

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Рекомендовано до друку і використання в освітньому процесі
вченою радою НУЦЗ України

Харків 2023

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Рекомендовано до друку і використання в освітньому процесі
вченою радою НУЦЗ України

Харків 2023

Авторський колектив:

О. Б. Скородумова, доктор технічних наук, професор;
Ю. М. Данченко доктор технічних наук, професор

Рецензенти: доктор технічних наук **А. М. Корогодська**, завідувачка кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;
доктор технічних наук **М. В. Кустов**, начальник наукового відділу з проблем цивільного захисту та техногенно-екологічної безпеки науково-дослідного центру НУЦЗУ України.

Рекомендовано до друку і використання в освітньому процесі
вченою радою НУЦЗ України
(протокол від 28.06.2023 № 11)

Скородумова О. Б., Данченко Ю. М.

Аналітична хімія: навч. посіб. / О. Б. Скородумова,
Ю. М. Данченко. — Х.: НУЦЗУ, 2023. — 190 с.

Навчальне видання призначене для підготовки здобувачів вищої освіти, які навчаються на першому (бакалаврському) рівні вищої освіти за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (згідно з освітньо-професійною програмою «Радіаційний та хімічний захист»).

Навчальний посібник складається з теоретичної частини (основи якісного та кількісного аналізу), лабораторного практикуму та контрольних тестів. Загальний обсяг навчального посібника становить 244 с.

В навчальному посібнику викладено алгоритм якісного аналізу багатокомпонентного водного розчину, наведено методичні вказівки до проведення кожної якісної реакції та виконання індивідуального завдання в хімічній лабораторії.

У навчальному посібнику наведено основні принципи проведення кількісного аналізу (вагового та титриметричного) водних розчинів невідомого складу та подано методичні вказівки до проведення кількісного аналізу ґрунтів і річкової та питної води.

Для перевірки засвоєння здобувачами вищої освіти теоретичного матеріалу в навчальному посібнику наведено контрольні тести.

УДК 543.4

© Скородумова
О. Б., Данченко Ю. М., 2023
© НУЦЗУ, 2023

ЗМІСТ

I Теоретична частина	7
Тема 1. Загальні теоретичні основи аналітичної хімії. Розчини та їх характеристика.....	7
1.1 Предмет аналітичної хімії.....	7
1.2 Класифікація методів аналізу в аналітичній хімії.....	7
1.3 Способи вираження концентрації розчинів.....	9
1.4 Вплив середовища на стан іонів у розчинах.....	11
Тема 2. Напрямок аналітичних реакцій, правила іонного обмінного розкладання	13
2.1 Правила іонного обмінного розкладання.....	13
2.2 Закон дії мас і наслідок із нього.....	15
2.3 Константа рівноваги реакції.....	16
2.4 Межі застосування закону дії мас	17
2.5 Сильні та слабкі електроліти	17
Тема 3. Буферні розчини	21
3.1 Сутність буферної дії.....	22
3.2 Застосування буферних розчинів у хімічному аналізі	22
3.3 Осадження як один з основних методів хімічного аналізу	22
3.4 Кристалічні та аморфні осад.....	23
3.5 Застосування реакцій осадження в хімічному аналізі	24
3.6 Насичені, ненасичені й пересичені розчини.....	24
3.7 Розчинність хімічних сполук у зв'язку з положенням елементів у періодичній системі Д. І. Менделєєва.....	25
3.8 Поняття про ред-окс реакції	26
3.9 Застосування реакцій окислення-відновлення в аналітичній хімії.....	27
Тема 4. Введення в якісний аналіз.....	29
4.1 Методи якісного аналізу	29
4.2 Реакції, що застосовуються в якісному аналізі	29
4.3 Аналіз мокрим і сухим шляхом.....	30
4.4 Макро-, напівмікро- і мікрометоди	31
4.5 Краплинний аналіз.....	33
4.6 Мікрокристалоскопічний аналіз	33
4.7 Метод розтирання порошків.....	34
4.8 Методи аналізу, основані на нагріванні і сплавленні речовин	35
4.9 Кінетичні методи аналізу.....	36
Тема 5. Умови виконання якісних реакцій. Специфічність і чутливість реакцій.....	38
5.1 Способи підвищення чутливості реакцій	40
5.2 Фактори, що знижують чутливість реакцій.....	40

5.3 Маскування іонів, що заважають	41
5.4 Визначення рН середовища	41
5.5 Поняття про хімічні реактиви.....	42
Тема 6. Якісний аналіз катіонів. Дробовий і систематичний аналіз.....	45
6.1 Дробовий аналіз.....	45
6.2 Систематичний аналіз.....	46
6.3 Аналітичні групи і періодична система елементів Д. І. Менделєєва.....	46
Тема 7. Аналіз суміші йонів всіх п'яти аналітичних груп сірководневим методом аналізу.....	52
7.1 Попередні випробування.....	52
7.2 Недоліки сірководневого методу аналізу	55
Тема 8. Розділення аніонів на групи. Методи аналізу	57
8.1 Аналітична класифікація аніонів.....	57
8.2 Групові реактиви на аніони	57
8.3 Класифікація методів аналізу аніонів	58
8.4 Перша аналітична група аніонів.....	59
8.5 Друга аналітична група аніонів	60
Тема 9. Виявлення вільних металів і неметалів, ідентифікація солей і інших індивідуальних сполук і аналіз їх сумішей.....	61
9.1 Підготовка речовини до аналізу.....	61
9.2 Попередні випробування.....	62
Тема 10. Кількісний аналіз	66
10.1 Поняття про кількісний аналіз	66
10.2 Класифікація методів кількісного аналізу.....	67
10.3 Відмінність вагового аналізу від об'ємного (титриметричного)	68
10.4 Аналіз великих і малих кількостей речовини	69
Тема 11. Основи вагового аналізу	71
11.1 Класифікація методів вагового аналізу.....	71
11.2 Техніка вагового аналізу	74
11.3 Техніка осадження осадів із розчинів.....	74
11.4 Вимоги, що висуваються до осадів	77
Тема 12. Загальна характеристика об'ємного аналізу.....	79
12.1 Правило (закон) еквівалентності.....	79
12.2 Умови титрування	81
12.3 Класифікація методів об'ємного аналізу	82
12.4 Загальне рівняння реакції титрування і висновки з нього	83
12.5 Загальні прийоми титрування.....	84

Тема 13. Приготування стандартних розчинів.....	88
13.1 Приготування стандартного розчину за точною наважкою вихідної речовини	88
13.2 Установка титру розчину за допомогою установної речовини.....	89
13.3 Установка титру розчину за допомогою іншого титрованого розчину	90
13.4 Безбюреткові методи титрування.....	91
13.5 Автоматичні методи титрування.....	93
Тема 14. Методи нейтралізації, або методи кислотно-основного титрування.....	94
14.1 Титрування кислотами і основами.....	94
14.2 Поняття про індикатори	96
14.3 Вибір індикатору	99
14.4 Помилки титрування	102
Тема 15. Методи окислення-відновлення (оксидиметрія, ред-окс-методи).....	104
15.1 Значення окисно-відновних потенціалів	104
15.2. Приклади окислювально-відновного титрування.....	106
15.3. Окислювально-відновні індикатори (ред-окс-індикатори).....	109
Тема 16. Перманганатометрія.....	112
16.2 Установка титру робочого розчину KMnO_4	113
Тема 17. Йодометрія	117
17.1 Методи йодометричного титрування	117
17.2 Переваги йодометричного методу	118
17.3 Недоліки йодометричного методу	119
17.4 Хроматометрія	120
17.5 Броматометрія	122
Тема 18. Методи осадження та комплексоутворення	124
18.1 Метод осадження.....	124
18.2 Класифікація методів осадження і комплексоутворення	125
18.3 Аргентометрія.....	126
18.4 Меркуриметрія	127
18.5 Меркурометричний метод.....	128
II Тести для самоперевірки	130
III Лабораторний практикум	138
Методичні вказівки до виконання індивідуального завдання «Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичних груп. Аналітична задача».....	138
1. Попередній аналіз аналітичної задачі	138
1.1 Виявлення NH_4^+ - катіонів дією лугів.....	139

1.2 Визначення Fe^{3+}	140
1.3 Визначення Fe^{2+}	142
2. Дробний метод аналізу катіонів III групи.....	143
2.1 Визначення Al^{3+} -іонів.....	143
2.2 Визначення Cr^{3+} -іонів.....	145
2.3 Визначення Mn^{2+} -іонів.....	147
2.4 Визначення Zn^{2+} - іонів.....	149
2.5. Визначення Co^{2+} - іонів.....	149
2.6 Визначення Ni^{2+} -іонів.....	151
2.7 Реакції на титан (III) и титан (II)	152
3. Осадження сульфідів і гідроксидів катіонів III групи та відділення їх від катіонів I і II груп.....	152
4. Розчинення осаду сульфідів і гідроксидів.....	153
5. Дослідження розчину після відділення III групи катіонів	153
5.1 Виявлення K^{+}	154
5.2 Виявлення Na^{+}	156
5.3 Виявлення Li^{+}	156
6. Розчинення карбонатного осаду катіонів II групи і магнію.....	157
6.1 Виявлення та відділення Ba^{2+}	157
6.2 Виявлення та відділення Sr^{2+}	157
6.3 Виявлення та відділення Ca^{2+}	157
6.4 Виявлення Mg^{2+}	158
III-2. Методичні вказівки з виконання лабораторних робіт із кількісного аналізу «ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ»	160
Лабораторна робота № 1. Приготування розчинів для проведення титриметричного аналізу	160
Питання до лабораторної роботи №1.....	163
Лабораторна робота № 2. Титриметричний аналіз	164
Питання до лабораторної роботи №2.....	174
Лабораторна робота № 3. Дослідження питної води	175
Питання до лабораторної роботи №3.....	186
Лабораторна робота №4. Хімічний аналіз ґрунтів	187
Питання до лабораторної роботи №4.....	189
Відповіді на контрольні тестові завдання	190
Література	190

I ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

ТЕМА 1. ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ. РОЗЧИНИ ТА ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА

1.1 Предмет аналітичної хімії

Предметом аналітичної хімії як науки є теорія і практика хімічного аналізу, хімія та хімічний аналіз.

Аналітична хімія є наукою про методи аналізу, а хімічний аналіз використовує вже відомі методи розпізнавання хімічного складу досліджуваної речовини. Ці поняття часто змішують і ототожнюють, а тим часом подібне ототожнення призводить до спотвореного і неправильного розуміння аналітичної хімії: її вважають не наукою, а особливим мистецтвом виконувати аналіз, і завдання хіміка-аналітика зводять до технічного відтворення зазначеної методики аналізу.

Аналітична хімія відіграє величезну роль у науковому та технічному прогресі, у значній мірі сприяючи розвитку багатьох природничих наук, наприклад геохімії, геології, мінералогії, фізики, біології, агрохімії, а також металургії, медицини і т. д.

Особливе значення має аналітична хімія в розвитку самої хімічної науки – однієї з найважливіших областей природознавства. Науковці широко використовують аналітичні методи дослідження у процесі виконання науково-дослідних робіт в області геохімії, геології, мінералогії, металургії, медицини, біології, агрохімії та ін.

Особливо велике значення аналітична хімія та хімічний аналіз мають у виробництві, де необхідний постійний контроль для запобігання браку, причиною якого часто бувають небажані домішки у вихідній сировині, проміжних продуктах і готової продукції. За результатами аналізу судять про перебіг технологічного процесу і про якість одержуваного матеріалу.

Аналітична хімія відіграє вирішальну роль у справі наукового обґрунтування і розробки сучасних методів автоматичного контролю, без яких неможливо керувати хіміко-технологічними процесами виробництва на заданому оптимальному рівні.

1.2 Класифікація методів аналізу в аналітичній хімії

Методи аналізу можна поділити на три великі групи:

Хімічні методи аналізу базуються на протіканні хімічних реакцій, в результаті яких відбувається виділення осаду, газу або зміна забарвлення розчину; до них відносять: гравіметричний (ваговий), титриметричний (об'ємний) та газоволумометричний аналіз.

Фізико-хімічні методи аналізу (інструментальні) – допомагають визначити зміну фізичної або хімічної величин у результаті перебігу хімічної реакції. До них відносять: фотокolorиметричний, спектрофотометричний, нефелометричний, потенціометричний, кондуктометричний та полярографічний методи аналізу.

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні вмісту в речовині окремих фаз, сполук або їх складових за допомогою визначення фізичних характеристик цієї речовини (оптичні характеристики, твердість, колір та ін.). До них відносять: спектральний емісійний, радіометричний (метод мічених атомів), рентгеноспектральний, люмінесцентний, емісійний (полум'яна фотометрія), атомно-абсорбційний та ядерно-магнітний резонанс.

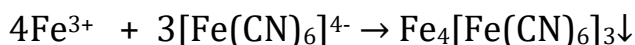
Аналіз речовини може виконуватися з метою встановлення якісного або кількісного її складу. Відповідно до цього розрізняють якісний та кількісний аналіз.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається аналізована речовина і які іони, групи атомів або молекули входять до її складу. У процесі дослідження складу невідомої речовини якісний аналіз завжди передуює кількісному, тому що вибір методу кількісного визначення складових частин аналізованої речовини залежить від даних, отриманих при її якісному аналізі.

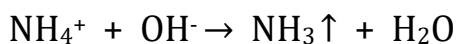
Якісний хімічний аналіз здебільшого ґрунтується на перетворенні аналізованої речовини в якусь нову сполуку, що володіє характерними властивостями: кольором, певним фізичним станом, кристалічною або аморфною структурою, специфічним запахом та ін.

Хімічне перетворення речовини в якусь нову сполуку, яке супроводжується випадінням характерного осаду, виділенням газу або різкою зміною кольору розчину, називають **якісною аналітичною реакцією**, а речовини, що викликають це перетворення, – **реактивами (реагентами)**.

Наприклад, для відкриття в розчині Fe^{3+} -іонів аналізований розчин спочатку підкислюють хлористоводневою кислотою, а потім додають розчин гексаціаноферату (II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. За наявності Fe^{3+} -іонів випадає синій осад гексаціаноферату (II) заліза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (берлінська лазур):



Іншим прикладом якісного хімічного аналізу може служити виявлення солей амонію шляхом нагрівання аналізованої речовини з водним розчином їдконого натру. Іони амонію за наявності OH^- -іонів розкладаються, утворюючи аміак, який впізнають за запахом або за посинінням вологого червоного лакмусового паперу:



У наведених прикладах розчини гексаціаноферату (II) калію та їдкого натру є відповідно реагентами на Fe^{3+} і NH_4^+ -іони.

При аналізі суміші декількох речовин, близьких за хімічними властивостями, їх попередньо відділяють і тільки потім проводять характерні реакції на окремі речовини (або іони), тому якісний аналіз охоплює не тільки окремі реакції виявлення іонів, але і методи їх відокремлення.

Кількісний аналіз дозволяє встановити кількісні співвідношення складових частин вказаної сполуки або суміші речовин. На відміну від якісного аналізу, кількісний аналіз дає можливість визначити вміст окремих компонентів або загальний вміст аналізованої речовини в досліджуваному продукті.

Методи якісного та кількісного аналізу, що дозволяють визначати в речовині вміст окремих елементів, називають **елементним аналізом**, функціональних груп – **функціональним аналізом**; індивідуальних хімічних сполук, що характеризуються певною молекулярною вагою, – **молекулярним аналізом**.

Сукупність різноманітних хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів розділення та визначення окремих структурних (фазових) складових гетерогенних систем, що розрізняються за властивостями і фізичною будовою та обмежених один від одного поверхнями розділу, називають **фазовим аналізом**.

1.3 Способи вираження концентрації розчинів

Процентна концентрація (масова частка) показує **кількість грамів** речовини, розчиненої в **100 г розчину**:

$$C_{\%} = \frac{m \text{ (розчин. речовини)}}{m \text{ (розчину)}} \times 100$$

Молярна концентрація (молярність) показує **число молей** розчиненої речовини, що містяться в **1 л (дм³) розчину**:

$$C_M = \frac{n \text{ (розчин. речовини)}}{V \text{ (розчину)}}$$

Молярна концентрація еквівалента (нормальність) показує **число еквівалентів** розчиненої речовини, що містяться в **1 л (дм³) розчину**:

$$C_H = \frac{n_e \text{ (розчин. речовини)}}{V \text{ (розчину)}}$$

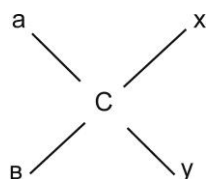
Еквівалентом (еквівалентною масою) називається величина, зворотна кількості хімічних зв'язків атома даного елемента, які беруть участь у даній реакції (для окисно-відновних реакцій (ОВР) еквівалент дорівнює одиниці, поділений на число прийнятих або відданих електронів):

$$E = \frac{\text{Молекулярна маса сполуки}}{\text{кількість катіонів} \times \text{заряд катіону}}$$

Мольно-масова концентрація (молярність) показує число молей розчиненої речовини, що припадає на 1000 г розчинника:

$$C_H = \frac{n \text{ (розчин. речовини)}}{m \text{ (розчинника)}} \times 1000$$

«Правило хреста». У випадку необхідності розведення готових розчинів часто використовується «правило хреста», яке значно полегшує розрахунки в разі визначення необхідної кількості двох розчинів для одержання необхідної концентрації.



де: а – концентрація концентрованого розчину, %;

в – концентрація розведеного розчину, %;

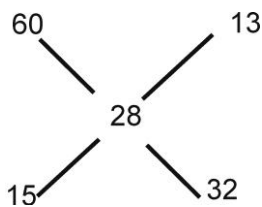
С – концентрація розчину, яку необхідно одержати, %;

X = (С – в) – кількість вагових частин концентрованого розчину;

Y = (а – С) – кількість вагових частин розведеного розчину.

Якщо концентрований розчин змішують із водою, в = 0.

Наприклад. В яких кількостях слід змішати 15- і 60 %-й олеум, щоб одержати 370 г 28%-го олеуму?



X = 28 – 15 = 13 (від більшого менше);

Y = 60 – 28 = 32.

Загалом вагових частин: 13 + 32 = 45.

Складаємо пропорції:

$$\begin{array}{l|l} 45 - 13 & 45 - 32 \\ 370 \text{ г} - X_1 & 370 - Y_1 \end{array} \quad \begin{array}{l} X_1 = 370 \times 13/45 = 107 \text{ г} \\ Y_1 = 32 \times 370/45 = 263 \text{ г} \end{array}$$

Для одержання 370 г 28 %-го олеуму потрібно взяти 107 г 60%-го олеуму і 263 г 15 %-го олеуму.

1.4 Вплив середовища на стан іонів у розчинах

Сольвати. Більшість реакцій, які використовуються в хімічному аналізі, протікає в розчинах. Іони та молекули розчинених речовин з'єднуються з молекулами розчинника, утворюючи продукти приєднання, які називають *сольватами*.

Процеси, що супроводжуються утворенням сольватів, називають *сольватацією*, а окремий випадок сольватації – взаємодію частинок розчиненої речовини з молекулами води – *гідратацією*. На цих поняттях базується фізико-хімічне вчення Д. І. Менделєєва про розчини. Оскільки іони в розчинах реагують із молекулами розчинника, то правильніше було б писати формули іонів з молекулами розчинника, що справляє значний вплив на властивості розчиненої речовини. Наприклад:

У водному середовищі:

замість H^+ – $H^+(H_2O)$ або H_3O^+ ; замість Zn^{2+} – $Zn(H_2O)_4^{2+}$

замість Al^{3+} – $Al(H_2O)_6^{3+}$; замість Cr^{3+} – $Cr(H_2O)_6^{3+}$

В середовищі амоніаку:

Замість H^+ – $H^+(NH_3)$ або NH_4^+ ;

Замість Cu^{2+} – $Cu(NH_3)_4^{2+}$ замість Ni^{2+} – $Ni(NH_3)_6^{2+}$

Іон водню H^+ в силу притаманних йому властивостей пов'язується в розчинах із молекулами розчинників і утворює позитивні комплексні іони.

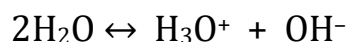
У водних розчинах він утворює іон $H_2O \cdot H^+$, тобто H_3O^+ – іон гідроксонію;

в середовищі рідкого аміаку – іон $NH_3 \cdot H^+$, тобто NH_4^+ – іон амонію;

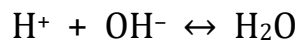
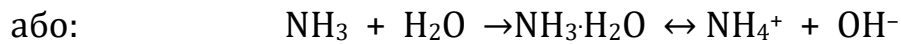
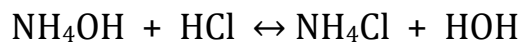
в середовищі піридину – $C_5H_5N \cdot H^+$ – іон піридинію,

в середовищі безводної оцтової кислоти – $CH_3COOH_2^+$ – іон ацетонію

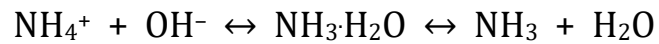
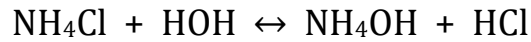
і т.д. Тому дисоціація води протікає відповідно до рівнянь:



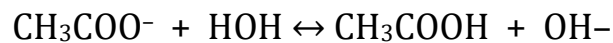
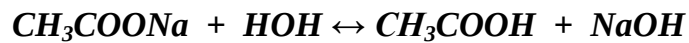
Оборотні та необоротні хімічні реакції. Одночасне протікання реакцій у двох взаємно протилежних напрямках спостерігається в багатьох хімічних процесах: осадження–розчинення, нейтралізації–гідролізу, дисоціації–асоціації, окислення–відновлення і т.д., наприклад: процес нейтралізації $NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4OH) кислотою:



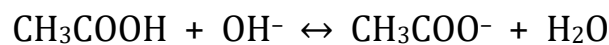
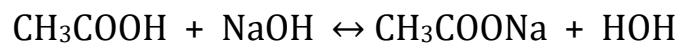
Зароджується і весь час протистоїть йому зворотний процес гідролізу:



З іншого боку, явище гідролізу ацетату натрію породжує антипод – *процес нейтралізації*, наприклад:

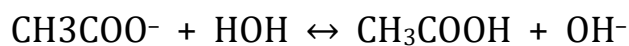
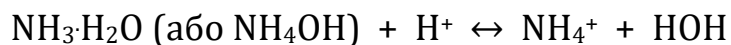


гідроліз



нейтралізація

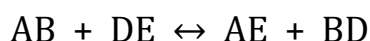
Тому зазначені реакції пишуть зі знаком оборотності « $\leftrightarrow$ »:



ТЕМА 2. НАПРЯМОК АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ, ПРАВИЛА ІОННОГО ОБМІННОГО РОЗКЛАДАННЯ

2.1 Правила іонного обмінного розкладання

Перебіг аналітичних реакцій в розчинах підпорядковується *правилам Бертолле*. Запропоновані більше 150 років тому правила Бертолле зазвичай формулювалися наступним чином: якщо змішати дві солі АВ і DE, то реакція обмінного розкладання, яка почалася, скоро зупиняється, в розчині виявляються чотири солі АВ, DE, AE і BD, які складають рівноважну систему:



Цей випадок спостерігається, якщо вихідні речовини і продукти реакції є розчинними у воді. Якщо ж хоча б одна з речовин не розчиняється і, виділяючись у вигляді газу або у вигляді осаду, виходить зі сфери реакції, то реакція йде до кінця в бік утворення цієї речовини, тобто поки не буде вичерпано весь матеріал для його утворення.

Насправді речовини, що утворюються у процесі реакції, не виходять зі сфери реакції, як припускав Бертолле, оскільки всі реакції в тій чи іншій мірі є оборотними:



Враховуючи теорію електролітичної дисоціації Арреніуса, Я.І. Михайленко надав більш точне формулювання *правил обмінного розкладання*:

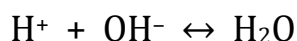
1. Якщо з тих іонів, які прийшли в зіткнення, не можуть утворитися неелектроліти, то реакція не йде – в розчині знаходяться тільки одні іони.

