCl}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$[\text{AuCl}_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{HgBr}_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$[\text{CuCl}_2]^-$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$
$[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-16}$	$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-56}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$1,2 \cdot 10^{-30}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-18}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-64}$
$[\text{AgJ}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,5 \cdot 10^{-24}$
$[\text{BiJ}_4]^-$	$1,12 \cdot 10^{-15}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-37}$
$[\text{CdJ}_4]^{2-}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-44}$
$[\text{HgJ}_4]$	$5,0 \cdot 10^{-31}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-41}$
$[\text{PdJ}_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ag}(\text{NCS})_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Au}(\text{NCS})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-42}$	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$2,0 \cdot 10^{-49}$
$[\text{Cd}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$7,4 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$	$1,4 \cdot 10^{-4}$		

ДОДАТОК К

ЗАГАЛЬНІ КОНСТАНТИ СТІЙКОСТІ ДЕЯКИХ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ

Комплексний іон	β	Комплексний іон	β
1	2	3	4
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,74 \cdot 10^7$	$[\text{CuCl}_2]^-$	$2,24 \cdot 10^5$
$[\text{Ag}(\text{Br})_2]^-$	$2,19 \cdot 10^7$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,00 \cdot 10^{24}$
$[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$	$1,00 \cdot 10^4$	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$1,35 \cdot 10^{20}$
$[\text{AgJ}_2]^-$	$5,5 \cdot 10^{11}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,63 \cdot 10^8$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$6,76 \cdot 10^2$	$[\text{Fe}(\text{NSC})_4]^-$	$3,39 \cdot 10^4$
$[\text{Ag}(\text{NSC})_2]^-$	$1,7 \cdot 10^8$	$[\text{Fe}(\text{NSC})_6]^{3-}$	$1,70 \cdot 10^3$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,88 \cdot 10^{13}$	$[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$	$3,6 \cdot 10^5$
$[\text{Ag}(\text{Cl})_2]^-$	$1,1 \cdot 10^5$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,26 \cdot 10^{16}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,08 \cdot 10^{19}$	$[\text{Fe}(\text{NC})_6]^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{36}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,00 \cdot 10^{33}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{43}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$4,68 \cdot 10^{20}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,99 \cdot 10^{19}$
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^+$	$1,0 \cdot 10^{27}$	$[\text{Hg}(\text{Br})_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{21}$
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	$1,0 \cdot 10^{30}$	$[\text{HgJ}_4]^{2-}$	$6,76 \cdot 10^{29}$
$[\text{AuBr}_2]^-$	$2,88 \cdot 10^{12}$	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{13}$
$[\text{AuBr}_4]^-$	$3,2 \cdot 10^{31}$	$[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{21}$
$[\text{Au}(\text{NCN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{23}$	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{24}$
$[\text{Au}(\text{NCS})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{42}$	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$	$4,1 \cdot 10^{33}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2,0 \cdot 10^{38}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1,66 \cdot 10^{15}$
$[\text{AuCl}_2]^-$	$2,63 \cdot 10^9$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$9,33 \cdot 10^{38}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$2,0 \cdot 10^{21}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,02 \cdot 10^8$
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{56}$	$[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	$1,6 \cdot 10^7$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,63 \cdot 10^6$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$5,01 \cdot 10^3$	$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	$1,29 \cdot 10^{19}$
$[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,63 \cdot 10^8$	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$6,61 \cdot 10^6$
$[\text{CdJ}_4]^{2-}$	$2,24 \cdot 10^5$	$[\text{SnBr}_3]^-$	$1,4 \cdot 10^2$
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^3$	$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	$8,5 \cdot 10^{11}$
$[\text{Cd}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$8,1 \cdot 10^2$	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{63}$
$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$2,9 \cdot 10^6$	$[\text{SnF}_3]^-$	$1,0 \cdot 10^{10}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^2$	$[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	$2,5 \cdot 10^{16}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,29 \cdot 10^{17}$	$[\text{SnCl}_3]^-$	$2,8 \cdot 10^2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,45 \cdot 10^4$	$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,99 \cdot 10^{35}$	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$8,3 \cdot 10^{12}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,23 \cdot 10^{19}$	$[\text{PbJ}_4]^{2-}$	$8,32 \cdot 10^3$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$	$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$	$1,6 \cdot 10^7$
$[\text{Co}(\text{en})_2]^{2-}$	$1,35 \cdot 10^{20}$	$[\text{PbF}_3]^-$	$2,6 \cdot 10^3$