2. Якщо з тих іонів, які прийшли в зіткнення, утворюються неелектроліти, слабкі електроліти, або малорозчинні речовини, то:

а) Реакція йде в бік утворення дуже слабкого електроліту практично до кінця, наприклад:

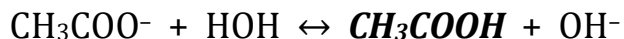
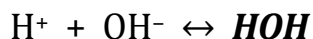


або в іонній формі



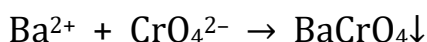
Тут направляє реакцію слабкий електроліт – вода.

б) Реакція йде в бік утворення розчинного у воді слабкого електроліту не до кінця, якщо «напрявні» речовини є як серед кінцевих, так і серед вихідних сполук:



Тут напрямними речовинами реакції є слабкий електроліт – вода (у правий бік) і слабкий електроліт – оцтова кислота (в лівий бік).

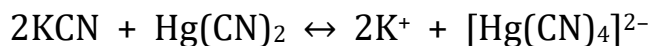
в) Якщо з тих іонів, які прийшли в зіткнення, можуть утворитися малорозчинні сполуки, то реакція йде в бік утворення цих малорозчинних сполук практично до кінця, наприклад:



Тут направляє реакцію малорозчинний у воді хромат барію BaCrO_4 , що виділяється в осад.

г) Якщо з тих іонів, які прийшли в зіткнення, утворюється малорозчинний у воді газ, то реакція йде в бік утворення цього газу практично до кінця. Тут направляє реакцію малорозчинний у воді газ.

д) Якщо з тих частинок, які прийшли в зіткнення, утворюються комплексні іони, які слабо дисоціюють, то реакція йде в бік утворення цих комплексних іонів практично до кінця, наприклад:



Тут спрямовують реакцію молекули $\text{Hg}(\text{CN})_2$, які слабо дисоціюють (у лівий бік) і комплекси $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ – (у правий бік).

Таким чином, *теорія електролітичної дисоціації* дала можливість зрозуміти сенс положень Бертолле, узагальнила їх і додала до них ще нове:

Обмінна реакція йде в бік утворення малорозчинної речовини (осаду або газу), нейтральних молекул слабких електролітів і комплексних або складних іонів.

Приклади обмінних аналітичних реакцій:

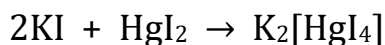
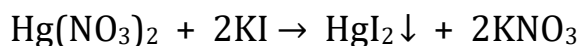
- а) реакції, що відбуваються з утворенням малорозчинних речовин;
- б) реакції, що відбуваються з утворенням газів;
- в) реакції, що відбуваються з утворенням слабких електролітів.

До числа слабких електролітів, що утворюються у процесі аналітичних реакцій, відносяться: вода, слабкі кислоти та основи і деякі солі, наприклад HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ і деякі інші;

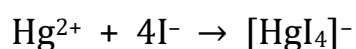
г) реакції, що відбуваються з утворенням комплексних іонів типу : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ і багато інших.

Зазначені комплексні іони можна розглядати як складові частини комплексних сполук: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та ін. У формулах подібних комплексних сполук у квадратних дужках зазначають внутрішню сферу, яка була комплексоутворювачем, і безпосередньо пов'язані з ним іони та нейтральні молекули:

д) Реакції, що відбуваються в бік утворення комплексних іонів, типу: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_3^{2-} , HPO_3^{2-} , H_2PO_4^- та ін.



або в іонній формі:



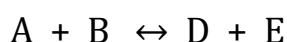
2.2 Закон дії мас і наслідок із нього

Швидкість хімічної реакції залежить від різних факторів (природи реагуючих речовин, температури, тиску, каталізаторів та ін.). Вперше на залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин вказав М.М. Бекетов. Ця закономірність, що отримала згодом назву **закону дії мас**, була сформульована норвезькими вченими Гульдбергом і Вааге (1867) наступним чином: **швидкість хімічної реакції є прямо пропорційною чинним масам, тобто концентраціям реагуючих речовин**. Істинну швидкість (v) реакції в даний момент розглядають як похідну від концентрації за часом:

$$v = \frac{dC}{dt}$$

Енергія активації. Реакція протікає за рахунок активних молекул, які володіють надлишковою енергією, що проявляється в підвищеній швидкості їх руху, посиленних коливаннях атомів у молекулі або в підвищених електронних рівнях енергії (збуджений стан). Перехід вихідної молекули в активну називають **активацією**. Енергія, необхідна для активації, називається **енергією активації**. Вона дорівнює різниці між середньою енергією активізованих частинок і середньою енергією вихідних молекул за температури реакції.

Хімічна рівновага. Для оборотної реакції



швидкість прямої реакції V_1 взаємодії речовини А з речовиною В за постійної температури є прямо пропорційною концентраціям цих речовин

$$v_1 = K_1[A] \cdot [B],$$

де K_1 – коефіцієнт пропорційності (константа швидкості), що залежить від природи реагуючих речовин, температури і тиску; $[A]$ і $[B]$ – молярні концентрації речовин А і В. Для зворотного процесу швидкість v_2 взаємодії речовини D з речовиною Е дорівнює:

$$v_2 = K_2[D] \cdot [E],$$

де K_2 – коефіцієнт пропорційності (константа швидкості) для даного процесу; $[D]$ і $[E]$ – молярні концентрації речовин D і E.

2.3 Константа рівноваги реакції

У момент хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій є рівними ($v_1 = v_2$), тому:

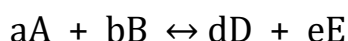
$$K_1[A] \cdot [B] = K_2[D] \cdot [E]$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]} = K$$

Константа рівноваги реакції являє собою відношення констант швидкостей прямої і зворотної реакцій та змінюється зі зміною температури і тиску.

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

Для реакції:



рівняння, що виражає константу рівноваги, подають наступним чином:

$$\frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} = K$$

У загальному вигляді закон дії мас у застосуванні до оборотних реакцій можна сформулювати наступним чином:

У випадку сталої хімічної рівноваги в оборотній реакції відношення добутку рівноважних концентрацій кінцевих продуктів цієї реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних продуктів реакції є величиною постійною.

Якщо коефіцієнти a , b , $d > e$ не є рівними одиниці, то чисельні значення концентрацій $[A]$, $[B]$, $[D]$ і $[E]$ повинні бути зведені до відповідних ступенів.

2.4 Межі застосування закону дії мас

Рівняння, що виражає константу рівноваги реакції, може бути застосоване тільки для ідеальних розчинів.

У більшості випадків реальні розчини дають відхилення від законів для ідеальних розчинів, так само як це спостерігається і стосовно ідеальних та реальних газів. Тому в разі використання закону дії мас виходять лише наближені результати, але для практичних цілей, в ряді випадків, така точність є достатньою. За концентрацій реагуючих речовин, менших або трохи більших, ніж одномолярна, результати розрахунків, що виходять у разі застосування закону дії мас, для слабких електролітів відхиляються на кілька відсотків від дійсних. Для сильних електролітів спостерігаються значні відхилення навіть за більш низьких концентрацій.

Закон дії мас у його класичній формі можна застосовувати тільки до неелектролітів та слабких електролітів у розбавлених водних розчинах. Всі сильні електроліти (луги, сильні кислоти, солі) та слабкі електроліти в концентрованих водних розчинах не підкоряються закону дії мас.

2.5 Сильні та слабкі електроліти

Розрізняють сильні та слабкі електроліти. *Сильні електроліти* в розчинах дисоціюють практично повністю. До цієї групи електролітів відноситься більшість солей, лугів і сильних кислот. До *слабких електролітів* належать слабкі кислоти і слабкі основи та деякі солі: хлорид ртуті (II), ціанід ртуті (II), роданід заліза (III), йодид кадмію. Розчини сильних електролітів за великих концентрацій володіють значною електропровідністю, причому вона з розведенням розчинів зростає у незначній мірі. Розчини слабких електролітів за великих концентрацій відрізняються незначною електропровідністю, яка сильно збільшується за умов розведення розчинів.

В разі розчинення речовини в будь-якому розчиннику утворюються прості (не сольватовані) іони, нейтральні молекули розчиненої речовини, сольватовані (у водних розчинах гідратовані) іони (наприклад, $H^+ \cdot H_2O$, $[Na(H_2O)_n]^+$ і т.д.), іонні пари (або іонні двійники), що являють собою електростатично асоційовані групи протилежно заряджених іонів (наприклад, $H_3O^+ \cdot Cl^-$), утворення яких спостерігається в переважній кількості наведених розчинів електролітів, комплексні іони (наприклад, $[AlFe]^-$), сольватовані молекули та ін.

У водних розчинах сильних електролітів існують тільки прості або сольватовані катіони й аніони. В їх розчинах немає молекул розчиненої

речовини. У водних розчинах слабких електролітів розчинена речовина може існувати у вигляді простих і сольватованих (гідратованих) іонів та недисоційованих молекул.

Міжйонні сили. Під дією міжйонних сил навколо кожного іона, що вільно рухається, групуються, розташовуючись симетрично, інші іони, заряджені протилежним знаком, утворюючи так звану йонну атмосферу, або йонну хмару, що призводить до затримки руху іона в розчині. Наприклад, у розчині KCl навколо рухомих іонів калію групуються іони хлору, а поблизу рухомих іонів хлору створюється атмосфера з іонів калію.

Іони, рухливість яких ослаблена силами міжйонного тяжіння, виявляють у розчинах знижену хімічну активність. Це викликає відхилення в поведінці сильних електролітів від класичної форми закону дії мас. Сторонні іони, наявні в розчині даного електроліту, також у значній мірі впливають на рухливість його іонів. Чим вище концентрація, тим значніше міжйонна взаємодія і тим сильніше сторонні іони впливають на рухливість іонів. У слабких кислот і основ зв'язок водню або гідроксилу в їх молекулах є значною мірою не йонним, а ковалентним; тому в разі розчинення слабких електролітів у розчинниках, які відрізняються навіть великою діелектричною проникністю, велика частина їх молекул не розпадається на іони.

У випадку розчинення в розчиннику з великою діелектричною проникністю навколо іонів утворюються сольватні (у воді – гідратні) оболонки, що перешкоджають їх з'єднанню в молекули. Таким чином, оскільки сильні електроліти навіть у кристалічному стані не містять молекул, вони тим більше не містять молекул у розчинах.

Однак експериментальним шляхом визначено, що електропровідність водних розчинів сильних електролітів не є еквівалентною тій електропровідності, якої можна було б очікувати при 100 %-й дисоціації молекул розчинених електролітів на іони.

За допомогою *теорії електролітичної дисоціації*, запропонованої Арреніусом, виявилось неможливим пояснити цей і ряд інших фактів. Для їх пояснення були висунуті нові наукові положення.

В наш час невідповідність властивостей сильних електролітів класичній формі закону дії мас може бути пояснена за допомогою *теорії сильних електролітів*, запропонованої Дебаєм і Хюккелем. Основна ідея цієї теорії полягає в тому, що в розчинах між іонами сильних електролітів виникають сили взаємного тяжіння. Ці міжйонні сили викликають відхилення у поведінці сильних електролітів від законів ідеальних розчинів. Наявність цих взаємодій викликає взаємне гальмування катіонів та аніонів.

Вплив розведення на міжйонне тяжіння. Міжйонне тяжіння викликає відхилення в поведінці реальних розчинів аналогічно тому, як міжмолекулярне тяжіння в реальних газах тягне за собою відхилення в поведінці від законів ідеальних газів.

Чим менш дисоційованим є електроліт і чим більш розбавленим є розчин, тим менше міжіонний електричний вплив і тим менше спостерігається відхилень від закону дії мас; і, навпаки, чим більше концентрація розчину, тим більше міжіонний електричний вплив і тим більше спостерігається відхилень від закону дії мас.

За вказаних вище причин до водних розчинів сильних електролітів, а також до концентрованих водних розчинів слабких електролітів не можна застосовувати закон дії мас у його класичній формі.

Активність. Для більш точних розрахунків на основі закону дії мас замість рівноважних концентрацій користуються активностями.

Ця величина введена для урахування взаємного тяжіння іонів, взаємодії розчиненої речовини з розчинником та інших явищ, що змінюють рухливість іонів і не враховуються *теорією електролітичної дисоціації*.

Активність для нескінченно розведених розчинів дорівнює концентрації:

$$a = C.$$

Для реальних розчинів внаслідок сильного прояву міжіонних сил активність менше концентрації. Активність можна розглядати як величину, що характеризує ступінь пов'язаності частинок електроліту. Таким чином, активність є ефективною (діючою) концентрацією, яка проявляє себе в хімічних процесах як реально діюча маса, на відміну від загальної концентрації речовини в розчині.

Коефіцієнт активності. Чисельно активність дорівнює концентрації, помноженій на коефіцієнт f , званий *коефіцієнтом активності*:

$$a = C \cdot f.$$

Рівняння, що застосовується до реальних розчинів. Якщо ввести величину активності замість величини концентрації даної речовини в рівняння, що характеризує рівновагу реакції, то активність буде відображати вплив цієї речовини на стан рівноваги.

Підстановка величин активності замість значень концентрації в рівняння, що впливають із закону дії мас, робить ці рівняння застосовними до реальних розчинів.

Так, для реакції $A + B \leftrightarrow D + E$ отримаємо:

$$\frac{a_D a_E}{a_A a_B} = K$$

або, якщо взяти за основу значення $a = C \cdot f$:

$$\frac{C_D f_D C_E f_E}{C_A f_A C_B f_B} = K$$

У разі застосування рівнянь, що випливають із закону дії мас, до розчинів сильних електролітів і до концентрованих розчинів слабких електролітів або до розчинів слабких електролітів за наявності інших електролітів необхідно замість рівноважних концентрацій вводити активності. Наприклад, константа електролітичної дисоціації електроліту типу Kt_2An_3 виражається рівнянням:

$$K_{Kt_2An_3} = \frac{a_{Kt^{3+}}^2 a_{An^{2-}}^3}{a_{Kt_2An_3}}$$

При цьому константи електролітичної дисоціації, що визначаються за допомогою активностей, називають *істинними* або *термодинамічними константами електролітичної дисоціації*.

ТЕМА 3. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

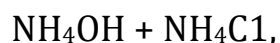
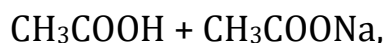
Якщо до розведених розчинів сильних кислот або основ додавати воду, кислоти або луги, то відбуваються різкі зміни концентрацій $[H^+]$ і $[OH^-]$.

У сумішах водних розчинів слабких кислот і їх солей, а також у сумішах слабких основ та їх солей **концентрації іонів водню і гідроксиду залежать не від абсолютних кількостей, а від співвідношень кислоти або основи та їх солей**. Це означає, що величина $[H^+]$ в таких сумішах не залежить від розведення суміші. Справді, якщо подібну суміш розбавити в 10 разів, то в 10 разів зменшиться концентрація компонентів суміші, а співвідношення кислоти або основи та їх солей трохи зміниться і величина $[H^+]$ залишиться незмінною. Властивість деяких розчинів зберігати незмінною концентрацію іонів водню при розведенні, а також у разі додавання до них невеликих кількостей сильних кислот або лугів називається **буферною дією**.

Розчини, що містять одночасно будь-яку слабку кислоту та її сіль або яку-небудь слабку основу та її сіль і справляють буферну дію, називають буферними розчинами.

Буферні розчини можна розглядати як суміші електролітів, що мають однойменні іони. Наявність у розчині слабкої кислоти або слабкої основи та їх солей зменшує вплив розведення або дії інших кислот і основ на рН розчину.

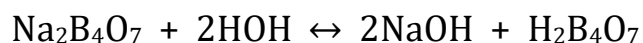
Буферними розчинами є такі суміші:



Буферні розчини, що являють собою **суміші слабких кислот і їх солей**, як правило, **мають кислу реакцію ($pH < 7$)**. Наприклад, буферна суміш 0,1 М розчину CH_3COOH + 0,1 М розчину CH_3COONa має $pH \approx 4,7$.

Буферні розчини, що являють собою **суміші слабких основ і їх солей**, як правило, **мають лужну реакцію ($pH > 7$)**. Наприклад, буферна суміш 0,1 М розчину NH_4OH + 0,1 М розчину NH_4Cl має $pH \sim 9,2$.

Буферна дія розчинів індивідуальних солей пояснюється виникненням е процесі гідролізу кислот і основ. Наприклад, е розчині тетраборату натрію:



3.1 Сутність буферної дії

Дія буферних розчинів оснований на тому, що окремі компоненти буферних сумішей пов'язують іони водню або гідроксиду, які вводяться в них із кислотами або основами, з утворенням слабких електролітів.

Буферна ємність. Здатність буферних розчинів підтримувати сталість значення рН не безмежна і залежить від якісного складу буферного розчину та концентрації його компонентів. Отже, буферні суміші можна розрізняти за їх силою опору по відношенню до дії кислот і основ, що вводяться в буферний розчин в однакових кількостях за певної концентрації. Граничну кількість кислоти або основи певної концентрації (моль/л або г-екв/л), яку можна додати до 1 л буферного розчину, щоб значення рН його змінилося тільки на одиницю, називають **буферною ємністю**.

3.2 Застосування буферних розчинів у хімічному аналізі

Буферні розчини широко застосовують у хімічному аналізі в тих випадках, коли за умовами досліду хімічна реакція повинна протікати за умов дотримання точного значення рН, яке не змінюється в разі розведення розчину або додавання до нього інших реагентів; наприклад, у випадку проведення реакцій окислення-відновлення, у випадку осадження сульфідів, гідроксидів, карбонатів, хроматів, фосфатів та ін.

Ацетатно-буферну суміш ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, рН ~ 5) застосовують у разі осадження осадів, що не осаджуються в кислих або лужних розчинах, і для селективного окислення – відновлення I^- за наявності Br^- і Cl^- .

Аміачно-амонійний буферний розчин ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; рН ≈ 9) застосовують при осадженні карбонатів барію, стронцію, кальцію і в разі відділення їх від іонів магнію; у разі осадження сульфідів нікелю, кобальту, цинку, марганцю, заліза, а також у випадку виділення гідроксидів алюмінію, хрому, берилію, титану, цирконію, заліза і т.п.

Форміатний буферний розчин ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$; рН ≈ 2) застосовують у разі відділення іонів цинку, які осаджуються у вигляді ZnS за наявності іонів кобальту, нікелю, марганцю, заліза, алюмінію і хрому.

Фосфатний буферний розчин ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$; рН ≈ 8) використовують під час проведення багатьох реакцій окислення-відновлення.

3.3 Осадження як один з основних методів хімічного аналізу

Хімічний аналіз речовини складається з ряду загальних послідовних операцій: відбору проб речовини, що підлягає аналізу; встановлення якісного складу речовини; вибору методів вилучення, концентрування,

розділення і визначення елементів та їх сполук, тобто вибору найбільш прийняттого методу аналізу; приготування розчину для аналізу; визначення обраним методом вмісту в аналізованій речовині тих чи інших компонентів і т. д. Іноді, крім зазначених операцій, застосовують і інші, а в ряді випадків необхідність у виконанні всіх перерахованих операцій відпадає. Для успішного аналізу будь-якої складної речовини, яка являє собою суміш різних хімічних сполук, часто необхідно витягти і розділити хімічні елементи або групи елементів, які складають зазначену аналізовану речовину.

З цією метою застосовують:

1. Методи осадження малорозчинних осадів, основані на хімічній взаємодії компонентів досліджуваної речовини з відповідними реагентами.

2. Методи електрохімічного поділу, основані на виділенні металів або деяких малорозчинних сполук (AgCl , PbO_2 та ін.) постійним електричним струмом, що відіграє роль своєрідного осаджувача.

3. Методи переведення (екстрагування) досліджуваної речовини в рідку фазу, яка не змішується з водою, основані на застосуванні органічних розчинників, в яких розчиняється зазначена речовина.

4. Методи відгону, основані на утворенні летких речовин.

5. Методи хроматографічного розділення та ін.

У хімічному аналізі широко застосовують обмінні реакції, що супроводжуються утворенням осадів. Процес виділення з розчину твердої фази – осаду – називається *осадженням*.

3.4 Кристалічні та аморфні осади

За зовнішнім виглядом осади можуть бути дуже різноманітними: сирні (AgCl), кристалічні (BaSO_4), зернисті (PbSO_4), драглисті [$\text{Al}(\text{OH})_3$], пухкі (As_2S_3), желатиноподібні (H_2SiO_3) і т.п. Проте класифікація осадів за їх зовнішнім виглядом є ненауковою і носить випадковий характер, тому що одна і та ж сама речовина, залежно від умов осадження, може утворювати осади різного виду.

Всі осади поділяють за їхньою структурою на два типи: кристалічні й аморфні. Кристалічна структура осадів зовні відрізняється від аморфної тим, що кожна кристалічна сполука випадає в певній кристалічній формі, яку добре помітно під мікроскопом. Форму великих кристалів добре видно навіть неозброєним оком. В разі дроблення кристалів осколки зберігають ту ж структуру.

Внутрішня структура кристалів характеризується тим, що молекули або атоми зазначеної сполуки розташовані в певному порядку і утворюють так звану кристалічну решітку. Будову кристалічної решітки досліджують за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Кристалічні осади у процесі їх утворення порівняно швидко осідають і легко відокремлюються у процесі фільтрування. Осади аморфної структури не виявляють під мікроскопом частинок певної форми, оскільки при аморфній будові речовини її молекули розташовані безладно і не утворюють кристалічної решітки. Аморфні осади являють собою пухкі, драглисті маси, що повільно осідають та важко піддаються відділенню і промиванню.

3.5 Застосування реакцій осадження в хімічному аналізі

За допомогою реакцій осадження проводять цілий ряд операцій:

1. Виявляють наявність у досліджуваному розчині багатьох індивідуальних речовин по утворенню осадів, що характеризуються певним кольором або структурою, розчинністю в кислотах, лугах та інших розчинниках. Наприклад, Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cl^- і AsO_4^{2-} можна виявити за утворенням відповідних характерних осадів: темно-синього осаду берлінської блакиті $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, білого кристалічного осаду сульфату барію BaSO_4 або жовтого кристалічного осаду хромату барію BaCrO_4 , білого аморфного осаду хлориду срібла AgCl , шоколадно-коричневого осаду арсенату срібла Ag_3AsO_4 .

2. Відокремлюють один від одного катіони й аніони; видаляють з аналізованих розчинів ті, що заважають ходу аналізу речовини (співосаджуються з досліджуваними іонами, є окисниками та відновниками, утворюють комплекси і маскують речовини і т. п.).

3. Виділяють із суміші сполуки елементів, що визначаються, і концентрують їх із сильно розбавлених розчинів шляхом співосадження їх з неорганічними і органічними співосаджувачами.

4. Кількісно визначають окремі компоненти аналізованих сумішей шляхом зважування на чутливих аналітичних вагах осадів, що виділилися після відповідної їх обробки (ваговий аналіз), або шляхом вимірювання об'єму розчину реактиву точно відомої концентрації, витраченого на реакцію осадження даної речовини (об'ємний аналіз). Виділені осади повинні по змозі відрізнятися гранично малою розчинністю. Отже, осадження необхідно виконувати в певних умовах, що забезпечують найменшу розчинність осаджуваної речовини.

3.6 Насичені, ненасичені й пересичені розчини

Розчин, що містить максимальну кількість речовини, яка може розчинитися в даній кількості розчинника за певної температури з утворенням стійкого розчину, називають **насиченим**. В разі внесення нових кількостей зазначеної речовини в такий розчин речовина більше не розчиняється, концентрація розчину не змінюється; тверда і рідка фази знаходяться в рівновазі.

Всякий розчин, що містить меншу кількість розчинної речовини, ніж насичений, є **ненасиченим розчином**. В разі внесення в нього додаткових кількостей даної речовини, розчинення його триває і концентрація розчину збільшується.

Розчини, що містять більше розчиненої речовини, ніж відповідає його нормальній розчинності за даної температури, називають **пересиченими**. У випадку введення кристалів цієї речовини (зародок) в його пересичений розчин або струшування колби з цим розчином надлишок розчиненої речовини негайно кристалізується і випадає з розчину.

Розчини, концентрація яких чисельно наближається до концентрації насиченого розчину даної речовини, є **концентрованими**, а ті розчини, що сильно відрізняються за своїм складом від насичених, – **розведеними**.