1	2	3	4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7,25 \cdot 10^{10}$	$[\text{PbCl}_3]^-$	$7,1 \cdot 10^1$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,01 \cdot 10^8$
$[\text{CuBr}_2]^-$	$8,3 \cdot 10^5$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$5,02 \cdot 10^{17}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,63 \cdot 10^{14}$	$[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^3$
$[\text{CuJ}_2]^-$	$5,8 \cdot 10^8$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,2 \cdot 10$
$[\text{Cu}(\text{NCS})_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$3,9 \cdot 10^4$
$[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$3,3 \cdot 10^6$	$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
$[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	$5,0 \cdot 10^8$	$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1,9 \cdot 10^{12}$
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{12}$		

ДОДАТОК Л

ПРОЦЕНТНИЙ СКЛАД І ГУСТИНА РОЗЧИНІВ ДЕЯКИХ КИСЛОТ, ЛУГІВ, СОЛЕЙ ПРИ 18⁰С

%	Густина, г/см ³					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	KOH	NaCl
4	1,027	1,022	1,019	1,046	1,033	1,029
8	1,055	1,044	1,039	1,092	1,065	1,059
12	1,083	1,068	1,059	1,137	1,100	1,089
16	1,112	1,093	1,079	1,181	1,137	1,119
20	1,143	1,119	1,100	1,225	1,176	1,151
24	1,174	1,145	1,121	1,268	1,217	1,184
28	1,205	1,171	1,142	1,310	1,263	
32	1,238	1,198	1,163	1,352	1,310	
36	1,273	1,225	1,183	1,395	1,358	
40	1,307	1,251		1,437	1,411	
44	1,342	1,277		1,478	1,460	
48	1,380	1,303		1,519	1,511	
52	1,419	1,328		1,560	1,564	
56	1,460	1,351		1,601	1,616	
60	1,503	1,373		1,643		
64	1,547	1,394				
68	1,594	1,412				
72	1,640	1,429				
76	1,687	1,445				
80	1,732	1,460				

ДОДАТОК М

РОЗЧИННІСТЬ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У ВОДІ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ

Іони	Br ⁻	CH ₃ COO ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
Ag ⁺	н	м	н	н	н	р	н	р	—	н	н	м
Al ³⁺		+	?	—	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba ²⁺	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н
Be ²⁺	р	+	?	н*	р	р	р	р	н	н	+	р
Bi ³⁺	+	+	—	—	+	н	н	+	н	н	н	+
Ca ²⁺	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	м
Cd ²⁺	р	р	м	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Co ²⁺	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr ³⁺	р	+	н	—	р	м	н	р	н	н	н*	р
Cs ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu ²⁺	р	р	н	н*	р	р	—	р	н	н	н	р
Fe ²⁺	р	р	н	н	р	м	р	р	н	н	н	р
Fe ³⁺	р	—	н	—	р	н	—	р	н	н	+	р
Ga ³⁺	+	—	—	—	р	н	+	р	н	н	+	р
H ⁺	р	∞	∞	м	р	р	р	∞	∞	р	м	∞
Hg ²⁺	м	р	р	—	р	+	н	+	—	н	н	+
Hg ₂ ²⁺	н	м	—	н	н	м	н	+	—	н	—	н
In ³⁺	р	—	н	—	р	м	р	р	н	н	н	р
K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
La ³⁺	р	р	—	н*	р	н	р	р	н	н	н	м
Li ⁺	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р
Mg ²⁺	р	р	р	м	р	м	р	р	н	н	н	р
Mn ²⁺	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni ²⁺	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb ²⁺	м	р	н	н*	м	м	м	р	н	н	н	н
Pt ²⁺	н	?	н	—	н	—	н	—	н	—	н	—
Rb ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Sc ³⁺	р	р	—	н*	р	н	р	р	н	н	н	р
Sn ²⁺	+	+	—	—	+	р	м	+	н	н	н	+
Sr ²⁺	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	н
Tl ⁺	м	р	р	р	м	р	н	р	р	н	н	м
Y ³⁺	р	р	—	н*	р	м	р	р	н	н	н	р
Zn ²⁺	р	р	н	н*	р	м	р	р	н	н	н	р

Примітка:

Позначення:

? — відсутні дані про розчинність; р — добре розчинний; м — малорозчинний; н — практично нерозчинний; ∞ — безмежно розчинний; (+) — цілком реагує з водою; (—) — не існує; (*) — осад із водного розчину не утворюється внаслідок повного гідролізу.

ДОДАТОК Н

ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура, °С	$-\lg K_w$
0	14,9435
5	14,7338
10	14,5349
15	14,3463
20	14,1666
25	13,9965
30	13,8330
35	13,6811
40	13,5348
45	13,3960
50	13,2617
55	13,1369
60	13,0171
65	12,90
70	12,80

ДОДАТОК П

ФОРМУЛИ ДЛЯ НАБЛИЖЕНОГО РОЗРАХУНКУ pH

Електроліт	Приклад	pH
Сильна кислота	HNO_3	$-\lg c_{\text{кисл}}$
Сильна основа	NaOH	$14 - \lg c_{\text{осн}}$
Слабка кислота	HCN	$1/2 pK_{\text{кисл}} - 1/2 \lg c_{\text{кисл}}$
Слабка основа	NH_4OH	$14 - 1/2 pK_{\text{осн}} + 1/2 \lg c_{\text{осн}}$
Суміш слабкої кислоти та її солі	$\text{HCN} + \text{NaCN}$	$pK_{\text{кисл}} - \lg (c_{\text{кисл}} / c_{\text{солі}})$
Суміш слабкої основи та її солі	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$14 - pK_{\text{осн}} + \lg (c_{\text{осн}} / c_{\text{солі}})$
Сіль зі слабкої основи та сильної кислоти	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$	$7 - 1/2 pK_{\text{осн}} - 1/2 \lg c_{\text{солі}}$
Сіль зі слабкої кислоти та сильної основи	$\text{HCN} + \text{NaOH}$	$7 + 1/2 pK_{\text{кисл}} + 1/2 \lg c_{\text{солі}}$
Сіль зі слабкої основи та слабкої кислоти	NH_4CN	$7 + 1/2 pK_{\text{кисл}} - 1/2 pK_{\text{осн}}$