3.7 Розчинність хімічних сполук у зв'язку з положенням елементів у періодичній системі Д. І. Менделєєва

Розчинність деяких сполук перебуває в тісному зв'язку з положенням в *Періодичній системі елементів*, що утворюють ці сполуки. Наприклад:

1. Катіони лужних металів утворюють розчинні у воді гідроксиди, причому гідроокис літію, радіус іона якого є малим, менш розчинний, ніж гідроксиди інших лужних металів. Гідроксиди лужноземельних металів менш розчинні у воді, ніж гідроксиди лужних металів, причому їх розчинність знижується від радію до берилію, що відрізняється, так само, як і літій, найменшим радіусом іона серед інших катіонів лужноземельних металів. Гідроксиди $Mg(OH)_2$ і $Be(OH)_2$ вважаються практично нерозчинними у воді. В цьому відношенні $LiOH$ нагадує гідроксиди катіонів другої групи Періодичної системи елементів.

2. Розчинність сульфатів елементів другої групи Періодичної системи елементів зменшується від берилію до радію; найбільш розчинним є сульфат берилію, мало розчинними – сульфати стронцію, барію і радію.

3. Розчинність галогенідів срібла падає від фториду до йодиду.

4. Три- і чотиризарядні катіони елементів, що відрізняються $8 + 3$; $8 + 4$; $8 + 5$ електронним зовнішнім шаром (а також Be^{2+} і Cr^{3+}), при дії $(NH_4)_2S$ утворюють малорозчинні гідроксиди.

5. Всі катіони, що володіють зовнішньою електронною структурою 18 і $18 + 2$, утворюють малорозчинні сульфіді. Вони випадають в осад із кислих розчинів під дією H_2S і відносяться до IV і V аналітичних груп.

6. Сірчисті сполуки елементів останніх груп четвертого і п'ятого періодів, які утворюються при дії H_2S на відповідні іони, мають властивості тіоангідридів і розчинні в лугах з утворенням тіосолі та ін.

3.8 Поняття про ред-окс реакції

Окисленням називають реакцію, пов'язану із втратою часткою (атомом, іоном або молекулою) електронів, а **відновленням** – реакцію, пов'язану з отриманням електронів. Речовину, яка отримує електрони від речовини, що окислюється, називають **окисником**. Речовина, яка віддає електрони, називається **відновником**. Реакції окислення і відновлення взаємно обумовлені, нерозривно пов'язані між собою і не можуть розглядатися ізольовано одна від одної. Саме тому їх називають реакціями окислення – відновлення (*ред-окс-реакціями*). Реакції окислення – відновлення завжди пов'язані з переходом (віддачею або приєднанням) електронів і супроводжуються зміною (збільшенням або зменшенням) ступеня окислення елементів.

Окисники. Як окисники в аналітичних лабораторіях найчастіше застосовують: хлорну і бромну воду, H_2O_2 , Na_2O_2 , KClO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , MnO_2 , NaBiO_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KIO_3 , NaBrO_3 , царську горілку. Крім того, слід мати на увазі, що окисниками також є іони Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} і деякі інші. Мірою окислювальної здатності даного окисника (атома або іона) є спорідненість до електрона, що являє собою енергію (роботу, відображену в електрон-вольтах), яка вивільняється у випадку приєднання до нього електрона.

Відновники. Як відновники застосовуються: металеві цинк, залізо і алюміній, H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , HI і т. п.; відновниками є також іони Fe , H , Ti^{3+} , Cr^{3+} і ін. Мірою відновної здатності зазначеного відновника (атома або іона) є іонізаційний потенціал (потенціал іонізації), що чисельно дорівнює енергії (роботі, яка виражається в електрон-вольтах), яку потрібно затратити для того, щоб видалити від нього електрон на нескінченно далеку відстань.

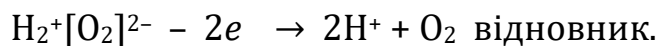
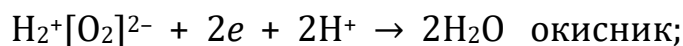
Реакції диспропорціонування (самоокислення - самовідновлення). Одна і та ж речовина, залежно від умов реакції, може бути і окисником, і відновником (H_2O_2 , H_2SO_3 , HNO_2 , S та ін.). Наприклад:



В реакції (а) азотиста кислота є окисником, в реакції (б) – відновником. Речовини, що проявляють і окисні, і відновні властивості, здатні до реакцій самоокислення – самовідновлення. Такі реакції називають **реакціями диспропорціонування**. До реакцій диспропорціонування здатні багато сполук.

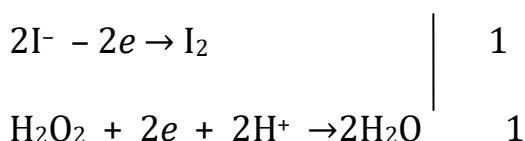
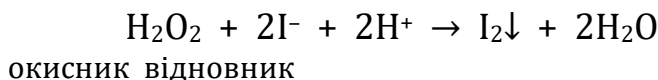
Розглянемо докладно окислювально-відновні властивості перекису водню, що широко застосовується в аналітичній практиці. Перекис вод-

ню, в силу специфічного характеру будови його молекул Н-О-О-Н, проявляє себе і як окисник, і як відновник:



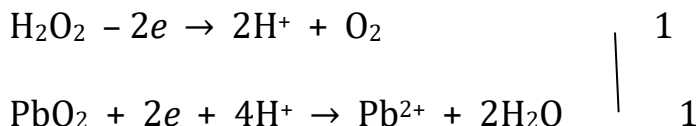
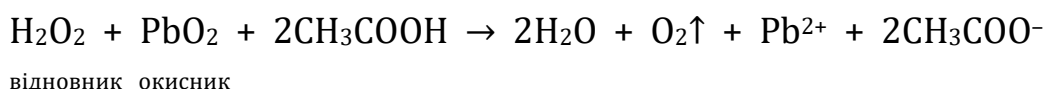
У реакціях із відновниками він відіграє роль окисника;

а) в кислому середовищі:



Під дією сильних окисників H_2O_2 проявляє відновні властивості:

б) в кислому середовищі:



Перекис водню може проявляти відновні властивості не тільки в кислому, а і в нейтральному, і лужному середовищах. Відомі також реакції, що протікають у кислому, лужному і нейтральному середовищах, в яких перекис водню є окисником.

3.9 Застосування реакцій окислення-відновлення в аналітичній хімії

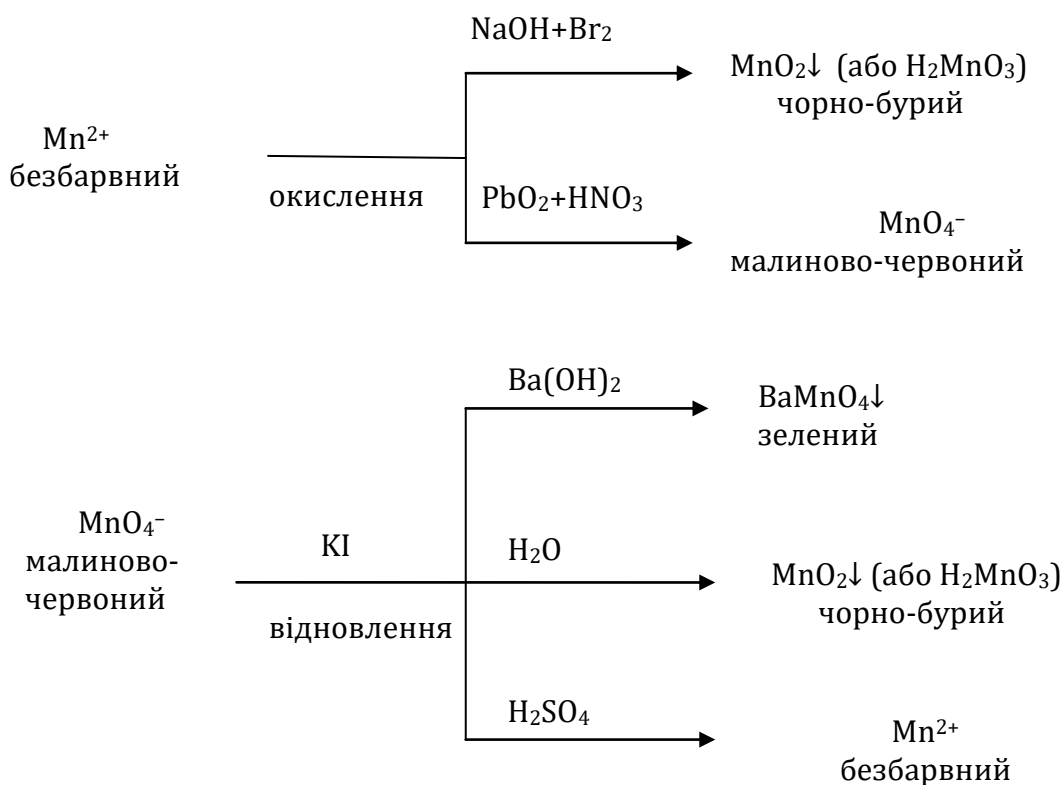
Реакції окислення-відновлення широко застосовуються в хімічному аналізі:

1. Для переведення іонів і сполук елементів нижчих форм окислення до вищих (а) і вищих форм – до нижчих (б), з метою запобігання їх шкідливому впливу у процесі проведення аналізу, наприклад:

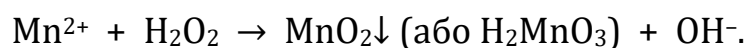
а) для попереднього окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} в тих випадках, коли іони заліза (II) заважають ходу аналізу;

б) для відновлення As^{V} в As^{3+} у процесі осадження у хлористоводневому розчині сірководнем до As_2S_3 .

2. Для виявлення іонів, що дають характерні реакції з окисниками або відновниками, наприклад:



3. Для поділу іонів, що окислюються або відновлюються з утворенням малорозчинних сполук, наприклад:



4. Для кількісного визначення багатьох неорганічних і органічних сполук ваговим або об'ємним методом.

ТЕМА 4. ВВЕДЕННЯ В ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

4.1 Методи якісного аналізу

Виявлення окремих елементів. В якісному аналізі для встановлення складу досліджуваної речовини використовують характерні хімічні або фізичні властивості цієї речовини. Наприклад, аміак легко впізнають за специфічним запахом, а солі амонію – за виділенням аміаку, який утворюється під час нагрівання цих солей з їдким лугом.

Абсолютно немає необхідності виділяти елементи в чистому вигляді, щоб виявити їх наявність у досліджуваній речовині.

Для виявлення окремих елементів користуються більш простими та зручними методами аналізу, основаними на хімічних реакціях, характерних для іонів зазначених елементів, які протікають за чітких певних умов.

Аналітичні ознаки. Крім утворення характерних осадів і газів, аналітичними ознаками ряду сполук є також їх певна розчинність у воді, кислотах, лугах, органічних розчинниках; відношення до нагрівання (часткова або повна сублімація, термічний розклад, обвуглювання), до дії окисників і відновників, до концентрованої H_2SO_4 ; поведінка за умов нагрівання з плавнями (з Na_2CO_3 , $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$), утворення кристалів певної форми, зміна кольору розчину, забарвлення безбарвного полум'я пальника і т. п.

4.2 Реакції, що застосовуються в якісному аналізі

Реакції, використовувані в якісному аналізі, можна поділити на такі групи:

1. Реакції осадження, що супроводжуються утворенням осадів різного кольору.

Наприклад, CaC_2O_4 – білого кольору, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – синій, CuS – чорний, CdS – жовтого кольору, HgI_2 – червоний, MnS – тілесно-рожевий, PbI_2 – золотистий і т. д. Утворені осадки можуть відрізнятися певною кристалічною структурою, розчинністю в кислотах, лугах, аміаку і т. п.

2. Реакції, що супроводжуються утворенням газів із характерним запахом, розчинністю тощо.

3. Реакції, що супроводжуються утворенням слабких електролітів.

До числа таких реакцій відносять реакції, в результаті яких утворюються: CH_3COOH , NH_4OH , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ і т.п. Реакціями цього ж типу можна вважати реакції кислотно-основної взаємодії, що супроводжуються утворенням нейтральних молекул води, реакції утворення газів і малорозчинних у воді осадів та реакції комплексоутворення.

4. Реакції кислотно-основної взаємодії, що супроводжуються переходом протонів.

5. Реакції комплексоутворення, що супроводжуються приєднанням до атомів комплексоутворювача різних лігандів – іонів і молекул.

6. Реакції комплексоутворення, пов'язані з кислотно-основною взаємодією.

7. Реакції окислення–відновлення, що супроводжуються переходом електронів.

8. Реакції окислення–відновлення, пов'язані з кислотно-основною взаємодією.

9. Реакції окислення–відновлення, пов'язані з комплексоутворенням.

10. Реакції окислення–відновлення, що супроводжуються утворенням осадів.

11. Реакції іонного обміну, що протікають на катіонітах або аніонітах.

12. Каталітичні реакції, що використовуються в кінетичних методах аналізу.

Розрізняють загальні та частинні аналітичні реакції.

Загальними реакціями називають реакції, в яких реактив реагує з декількома іонами. Наприклад, загальною реакцією для Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} є їх взаємодія з SO_4^{2-} , з якими вони утворюють білі кристалічні осадки CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 . Іншими словами, **загальні реакції характеризують цілу групу іонів**. Використання цих реакцій дає можливість аналітику судити про наявність чи відсутність у досліджуваній речовині певної групи іонів.

Частинними реакціями називають реакції, при яких різні реактиви утворюють характерні сполуки з певними іонами. **Частинні реакції властиві тільки даному іону**. Відомо невелике число реакцій, характерних тільки для певних іонів.

Реакції виявлення і поділу іонів. В якісному аналізі розрізняють реакції виявлення, або розпізнавання, або відкриття, іонів і реакції розділення іонів. Дуже часто реакції виявлення є також *реакціями розділення*. Відокремити іони один від одного можна, наприклад, додаванням реактиву, що утворює малорозчинні сполуки з одними іонами і не справляє такої дії на інші.

4.3 Аналіз мокрим і сухим шляхом

Реакції, що застосовуються в якісному хімічному аналізі, частіше проводять у розчинах. Аналізовану речовину спочатку розчиняють, а потім діють на отриманий розчин відповідними реактивами. Для розчинення аналізованої речовини застосовують дистильовану воду, оцтову і мінеральні кислоти, царську горілку, водний розчин аміаку, органічні

розчинники тощо. Чистота застосовуваних розчинників є важливою умовою для отримання правильних результатів.

Розчинену речовину піддають систематичному хімічному аналізу. Систематичний аналіз складається з ряду попередніх випробувань і послідовно виконуваних операцій. Хімічний аналіз досліджуваних речовин у розчинах називають **аналізом мокрим шляхом**.

У деяких випадках речовини аналізують **сухим шляхом**, без переведення їх у розчин. Найчастіше такий аналіз зводиться до випробування здатності речовини забарвлювати безбарвне полум'я пальника в характерний колір або надавати певного забарвлення плаву (так званому перлу), отриманому під час нагрівання речовини з тетраборатом натрію (бурою) або фосфатом натрію (фосфорна сіль) у вушку із платинового дроту. Наприклад, сполуки хрому забарвлюють перл тетраборату або фосфату натрію у смарагдово-зелений колір.

Для деяких речовин ознаками їх якісного складу є летючість, здатність сублимуватися або розкладатися у процесі нагрівання.

До реакцій сухим шляхом відносять також реакції, що протікають у разі розтирання порошків досліджуваних речовин із твердими реагентами.

4.4 Макро-, напівмікро- і мікрометоди

За старих часів хіміки користувалися для аналізу великими кількостями досліджуваної речовини. Для того щоб визначити склад якої-небудь речовини, брали проби в кілька десятків грамів і розчиняли їх у великому об'ємі рідини. Для цього був потрібний і хімічний посуд відповідної ємності. У наш час хіміки обходяться в аналітичній практиці малими кількостями речовин.

Залежно від кількості аналізованої речовини, об'єму розчинів, використовуваних для аналізу, і, головним чином, від застосовуваної техніки виконання експерименту, **методи аналізу поділяють на макро-, напівмікро- і мікрометоди**.

У разі виконання аналізу **макрометодом** для проведення реакції беруть кілька мілілітрів розчину, що містить не менше 0,1 г речовини, і до досліджуваного розчину додають не менше 1 мл розчину реактиву. Реакції проводять у пробірках. Під час осадження одержують об'ємисті осадки, які відокремлюють фільтруванням через воронки з паперовими фільтрами.

Виконання аналізу **мікрометодом** потребує в 100 разів менший об'єм розчину аналізованої проби або в 100 разів меншу наважку сухої аналізованої речовини, в порівнянні з кількостями, використовуваними у разі аналізу макрометодом. Для цього використовується спеціальний

лабораторний посуд, прилади й т.п., які у значній мірі відрізняються від застосовуваних у макрохімічному аналізі.

Для аналізу ще менших кількостей досліджуваної речовини використовують **ультрамикрохімічний** метод аналізу.

Цей метод аналізу оснований на застосуванні спеціальних прийомів роботи та спеціальної апаратури. Для проведення експерименту беруть дуже малі кількості речовини (10^{-6} – 10^{-12} г) і малі об'єми розчинів (10^{-3} – 10^{-6} мл). Розчиненням малих кількостей речовини в малих об'ємах розчинників одержують досить концентровані розчини. Відповідно до кількостей досліджуваної речовини користуються різними прийомами роботи. У разі роботи з об'ємами 10^{-3} мл використовують прості механічні пристрої та спостереження проводять неозброєним оком або через лупу. У випадку виконання робіт з об'ємами менше ніж 10^{-3} мл, всі основні аналітичні операції проводять під мікроскопом.

Проміжне положення між макро- і мікрометодами аналізу займає **напівмикрохімічний** метод. Відрізняється він тим, що для виконання аналізу потрібно в 10–20 разів менше речовини (до 0,01 г), ніж для макрохімічного методу.

Напівмикрохімічний метод аналізу зберігає, в основному, принципи макрохімічного методу аналізу. У цьому випадку також застосовують послідовний поділ іонів і користуються тими ж реактивами. Але, оскільки під час виконання аналізу доводиться працювати з меншими кількостями речовини (0,1 моль), апаратура й техніка виконання робіт тут інші. Замість пробірок або колб користуються мікропробірками, а у разі осадження сірководнем замість апарата Кіпа користуються маленькими приладами для одержання сірководню. Газ пропускають через капілярну трубку в розчин, поміщений у невелику пробірку. Для відділення осадів, що утворюються, від маткових розчинів під час напівмикроаналізу застосовують центрифугування або мікрофільтрування під вакуумом. Під час нагрівання розчинів, щоб уникнути «викиду» рідини, пробірку занурюють у водяний огрівник. Випарювання виконують у маленьких порцелянових чашках або тиглях, які, щоб уникнути розбризкування рідини, нагрівають на водяних огрівниках або на невеликому полум'ї пальника через азбестову сітку.

Для виявлення окремих іонів звичайно користуються маленькими пробірками ємністю 2–5 мл, годинниковими та предметними стеклами і порцеляновими краплинними пластинками. Всі необхідні для проведення напівмикроаналізу реактиви поміщають в один штатив.

4.5 Краплинний аналіз

Великого значення в аналітичній хімії набув так званий *краплинний аналіз*, уведений в аналітичну практику Н. А. Тананаєвим.

В цьому методі велике значення мають явища капілярності й адсорбції, за допомогою яких можна відкривати та розділяти різні іони за їх спільної наявності. Окремі реакції краплинного аналізу проводять на порцелянових або скляних пластинках або на фільтрувальному папері. При цьому на пластинку або папір наносять краплю досліджуваного розчину і краплю реактиву, що викликає характерне забарвлення або утворення кристалів.

Під час проведення реакції на фільтрувальному папері використовують капілярно-адсорбційні властивості паперу. Рідина (розчинник) всмоктується папером, а забарвлена сполука, що утворюється, адсорбується на невеликій ділянці (в центрі плями) паперу, внаслідок чого підвищується чутливість реакції. Наприклад, для визначення іонів марганцю краплинним методом на шматок фільтрувального паперу наносять краплю досліджуваного розчину й обробляють вологу пляму, що вийшла, парами аміаку; потім додають краплю оцтокислого розчину бензидину. Гідроокис марганцю (II), що утворюється, окислюється киснем повітря до $\text{Mn}(\text{OH})_3$ і $\text{Mn}(\text{OH})_4$. Ці сполуки при $\text{pH} = 5$ окислюють бензидин з утворенням забарвленої в синій колір бензидинової сині. Реакція є дуже чутливою; за допомогою цієї реакції можна виявити дуже малі кількості марганцю у краплі розчину, причому ніякі іони не заважають виявленню марганцю.

За допомогою аналізу суміші іонів методом краплинного аналізу можна виявити одні іони за наявності інших, не вдаючись до тривалих операцій осадження, фільтрування, промивання й розчинення. Це досягається підбором відповідних реактивів і застосуванням деяких прийомів, що дозволяють зосередити досліджувані іони в центрі або, навпаки, на периферії плями на фільтрувальному папері.

Прикладом використання методу краплинного аналізу може слугувати відкриття $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і SCN^{2-} . У разі спільної наявності цих іонів виявити їх макрохімічним методом аналізу, не вдаючись до поділу, неможливо. Якщо нанести краплю досліджуваного розчину, що містить $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і SCN^{2-} , на фільтрувальний папір, попередньо просочений розчином FeCl_3 , то в центрі краплі утвориться синя пляма берлінської лазурі $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, оточена зоною, забарвленою в червоний колір.

4.6 Мікрокристалоскопічний аналіз

Мікрокристалоскопічний метод аналізу заснований на виявленні катіонів та аніонів за допомогою реакцій, в результаті яких утворюються сполуки, які мають характерну форму кристалів. Раніше цей метод засто-

совувався в якісному мікрохімічному аналізі. В наш час він використовується також і у краплинному аналізі.

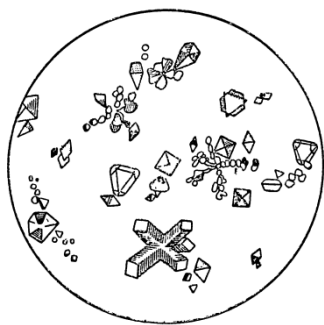


Рис. 4.1– Кристали $K_2[PtCl_6]$.

Для розгляду кристалів, що утворюються, користуються мікроскопом. Кристали характерної форми отримують під час роботи з чистими речовинами шляхом внесення краплі розчину або кришталіка реактиву у краплю досліджуваної речовини, вміщену на предметному склі. Через деякий час з'являються ясно помітні кристали певної форми і кольору. Так, іони калію виявляють за утворенням кристалів калієвої солі платинохлористоводневої кислоти $K_2[PtCl_6]$, у вигляді лимонно-жовтих октаедрів і комбінацій куба з октаедром (рис. 4.1).

таедром (рис. 4.1).

Методи мікрокристалоскопічного аналізу міцно увійшли у практику хімічних лабораторій. Завдяки застосуванню мікроскопа можна виконувати аналіз за наявності дуже малих кількостей аналізованих речовин. При цьому зменшується і витрата часу. Однак застосування мікрокристалоскопічних реакцій часто є ускладненим через необхідність ретельного видалення іонів, що заважають утворенню типових кристалів.

4.7 Метод розтирання порошків

Для виявлення деяких елементів іноді застосовують метод розтирання у ступці або на порцеляновій пластинці порошкоподібної аналізованої речовини із твердим реагентом.

Елемент який необхідно виявити, знаходять за утворенням характерних сполук, що відрізняються за кольором або запахом. Наприклад, під час розтирання суміші роданіду з порошком досліджуваної речовини, що містить сполуки заліза, з'являється червоно-буре забарвлення, а за наявності кобальту – синє забарвлення, внаслідок утворення відповідних роданідних сполук заліза і кобальту.

Розтирання суміші ацетату з бісульфатом натрію призводить до виділення оцтової кислоти, що володіє характерним запахом. Якщо ж аналізують не суху речовину, а її розчин, то кілька крапель цього розчину, підкислених 1–2 краплями розведеної сірчаної кислоти, випарюють насухо, а охолоджений сухий залишок розтирають із твердим реагентом.

Метод розтирання дає можливість успішно виконувати дослід з мікрокількістю досліджуваної речовини, а також ті реакції, для виконання яких потрібні високі концентрації речовин.

4.8 Методи аналізу, основані на нагріванні і сплавленні речовин

Пірохімічний аналіз. Для аналізу речовин застосовують також методи, засновані на нагріванні досліджуваної твердої речовини або її сплаву з відповідними реагентами. Одні речовини плавляться за певної температури, інші – сублімують, причому на холодних стінках приладу з'являються характерні для кожної речовини осадки; деякі сполуки розкладаються з виділенням газоподібних продуктів і т.п. Під час нагрівання аналізованої речовини в суміші з відповідними реагентами відбуваються реакції, які супроводжуються зміною кольору, виділенням газоподібних продуктів, утворенням металів.

Утворення забарвлених перлів. Солі й оксиди деяких металів у разі сплавлення в петлі платинового дроту з тетраборатом натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бурою) або фосфатами, наприклад, з $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, і наступного охолодження отриманого плаву утворюють характерно забарвлені перли.

Забарвлення безбарвного полум'я. Деякі метали можна розпізнавати за забарвленням безбарвного полум'я пальника їх леткими сполуками. Наприклад, сполуки натрію забарвлюють його в жовтий колір; сполуки калію – в фіолетовий; кальцію – в цегляно-червоний; барію – в жовто-зелений; міді – в зелений та ін.

Для проведення випробування платиновий дріт треба впаяти у скляну паличку, нагріти у полум'ї пальника і швидко внести в суху аналізовану речовину, розтерту в порошок, або, якщо речовина знаходиться в розчиненому вигляді, занурити в розчин. Перед випробуваннями розчини рекомендується попередньо концентрувати або випаровувати насухо. Замість платинового можна застосовувати ніхромовий дріт. Аналізована речовина прилипає до розпеченого дроту, потім його сплавляють у полум'ї пальника; в петлі дроту при цьому утворюється перл. Перл на мить занурюють у концентровану хлористоводневу кислоту. Утворені при цьому хлористі сполуки мають велику летючість і забарвлюють полум'я в характерний для досліджуваного елемента колір.

Перед наступними аналітичними визначеннями платиновий дріт необхідно ретельно очистити багаторазовим прожарюванням у зоні полум'я пальника з найвищою температурою. Прожарювання чергують із занурюванням дроту в концентровану хлористоводневу кислоту. Чистий дріт не забарвлює полум'я. Зберігати його слід у пробірці. У пробку, що закриває пробірку, вставляють скляну паличку із впаяним у неї платиновим дротом.

Маскування забарвлення полум'я іншими елементами. Під час випробувань на забарвлення полум'я може статися, що забарвлення, яке викликається сполуками одного елемента, наявними у великій кількості, буде маскувати забарвлення сполук інших елементів. Наприклад, у разі

одночасної наявності сполук стронцію, барію і кальцію малинове забарвлення полум'я від сполук стронцію, наявних у більшій кількості, деякий час буде придушувати забарвлення, викликане сполуками барію і кальцію. Але оскільки сполуки стронцію мають більшу летючість, то через деякий час зелене забарвлення полум'я від сполук барію і цегляно-червоне від сполук кальцію стають вже помітними. Звідси випливає, що в разі виявлення деяких елементів методом забарвлення полум'я **не можна обмежуватися короткочасними спостереженнями, а слід вести нагрівання більш тривалий час**. Іноді фіолетове забарвлення полум'я, обумовлене наявністю сполук калію, виявляється настільки слабким, що абсолютно маскується забарвленням від інших елементів. У цих випадках зручно користуватися синім склом або плоским флаконом із синім розчином індиго (індигова призма). Через таку призму фіолетове забарвлення стає більш помітним і вже не маскується забарвленням від інших елементів. Зручніше замість індигової призми застосовувати спеціальні світлофільтри.

4.9 Кінетичні методи аналізу

Останнім часом, у зв'язку з розвитком нових галузей промисловості й техніки, увагу хіміків-аналітиків стали привертати так звані *кінетичні методи аналізу*, основані, головним чином, на використанні каталітичних реакцій. **Використовуючи каталітичні реакції, можна виявляти наявність незначних кількостей каталізатора**. При цьому каталітична активність елементів обумовлює можливість не тільки якісного їх виявлення, а й їх кількісного визначення. Оскільки швидкість хімічних реакцій залежить від концентрації реагуючих речовин, то, вимірюючи швидкість реакції, можна визначити концентрацію реагуючих речовин.

Методи аналізу, основані на вимірюванні швидкості реакції та використанні її величини для визначення концентрації, об'єднуються під загальною назвою **кінетичних методів аналізу**.

Якісне виявлення катіонів та аніонів кінетичними методами виконується досить швидко і порівняно просто, без застосування складних приладів. Прикладами відкриття іонів кінетичними методами є реакції виявлення іонів марганцю за допомогою перйодату і окислення в лужному середовищі Mn^{2+} в MnO_4^- гіпобромітом за наявності іонів міді.

Чутливість кінетичних методів аналізу. Кінетичні методи аналізу відрізняються особливо високою чутливістю, яка в багато разів перевищує чутливість інших методів. Використовуючи каталітичні реакції, можна визначати в 1 мл мільйонні частки мікрограма багатьох елементів. В цьому відношенні вони перевершують чутливість спектрального методу аналізу. Наприклад, за допомогою каталітичних реакцій можна

визначати марганець за концентрації його іонів 10^{-5} мкг/мл, а кобальт – 10^{-6} мкг/мл.

Теоретичні розрахунки показують, що в 1 мл можна виявити 10^{-19} моль каталізатора. В разі використання техніки ультрамікроаналізу за допомогою каталітичних реакцій стає можливим виявляти окремі молекули або їх групи у складі аналізованої речовини.

Практичне застосування кінетичних методів аналізу. Кінетичні методи аналізу мають найбільше значення для якісного виявлення та кількісного визначення мікродомішок у напівпровідникових матеріалах, в металах і неметалах особливо високої чистоти, чистих реактивах тощо. Вони застосовуються також для визначення вмісту мікроелементів у біологічних об'єктах, у мінеральних і ґрунтових водах та ін.

ТЕМА 5. УМОВИ ВИКОНАННЯ ЯКІСНИХ РЕАКЦІЙ. СПЕЦИФІЧНІСТЬ І ЧУТЛИВІСТЬ РЕАКЦІЙ

Специфічні реакції. В якісному аналізі практичне значення мають не всі хімічні реакції, а тільки специфічні.

Специфічними реакціями (або *реактивами*) називають реакції (або *реактиви*), за допомогою яких можна в певних умовах виявляти одні іони за наявності інших іонів за специфічною зміною кольору, утворення характерного осаду, виділення газу та ін.

Наприклад, під дією роданіду амонію на солі кобальту утворюються сполуки, забарвлені в яскраво-синій колір, а при дії того ж реактиву на солі заліза (III) утворюються сполуки, забарвлені в червоний колір.

Чутливість реакції. Чутливість реакції визначається найменшою кількістю шуканої речовини, що може бути виявлено зазначеним реактивом у краплі розчину (0,01–0,03 мол). Чутливість реакції виражають рядом взаємно пов'язаних величин: мінімумом, що відкривається; мінімальною (граничною) концентрацією та граничним розведенням.

Мінімумом, що відкривається, називають найменшу кількість речовини, що утримується в досліджуваному розчині й може бути відкрита у вказаному реактиві за певних умов виконання реакції. Величина мінімуму, що відкривається, звичайно дуже мала – вона становить мільйонні частки грама (0,000001 г або 1 мкг).

Мінімальна (гранична) концентрація показує, за якої найменшої концентрації розчину зазначена реакція дозволяє ще однозначно відкривати шукану речовину в невеликій порції (звичайно в одній краплі) аналізованого розчину.

Наприклад, гранична концентрація K^+ , що осаджується у вигляді жовтого кристалічного осаду $K_2[PtCl_6]$ з однієї краплі аналізованого розчину (об'ємом 0,01–0,03 мол), дорівнює 1:10 000. Це означає, що K^+ ще можна виявити у вигляді $K_2[PtCl_6]$ у водяному розчині, що містить 1 г K^+ в 10 000 мол. Але якщо гранична концентрація K^+ менше, ніж 1:10 000, то виявити його у вигляді $K_2[PtCl_6]$ в одній краплі досліджуваного розчину вже неможливо.

Граничне розведення виражається граничним числом мл водного розчину, що містить 1 г шуканої речовини, який відкривається ще за допомоги зазначеної реакції (реактиву).

Наприклад, граничне розведення, що допускається в разі виявлення K^+ у вигляді $K_2[PtCl_6]$ з однієї краплі розчину, дорівнює 10000, тобто об'єм розчину, що містить 1 г іонів калію, не може бути розведений у цьому випадку більш ніж до 10000мл.

Граничне розведення є величина, зворотною граничній концентрації.

Величина граничного розведення збільшується в міру збільшення чутливості реакції. Дуже зручно виражати чутливість реакції за допомогою логарифмів величин граничного розведення. Для двох порівнюваних реакцій, що відрізняються одна від одної різними величинами граничного розведення (10000 і 100000), логарифми їхніх величин граничного розведення відповідно дорівнюють 4 і 5. Це вказує, що друга реакція є більш чутливою, ніж перша.

Отже, аналітична реакція є тим більш чутливою, чим мінімум, що відкривається, менше, чим менше мінімальна (гранична) концентрація аналізованого розчину й чим більше граничне розведення.

Необхідні величини обчислюють за формулами:

$$V_{\text{мін}} = \frac{mW_{\text{гр}}}{10^6} \quad (5.1)$$

$$W_{\text{гр}} = \frac{1}{C_{\text{мін}}} = \frac{V_{\text{мін}} \cdot 10^6}{m} \quad (5.2)$$

$$C_{\text{мін}} = \frac{1}{W_{\text{гр}}} = 1 \div \frac{V_{\text{мін}} \cdot 10^6}{m} \quad (5.3)$$

$$m = \frac{V_{\text{мін}} \cdot 10^6}{W_{\text{гр}}} = C_{\text{мін}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6 \quad (5.4)$$

де m – мінімум, що відкривається, мкг;

$C_{\text{мін}}$ – мінімальна (гранична) концентрація;

$W_{\text{гр}}$ – граничне розведення;

$V_{\text{мін}}$ – мінімальний об'єм розчину в мл, необхідний для виявлення іонів, що відкриваються.

Чутливість реакції визначається також часом, протягом якого протікає реакція. Більш чутливими вважаються реакції, в яких реактив реагує з шуканим іоном за більш короткий час.

Чутливість реакції залежить від умов її проведення й залишається постійною тільки в разі чіткого дотримання всіх умов.

Чутливість реакції змінюється за наявності сторонніх речовин. Відношення кількості досліджуваної речовини, що ще може бути виявлене за наявності сторонньої речовини, до кількості сторонньої речовини, що змінює чутливість даної реакції, називають **граничним відношенням**.

Інтервал концентрацій даного іона, в межах якого проби ів зазначеним реактивом дають позитивну або негативну реакцію, називають **областю ненадійної реакції**.

5.1 Способи підвищення чутливості реакцій

Підвищити чутливість реакції можна, застосовуючи хімічно чисті реактиви, вільні від яких-небудь сторонніх домішок, що заважають перебігу зазначеної реакції, а також попереднім відділенням або маскуванням сторонніх іонів.

Для цього застосовують: випарювання розчинів; попереднє осадження у вигляді малорозчинної сполуки з наступним його розчиненням у прийнятному розчиннику; екстракцію сполук органічними розчинниками; дистиляцію; вибірккову адсорбцію іонів на твердій речовині – адсорбенті та інші спеціальні методи.

Метод співосадження. В аналізований розчин спеціально вносять невелику кількість сторонньої речовини (катиона або аніона) і осаджують його відповідним реактивом у вигляді малорозчинної сполуки. На осаді, що називається *колектором (збирачем)*, у процесі його утворення співосаджуються (концентруються) сліди обумовлених іонів.

Співосаджувачами можуть бути неорганічні, органічні та змішані сполуки. Як неорганічні співосаджувачі застосовують гідроокис або фосфат заліза, гідроокис алюмінію та інші неорганічні сполуки, нерозчинні в даному середовищі.

Метод екстракції. Для поділу сумішей, що містять розчинні в органічних розчинниках компоненти, застосовують витяг тієї або іншої речовини з водяного розчину за допомогою органічного розчинника (екстрагенту), що не змішується з водою. Такий процес називають *екстрагуванням (або екстракцією)*. Речовина, розчинна у воді й органічному розчиннику, розподіляється між двома шарами рідини, що не змішуються.

5.2 Фактори, що знижують чутливість реакцій

Слід враховувати, що при зміні факторів, що справляють істотний вплив на реакції, чутливість реакції може бути не тільки підвищена, але й знижена. Наприклад, *нагрівання*, що сприяє збільшенню швидкості реакції, *приводить до підвищення розчинності сполуки*, що осаджується, у результаті чого чутливість реакції знижується.

Сильно впливає на чутливість реакції **pH середовища**. Багато реакцій протікають у чітко певному середовищі, тобто за певних значень pH. В разі недотримання цієї умови реакції не відбуваються або протікають у небажаному напрямку.

Наприклад, в разі окислювання суміші, що містить Cl^- , Br^- і I^- , перманганатом калію чутливість реакції підвищується в міру збільшення концентрації іонів водню. При $\text{pH} = 5$ 1 М розчин KMnO_4 окислює тільки I^- до I_2 , не роблячи дії на Br^- і Cl^- ; при $\text{pH} = 3$ окислюється також Br^- до Br_2 , а при $\text{pH} < 1$ окислюється й Cl^- до Cl_2 .

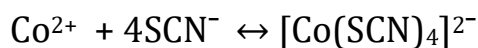
Тому якщо потрібно послідовно окислити зазначені іони, слід дотримуватися чітко певних значень рН середовища. В разі недотримання цієї умови реакція не відбудеться зовсім або відразу всі іони окисляться перманганатом.

5.3 Маскування іонів, що заважають

Вплив сторонніх іонів придушують застосуванням комплексоутворювальних речовин, окисників, відновників та ін. Цей прийом називають **маскуванням іонів, що заважають**.

Як маскувальні неорганічні речовини застосовують ціаніди, роданіди, фториди, фосфати та оксалати лужних металів і амонію, органічні речовини – тіосечовину, винну, лимонну, щавлеву, саліцилову кислоти, а також комплексопи.

Прийоми маскування широко використовують у хімічному аналізі. При взаємодії Co^{2+} з роданідом амонію з'являється інтенсивно синє забарвлення:



Залізо (III) заважає реакції внаслідок утворення роданідів заліза, забарвлених у криваво-червоний колір, тому синє забарвлення, що викликається кобальтом, стає непомітним. З метою маскування Fe^{3+} до досліджуваного розчину додають фториди, фосфати, оксалати й т.п., що утворюють з іонами заліза (III) у сильноокислому середовищі стійкі комплексні аніони: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ і т.п., що не заважають відкриттю Co^{2+} .

Шкідливому впливу Fe^{3+} можна також запобігти шляхом відновлення до Fe^{2+} дією відновників, наприклад SnCl_2 . Залізо (II) не реагує з роданідом і тому не заважає виявленню Co^{2+} -іонів.

5.4 Визначення рН середовища

Для швидкого й точного визначення рН застосовують рН-метри лабораторного типу, призначені **для виміру рН водяних розчинів** неорганічних та органічних солей, кислот і основ, якщо активна концентрація іонів водню в них перебуває в межах від 10^{-1} до 10^{-10} г-іон/л (рН від 1 до 10). Дія приладу основана на вимірі електрорушійної сили (е.д.с), що залежить від величини рН досліджуваного розчину. Найбільш точні методи визначення рН через їхню складність є малопридатними для повсякденних робіт здобувачів вищої освіти у лабораторії якісного аналізу. Одним із більш простих і найбільш часто застосовуваних методів є **колориметричний метод визначення рН**.

Цей метод оснований на застосуванні реактивів, що змінюють своє забарвлення залежно від концентрації іонів водню. Такі реактиви одержали назву **індикаторів**. Для визначення рН досліджуваного розчину в нього додають індикатор і порівнюють забарвлення, що з'явилося, із забарвленням, отриманої від додавання того ж індикатора до буферних розчинів – еталонів з відомими, що незначно відрізняються друг від друга, значеннями рН. Концентрація іонів водню досліджуваного розчину відповідає значенню рН однаково пофарбованого еталона. Буферні розчини й індикатори підбирають так, щоб вони охоплювали значення рН від 0,5 до 14.

Колориметричне визначення рН застосовують у тих випадках, коли хімічна реакція повинна протікати за чітко визначених значень рН. **Колориметричний метод визначення рН не придатний для визначення рН мутних і забарвлених розчинів.**

Можна визначати рН приблизно, користуючись послідовно декількома індикаторами, що змінюють своє забарвлення за різних значень рН.

У навчальних лабораторіях якісного аналізу для визначення рН розчину послідовно застосовують п'ять індикаторів:

- 1) метиловий жовтогарячий (рН = 3,1–4,4; червоний – жовтий);
- 2) метиловий червоний (рН = 4,4–6,2; червоний – жовтий);
- 3) лакмус (рН = 6–7; червоний – синій);
- 4) феноловий червоний (рН = 6,8–8; жовтий – червоний);
- 5) фенолфталеїн (рН = 8,0–10; безбарвний – червоний).

Застосовують також наступні індикатори:

метиловий фіолетовий (-й перехід: рН = 0,13–0,5, жовтий – зелений; 2-й перехід: рН = 1,0–1,5, зелений – синій; 3-й перехід: рН = 2,0–3,0, синій – фіолетовий);

тимоловий синій (1-й перехід: рН = 1,2–2,8, червоний – жовтий;

2-й перехід: рН = 8,0–9,6, жовтий – синій);

цитрамін (рН = 11,0–13,0, безбарвний – жовтогарячий).

Найчастіше користуються лише трьома індикаторами: метиловим жовтогарячим, лакмусом і фенолфталеїном.

Необхідно твердо засвоїти правило: **усяка аналітична реакція у водяному розчині протікає лише за певних значень рН розчину.**

5.5 Поняття про хімічні реактиви

Досліджувані речовини хіміки-аналітики піддають дії інших речовин, склад яких є відомим. Речовини, що викликають хімічні перетворення досліджуваних речовин з утворенням нових сполук, які відрізняються характерними властивостями, називають **хімічними реактивами**. В наш час синтезовано дуже велике число хімічних реактивів.

Значення хімічних реактивів. Хімічні реактиви широко застосовуються для всіх видів хімічного аналізу. Хімічні реактиви в руках хіміка-аналітика є засобом дослідження не тільки хімічного складу, але і будови аналізованих сполук.

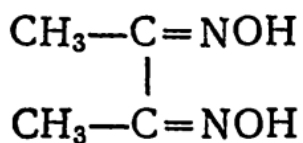
Класифікація хімічних реактивів. Залежно від складу реактиви можуть бути неорганічними і органічними.

За ступенем чистоти реактиви поділяють на «хімічно чисті» (х.ч.), «чисті для аналізу» (ч.д.а.), «чисті» (ч.) і «технічні», застосовувані в лабораторіях і на виробництві. Для переважної більшості аналізів, проведених в аналітичних лабораторіях, цілком придатними є реактиви «чисті для аналізу». Найменша кількість домішок міститься в реактивах марки «х.ч.», що застосовуються для точних аналітичних робіт і спеціальних цілей.

Абсолютно чистих реактивів не існує, але кількість домішок, що містяться в них, може бути настільки незначною, що практично не відбивається на аналітичних визначеннях. **Робота із сильно забрудненими реактивами може призвести до абсолютно спотворених результатів аналізу.**

Поняття «ч.д.а.», «х.ч.» і т.п. є досить відносними. В одних випадках (стосовно для одних цілей) «сильно забруднені реактиви» цілком задовольняють пропонованим вимогам. В інших випадках (стосовно інших цілей) навіть реактиви марки «х.ч.» виявляються незадовільними. Справа в тому, що для аналізу надчистих речовин, які застосовуються в атомній та напівпровідниковій техніці, або під час вирішення проблем створення генераторів мікрохвиль і світлового випромінювання, лічильно-обчислювальних пристроїв і т.п., потрібні й реактиви надвисокої чистоти, без яких неможливо вирішувати найактуальніші проблеми сучасної науки і нової техніки.

Деякі реактиви відомі в аналітичній практиці за іменем їх авторів. Наприклад, **реактив Л. А. Чугаєва на іони нікелю – диметилгліоксим:**



Реактив Несслера, що являє собою лужний розчин тетраіодомеркуріату калію $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ та ін.

Реактиви, застосовувані в аналітичних лабораторіях, підрозділяють на специфічні, виборчі, чи селективні, і групові. **Специфічні реактиви** призначаються для виявлення шуканих іонів за умов участі інших іонів. Наприклад, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ є специфічним реактивом на залізо (III), з яким він утворює синій осад берлінської блакиті.

Особливе значення в аналітичній практиці мають **вибірні (селективні) розчинники**, що являють собою переважно рідкі органічні сполуки, що розчиняють (або витягують) один або кілька компонентів зі складної суміші речовин.

Групові реактиви реагують з цілою групою іонів.

ТЕМА 6. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ. ДРОБОВИЙ І СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ

6.1 Дробовий аналіз

Для виявлення індивідуальних іонів беруть окрему порцію досліджуваного розчину й доливають до нього за певних умов реактив, що специфічно реагує з шуканим іоном. Застосовуючи специфічні реакції та використовуючи окремі порції вихідного розчину, можна виявити тільки обмежене число іонів, тому що для відкриття окремих іонів не завжди вдається підібрати спеціальний реактив, що дає характерний осад або забарвлення тільки з шуканими іонами.

Завдання значно ускладнюється за наявності сторонніх іонів, які можуть давати аналогічні продукти реакції або викликати інші ускладнення у процесі аналізу. Особливо ускладнюється аналіз у тих випадках, коли концентрація сторонніх іонів значно перевищує концентрацію іонів, що виявляються. Тому дуже часто при аналізі складних сумішей з окремих порцій досліджуваного розчину попередньо виділяють шукані іони, а потім, за допомогою характерних реакцій, доводять їх наявність.

Метод аналізу, оснований на застосуванні реакцій, за допомогою яких **можна в будь-якій послідовності** виявити шукані іони в окремих порціях вихідного розчину, не вдаючись до певної схеми систематичного ходу виявлення іонів, називають **дробовим аналізом**.

Метод дробового аналізу детально розроблений Н. А. Тананаєвим.

Метод полягає в тім, що окремі невеликі проби досліджуваного розчину обробляють такими реактивами (або сумішами декількох реактивів), щоб усунути вплив всіх іонів, що заважають відкриттю шуканих іонів. Наприклад, осаджують іони, що заважають, у вигляді малорозчинних осадів. Осад, що випав, відфільтровують і у фільтраті відкривають шукані іони за допомогою характерних реакцій. **При цьому порядок виявлення катіонів або аніонів не має особливого значення.**

Під час дробового методу аналізу в першу чергу використовують високочутливі специфічні реактиви, що дозволяють відкривати даний іон за наявності інших. Такий метод не вимагає багато часу й дозволяє відкривати ті або інші іони, минаючи тривалі операції послідовного відділення одних іонів від інших.

Дробовий аналіз дає можливість швидко визначати обмежене число (від одного до п'яти) іонів, що утримуються в суміші, склад якої приблизно відомий. У цьому випадку немає потреби в повному якісному аналізі досліджуваного зразка – необхідно лише встановити наявність або відсутність у ньому певних компонентів.

6.2 Систематичний аналіз

Повний аналіз досліджуваного об'єкта можна провести, дотримуючись певної послідовності виявлення індивідуальних іонів. Такий метод називають **систематичним аналізом**.

У процесі виконання систематичного аналізу з аналізованої суміші виділяють окремі групи іонів. Тому для дослідження беруть одну велику пробу аналізованого розчину.