ДОДАТОК Р

ПОЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИН ТА ОДИНИЦІ ЇХ ВИМІРЮВАННЯ У СИСТЕМІ СІ

Назва величини	Символ	Одиниця вимірювання
1	2	3
Активність йонів у розчині	a_i	—
Внутрішня енергія	U	кДж/моль
В'язкість	η	Па·с
Густина	d, ρ	кг/м ³
Діелектрична проникність	ε	—
Довжина	l	м
Ебуліоскопічна константа	$K_{еб}, E_k$	К·10 ³ кг/кмоль
Еквівалентна електропровідність	λ	Ом ⁻¹ · м ² /кмоль-екв ⁻¹
Електродний потенціал	φ, E_i	В
Електрорушійна сила, ЕРС	E	В
Енергія	U, E	Дж
Енергія зв'язку	E	Дж/моль
Ентальпія	H	Дж/моль
Ентропія	S	Дж/моль · К
Ізотонічний коефіцієнт	i	—
Ізобарно-ізотермічний потенціал	G	Дж/моль
Ізохорно-ізотермічний потенціал	F	Дж/моль
Іонізаційний потенціал	I	Дж/моль
Кількість молекул	N	—
Кількість молів	n, ν	—
Кінетична зміна властивостей	Δ	—
Коефіцієнт активності	γ	—
Константа хімічної рівноваги	K	—
Константа швидкості реакції	k	—
Кріоскопічна константа	$K_{кр}, E_3$	—
Маса	m	кг
Молярна маса (маса моля)	M	кг/кмоль
Молярна концентрація	C_m	кмоль/кг
Мольна концентрація	C_M	кмоль/м ³
Мольна частка i -го компонента	x_i, N_i	—
Мольна концентрація еквівалента	C_E, M_E	кмоль-екв/м ³
Моль-еквівалентна електропровідність	λ	Ом ⁻¹ · м ² · кмоль-екв ⁻¹
Моль еквівалента	E_M	кг/кмоль-екв
Об'єм	V	м ³
Осмотичний тиск	π	Па (Н/м ²)
Парціальний тиск	p	Па (Н/м ²)
Питома електропровідність	χ	Ом ⁻¹ · м ⁻¹
Питомий опір	ρ	Ом · м

1	2	3
Поверхневий натяг	σ	Н/м
Робота, виконана системою	W, A	Дж/моль
Сила	F	Н
Ступінь дисоціації	α	–
Температура	T	К
Теплоємність	C, C_{num}	Дж/моль·К, Дж/кг·К
Теплота	Q, q	Дж
Тиск	P	Па
Хвильове число	ν'	м ⁻¹
Хімічний потенціал	μ	кДж/моль
Час	τ, t	с
Частота коливань	ν	Гц
Число зіткнень	Z	–
Число переносу іонів	t_i	–
Швидкість реакції	ν	моль·с ⁻¹

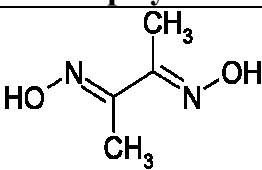
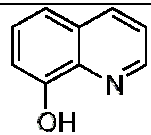
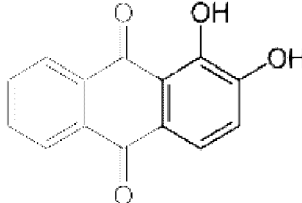
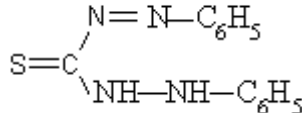
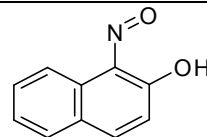
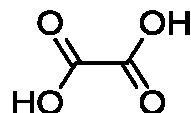
ДОДАТОК С

Правопис та назви літер сучасної грецької абетки

Α α <u>Альфа</u>	Β β <u>Бета</u>	Γ γ <u>Гамма</u>	Δ δ <u>Дельта</u>	Ε ε <u>Епсилон</u>	Ζ ζ <u>Дзета</u>
Η η <u>Ета</u>	Θ θ <u>Тета</u>	Ι ι <u>Йота</u>	Κ κ <u>Каппа</u>	Λ λ <u>Лямбда</u>	Μ μ <u>Мю</u>
Ν ν <u>Ню</u>	Ξ ξ <u>Ксі</u>	Ο ο <u>Омікрон</u>	Π π <u>Пі</u>	Ρ ρ <u>Ро</u>	Σ ς/σ <u>Сигма</u>
Τ τ <u>Тау</u>	Υ υ <u>Іпсилон</u>	Φ φ <u>Фі</u>	Χ χ <u>Хі</u>	Ψ ψ <u>Псі</u>	Ω ω <u>Омега</u>