Поділ іонів на групи виконують у певній послідовності. Для цього використовують подібності або розходження властивостей іонів відносно дії групових реактивів. Групи іонів поділяють на підгрупи, а потім, у межах даної підгрупи, розділяють індивідуальні іони та виявляють їх за допомогою характерних реакцій.

В ході систематичного аналізу вдаються до виявлення індивідуальних іонів після того, як всі інші іони, що реагують із вибраним реактивом, будуть відділені від них дією групових реактивів.

Для поділу іонів на групи застосовують різні методи:

- 1) осадження іонів у вигляді малорозчинних сполук;
- 2) відновлення іонів металами відповідно до їх нормальних окислювально-відновних потенціалів;
- 3) вибірну адсорбцію іонів та інші методи.

6.3 Аналітичні групи і періодична система елементів

Д. І. Менделєєва

При поділі катіонів на аналітичні групи здавалося б природним розподілити їх за групами Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Однак такий розподіл не становить тієї зручності, яка виходить у разі розміщення катіонів за аналітичними групами, оснований на відмінності розчинності хлоридів, сульфідів, гідроксидів і карбонатів різних елементів. З іншого боку, якби і можна було розділити катіони за групами відповідно до положення елементів у Періодичній системі, то розмістити за цією ознакою аніони виявилось б неможливим, тому що один і той же елемент, що відноситься до групи неметалів, дає по кілька аніонів, які характеризуються різними властивостями, як, наприклад, аніони сірчистої, сірчаної, сірководневої та тиосірчаної кислот і т. п.

Деякі елементи, наприклад, метали, утворюють не один, а кілька типів іонів (в тому числі й аніонів), що володіють різними властивостями, наприклад Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і т.д.

Таким чином, в той час, як в основу розподілу елементів у Періодичній системі покладено їх порядкові номери, тобто заряди їх ядер, розміщення катіонів та аніонів за аналітичними групами ґрунтоване на властивостях сполук елементів (рис.6.1).

Всі катіони умовно поділено на п'ять груп відповідно до їх здатності утворювати нерозчинні солі при дії групового реактиву. До першої групи, в основному, входять катіони лужних металів.

Друга група включає 4 катіони, які утворюють нерозчинні карбонати.

Катіони третьої групи здатні утворювати за умов дії сульфідів амонію забарвлені осад сульфідів або гідроксидів, а також утворювати комплексні сполуки.

Четверта група містить катіони, здатні утворювати нерозчинні солі під дією дисульфідів амонію. П'ята група містить катіони благородних металів, що утворюють нерозчинні у воді хлориди при дії концентрованої соляної кислоти.

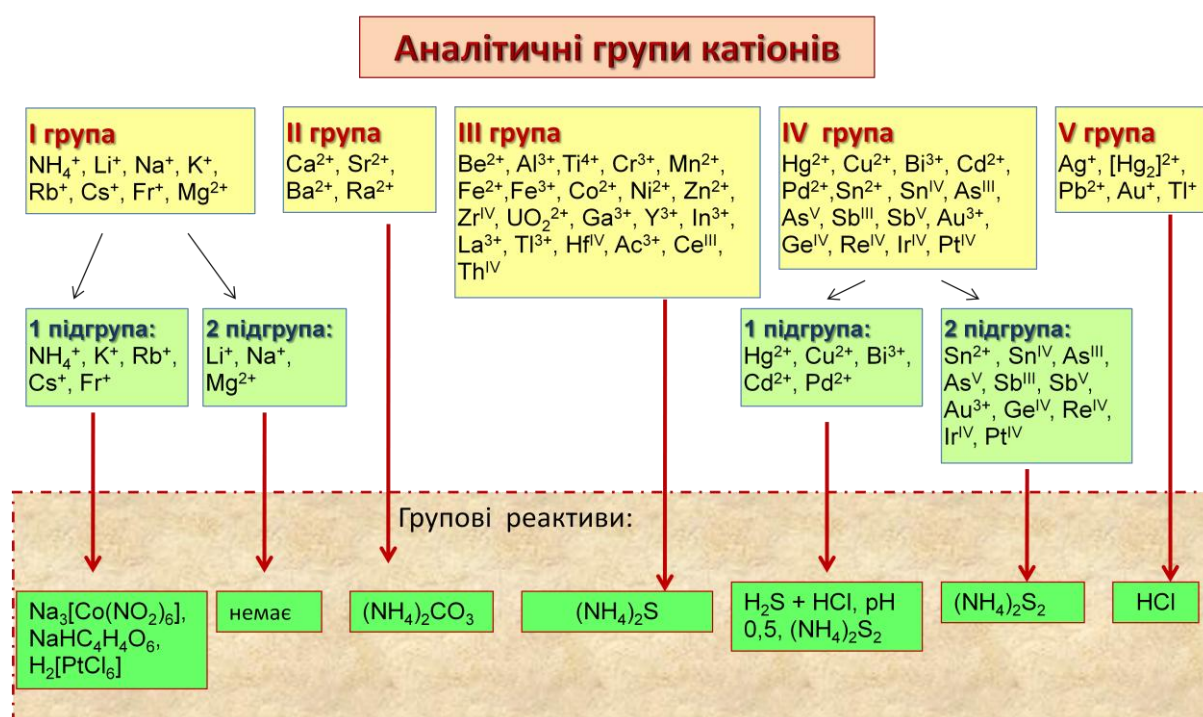


Рис.6.1 – Розподіл катіонів за аналітичними групами

До I аналітичної групи відносять катіони, що не мають загального (групового) реактиву, здатного одночасно осаджувати всі катіони цієї групи за умов їх спільної наявності.

Іонам I групи NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ властиві численні реакції з реактивами, з якими Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} не реагують. Тому катіони I аналітичної групи поділяють на **дві підгрупи**:

1-ша підгрупа: NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ (Fr^+) – осаджуються наступними **груповими реактивами**: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ у вигляді $\text{Kt}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ і $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

2-га підгрупа: Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} – групових реактивів немає.

Більшість сполук катіонів I групи добре розчиняються у воді й утворюють безбарвні розчини.

Забарвленими сполуками є хромати (жовті), біхромати (жовтогарячі), манганати (зелені), перманганати (малиново-червоні), фероціаніди (жовті), феріціаніди (червоні) та гексанітрокобальтати (III) (жовті й червоні).

Всі катіони I групи, крім NH_4^+ -іонів, є стійкими до дії відновників і окисників, а NH_4^+ -іони здатні окислятися.

Груповим реактивом II аналітичної групи катіонів є $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Катіони II групи осаджують при $\text{pH} = 9 - 9,2$ груповим реактивом за наявності буферного розчину $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ у вигляді карбонатів. Це відрізняє II групу катіонів від I групи, катіони якої в цій буферній суміші не осідають. На відміну від катіонів інших груп (III, IV і V), катіони II групи не можна осадити сірководнем і сульфідом амонію. Більшість сполук катіонів II аналітичної групи є безбарвними і малорозчинними у воді. Забарвлюються: хромати, біхромати, манганати, перманганати і гексанітрокобальтати (III). Всі катіони II аналітичної групи є стійкими по відношенню до окисників і відновників.

Груповим реактивом III аналітичної групи катіонів є $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, який в нейтральному і лужному середовищах при $\text{pH} = 7 - 9$ осаджує катіони III групи у вигляді гідроксидів: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Hf}(\text{OH})_4$, $\text{Ac}(\text{OH})_3$ і сульфідів: MnS , FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS , ZnS , Ga_2S_3 , In_2S_3 , Tl_2S_3 , UO_2S .

Це відрізняє III групу від I і II груп катіонів, що не утворюють осадів при дії $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Сульфіди катіонів III групи, нерозчинні у воді, розчиняються в розбавлених мінеральних кислотах і тому не осаджуються сірководнем із хлористоводневих розчинів.

Катіони III групи, на відміну від катіонів II групи, утворюють нерозчинні гідроксиди і розчинні у воді сульфати.

Катіони III групи здатні утворювати комплексні сполуки. Наприклад, іони заліза (III) утворюють такі комплексні іони: $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_5]^{2-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^-$, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ і внутрішньоконкомплексні сполуки з органічними оксисполуками та ін.

Більшість сполук катіонів III групи забарвлені в різні кольори: всі солі тривалентного хрому – зелені або фіолетові, сполуки шестивалентного хрому (хромати) – жовті, біхромати – оранжевого кольору; солі нікелю – зелені; кобальту – червоні; сполуки двовалентного марганцю – рожеві, чотиривалентного – чорно-бурі, шестивалентного (манганати) – зелені, семивалентного (перманганат) – червоно-фіолетові; ацетат заліза (III) – червоно-чайного кольору; арсенат заліза (III) – зелений; бромід заліза (II) – червоний; хлорид заліза (III) – коричнево-жовтий; гексаціаноферат (II) заліза (III) – синій (берлінська лазур), гексаціаноферат (III) за-

ліза (II) – синій (турнбулева синь), роданід кобальту – синій; роданід заліза (III) – червоний.

Деякі аміакати катіонів третьої групи також є забарвленими, наприклад аміакат кобальту – жовтий, нікелю – синьо-блакитний, цинку – безбарвний.

Жовтий розчин аміакату кобальту на повітрі поступово червоніє, внаслідок утворення комплексних сполук кобальту (III).

Всі аміакати являють собою досить стійкі сполуки. Наприклад, з $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ неможливо осадити Zn^{2+} дією NaOH , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 та ін. Однак $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ руйнує цей комплексний іон з утворенням ZnS . Тому для осадження катіонів, які входять до складу аміакатів, необхідно відповідний комплекс попередньо зруйнувати кислотою.

Відмінною особливістю катіонів третьої підгрупи є також та обставина, що їх гідроксиди випадають в осад у процесі кип'ятіння з насиченим розчином BaCO_3 .

На відміну від катіонів I, II і III аналітичних груп всі інші катіони осаджуються сірководнем в середовищі HCl при $\text{pH} = 0,5$ у вигляді сульфідів і сірчистих сполук (тіоангідридів).

Осаджені сірководнем катіони чітко поділяються на три підгрупи:

1-ша підгрупа: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} . Сульфід катіонів цієї підгрупи осідають не тільки в HCl , але також при дії H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ або $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ в нейтральному і в лужному середовищах. Отже, сульфід, утворений катіонами 1-ї підгрупи IV групи, є нерозчинним в сульфіді та полісульфіді амонію і в лугах.

2-га підгрупа: Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^V , Sb^{III} , Sb^V , Au^{3+} , Ge^{IV} , Re^{IV} , Ir^{IV} , Pt^{IV} .

Сірчисті сполуки іонів 2-ї підгрупи (підгрупи миш'яку) IV аналітичної групи розчиняються в полісульфіді амонію. Це відрізняє іони 2-ї підгрупи від катіонів 1-ї підгрупи, сульфід яких нерозчинний в полісульфіді амонію.

3-тя підгрупа: Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} , Cu^+ , Au^+ , Tl^+ . Катіони цієї підгрупи осідають також хлористоводневою кислотою у вигляді хлоридів: AgCl , $[\text{Hg}]_2\text{Cl}_2$, PbCl_2 , CuCl , AuCl , TlCl . З причини деякої схожості властивостей катіонів 1-ї і 3-ї підгруп дуже часто ці катіони, обложені сірководнем у хлористоводневому середовищі у вигляді сульфідів, нерозчинних у полісульфіді амонію, об'єднують в одну загальну аналітичну групу під номером IV, а 2-гу підгрупу (підгрупу миш'яку) виділяють у самостійну групу під номером V.

Нерідко 1 та 2-га підгрупи катіонів, які не осаджуються хлористоводневою кислотою у вигляді хлоридів, також об'єднують в одну загальну групу під номером IV, а 3-тю підгрупу катіонів, які дією HCl можна осадити у вигляді хлоридів, виділяють у самостійну аналітичну групу під номером V і називають *групою хлористоводневої кислоти* або *групою срібла*.

Винесення підгрупи хлористоводневої кислоти в самостійну групу має ряд переваг. Ці катіони об'єднуються в одну групу на підставі загальної властивості осаджуватися хлористоводневою кислотою. Хлористоводнева кислота є першим реактивом, який додають до аналізованого розчину при систематичному аналізі всіх катіонів. При цьому катіони групи срібла випадають в осад у вигляді хлоридів і можуть бути відокремлені від катіонів всіх інших груп.

При наступній дії сірководню катіони 1-ї і 2-ї підгруп виявляються осадженими разом у вигляді сульфідів і сірчистих сполук, тобто потрапляють в одну групу. Подальший їх поділ ґрунтується на розчинності сірчистих сполук у полісульфіді амонію.

Ось чому підгрупа хлористоводневої кислоти розглядається нами як самостійна група під номером V, а всі інші катіони, осаджені у хлористоводневому середовищі сірководнем, – як катіони IV аналітичної групи.

Більшість сполук катіонів IV групи є малорозчинними у воді. Забарвленими сполуками є хромати, біхромати, манганати, перманганат, гексанітрокобальтат (III). Солі міді (II) забарвлені в зелений або синій колір; в різні кольори забарвлені також гідроксиди і сульфіді катіонів IV групи.

Всі катіони IV групи, за винятком Cd^{2+} , є нестійкими по відношенню до відновників, а катіони нижчих ступенів окислення окислюються за умов дії сильних окисників. У реакціях окислення–відновлення іони ртуті, платини, золота, міді, миш'яку і вісмуту виявляють себе як окисники. У процесі виконання аналітичних операцій вони відновлюються за наявності відновників до сполук нижчих ступенів окислення або до елементарного стану.

Всі елементи, що утворюють іони 2-ї підгрупи IV аналітичної групи, володіють змінною валентністю й у стані вищої валентності виявляють ряд властивостей, властивих неметалам. Іноді до цієї ж групи відносять іони елементів: V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} , Se^{IV} і Te^{IV} .

Особливо яскраво неметалеві властивості проявляє миш'як. Зі сполук миш'яку найчастіше доводиться використовувати солі миш'яковистої (арсеніти) і миш'якової (арсенати) кислот, причому в розчині миш'як знаходиться у вигляді аніонів AsO_3^{3-} і AsO_4^{3-} . На відміну від сульфідів катіонів 1-ї підгрупи IV аналітичної групи, також осаджуваних у кислому середовищі (при $\text{pH} = 0,5$), сірчасті сполуки іонів 2-ї підгрупи IV групи (крім SnS) в хімічному відношенні проявляють велику схожість з ангідридами і розчиняються в $(\text{NH})_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ і NaOH . Тому, на відміну від сульфідів, їх називають *сірчистими сполуками*, або *тіоангідридами*. Тіоангідриди, розчиняючись у лугах і сульфідах лужних металів і амонію, утворюють так звані *тіосолі*, тобто *солі тіокислот*. Тіокислоти є мовби кисневими кислотами, в яких атоми кисню заміщені атомами сірки. Наприклад, AsO_5 – ангідрид; As_2S_5 – тіоангідрид; H_3AsO_4 – ортоарсенатна ки-

слота; H_3AsS_4 – тіомиш'якова кислота; Na_3AsS_4 – натрієва сіль тіомиш'якової кислоти, або тіоарсенат натрію.

Таким чином, користуючись різними хімічними властивостями тіоангідридів і сульфідів катіонів IV групи, що їх виявляють по відношенню до дії лугів та сульфідів лужних металів і амонію, можна успішно відокремлювати катіони 1-ї підгрупи від катіонів 2-ї підгрупи.

Це досягається двома способами:

1. Осадженням сірководнем сульфідів і тіоангідридів катіонів IV групи в кислому середовищі ($\text{pH} = 0,5$) з наступним розчиненням тіоангідридів у полісульфіді амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Рекомендується розчиняти тіоангідриди в суміші $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. При цьому Sn^{2+} переходить в Sn^{IV} й утворює аніон SnS_3^{2-} .

2. Осадженням сульфідів катіонів 1-ї підгрупи IV групи в лужному розчині сірководнем або сульфідами лужних металів і амонію. При цьому іони 2-ї підгрупи IV групи (крім Sn^{2+}), схильні до утворення тіоангідридів, не осаджуються.

Для утримання іонів олова в розчинному стані додають у лужний розчин 2–3 краплі розчину полісульфіду амонію.

Груповим реактивом V аналітичної групи катіонів є соляна кислота, яка осаджує катіони цієї групи у вигляді хлоридів. Забарвленими сполуками є хромати, біхромати, манганати, перманганати, гексанітрокобальтати (III). Із забарвлених солей срібла в аналітичній хімії мають значення: арсенат – шоколадного кольору, арсеніт, бромід, йодид, фторид, фосфат, карбонат, гексаціаноферат (III), забарвлені в жовтий колір, хромат і біхромат, нітропрусид – червоного кольору, окис бурого кольору, сульфід – бурий.

Важливі також бромід, фторид і карбонат закисної ртуті – жовті, йодид – зелений. Із забарвлених сполук свинцю мають значення: йодид – золотисто-жовтого кольору, сульфід – чорно-бурий, хромат – жовтий, біхромат – червоний.

У реакціях окислення–відновлення сполуки срібла, ртуті та свинцю (IV) виявляють себе як окисники. Іони срібла і ртуті відновлюються до елементарного стану. Сполуки свинцю (IV) відновлюються до сполук свинцю (II). Сполуки закисної ртуті, свинцю (II), міді (I), золота (I) і талію (I) здатні окислюватися до сполук вищих ступенів окислення.

ТЕМА 7. АНАЛІЗ СУМІШІ ЙОНІВ ВСІХ П'ЯТИ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП СІРКОВОДНЕВИМ МЕТОДОМ АНАЛІЗУ

При аналізі суміші катіонів всіх п'яти аналітичних груп, так само, як і при аналізі катіонів окремих груп, спочатку проводять попередні випробування, а потім, на підставі отриманих результатів, складають план систематичного ходу аналізу і приступають до його виконання.

Остаточні висновки слід робити тільки після проведення систематичного аналізу суміші. У процесі проведення реакцій необхідно чітко дотримуватися необхідних умов.

Якщо для аналізу взято тверду речовину, її попередньо розчиняють. Для виконання систематичного аналізу використовують тільки частину розчину, залишаючи принаймні дві третини аналізованої речовини для перевірки отриманих результатів; для проведення попередніх випробувань беруть по кілька крапель розчину аналізованої речовини.

Всі роботи, пов'язані із застосуванням або одержанням речовин, які мають неприємний запах, утворюють дими і тумани, шкідливі пари та гази, а також випарювання розчинів, виконують у витяжних шафах.

7.1 Попередні випробування

Перед початком аналізу речовину необхідно попередньо уважно вивчити і записати результати виконаних спостережень (колір, запах, агрегатний стан, кристалічна форма, відношення до води, кислот, лугів, до нагрівання, прокалювання, до сплаву з карбонатом натрію або із сумішшю Na_2CO_3 і Na_2O_2 , забарвлення полум'я і перлів бури і т.д.). потім проведіть наступні попередні операції.

1. За допомогою відповідного індикатора встановіть значення рН середовища.

2. З'ясуйте відповідними реакціями, чи наявні у досліджуваному розчині катіони, що вводяться в подальшому ході аналізу (наприклад: NH^+ , Na^+ , K^+ і т.д.).

3. Встановіть, чи наявні в розчині іони, які можуть окислюватися і відновлюватися у процесі аналізу (Fe^{2+} , Fe^{3+} , As^{III} , As^{V} та ін.).

Хід аналізу. Після проведення попередніх випробувань з окремими пробами досліджуваного розчину можна приступати до *систематичного аналізу*.

Систематичний аналіз полягає в послідовній обробці аналізованого розчину груповими реактивами, які осаджують окремі групи катіонів у вигляді малорозчинних сполук (хлоридів, сульфідів, гідроксидів, карбонатів). Отримувані при цьому осадки відокремлюють, промивають і піддають потім подальшій обробці відповідними реактивами, що дозволяють здійснити поділ іонів на підгрупи та індивідуальні іони. Виявлення індивідуальних іонів здійснюють за допомогою характерних реакцій.

Нижче наводиться один із варіантів систематичного ходу аналізу, що ґрунтується на поділі всіх катіонів на п'ять аналітичних груп, послідовно осаджених HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

1. Осадження хлоридів катіонів V групи. Нейтралізуйте аналізований розчин аміаком, потім додайте по краплях рівний об'єм 1,2 н. розчину хлористоводневої кислоти. Осад 1 потрібно дослідити.

Осад 1 центрифугуйте і досліджуйте, як описано при аналізі суміші катіонів V аналітичної групи.

Осад 1	Розчин 1
AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2	Катіони IV, III, II, I груп (частково Pb^{2+}) + HCl

2. Осадження сульфідів і сірчистих сполук іонів IV аналітичної групи. У хлористоводневий розчин 1 пропустіть сірководень, як зазначено при аналізі суміші катіонів IV аналітичної групи..

Осад 2	Розчин 2
Сульфід та сірчасті сполуки іонів IV групи і частково $\text{PbS}+\text{S}$	Катіони III, II, I груп + HCl , H_2S

За наявності сильних окисників (HNO_3 , Cl_2 , MnO_4^- та ін.) спостерігається рясне виділення сірки, що ускладнює аналіз і часто є причиною помилок.

Якщо передбачається розчин 2 піддати аналізу на наступний день, то його потрібно прокип'ятити (під тягою) до повного видалення H_2S , щоб уникнути окислення S^{2-} в SO_4^{2-} . У присутності SO_4^{2-} разом з сульфідами в осад випадають сульфати барію, стронцію і частково кальцію.

Якщо ж передбачається розчин 2 аналізувати відразу, то видаляти H_2S кип'ятінням не потрібно.

3. Поділ сульфідів катіонів першої та сірчистих сполук іонів другої підгруп IV групи. Осад № 2 двічі обробіть 10–20 краплями суміші сульфиду і полісульфиду амонію під час нагрівання. Сірчисті сполуки, утворені іонами другої підгрупи IV групи, розчиняються, а сульфід катіонів першої підгрупи IV групи залишаються в осаді:

Осад 3	Розчин 3
Сульфід катіонів I підгрупи IV групи	Тіосолі іонів другої підгрупи IV групи

Осад 3 і розчин 3 аналізуйте, як описано при аналізі суміші катіонів IV аналітичної групи.

Для переведення сірчистих сполук іонів IV аналітичної групи в розчинний стан не можна замість полісульфіду застосовувати тільки сульфід амонію, оскільки сульфід олова практично в ньому не розчиняється. Полісульфід амонію окислює миш'як (III), сурму (III) і олово (II) до сполук вищого рівня окислення.

Перед обробкою всього осаду 2 полісульфідом амонію рекомендується попередньо досліджувати розчинність невеликої порції осаду. Якщо осад 2 не містить сульфідів, утворених катіонами першої підгрупи IV аналітичної групи, то він цілком розчиниться. У цьому випадку необхідність обробки полісульфідом амонію відпадає і осад 2 можна аналізувати за схемою аналізу іонів другої підгрупи IV групи.

Якщо осад 2 не містить сірчистих сполук іонів другої підгрупи IV групи, то він не розчиняється зовсім.

Якщо в розчині 3 немає тіосолей іонів другої підгрупи IV аналітичної групи, то при підкисленні його хлористоводневою кислотою не утворюється пластівчастий жовтий або оранжево-червоний осад, а виділяється лише сірка – тонкий молочно-жовтуватий осад. У цьому випадку також не слід обробляти осад 2 полісульфідом амонію: його можна аналізувати за звичайною схемою аналізу катіонів першої підгрупи IV аналітичної групи.

Якщо в розчині 3 містяться тіосоли елементів IV аналітичної групи, то при підкисленні його соляною кислотою тіосоли розкладаються з виділенням осаду тіоангідридів (As_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2), аналіз яких можна виконувати або кислотним, або аміачно-карбонатним методом.

4. Осадження сульфідів і гідроксидів катіонів III аналітичної групи. Якщо до 1–2 крапель розчину 2 додати 1–2 краплі розчину аміаку, то за наявності катіонів III групи утворюється осад сульфідів і гідроксидів. Тоді слід осадити сульфіді і гідроксиди катіонів III групи з усієї порції розчину 2 і аналізувати осад, за звичайною схемою :

Осад 4	Розчин 4
Сульфіді та гідроксиди катіонів III аналітичної групи	Катіони II і I груп + NH_4Cl + NH_4OH + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

При осадженні сульфідів і гідроксидів катіонів III групи слід уникати великого надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, оскільки можливе утворення золю NiS . Додавання NH_4Cl не обов'язковим, тому що солі амонію утворюються при нейтралізації хлористоводневого розчину 2 аміаком.

Сульфідно-лужний метод аналізу є непридатним за наявності PO_4^{3-} , тому що при осадженні сульфідів і гідроксидів катіонів III групи сульфідом амонію в лужно-аміачному середовищі випадають також і фосфати лужноземельних металів. Тому заздалегідь випробовують окрему пробу розчину 2, вільного від HCl і H_2S , на присутність PO_4^{3-} за допомогою азот-

нокислого розчину молібдату амонію. Поява жовтого осаду вказує на наявність у розчині PO_4^{3-} . Якщо в розчині 2 наявний PO_4^{3-} , то треба підкислити хлористоводневою кислотою решту розчину 2, прокип'ятити в порцеляновій чашці до видалення сірководню, після чого відфільтрувати сірку, що випала, і аналізувати отриманий розчин за стандартною схемою.

Слід мати на увазі, що, крім фосфатів, нормальному ходу аналізу заважають і інші аніони (оксалати, борати та ін.). Для їх відділення рекомендується застосовувати методи іонообмінної хроматографії.

5. Осадження карбонатів катіонів II аналітичної групи

Перенесіть розчин 4 в маленьку порцелянову чашку, негайно підкисліть хлористоводневою кислотою і прокип'ятіть (під тягою) до повного видалення сірководню, що утворюється при цьому, щоб уникнути окислення S^{2-} в SO_4^{2-} (проба індикаторним папером, змоченим ацетатом свинцю, яка за наявності H_2S чорніє).

Вільний від S^{2-} розчин 4 використовують для осадження карбонатів II групи.

При цьому отримують:

Осад 5	Розчин 5
Карбонати катіонів II аналітичної групи	Катіони I групи + NH_4Cl + NH_4OH + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Осад 5 і розчин 5 аналізують за стандартною схемою.

7.2 Недоліки сірководневого методу аналізу

Класичний метод якісного аналізу, оснований на поділі катіонів на групи, послідовно осаджених груповими реактивами HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, був запропонований в кінці вісімнадцятого століття. Протягом тривалого часу метод змінювався і вдосконалювався. Однак він не позбавлений ряду суттєвих недоліків.

Основними недоліками *класичного методу якісного аналізу* є наступні.

1. Розчинність сульфідів, утворених деякими катіонами, віднесеними за схемою класичного методу до різних аналітичних груп, є близькою. Це ускладнює поділ катіонів, ускладнює їх виявлення та веде до повної або часткової їх втрати (наприклад, катіонів цинку, олова, вісмуту, сурми). Повне осадження сірководнем іонів IV аналітичної групи у вигляді сульфідів і сірчистих сполук та їх поділ становлять дуже важке завдання.

Розчинність деяких сульфідів залежить від умов їх осадження сірководнем. Так, сульфід кадмію може полімеризуватися за кімнатної тем-

ператури, а за високої температури – дисоціювати; можуть утворитися проміжні сірчисті сполуки; деякі сульфіді здатні переходити в колоїдний стан і т.д. Все це ускладнює виконання аналізу за класичною схемою.

2. Поділ сульфідів і сірчистих сполук, утворених іонами IV аналітичної групи, шляхом обробки осаду $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ призводить до втрати значної кількості катіонів міді та ртуті. Це ускладнює подальше відкриття цих катіонів.

3. Застосування сірководневої води і сульфиду амонію, які часто містять сульфат-іони, веде до утворення малорозчинних сульфатів барію, стронцію і частково – кальцію і нерідко спричиняє за собою повну втрату цих катіонів.

4. Осадження сульфідів і сірчистих сполук, утворених іонами IV аналітичної групи, сірководнем іноді супроводжується співосадженням сульфідів катіонів III аналітичної групи. Наприклад, із сульфідом олова у значній кількості співосаджуються сульфіді нікелю і кобальту, а із сульфідом кадмію – сульфід цинку, що часто призводить до помилок при виявленні цинку та ін.

5. Розчинення сульфідів IV аналітичної групи в HNO_3 дуже часто викликає серйозні помилки. Наприклад, за умов тривалого нагрівання сульфідів з концентрованою HNO_3 розчиняються всі сульфіді, в тому числі й HgS , а в той же час PbS окислюється до PbSO_4 і залишається в осаді разом із вільною сіркою, що виділилася, тобто відбуваються втрати катіонів ртуті та свинцю.

6. Виявлення катіонів I аналітичної групи, що виконується за загальноприйнятою схемою, в кінці всіх операцій часто призводить до неточних результатів, тому що концентрація катіонів у розчині, внаслідок частого розведення, стає надзвичайно малою. Крім того, в разі окислення S^{2-} до SO_4^{2-} із сульфатами катіонів II аналітичної групи співосаджуються сполуки калію і натрію.

7. За умов застосування класичного методу аналізу потрібне дотримання конкретних умов проведення окремих реакцій. Слід мати на увазі, що окремі катіони взаємодіють з тим чи іншим реактивом за цілком певних умов.

Крім зазначених недоліків, сірководневий метод має і ряд інших. Сірководень дуже отруйний, і робота з ним вимагає особливих запобіжних заходів, потужної вентиляції та спеціальної установки для його отримання.

ТЕМА . РОЗДІЛЕННЯ АНІОНІВ НА ГРУПИ. МЕТОДИ АНАЛІЗУ

8.1 Аналітична класифікація аніонів

Загальноприйнятої аналітичної класифікації аніонів не існує. Розподіл аніонів за групами оснований на їхньому відношенні до різних реактивів: до розчинів солей барію, стронцію, кальцію, магнію, срібла, свинцю та інших, до кислот, окисників, відновників і т.п. З цими реактивами аніони утворюють малорозчинні осадки, газоподібні речовини і характерно забарвлені сполуки.

Існує декілька класифікацій аніонів за їх схильністю утворювати осадки під дією різних реактивів. Розглянемо найбільш просту класифікацію аніонів, основу на розчинності солей барію, яка поділяє всі аніони на дві аналітичні групи.

До першої групи належать аніони, що утворюють розчинні у воді солі барію: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , CNO^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , HCOO^- , MnO_4^- , MnO_4^{2-} . **Аніони першої групи не осаджуються іонами барію.**

До другої групи належать аніони, що утворюють малорозчинні у воді солі барію: F^- , VO_3^- , BO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , GeO_4^{2-} , PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , IO_3^- , IO_4^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} .

8.2 Групові реактиви на аніони

Реактиви, що дають можливість визначати приналежність досліджуваних аніонів до певної аналітичної групи і відокремлювати одну групу аніонів від іншої, за своїм характером дії можна класифікувати наступним чином.

1. Групові реактиви, які осаджують певні аніони у вигляді малорозчинних сполук, наприклад:

а) Розчинні солі барію, а також гідроокис барію, утворюють малорозчинні солі з аніонами II аналітичної групи.

б) Азотнокисле срібло, яке утворює малорозчинні солі з аніонами:

Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, VO_3^- , BO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , IO_3^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$.

в) Розчинні солі свинцю, що утворюють малорозчинні сполуки з аніонами: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, VO_3^- , BO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^- , AsO_4^{3-} , і т.і.

г) Магнезіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) утворює малорозчинні сполуки з аніонами: F^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , WO_4^{2-} та ін.

2. Групові реактиви, які окислюють аніони-відновники:

а) Перманганат калію, знебарвлюється в сірчаноокислому розчині при дії наступних аніонів-відновників: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , SeO_3^{2-} .

б) Розчин йоду, знебарвлюється наступними аніонами-відновниками: S^{2-} , Se^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , SeO_3^{2-} .

3. Групові реактиви, які відновлюють аніони-окисники

Наприклад, йодистоводнева кислота (або йодид калію у кислому розчині), відновлює з утворенням елементарного йоду наступні аніони-окисники: NO_2^- , BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, IO_3^- , IO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , VO_3^- , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

4. Групові реактиви, що дозволяють виконувати проби на аніони летких кислот. Наприклад, розбавлена соляна кислота, що розкладає солі летких кислот з утворенням вільних кислот (H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , H_2S , HCN , HClO , CH_3COOH).

5. Групові реактиви, які розкладають аніони та їх солі з утворенням більш простих продуктів реакцій. Наприклад, концентрована сірчана кислота, що розкладає багато аніонів не тільки летких, а й нелетких кислот з утворенням твердих (S , I_2), рідких (ClO_2 , Br_2) або газоподібних (CO , CO_2 , ClO_2 , NO , SO_2) продуктів реакцій.

8.3 Класифікація методів аналізу аніонів

Існуючі методи аналізу аніонів можна розділити на три основні групи.

1. Систематичні методи, подібно до класичного сірководневого методу аналізу катіонів, оснований на розподілі аніонів на групи, які осаджуються послідовно певними груповими реактивами. При цьому аналіз ведеться з однієї порції досліджуваного розчину.

Систематичні методи аналізу аніонів застосовують для дослідження нескладних сумішей. Для систематичного аналізу більш складних сумішей аніонів число послідовно проведених операцій сильно зростає. У зв'язку з цим зростає ступінь забруднення аналізованого розчину сторонніми домішками за рахунок додавання все нових реактивів, і виявлення аніонів до кінця аналізу стає досить важким.

Схеми методів таких аналізів є громіздкими та складними і не знаходять тому широкого застосування на практиці.

2. Дробові методи аналізу, оснований на відкритті аніонів з окремих порцій досліджуваного розчину, успішно застосовують для аналізу сумішей, що не містять заважаючих один одному аніонів. Більш складні суміші викликають необхідність попереднього їх поділу на окремі групи.

3. Напівсистематичні методи аналізу оснований на поділі аніонів на групи, але аналіз досліджуваного розчину проводять не з однією, а з декількома порціями.

Напівсистематичні методи аналізу дають можливість використовувати переваги систематичних та дробових методів аналізу. Відділення одних груп аніонів від інших за допомогою групових реактивів дає можливість відокремити заважаючі один одному аніони, а використання дробового методу дозволяє скоротити число послідовних аналітичних операцій. В цьому випадку групові реактиви використовуються не тільки для поділу аніонів, а й для виявлення даної групи аніонів.

При аналізі аніонів немає потреби розділяти їх у кожному окремому випадку. Найчастіше, в залежності від попередніх випробувань, що передують методу аналізу і дозволяють з деякою мірою вірогідності встановити наявності або відсутності тих чи інших аніонів, багато аніонів за спільної наявності можуть бути виявлені дробовим методом в окремих порціях досліджуваного розчину.

8.4 Перша аналітична група аніонів

Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , CNO^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $HCOO^-$, MnO_4^- , MnO_4^{2-} . Барієві солі аніонів I аналітичної групи є розчинними у воді. Аніони першої групи поділяють на три підгрупи:

- 1) аніони, солі срібла і цинку яких є нерозчинними у воді:
 S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$;
- 2) аніони, солі срібла яких є нерозчинними в азотній кислоті:
 Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- ;
- 3) аніони, солі срібла і цинку яких є розчинними у воді:
 NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

Реакції аніонів першої групи

Дія солей барію. Аніони I групи не осаджуються розчинними солями барію (на відміну від аніонів II групи).

Дія солей срібла. Розчинні солі срібла утворюють білі сирні осад з аніонами Cl^- , CN^- , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, жовтуватий пухкий осад з I^- і з Br^- , помаранчевий – з $[Fe(CN)_6]^{3-}$, чорний – з S^{2-} .

Решта аніонів I групи не осаджується іонами срібла з розбавлених розчинів. Однак із концентрованих розчинів нітритів, ацетатів і броматів осідають білі кристалічні осад $AgNO_2$, CH_3COOAg , $AgBrO_3$, які легко розчиняються у воді. Не утворюють осадів з Ag^+ лише солі HNO_3 , $HClO_3$ і $HClO_4$.

Методи аналізу суміші Cl^- , Br^- і I^- можна розділити на дві основні групи:

1. Методи, ґрунтовані на різній розчинності срібних солей галогеноводневих кислот.
2. Методи, ґрунтовані на використанні відмінності окисно-відновних потенціалів аніонів галогеноводневих кислот.

8.5 Друга аналітична група аніонів

F^- , VO_3^- , BO_2^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $S_2O_8^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , GeO_4^{2-} , PO_3^- , $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , IO_3^- , IO_4^- , $C_4H_4O_6^{2-}$, $[SiF_6]^{2-}$, SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} .

На відміну від іонів I групи, барієві солі яких є розчинними у воді, всі барієві солі аніонів II групи є нерозчинними у воді, але розчиняються (за винятком $BaSO_4$, $BaSiF_6$) в оцтовій, соляній та азотній кислотах. Більшість інших солей, утворених аніонами II групи (за винятком солей лужних металів), також є нерозчинними.

II групу аніонів поділяють на три підгрупи:

1) F^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , магнієві солі яких є нерозчинними у воді;

2) SO_4^{2-} , $[SiF_6]^{2-}$, барієві солі яких є нерозчинними в мінеральних кислотах;

3) IO_3^- , IO_4^- , VO_3^- , BO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , $C_4H_4O_6^{2-}$, SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} , магнієві солі яких є розчинними у воді, а барієві солі – розчинними в мінеральних кислотах.

Найбільш поширеними є ті сполуки ванадію, вольфраму і молібдену, які відповідають вищому рівню окислення цих елементів (тобто VO_3^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) і не осаджуються розчинами $(NH_4)_2S$, оскільки утворюють аніони тіокислот: VS_3^- , WS_4^{2-} , MoS_4^{2-} .

ТЕМА 9. ВИЯВЛЕННЯ ВІЛЬНИХ МЕТАЛІВ І НЕМЕТАЛІВ, ІДЕНТИФІКАЦІЯ СОЛЕЙ І ІНШИХ ІНДИВІДУАЛЬНИХ СПОЛУК І АНАЛІЗ ЇХ СУМІШЕЙ

9.1 Підготовка речовини до аналізу

Приступаючи до дослідження хімічного складу даної речовини, необхідно спочатку уважно її розглянути та підготувати відповідним чином до аналізу і лише після цього приступити до встановлення її хімічного складу.

Підготовка досліджуваної речовини до аналізу є дуже важливою частиною всього дослідження. Способи підготовки речовини залежать від характеру речовини і цілей дослідження. Аналізована речовина може бути твердою (солі, метали, сплави, руди, мінерали і т.п.), рідкою (рідини і розчини) і газоподібною (індивідуальні гази або газові суміші).

Для повного аналізу досліджуваної речовини достатньо взяти невелику її кількість, яка вимірюється міліграмами.

Часто потрібно визначити середній склад дуже великої кількості речовини. В цьому випадку склад відібраної для аналізу проби повинен відповідати середньому складу всієї маси речовини. Невелику кількість речовини, відповідної за своїм хімічним складом і властивостями всій масі досліджуваної речовини, називають **середньою пробой**.

Для взяття середньої проби відбирають необхідну кількість речовини, і якщо вона є твердою, то подрібнюють її на спеціальних млинах або розтирають у ступках, просівають через шовкове або металеве сито, а потім ретельно перемішують і відбирають з нього середню пробу. Якщо для аналізу дано рідину, то її попередньо ретельно перемішують і потім відбирають середню пробу.

Перед дослідженням речовину попередньо готують до аналізу.

До числа таких підготовчих операцій відносять: 1) відбір середньої проби; 2) приготування речовини для зважування; 3) зважування речовини; 4) приготування розчину для аналізу.

Масу проби аналізованої речовини, що відбирається для кількісного визначення макрометодом, вимірюють частками грама, мікрометодом – декількома міліграмами, а ультрамікрометодом – декількома мікрограмами.

Тим часом на виробництві зазвичай доводиться мати справу з великими кількостями сировини, напівпродуктів, готової продукції та інших технічних матеріалів, вимірюваними багатьма сотнями тонн. Тому дуже важливо, щоб хімічний склад відібраної для аналізу проби в точності відповідав середньому хімічному складу всієї партії аналізованого продукту.

Отже, перш за все, необхідно правильно відібрати більшу середню пробу від всієї маси матеріалу, а потім початкову пробу відібраного матеріалу поділити (зменшити) до отримання проб, необхідних для проведення хімічного аналізу. Завдання полягає в тому, щоб подрібнити і пе-

ремішати відібрану пробу, скоротити її масу і в той же час зберегти в остаточній пробі такий вміст компонентів, що дорівнює кількісному вмісту їх у всій масі початкової проби. Для того, щоб отримати пробу, достатню для повного і всебічного аналізу, а також необхідну на випадок повторного і арбітражного, тобто спірного, аналізу, виконуваного в особливому порядку, встановленому законом, як правило, відбирають від декількох десятків до декількох сотень грамів речовини.

Відбір середньої проби є однією з найважливіших підготовчих операцій. Відбір середньої проби має на меті отримати відносно невелику кількість вихідної речовини, в якій кількісний вміст усіх компонентів має дорівнювати кількісному вмісту їх у всій масі аналізованої речовини. Помилка на один або кілька відсотків, а іноді й частку відсотків, що допускається при аналізі, в результаті неправильного відбору середньої проби може призвести до грубих прорахунків.

Якісний аналіз виконують у дві стадії. Спочатку проводять попередні випробування, а потім переходять до систематичного аналізу катіонів та аніонів.

9.2 Попередні випробування

Попередні випробування дозволяють встановити наявність деяких елементів, які складно визначити при систематичному ході аналізу. Так, деякі іони не осідають повністю ні в одній групі, інші захоплюються в осад у процесі осадження окремих катіонів та аніонів, деякі руйнуються під час підкислення, нагрівання і т.п. Нарешті, ряд іонів доводиться вводити в аналізовану суміш під час систематичного аналізу. Тому їх попередньо знаходять дробовим методом в окремих пробах вихідного розчину.

Залежно від фізичного стану аналізованої речовини виконують різні попередні випробування.

Для попередніх випробувань, пов'язаних з нагріванням речовини, зазвичай достатньо невеликої кількості сухого зразка, розміром від просяного до конопляного зерна. Твердий зразок повинен бути ретельно подрібнений і добре перемішаний. Якщо аналізу піддається розчин, то його заздалегідь випаровують і випробуванням піддають сухий залишок.

Забарвлення полум'я. При внесенні в безбарвне полум'я пальника летких сполук деяких елементів полум'я забарвлюється. Наприклад:

Елемент	Забарвлення полум'я
натрій	жовте
кальцій	цегляно-червоне
стронцій	карміново-червоне
калій	фіолетове
барій	зелено-жовте
бор, мідь, вісмут	зелене
свинець, олово, сурма, миш'як	блідо синє

Нагрівання в порцеляновій чашці, мікротиглі або в гартівній трубці. Зразок аналізованої речовини поміщають у фарфорову чашку або тигель і потім нагрівають на полум'ї пальника. Температуру підвищують повільно і доводять її до 600 °С (температура червоного розжарювання). У процесі нагрівання зразка можуть спостерігатися термічний розклад, окислення, сублімація і хімічні реакції між окремими компонентами, що входять до складу досліджуваної речовини. При нагріванні невідомої речовини завжди потрібно дотримуватися крайньої обережності, оскільки ця речовина під час нагрівання може загорітися або навіть вибухнути. Тому спочатку випробовують тільки дуже малу кількість досліджуваної речовини. Іноді нагрівання речовини виконують в гартівній трубці.

Гартівні трубки – це пробірки з тугоплавкого скла довжиною близько 5–6 см і діаметром 0,5 см. Невелику кількість аналізованої речовини (близько 0,1 г) насипають на дно гартівної трубки, закріплюють трубку в горизонтальному положенні і повільно нагрівають у полум'ї газового пальника, уважно спостерігаючи за змінами, що відбуваються в речовині.

При цьому речовина може: а) повністю сублімуватися; б) сублімуватися частково; в) зовсім не сублімуватися.

Якщо речовину можна перегнати повністю, то слід припустити, що нелеткі сполуки відсутні; в разі часткової сублімації можна зробити висновок, що речовина складається лише частково з летких продуктів; якщо речовина не сублімується, то леткі сполуки відсутні.

Якщо речовина є нелеткою, то це вказує на відсутність солей ртуті й амонію, карбонатів, що розкладаються з утворенням двоокису вуглецю, органічних і елементоорганічних сполук, речовин, до складу яких входить кристалізаційна або адсорбована вода (гелі або гідрати) і т.д.

Якщо речовина сублімується, то за забарвленням сублімату також можна зробити ряд висновків:

- білий сублімат свідчить про можливу наявність солей амонію, хлориду і броміду ртуті, окисів миш'яку та сурми;
- жовтий – про наявність сірчистих сполук ртуті, миш'яку, йодиду ртуті й елементарної сірки;
- сірий або чорний – про наявність сполук ртуті, миш'яку, йодидів, органічних сполук тощо.

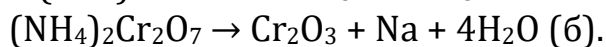
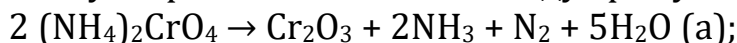
Під час нагрівання речовин у гартівній трубці поряд із сублімацією може відбуватися виділення парів і газів. Так, утворення крапель води вказує на наявність солей, що містять кристалізаційну воду, органічних сполук, гідроксидів, основних або кислих солей.

Виділення кисню свідчить про наявність перекисних сполук, нітратів, хлоратів, перманганатів та інших багатих киснем сполук; двоокису вуглецю – про наявність карбонатів, оксалатів і органічних сполук; окису вуглецю – про наявність оксалатів і органічних сполук; оксидів азоту – про наявність нітратів і нітритів; виділення хлору, бромоводню та йоду – про

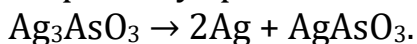
наявність хлоридів, бромидів і йодидів, гіпохлоритів, хлоратів, броматів, йодату та інших подібних сполук, що розкладаються під час нагрівання або вступають у реакцію окислення-відновлення; виділення аміаку свідчить про наявність солей амонію, ціанідів, роданидів і т.п.

Якщо речовина плавиться, то можливо наявні нітрати, нітрити, ацетати, карбонати і сульфати лужних металів, галун, сульфати заліза, цинку, міді, а також $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і т.п.

Якщо речовина змінює свій колір, то не виключена можливість наявності солей важких металів, що розкладаються з утворенням оксидів (наприклад, CuO , CdO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , PbO , NiO та ін.). Жовтий хромат амонію (а) і помаранчевий біхромат амонію (б) у процесі нагрівання розкладаються з утворенням зеленого оксиду хрому:



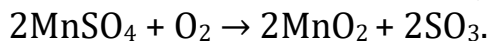
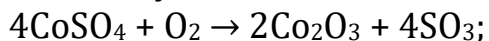
Жовтий арсеніт срібла стає темно-коричневим внаслідок утворення метаарсенату срібла і металевого срібла:



Молібдати і вольфрамат, реагуючи з відновниками, дають продукти реакції, забарвлені в синій колір:



Солі кобальту і марганцю під час нагрівання в суміші з нітратами, нітритами та хлорати лужних металів окислюються до три- і чотиривалентного стану:



Отримання забарвлених перлів. Дуже часто в якості попереднього випробування вдаються до отримання забарвлених перлів бури або фосфорної солі.

Реакції забарвлення перлів не завжди надійні, оскільки забарвлення перлів змінюється в залежності від температури нагрівання і концентрації досліджуваної речовини. Крім того, за наявності в досліджуваній речовині кількох елементів, що утворюють забарвлені сполуки, виходять перли змішані, які важко розрізняються за забарвленням:

Забарвлення перлів деякими елементами

Елемент	В окисному полум'ї	В відновному полум'ї
нікель	червоно бура	фіолетово-сіра
кобальт	синя	темно-синя
залізо	буровато-зелена	зелена
марганець	фіолетова	безкольорова
хром	смагдово-зелена	жовто-зелена
мідь	синя	червоно-бура

Дія розведеної сірчаної кислоти на випробувальну речовину. До частини аналізованої речовини на холоді доливають 2н розчин сірчаної кислоти і спостерігають виділення газів і парів:

CO_2 (газ без запаху) – виділяється в тому випадку, якщо у вихідній суміші містяться карбонати;

SO_2 (газ із запахом палаючої сірки) – за умов вмісту сульфідів (без виділення сірки) або тіосульфатів (з виділенням сірки);

H_2S (газ із запахом тухлих яєць) – в разі вмісту в досліджуваній речовині сульфідів;

HCN (газ із запахом гірко-мигдалю) – в разі вмісту ціанідів. Синильна кислота та її водні розчини є дуже отруйними. Незначний вміст її парів у повітрі (понад 0,003 г / л) є небезпечним для життя!