ДОДАТОК Т

Органічні реактиви, які використовують у якісному аналізі

Назва реактиву	Формула	Визначуваний іон
Диметилглюксим (H ₂ Dm, реактив Чугаєва)		Ni ²⁺ , Pd ²⁺
8-Оксихінолін (НОхіп, реактив Берга)		Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Pd ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺
Алізарин (H ₂ Alis)		Al ³⁺
Дитизон (H ₂ Dz)		Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺
1-нітрозо-2-гідрокси- нафталін (реактив Ільїнського)		Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pd ²⁺
Оксалатна кислота та її солі		Ca ²⁺

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
ВСТУП	4
ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ТА ПРАВИЛА РОБОТИ У ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	5
ОСНОВНІ ОПЕРАЦІЇ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ТА ЇХ ВИКОНАННЯ	7

ЧАСТИНА І ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ КАТІОНІВ	15
1.1. Кислотно-лужна класифікація	15
1.1.1. Перша аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи	15
Лабораторна робота № 1	15
1.1.2. Друга аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи	21
Лабораторна робота № 2	21
1.1.3. Третя аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи	26
Лабораторна робота № 3	26
1.1.4. Аналіз контрольної суміші катіонів першої–третьої груп за систематичним ходом аналізу	31
Лабораторна робота № 4	31
1.1.5. Четверта аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи	36
Лабораторна робота № 5	36
1.1.6. П'ята аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів п'ятої аналітичної групи	46
Лабораторна робота № 6	46
1.1.7. Шоста аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів шостої аналітичної групи	55
Лабораторна робота № 7	55
1.1.8. Аналіз контрольної суміші катіонів четвертої–шостої групи за систематичним ходом аналізу	62
Лабораторна робота № 8	62

1.2. Сульфідна класифікація.....	67
1.2.1. Перша аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи	68
Лабораторна робота № 9	68
1.2.2. Друга аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої та другої аналітичної групи	71
Лабораторна робота № 10.....	71
1.2.3. Третя аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичних груп.....	74
Лабораторна робота № 11	74
1.2.4. Четверта аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів підгрупи Аргентуму четвертої аналітичної групи	83
Лабораторна робота № 12	83
1.2.5. П'ята аналітична група катіонів, характерні реакції. Систематичний хід аналізу суміші катіонів п'ятої аналітичної групи	90
Лабораторна робота № 13	90

РОЗДІЛ 2

АНАЛІЗ АНІОНІВ.....	95
2.1. Характерні реакції першої групи аніонів	95
Лабораторна робота № 14	95
2.2. Характерні реакції другої групи аніонів	101
Лабораторна робота № 15	101
2.3. Характерні реакції третьої групи аніонів. Аналіз суміші аніонів першої, другої і третьої аналітичних груп	104
Лабораторна робота № 16	104
Питання до модульної контрольної роботи «Основи якісного аналізу»	108
Структура тестових завдань до розділу	109

ЧАСТИНА II

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

РОЗДІЛ 3

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.....	111
3.1. Аналітичні терези. Правила взяття наважок.....	113
Лабораторна робота № 17	113
3.2. Метод відгонки (висушування). Визначення вмісту (%)	
кристалізаційної води в кристалогідраті	
барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	119
Лабораторна робота № 18	119
3.3. Методи осадження. Визначення вмісту (%) Барію в кристалогідраті	
барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	121
Лабораторна робота № 19	121
3.4. Методи осадження аморфних осадів. Визначення вмісту (%)	
Феруму в ферум(III) сульфаті	124
Лабораторна робота № 20	124
Питання до модульної контрольної роботи	
«Гравіметричний аналіз»	126
Структура тестових завдань до розділу	127

РОЗДІЛ 4

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.....	129
4.1. Титриметричний аналіз. Калібрування мірного посуду	132
Лабораторна робота № 21	132
4.2. Кисотно-основне титрування	142
Лабораторна робота № 22	142
4.3. Криві кислотно-основного титрування	148
Лабораторна робота № 23	148
4.4. Практичне застосування методів кислотно-основного титрування	158
Лабораторна робота № 24	158
4.5. Методи окиснення-відновлення (редоксиметрії). Йодометрія	160
Лабораторна робота № 25	160
4.6. Методи окиснення-відновлення (редоксиметрії).	
Перманганатометрія.....	164
Лабораторна робота № 26	164