NO_2 (газ бурого кольору) – за умов вмісту нітритів.

У разі нагрівання суміші досліджуваної речовини з сірчаною кислотою також спостерігають виділення газів:

Cl_2 (зеленуватий газ зі специфічним різким запахом) виділяється в тому випадку, якщо у вихідній речовині містилися гіпохлорити;

CH_3COOH – при вмісті ацетатів;

O_2 (газ без запаху, що підтримує горіння) виділяється при вмісті у вихідній речовині перекисних сполук.

ТЕМА 10. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

10.1 Поняття про кількісний аналіз

Кількісний аналіз призначений для визначення кількісних співвідношень складових частин досліджуваної речовини. Іншими словами, кількісний аналіз дає можливість встановити кількісний елементний або молекулярний склад аналізованої речовини або вміст окремих її компонентів. У ряді випадків потрібно встановити вміст усіх елементів, іонів або сполук, що входять до складу даної досліджуваної речовини. Наприклад, при аналізі мідних сплавів (бронз і латуней) визначають вміст міді, олова, свинцю, цинку та інших елементів. При аналізі розчинів електролітних ванн, застосовуваних для нікелювання металів, визначають вміст Ni^{2+} , Zn^{2+} , CN^- , OH^- тощо.

В інших випадках потрібно встановити вміст деяких окремих елементів, іонів або сполук, що входять до складу аналізованого продукту. Так, при аналізі металевого сплаву хіміка-аналітика може цікавити лише вміст міді та олова, або ванадію і вольфраму, або алюмінію та магнію, або тільки заліза і т. д. Іноді визначають не тільки загальний вміст того чи іншого елемента (іона), але і форми знаходження його в досліджуваній речовині. Наприклад, при аналізі руди визначають не тільки загальний вміст сірки, але і вміст вільної (S^0), сульфідної (S^{2-}), піритної ($[\text{S}_2]^{2-}$) і сульфатної (S^{V}) сірки. До задачі кількісного аналізу входить також визначення різноманітних реакційно здатних (активних) атомів і функціональних груп у різних (переважно в органічних) сполуках. Сукупність хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів, застосовуваних для вирішення цього завдання, називають *функціональним аналізом*. До такого роду методів належать титриметричні, електрохімічні (потенціометричні, полярографічні та ін.), спектроскопічні (фотоколориметричні, спектрофотометричні, інфрачервона спектроскопія (ІЧС), ультрафіолетова спектроскопія (УФС)), метод комбінаційного розсіювання світла (КРС), ядерний магнітний резонанс (ЯМР), рентгеноспектроскопія, мас-спектроскопія, хроматографічні і інші методи.

Одним з важливих розділів кількісного аналізу є так званий *фазовий аналіз*, який має велике значення в кольоровій та чорній металургії.

Фазовий аналіз являє собою сукупність різноманітних хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів поділу і визначення окремих структурних (фазових) складових гетерогенних систем. До цих методів належать: хімічні та електрохімічні методи виборчого розчинення, рентгеноструктурний, петрографічний, металографічний, кристалооптичний, електрономікроскопічний, термографічний та ін.

10.2 Класифікація методів кількісного аналізу

Всі методи кількісного аналізу, в залежності від характеру експериментальної техніки, яка застосовується для визначення складових частин аналізованої речовини або суміші речовин, поділяють на **три групи: хімічні, фізичні та фізико-хімічні (інструментальні) методи аналізу.**

До хімічних методів аналізу відносяться:

1. Ваговий аналіз – вимірювання маси речовини, що визначається, або її складових частин, що виділяються в хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук.

2. Об'ємний аналіз – вимірювання об'єму рідких, твердих і газоподібних продуктів або їх водних і неводних розчинів.

Відомі різноманітні **об'ємні методи:**

1) **об'ємний титриметричний** – вимірювання об'єму витраченого на реакцію реактиву точно відомої концентрації;

2) **газовий об'ємний** – аналіз газових сумішей, оснований на виборчому поглинанні з аналізованої газової суміші компонента, що визначається, відповідними поглиначами;

3) **седиментаційний об'ємний**, оснований на розшаруванні дисперсних систем під дією сили тяжіння, що супроводжується відділенням дисперсної фази у вигляді осаду, і подальшому вимірі об'єму осаду в каліброваній відцентровій пробірці. Наприклад, у мікро- і ультрамікроаналізі вміст сірки знаходять шляхом окислення її до сульфата і подальшого осадження у вигляді осаду сульфату барію, що визначається зазначеним методом.

Ваговий аналіз оснований на точному вимірюванні маси досліджуваної речовини або її складових частин, що виділяються в хімічно чистому стані або у вигляді осаду точно відомого постійного складу, в якому міститься сполука або іон, що визначається.

Наприклад, визначення HCl за кількістю осаду AgCl , що виділився, відноситься до вагового методу аналізу. Масу одержуваного осаду визначають за допомогою аналітичних ваг. Вміст компонента у вихідній речовині обчислюють виходячи з вагових кількостей речовини, взятої для аналізу, і речовини, отриманої в результаті хімічної реакції (після відповідної обробки). Так, якщо з a грамів вихідної речовини отримано b грамів компонента, то процентний вміст цього компонента у вихідній речовині обчислюють за формулою:

$$x = \frac{b}{a} 100\%$$

Об'ємний аналіз оснований на вимірюванні об'єму розчину реактиву точно відомої концентрації, витраченого на реакцію з даною кількістю речовини, що визначається.

Наприклад, визначення вмісту HCl в соляній кислоті за об'ємом розчину AgNO_3 точно відомої концентрації, що пішов на реакцію утворення AgCl , відноситься до об'ємного методу аналізу. Додавання до визначеної речовини А розчину реактиву В відомої концентрації продовжують до завершення реакції, тобто до досягнення так званої *точки еквівалентності*. Об'єм витраченого розчину реактиву V_B точно вимірюють за допомогою спеціальних приладів.

Вагову кількість реактиву В, який пішов на реакцію, обчислюють множачи величину об'єму розчину реактиву (V_B) на вміст його в одиниці об'єму (T_B). Величину T_B називають **титром розчину**. Оскільки 1 грам-еквівалент аналізованої речовини А (E_A) вступає в реакцію з 1 грам-еквівалентом реактиву В (E_B), то вміст аналізованої речовини у грамах обчислюють із пропорції:

$$E_A - E_B;$$

$$g_A - V_B T_B;$$

$$g_A = \frac{V_B T_B E_A}{E_B}, \text{г}$$

або у відсотках:

$$x_A = \frac{V_B T_B E_A}{E_B} \cdot \frac{100}{a}, \%$$

де a – наважка речовини, г.

10.3 Відмінність вагового аналізу від об'ємного (титриметричного)

Для визначення однієї й тієї ж речовини в одному і тому ж об'ємі, наприклад, для визначення вмісту HCl в соляній кислоті, можуть бути використані різні методи (ваговий і титриметричний).

Ваговий метод аналізу відрізняється від титриметричного рядом особливостей.

1. В основі вагового методу аналізу лежить точне вимірювання маси, в основі об'ємного методу – вимірювання об'єму.

2. У ваговому аналізі вимірюють масу речовини, що визначається, або малорозчинного осаду, в якому містяться сполуки або іон, що визначається; в об'ємному аналізі вимірюють об'єм реактиву, використаного для реакції з аналізованою речовиною.

3. У ваговому аналізі використовують розчини основних вихідних реактивів приблизної концентрації; в об'ємному аналізі застосовують реактиви точно відомої концентрації.

4. У ваговому аналізі, як правило, розчини реактивів доливають до аналізованого розчину в надлишку; в об'ємному аналізі – у чітко еквівалентних кількостях.

5. У ваговому аналізі не має особливого значення питання, коли настав момент еквівалентності; в об'ємному аналізі вирішальне значення має фіксування точки еквівалентності, яку визначають за допомогою індикатора або іншим способом.

6. У ваговому аналізі потрібно багато часу для осадження речовини, декантування, фільтрування, промивання осаду, підготовки його до зважування і т.д. Всі операції в об'ємному аналізі виконуються швидше, ніж у ваговому аналізі, оскільки визначення в об'ємному аналізі, по суті, починається і закінчується процесом поступового додавання розчину реактиву до аналізованої речовини до завершення реакції. Так, для завершення визначення ваговим способом потрібно від 2 до 24 год, визначення об'ємним методом триває зазвичай від декількох хвилин до 1 год.

7. Ваговий аналіз відрізняється великою точністю порядку 0,01–0,005 %. Об'ємний аналіз менш точний, його точність становить 0,1–0,0%.

10.4 Аналіз великих і малих кількостей речовини

У кількісному аналізі доводиться мати справу з аналізом великих і малих кількостей досліджуваної речовини. Відповідно до цього розрізняють **мікро-, полумікро- і макрокількісний аналіз**.

Мікро- та напівмікрометод дозволяють застосовувати ваговий та об'ємний методи для аналізу дуже малих кількостей (близько 10 мг) речовини, що визначається, щоби зекономити реактиви і час для виконання аналізів.

Під час використання макрометоду аналізу мають справу з відносно великими кількостями речовин. У ваговому аналізі працюють із наважками, що перевищують 0,05–0,1 г, які зважують з точністю до десятих часток грама. В об'ємному аналізі вимірюють об'єми розчинів і газоподібних речовин, що перевищують 1 мл, і проводять відлік з точністю до 0,020–0,025 мл.

При використанні мікро- і напівмікрометоду працюють зі значно меншими кількостями речовин. Наважки беруть у межах від 1 до 50 мг і застосовують спеціальні мікроваги. Об'єми вимірюють за допомогою мікробюреток ємністю кілька мілілітрів, градуйованих на 0,01 мл, і роблять відліки з точністю до 0,0020–0,0025 мл.

Мікро- і напівмікрометоди є незамінними в тих випадках, коли в розпорядженні аналітика наявна дуже незначна кількість речовини.

Зазначені методи є дуже корисними і тоді, коли для аналізу є достатня кількість досліджуваної речовини.

Теоретичні основи мікро-, напівмікро- і макрометодів одні й ті ж.

В цьому відношенні між ними немає принципової різниці. Різниця полягає лише в застосовуваній техніці хімічного експерименту, в конструкції використовуваних приладів, апаратів і хімічного посуду.

Слід мати на увазі, що у процесі роботи з маленькими наважками речовини часто можуть відбуватися помилки, викликані неповнотою відділення речовини, що визначається, різною розчинністю осадів, значними втратами у процесі експериментування і т.д. Неминучими є втрати, які спостерігаються під час відділення елемента від інших компонентів аналізованої суміші. Тому потрібно суворо дотримуватися всіх вказівок щодо техніки виконання аналізу. Використовують по змозі методи безпосереднього (прямого) визначення багатьох елементів за наявності сторонніх речовин, а якщо це неможливо, то застосовують не більше однієї операції поділу.

При використанні мікрометодів у ваговому аналізі виникають деякі технічні труднощі через необхідність користуватися мікровагами. Методи аналізу, що дозволяють визначати тисячні й мільйонні частки міліграма речовини та оперувати об'ємами розчинів, що не перевищують 0,001 мл, називають *кількісним ультрамікроаналізом*. В мікро- й ультрамікроаналізі, так само, як і у макроаналізі, поряд із ваговим і об'ємним методами аналізу, широко застосовують також різноманітні фізико-хімічні методи аналізу.

ТЕМА 11. ОСНОВИ ВАГОВОГО АНАЛІЗУ

Ваговим аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірі маси досліджуваної речовини або її складових частин, що виділяються в хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук (точно відомого постійного складу).

Безпосереднє виділення з аналізованого продукту речовини, що визначається в хімічно чистому стані, являє в багатьох випадках дуже важку, а часом і нездійсненну задачу. Тому дуже часто речовину, що визначається, виділяють в осад у вигляді сполуки визначеного складу. Для цього зважену кількість (наважку) аналізованої речовини переводять у розчин, до отриманого розчину додають відповідний реактив, що реагує із одним з компонентів аналізованої суміші з утворенням малорозчинної сполуки. При цьому складова частина аналізованої речовини (катіони або аніони) виділяється з розчину у вигляді практично нерозчинного осаду. Осад, що виділився, відокремлюють від розчину фільтруванням або центрифугуванням, промивають, з метою видалення всіх розчинних у даному розчиннику домішок, висушують або прожарюють до постійної маси і зважують на аналітичних вагах.

11.1 Класифікація методів вагового аналізу

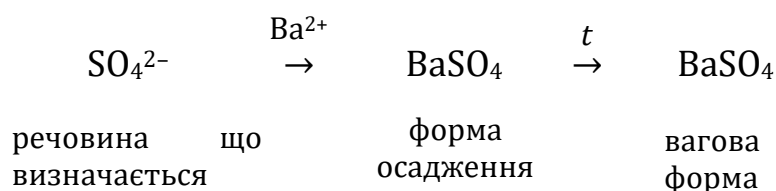
Всі численні вагові визначення можна розділити на три великі групи методів, а саме: *методи виділення, осадження і відгону*.

Методи виділення. У методах виділення компонент, що визначається, кількісно виділяють у вільному стані з аналізованої речовини і зважують на аналітичних вагах. Так, наприклад, кількісно визначають золото і мідь у сплаві. При розчиненні певної наважки сплаву в «царській горілці» отримують розчин, що містить іони золота і міді. В разі додавання до отриманого розчину перекису водню, що відновлює іони золота до елементарного золота і не справляє впливу на іони міді, все золото виділяється в елементарному стані. Золото, що виділилося, відфільтровують, промивають розведеним розчином соляної кислоти від сторонніх домішок, поміщають разом із фільтром в попередньо зважений фарфоровий тигель, висушують, прожарюють для видалення летких домішок і після охолодження зважують. За масою золота судять про вміст його в уже згадуваному сплаві.

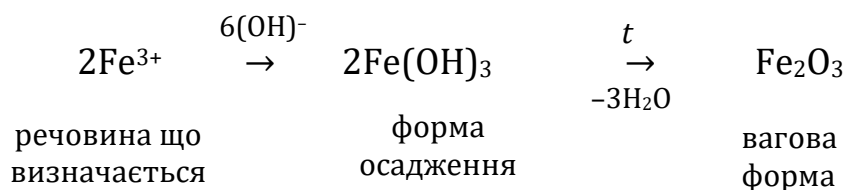
Якщо через промивні води і фільтрат, що залишився після відділення золота, пропустити за певних умов постійний електричний струм, то на попередньо зваженому, інертному по відношенню до розчину платиновому катоді кількісно виділяється металева мідь. Стосовно збільшення маси катода судять про вміст міді у сплаві. Описаний метод визначення золота у сплаві називають *ваговим*, а міді – *електроваговим*.

Методи осадження. У методах осадження компонент, що визначається, кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки чітко визначеного складу. Осад, що виділився, промивають, висушують або прожарюють. При цьому осад здебільшого перетворюється в нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних вагах.

У ваговому аналізі розрізняють: форму осадження, тобто форму, у вигляді якої осаджують речовину, що визначається, і вагову форму, тобто форму, у вигляді якої її зважують. Вагова форма може мати ту ж формулу, що і форма осадження. Наприклад, при визначенні сульфат-іонів ваговим методом, шляхом осадження їх іонами барію, формула форми осадження (осаду) і формула вагової форми, разі дотримання всіх необхідних умов аналізу, одна і та ж сама. Схема такого визначення подається в такий спосіб:



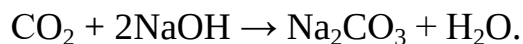
У деяких вагових методах визначення шляхом осадження формула вагової форми відрізняється від формули осаду. Наприклад, при визначенні іонів заліза, осаджених у вигляді гідроксиду, схема визначення є наступною:



Методи відгону. У методах відгонки компонент кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки. Відділення частини здійснюють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, що супроводжується виділенням летких продуктів. Методи відгону бувають прямими і непрямими.

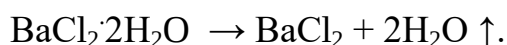
Прямі методи відгону. Леткий компонент, що визначається, поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням маси останнього обчислюють кількість компонента.

Прикладом прямого вагового визначення леткої речовини є визначення CO_2 в карбонатних породах, основане на розкладанні карбонатів кислотами:



Зразок карбонату розкладають у спеціальних приладах, що дозволяють вловлювати виділений CO_2 . Вміст CO_2 обчислюють за збільшенням маси поглинальної трубки, наповненої натронним вапном ($\text{CaO} + \text{NaOH}$).

Непрямі методи відгону. В непрямих методах визначення дізнаються масу залишку речовини після повного видалення речовини, що визначається. Різниця в масі до і після відгону речовини дає можливість обчислити кількість компонента, що визначається. Схема цього визначення:



Непрямі методи вагових визначень застосовують у разі визначення вологості матеріалів, кристалізаційної води у кристалогідратах, втрат під час прожарювання і т.п.

Переваги та недоліки вагового аналізу. Вагові методи аналізу дозволяють з відносно великою точністю визначати в даному зразку аналізованої речовини кількісний вміст окремих компонентів або концентрацію їх у розчині.

Ваговий аналіз придатний для визначення дуже багатьох металів (катіонів) і неметалів (аніонів), складових частин сплавів, руд, силікатів, органічних сполук і т.д.

Суттєвим недоліком вагового методу є велика тривалість визначень, яка набагато перевищує тривалість визначень, що здійснюються за допомогою об'ємних методів аналізу.

З цієї причини методи вагового аналізу втратили своє колишнє значення; у практиці їх замінюють сучасними експресними хімічними та фізико-хімічними методами.

Однак вагові методи, що відрізняються великою точністю, повністю зберігають своє значення під час арбітражних (спірних) аналізів і широко застосовуються у процесі виконання науково-дослідних робіт для порівняння аналітичних даних, отриманих різними методами. За допомогою вагового аналізу ведуть визначення з точністю до 0,01–0,005%, що перевищує точність об'ємних методів.

11.2 Техніка вагового аналізу

Взяття і розчинення наважки. Величина наважки речовини, яка піддається дослідженню, впливає на точність аналізу. Чим більше величина наважки аналізованої речовини, тим вище відносна точність результатів аналізу. Для розрахунку навішування необхідно знати приблизний вміст компонентів у досліджуваній пробі аналізованої речовини або її формулу.

Кристалічні осадки мають малий об'єм, аморфні – великий, отже, і величина наважки речовини повинна бути різною. Одержуваний осадок не повинен бути великим, тому що інакше зростають експериментальні труднощі, пов'язані з роботою з великими наважками, і потрібно більше часу для аналізу. У той же час величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб було зручно ним оперувати. Крім того, застосування занадто малих наважок може бути причиною значних відносних помилок під час зважування.

У ваговому аналізі допустима помилка під час зважування не повинна перевищувати 0,1 %.

Чим менше процентний вміст компонента у пробі, тим більше повинна бути наважка.

Взяття наважки для аналізу. Точне узяття наважки відіграє вирішальну роль у кількісному аналізі. Від точності, з якою взято наважку аналізованої речовини, залежить достовірність результатів аналізу. Особливі труднощі виникають під час взяття наважки гігроскопічних і летких речовин – це вимагає в окремих випадках створення спеціальних умов зважування і відбору наважок.

Для взяття наважок твердих речовин зазвичай застосовують годинникові стекла, спеціальні пробірки або бюкси, а для рідких речовин – крапельниці, маленькі колби ємністю 1–2 мл, желатинові капсули або піпетки із пришліфованим краном. Для взяття наважок легколетких речовин застосовують тонкостінні ампули, з яких перед їх заповненням видаляють повітря.

11.3 Техніка осадження осадів із розчинів

Кількість розчинника. Коли з розчину взятої проби осаджують кристалічний осадок, пробу розбавляють водою з таким розрахунком, щоб отримати приблизно 0,1 н. розчин. Якщо з розчину осаджують аморфний осадок, то наважку розчиняють у мінімальній кількості води, щоб отримати концентрований розчин.

Кількість осаджувача. Для осадження кристалічних і аморфних осадків кількість розчину осаджувача слід брати приблизно в 1,5 рази більше розрахованого.

Для осадження кристалічних осадів користуються розведеними розчинами осаджувача. Для осадження аморфних осадів користуються концентрованими розчинами осаджувача.

Осадження кристалічних осадів. Кристалічні осади осаджують під час нагрівання на водяній або повітряній бані. Як правило, не слід доводити розчин до кипіння, тому що додавання реактиву до киплячого розчину може викликати різке виділення пари і розбризкування, що веде до втрат. Осаджувач додають повільно по краплях за умов безперервного помішування розчину. Для перемішування користуються скляною паличкою, але потрібно стежити, щоб паличка не торкалася стінок і дна склянки і не дряпала скло. Кожного разу, коли паличку виймають зі склянки, її слід промивати дистильованою водою над склянкою.

Осаджувач необхідно доливати по стінці склянки. Коли осад збереться на дні й рідина над осадом стане прозорою, до неї доливають кілька крапель реактиву, щоб переконалися в повноті осадження. **Осаджений кристалічний осад не слід відразу фільтрувати, а його необхідно залишити постояти деякий час (1–6 годин) на водяній бані в накритій годинниковим склом склянці. Цю операцію називають дозріванням осаду.**

Осадження аморфних осадів. Аморфні осади осаджують з гарячих концентрованих розчинів і концентрованими розчинами осаджувача. Осадження проводять швидким збільшенням осаджувача, що дає можливість отримувати осади з мінімальною поверхнею.

Коли осадження закінчено, у стакан додають 100–150 мл гарячої води і швидко фільтрують, щоб уникнути пептизації аморфного осаду.

Фільтрування і промивання осадів. У кількісному аналізі застосовують беззольні фільтри, які згорають майже повністю (без залишку). Маса золи становить 0,00003–0,00007 г і зазвичай нею нехтують. Під час проведення точних аналізів масу золи, зазначену на обгортці пачки фільтрів, враховують при розрахунках. Іноді для фільтрування застосовують так звану паперову пульпу (подрібнений беззольний фільтрувальний папір). Осади, які легко відновлюються у процесі обвуглювання фільтрів і подальшого прожарення, бажано фільтрувати через пористі скляні та порцелянові тиглі або через спеціальні воронки із пластинками з пористого скла.

Залежно від розмірів частинок отриманого осаду застосовують паперові фільтри різного ступеня пористості. Випускають **три сорти беззольних фільтрів:**

- 1) синя стрічка – для дрібнозернистих осадів;
- 2) біла стрічка – для осадів середньої зернистості;
- 3) червона стрічка – для крупнозернистих і аморфних осадів.

Розмір фільтра визначається величиною осаду, а не об'ємом фільтрованої рідини. Тільки одна третина фільтра повинна бути заповнена

осадам. Розмір воронки підбирають так, щоб краї фільтра були на 0,5–1 см нижче краю воронки.

Вибір промивної рідини. Рідину для промивання вибирають у залежності від властивостей осаду. Зазвичай застосовують дистильовану воду, до якої додають невелику кількість речовин, що знижують розчинність осаду і перешкоджають пептизації. Однак ці речовини повинні легко видалятися з осаду під час підготовки його до зважування. При визначенні катіонів, осаджених у вигляді кристалічних осадів, промивання виконують розведеними розчинами солей амонію, що мають з осадам загальний іон.

Аморфні осади промивають розведеними розчинами електролітів, що перешкоджають пептизації (наприклад, NH_4NO_3). Сіль амонію, що залишилася в осаді після промивання, випаровується під час подальшого прожарювання осаду.

Виділення осадів з розчинів. Від якості, форми, структури і ступеня чистоти одержуваних осадів в значній мірі залежить точність і надійність результатів вагового аналізу. Форма, структура і ступінь чистоти осаду залежать від умов осадження і, головним чином, від швидкості осадження, тому обґрунтування оптимальних умов осадження є найважливішим елементом теорії осадження малорозчинних сполук за допомогою специфічних органічних і неорганічних реактивів.