4.7. Методи осадження. Аргентометрія	167
Лабораторна робота № 27	167
4.8. Методи комплексоутворення. Трилонометрія	172
Лабораторна робота № 28	172
Питання до модульної контрольної роботи	
«Титриметричний аналіз»	177
Структура тестових завдань до розділу	178

ЧАСТИНА III

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

РОЗДІЛ 5

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	180
5.1. Фотоколориметричний метод аналізу	182
Лабораторна робота № 29	182
5.2. Рефрактометричний метод аналізу	192
Лабораторна робота № 30	192
5.3. Поляриметричний метод аналізу	196
Лабораторна робота № 31	196
5.4. Атомно-абсорбційний спектрофотометричний метод аналізу	198
Лабораторна робота № 32	198
5.5. Нефелометричний метод аналізу	203
Лабораторна робота № 33	203
Питання до модульної контрольної роботи	
«Оптичні методи аналізу»	209
Структура тестових завдань до розділу	210

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	212
6.1. Потенціометричний метод аналізу	212
Лабораторна робота № 34	212
6.2. Кондуктометричний метод аналізу	221
Лабораторна робота № 35	221
6.3. Амперометричний метод аналізу	226
Лабораторна робота № 36	226

6.4. Кулонометричний метод аналізу	229
Лабораторна робота № 37	229
6.5. Вольтамперометричний метод аналізу	231
Лабораторна робота № 38	231

Питання до модульної контрольної роботи

«Електрохімічні методи аналізу»	236
---------------------------------------	-----

Структура тестових завдань до розділу	236
---	-----

РОЗДІЛ 7

ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	238
---	------------

7.1. Хроматографія іонного обміну	238
---	-----

Лабораторна робота № 39	238
-------------------------------	-----

7.2. Визначення загального вмісту солей у природних водах	242
---	-----

Лабораторна робота № 40	242
-------------------------------	-----

7.3. Іонообмінники у хроматографічних методах розділення	245
--	-----

Лабораторна робота № 41	245
-------------------------------	-----

7.4. Застосування іонообмінників у потенціометричному аналізі сольових сумішей	248
---	-----

Лабораторна робота № 42	248
-------------------------------	-----

Питання до модульної контрольної роботи

«Хроматографічні методи аналізу»	251
--	-----

Структура тестових завдань до розділу	251
---	-----

Теми науково-дослідних робіт студентів	253
--	-----

РОЗДІЛ 8

СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА ДАНИХ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ	254
---	------------

Похибки вимірювань	254
--------------------------	-----

Джерела похибок хімічного аналізу	258
---	-----

Обробка результатів аналізу	259
-----------------------------------	-----

Правила округлення та значущі цифри	261
---	-----

Схема обробки результатів аналізу	263
---	-----

Правила побудови графічних залежностей	264
--	-----

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА	268
------------------------------	-----

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	271
---------------------------	-----

ДОДАТКИ	279
---------------	-----

Навчальне видання

СОЛОДОВНИК Тетяна Володимирівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ПРАКТИКУМ

Видання друге, доповнене

Технічне редагування *Манжури Т.А.*
Дизайн обкладинки: *Гордієнко Є. І.*

Формат 60х84 1/8. Папір офісний. Друк цифровий. Гарн. Times New Roman.
Ум. друк. арк.35,8. Обл.-вид. арк. 24,84. Наклад 100 прим. Вид. № 19-071.

Видавець і виготівник ФОП Гордієнко Є.І.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції Серія ДК № 4518 від 04.04.2013 р.
Україна, 18000, м. Черкаси тел./факс: (0472) 56-56-12, (067) 444-28-94
e-mail: book.druk@gmail.com