Структура і властивості осадів, що утворюються, залежать від концентрації осаждженої речовини, осаджувача, тривалості осадження, температури, перемішування, розчинності осадів, що утворюються, рН середовища тощо.

Вплив швидкості осадження. Чим менше розчиняється речовина, тим швидше утворюються осади і дрібніше кристали. Чим більше швидкість утворення осаду, тим швидше порушується правильна орієнтація під час кристалізації. За умов швидкого осадження відразу з'являється багато центрів кристалізації. В результаті виходить багато дрібних кристалів. Дрібні кристали можуть збиратися у пластівці. За ще більшої швидкості осадження первинні центри кристалізації не встигають правильно орієнтуватися і розташовуються хаотично. В результаті виходять аморфні (драглисті, желатиноподібні й т.п.) осади.

Вплив концентрації. Випадінню осаду передуює пересичення розчину. У пересиченому розчині утворюються зародки кристалів речовини, які в міру дозрівання осаду збільшуються в розмірах. Швидкість утворення цих зародків і їх кількість залежать від ступеня пересичення. Чим більше пересичення, тим більше зародків. Тому у процесі осадження з концентрованих розчинів виходять дрібнокристалічні або аморфні осади.

Осадження з розбавлених розчинів, внаслідок малої кількості зародків кристалів, протікає повільніше, і у процесі осадження дрібні кристали зростають. Таким чином, **з розбавлених розчинів випадають крупнокристалічні осади.**

Вплив перемішування розчину. Перемішування сприяє зниженню високих місцевих концентрацій та збільшенню швидкості розчинення; кількість зародків кристалів при цьому зменшується та створюються умови для зростання великих кристалів. Тому осадження зазвичай виконують перемішуючи розчин.

Вплив температури. Зі зростанням температури розчинність осадів, як правило, збільшується, і великі кристали утворюються швидше. Отже, осадження необхідно виконувати з гарячих розчинів гарячими розчинами осаджувача.

Схема утворення кристалічних осадів. Схематично процес осадження може бути представлений таким чином:

- 1) Осаджувальна речовина + Осаджувач → Первинний осад;
- 2) Первинний осад → Вторинний (що дозріває) осад;
- 3) Дрібні частинки осаду → Великі частинки осаду.

Під час осадження осаду спостерігається його часткове розчинення: первинний осад безперервно розчиняється і, після досягнення межі перенасичення, знову випадає. Цей динамічний процес веде до розчинення дрібних і зростання великих зерен осаду. В результаті між осадом і частиною речовини, що знаходиться в розчині, настає стан динамічної рівноваги, при якому швидкість розчинення осаду дорівнює швидкості його утворення.

11.4 Вимоги, що висуваються до осадів

1. Розчинність. Перш за все, сполуки, у вигляді яких осаджують одну зі складових частин аналізованого розчину, мають бути практично нерозчинними в середовищі, з якого ведеться осадження. Лише в разі дотримання цієї умови можливе кількісне осадження. Можна знизити розчинність осаду, діючи надлишком реактиву.

2. Склад. Щоб обчислити за масою осаду або за його ваговою формою вміст елемента, що виділяється в осад, вагова форма осаду повинна відповідати певному постійному хімічному складу.

Сполуки змінного складу, навіть якщо вони мало розчиняються, є непридатними для вагового аналізу.

3. Структура. Утворення осаду супроводжується кількома супутніми процесами: пересичення, формування центрів кристалізації, зростання кристалів, коллоїдоутворення, коагуляція, адсорбція. Осадження виконують в умовах, що забезпечують отримання осаду, який має (по змозі) кристалічну структуру.

Осад кристалічної структури повинен відрізнятися мінімальною схильністю до забруднення і не захоплювати сторонніх домішок з аналізованого розчину, тобто осад повинен бути хімічно чистим.

Осадження малорозчинної сполуки повинно бути по змозі специфічним і не супроводжуватися утворенням осадів інших супутніх елементів. Так само

наявні в аналізованому розчині інші компоненти не повинні перешкоджати виділенню малорозчинної сполуки.

Таким чином, осад повинен бути практично нерозчинним, мати постійний склад і структуру, що забезпечує успішне виконання з ним подальших операцій фільтрування, промивання і перетворення його в певну вагову форму.

Причини забруднення осадів. Причиною забруднення осадів є *поєднане осадження*.

Поєднане осадження (співосадження) зумовлюється схильністю деяких сполук, добре розчинних у даному розчиннику, осідати під час утворення осаду спільно з малорозчинними сполуками. Наприклад, відносно добре розчинна сіль MgC_2O_4 осідає разом з малорозчинною сіллю CaC_2O_4 ; Na_2SO_4 – з BaSO_4 ; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – з BaSO_4 ; $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ – з BaSO_4 і т.д.

Співосадження може бути пояснено різними явищами:

1. Утворенням хімічних сполук між речовиною і наявними в розчині домішками.

2. Утворенням змішаних кристалів, що складаються з основної сполуки і домішок, що кристалізуються в тій же кристалічній формі.

3. Оклюзії, тобто захопленням осадом розчинних у даному середовищі домішок, що спостерігається за швидкого зростання кристалічних осадів. За умов оклюзії, на відміну від поверхневої адсорбції, забруднення осадів відбувається не тільки на поверхні, але і по всій масі осаду, всередині його кристалів.

4. Переходом домішок в осад після його утворення у процесі стояння (адсорбцією).

Адсорбція, або поглинання домішок (іонів або молекул) з розчину поверхнею частинок осаду, проявляється у всіх твердих речовин, але більш за все вона властива речовинам, які мають відносно велику питому поверхню.

Чим більше поверхня, тим сильніше адсорбція домішок, тим більше забруднення осаду. Тому до адсорбції більш схильні осад з розвиненою поверхнею, тобто аморфні осад.

Переосадження. Надійним засобом отримання чистих осадів є їх промивання дистильованою водою або відповідними розчинниками, а також повторне осадження (переосадження), яке полягає в розчиненні отриманого осаду і подальшому його вторинному осадженні.

ТЕМА 12. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄМНОГО АНАЛІЗУ

Об'ємним (титриметричним) методом аналізу називають метод кількісного аналізу, оснований на вимірюванні кількості реагенту, що вимагається для завершення реакції з даною кількістю речовини, що визначається.

Метод полягає в тому, що до розчину речовини А, що визначається, поступово додають розчин реактиву В відомої концентрації. Додавання реактиву В продовжують до тих пір, поки його кількість не стане еквівалентною кількості речовини А. Кількісні визначення за допомогою об'ємного методу виконуються дуже швидко. Час, необхідний для завершення визначення об'ємним методом, вимірюється хвилинами. Це дозволяє без особливої витрати праці виконувати кілька послідовних і паралельних визначень. Основою положенням об'ємного аналізу є французький вчений Ж. Л. Гей-Люссак.

Титрування. Кількісне визначення речовини А об'ємним (титриметричним) методом, при якому до розчину досліджуваного продукту повільно доливають розчин реагенту точно відомої концентрації в кількості, що відповідає вмісту речовини А, що визначається, називають **титруванням**. Слово «титрування» походить від слова «титр».

У так званих *методах безбюреткового титрування* не вимірюється об'єм витраченого на реакцію реактиву, тому немає необхідності знати точну концентрацію реагенту. В цьому випадку за допомогою лічильника підраховують число крапель витраченого розчину реагенту або вимірюють час, який пішов на титрування речовини.

Стандартний, або титрований, розчин (титрант). Розчин реагенту В точно відомої концентрації, застосовуваний для титрування в методах об'ємного (титриметричного) аналізу, називають *стандартним, або титрованим, розчином, або титрантом*.

12.1 Правило (закон) еквівалентності

Хімічні елементи або їх сполуки вступають у хімічні реакції один з одним в чітко визначених вагових кількостях, відповідних їх хімічним еквівалентам (грам-еквівалентам). Іншими словами, 1 грам-еквівалент однієї речовини реагує з 1 грам-еквівалентом іншої речовини. Це правило має велике значення в об'ємному аналізі; ним керуються під час розрахунку результатів аналізу.

Згідно із правилом еквівалентності:

$$n_A = n_B;$$

$$n = \frac{NV}{1000} = \frac{a}{E} = \frac{TV}{E}$$

де n_A, n_B – число грам-еквівалентів розчиненої речовини А і В;
 N – нормальність розчину, г-екв / л,
 V – об'єм розчину, мл,
 a – кількість розчиненої речовини, г;
 E – еквівалент розчиненої речовини;
 T – титр, г/мл.

Точка еквівалентності та кінцева точка титрування. Згідно з правилом еквівалентності, титрування необхідно продовжувати до тих пір, поки кількість доданого реагенту В не стане еквівалентною вмісту речовини А, що визначається. Наступаючий у процесі титрування момент, в якому кількість стандартного розчину реагенту В (титранту) стає теоретично чітко еквівалентною кількості речовини А, що реагує з реагентом В, згідно з визначеним рівнянням хімічної реакції, називають **точкою еквівалентності**.

Точку еквівалентності встановлюють різними способами, наприклад, за зміною забарвлення індикатора, що додається в розчин. Момент, при якому відбувається спостережувана зміна кольору індикатора, називають **кінцевою точкою титрування**. Дуже часто кінцева точка титрування не зовсім точно збігається з точкою еквівалентності, відповідною теоретичній точці кінця титрування. Точка еквівалентності настає в той момент, коли до розчину, що титрується, додано теоретично потрібну кількість реагенту В, яка без остатку реагує з речовиною А. Отже, теоретично в точці еквівалентності не повинно бути ні речовини А, ні реагенту В, якщо реакція їх взаємодії протікає кількісно.

Але реакції, що застосовуються в об'ємному аналізі, є оборотними і в точці еквівалентності практично не доходять до кінця. Це є однією з причин того, чому точка еквівалентності не завжди збігається з кінцевою точкою титрування.

У тих випадках, коли точка еквівалентності повністю або майже повністю збігається з кінцевою точкою титрування, за кількістю реагенту, витраченого на реакцію з обумовленою речовиною ($T_B V_B$), згідно з правилом (законом) еквівалентності, можна розрахувати кількість речовини у грамах (g_A), або у відсотках (X_A).

Коли ці точки не збігаються, вводять поправочний коефіцієнт, який обчислюють на основі даних, отриманих при титруванні в аналогічних умовах розчинів із відомим (еталонним) вмістом речовини.

Вимоги, що висуваються до реакцій. Реакції, що використовуються в об'ємному аналізі, повинні відповідати таким вимогам:

1) речовини, що вступають у реакцію, повинні реагувати в чітко певних кількісних співвідношеннях (стехіометричних відношеннях);

2) реакції, що протікають між визначальною речовиною і стандартним (титрованим) розчином реактиву, повинні протікати швидко та практично до кінця;

3) сторонні речовини, наявні в досліджуваному продукті, які переходять разом з основним визначальним компонентом до розчину, не повинні заважати титруванню речовини, що визначається;

4) точка еквівалентності повинна фіксуватися тим чи іншим способом різко і точно;

5) реакції повинні по змозі протікати за кімнатної температури;

6) титрування не повинно супроводжуватися побічними реакціями, які спотворюють результати аналізу.

Реагенти, що застосовуються при титруванні. В якості реагентів, що застосовуються при титруванні, використовують не тільки розчини твердих, рідких або газоподібних речовин у рідких розчинниках, але й гази, рідини, суміші рідин, тверді речовини і речовини, які генеруються фотохімічним або електрохімічним методами.

Реагентами служать луги, кислоти, окисники, відновники, осаджувачі, комплексоутворювачі, різноманітні солі, спирти, альдегіди, кетони, ангідриди, металоорганічні сполуки, барвники, комплексоутворювачі, гексаціановий ферат, гетерополікислоти, газоподібний водень, фтор, бром, йод, хлор, вода і багато інших речовин.

12.2 Умови титрування

У процесі титрування необхідно чітко дотримуватися умов, що забезпечують достатню швидкість виконання аналізу і досягнення необхідної точності кількісного визначення (тобто отримання надійних результатів аналізу).

Нижче вказані найбільш істотні **умови титрування**.

1. Місце титрування має бути ретельно підготовлене і добре освітлене денним або електричним світлом.

2. Застосовувані посуд і вимірювальні прилади мають бути ретельно вимиті й точно відкалібровані перед початком титрування.

3. Використовувані реактиви, побічні продукти, що вводяться в титрувальну суміш, дистильована або деіонізована вода повинні задовольняти пропонованим до них вимогам і не містити сторонніх домішок, які змінюють результати аналізу.

4. У тих випадках, коли на процес титрування впливають кисень або вуглекислий газ для запобігання побічним, небажаним реакціям, титрування виконують в атмосфері інертного газу (зазвичай в атмосфері газоподібного азоту).

5. Процес титрування повинен супроводжуватися ретельним і безперервним перемішуванням реагентів (вручну або за допомогою механічної або магнітної мішалки).

6. Титрування має завершуватися по змозі протягом 5–10 хв. і протікати в чітко контрольованих умовах температури, рН розчину, за наявності або відсутності індикатора і т.п. Якщо необхідно, титрування виконують з нагріванням або охолодженням.

7. Під час титрування слід, відповідно до методики визначення, підтримувати необхідну кислоту або лужну реакцію середовища, додавати до суміші необхідні електроліти (фон), органічні розчинники або екстрагенти, буферні суміші, комплексоутворювачі, каталізatori, індикатори і т.п.

8. Обраний індикатор або будь-який інструментальний метод визначення кінцевої точки титрування повинні забезпечувати найбільш чітку і різку фіксацію цієї точки титрування, яка по змозі збігається з точкою еквівалентності.

9. Титри застосовуваних стандартних розчинів перед титруванням повинні бути ретельно встановлені або перевірені за хімічно чистими установними речовинами.

10. Всі паралельні титриметричні визначення необхідно закінчити в один робочий день. Перенесення паралельних дослідів титрування на наступний день є можливим лише в разі повної впевненості у стійкості титру стандартного розчину, що застосовується для титрування. Якщо такої впевненості немає, слід на інший день знову перевірити титр титранту.

Значення титриметричних методів аналізу. Титрування являє собою дуже важливий метод кількісного аналізу, широко застосовуваний в практиці заводських, навчальних і науково-дослідних лабораторій для визначення складу різноманітних неорганічних, органічних та елементоорганічних сполук. Крім того, кількісні дані, одержувані методом титрування, використовуються для встановлення будови досліджуваних речовин, вивчення кінетики хімічних процесів, визначення констант дисоціації кислот і основ, відносної сили електролітів, дослідження механізму різноманітних хімічних перетворень, для розробки, модернізації та інтенсифікації методів синтезу, одержання особливо чистих елементів та їх сполук, забезпечення оптимальності хіміко-технологічних процесів і т. д.

12.3 Класифікація методів об'ємного аналізу

Залежно від типу використовуваних основних реакцій об'ємні (титриметричні) методи аналізу класифікують на наступні групи.

Методи нейтралізації або кислотно-основного титрування оснований на використанні реакцій нейтралізації кислот, основ, солей слабких кислот або слабких основ, які сильно гідролізуються у водних роз-

чинах, різноманітних неорганічних і органічних сполук, які проявляють у наведених розчинах кислі або основні властивості та ін.

Методи окислення-відновлення основані на використанні реакцій окислення-відновлення елементів, здатних переходити з нижчих ступенів окислення до вищих, і навпаки, а також іонів і молекул, які реагують з окисниками або відновниками, не піддаючись безпосередньому окисленню або відновленню.

Методи осадження основані на використанні реакцій осадження.

Методи комплексоутворення основані на використанні реакцій комплексоутворення, з яких найбільш широко застосовують реакції іонів металів із так званими комплексонами.

12.4 Загальне рівняння реакції титрування і висновки з нього

Методи встановлення точок еквівалентності. Встановлення (фіксування) кінцевої точки титрування, або точки еквівалентності, являє собою найважливішу операцію титриметричного методу аналізу, оскільки від точності визначення точки еквівалентності залежить точність результатів аналізу. Зазвичай кінець титрування встановлюють за зміною забарвлення розчину, що титрується, або індикатора, що вводиться на початку або у процесі титрування. Застосовують також безіндикаторні методи, основані на використанні спеціальних приладів, що дозволяють судити про зміни, які відбуваються в розчині у процесі титрування. Такі методи називають *фізико-хімічними*, або *інструментальними*, методами визначення точок еквівалентності. Вони основані на вимірі електропровідності, величин потенціалів, оптичної густини та інших фізико-хімічних параметрів розчинів, які різко змінюються в точці еквівалентності.

Загальне рівняння реакції титрування. Процес титрування можна представити у вигляді наступних загальних рівнянь:



де A, A^I, A^{II} – речовини, що визначаються і знаходяться в розчині, що титрується;

B – реагент (титрант);

D, E – продукти реакції речовини A з реагентом (титрантом) B ;

$B_{\text{надл}}$ – надлишок реагенту.

У міру титрування концентрація речовини A поступово зменшується до точки еквівалентності; в точці еквівалентності вона зменшується до мінімуму; після точки еквівалентності – залишається практично рівною нулю.

До точки еквівалентності концентрація реагенту В залишається рівною нулю, оскільки у міру додавання титрувального розчину реагент В вступає в реакцію з обумовленою речовиною. У точці еквівалентності в розчині з'являються сліди реагенту В після точки еквівалентності, зрозуміло, концентрація реагенту починає підвищуватися, оскільки концентрація речовини, що визначається, в цей час стає рівною нулю.

Концентрації продуктів реакції D і E відповідно, у міру вступу реагенту В у реакцію з речовиною А, поступово підвищуються, досягають максимуму в точці еквівалентності та практично залишаються постійними після точки еквівалентності.

Точку еквівалентності можна визначити наступними методами:

1) візуально – за зміною кольору розчину, якщо речовина А чи реагент В забарвлені, оскільки в точці еквівалентності концентрація речовини А зменшується до мінімуму, а концентрація реагенту В починає підвищуватися;

2) візуально – за появою помутніння або за зміною забарвлення розчину, що викликається утворенням продуктів реакції, або індикатора, якщо А і В є безбарвними;

3) фізико-хімічними (інструментальними) методами з подальшим аналізом кривих титрування, що відображають у процесі титрування зміни фізико-хімічних параметрів розчинів (наприклад, рН) незалежно від забарвлення А і В. Точку еквівалентності встановлюють за перетинанням кривих або за стрибком кривої титрування.

12.5 Загальні прийоми титрування

Пряме титрування. Найпростіший прийом титрування в об'ємному аналізі полягає в тому, що до певного об'єму розчину або до певної наважки речовини А, розчиненої у відповідному розчиннику, по краплях доливають із точно каліброваної бюретки стандартний розчин реагенту В.

Точку еквівалентності встановлюють за різкого зменшення S_A , що супроводжується, наприклад, зникненням забарвлення розчину (якщо речовина А забарвлена) або за початком підвищення S_B (за появою забарвлення розчину, якщо реагент В забарвлений), або за зміною забарвлення індикатора.

Якщо в розпорядженні аналітика є стандартний розчин необхідного реагенту В, то весь процес прямого титрування речовини А займає кілька хвилин.

Знаючи кількість стандартного розчину реагенту В, витраченого на реакцію з речовиною А, можна легко обчислити вміст речовини А.

Прикладом застосування прямого методу титрування є визначення вмісту HCl в технічній соляній кислоті за допомогою NaOH.

Зворотне титрування. Іноді з тих чи інших причин не можна застосувати метод прямого титрування. Тоді вдаються до так званого *методу зворотного титрування (титрування за залишком)*. Цей прийом полягає в тому, що до певного об'єму розчину або до певної наважки речовини А, розчиненої у відповідному розчиннику, доливають точно виміряний об'єм титрувального розчину реагенту В, взятий в надлишку. Надлишок реагенту В відтитровують стандартним розчином іншого допоміжного реагенту В₁ точно відомої концентрації. На титрування надлишку реагенту В повинно йти не менше 15–20 мл реагенту В₁ (макрометодом) або 1,5–2 мл (мікрометодом).

Наприклад, для визначення вмісту HCl в соляній кислоті невідомої концентрації можна додати до неї точно відведені кількість розчину AgNO₃, взятого з надлишком, а потім надлишок AgNO₃, який не прореагував, відтитрувати стандартним розчином відповідного реагенту, що реагує з іонами срібла, що не ввійшли в реакцію. Таким реагентом є роданід амонію, що вступає в реакцію з іонами срібла з утворенням малорозчинного AgSCN.

Якщо реакцію зворотного титрування вести рf наявності іонів заліза (III), то зайва крапля розчину допоміжного реагенту В₁ викликає забарвлення розчину в рожево-червоний колір, внаслідок утворення Fe(SCN)₃. Поява рожевого забарвлення свідчить про закінчення реакції.

Як і в разі прямого титрування, знаючи кількість стандартного розчину реагенту В, витраченого на реакцію з речовиною А, можна легко обчислити вміст речовини А.

Непряме титрування. Цей вид титрування має кілька варіантів.

Титрування замісника. Сутність цього варіанта полягає в наступному. До речовини А додають будь-який допоміжний реагент В₁, що реагує з ним із виділенням еквівалентної кількості нової речовини А₁, яку відтитровують стандартним розчином основного реагенту В. Іншими словами, замість безпосереднього титрування речовини А титрують його замісник А₁.

Пояснимо це на прикладі. Окисник KMnO₄ можна відтитрувати за допомогою стандартного розчину відновника. Але не всякий відновник придатний для цієї мети. Наприклад, Na₂S₂O₃, що є добрим відновником, не можна, з ряду причин безпосередньо застосувати для титрування таких сильних окисників, якими є KMnO₄, K₂Cr₂O₇, MnO₂ тощо.

Однак розчин Na₂S₂O₃ з успіхом застосовують для титрування такого слабкого окисника, як йод. Тому попередньо діють на KMnO₄ в кислому середовищі допоміжним реагентом KI (В₁, який реагує з KMnO₄ з виділенням йоду (А₁)). Йод виділяється в еквівалентній кількості по відношенню до KMnO₄. Якщо відтитрувати йод (замішувач перманганату (А₁)) стандартним розчином основного реагенту Na₂S₂O₃ (В), то можна обчислити кількість KMnO₄ (А).

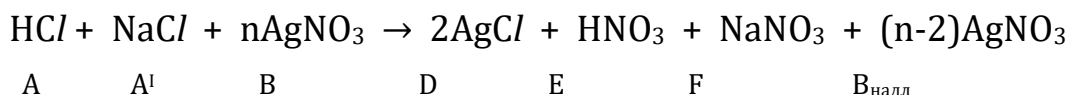
Кінець титрування визначають за допомогою індикатора – розчину крохмалю. За наявності йоду крохмаль забарвлюється в синій колір. У міру відновлення йоду тіосульфатом синє забарвлення крохмалю поступово зникає, а в точці еквівалентності розчин повністю знебарвлюється.

Кількість витраченого на реакцію основного реагенту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (В) еквівалентна кількості йоду, який виділився (A_1). Кількість йоду (замісника – A_1), у свою чергу, еквівалентна кількості KMnO_4 (А), що міститься у зразку. Знаючи, скільки основного реагенту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ витрачено на реакцію з I_2 , неважко обчислити вміст речовини KMnO_4 .

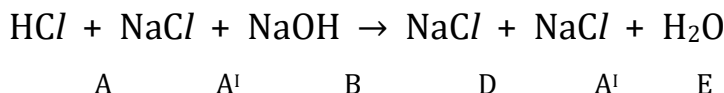
Визначення за вмістом продуктів реакції титрування. Вміст продуктів реакції D або E визначають у той чи інший спосіб після взаємодії речовини А з реагентом В.

Визначення за різницею. Якщо відомо або визначено вміст всіх компонентів A^I і A^{II} в розчині, легко можна обчислити вміст компонента А:

$$A = \sum A, A^I, A^{II} - \sum A^I, A^{II}$$



Наприклад, при аналізі суміші $\text{HCl} + \text{NaCl}$ спочатку прямим або зворотним титруванням стандартним розчином AgNO_3 визначають сумарний вміст $\text{HCl} + \text{NaCl}$:

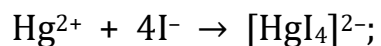


Потім прямим або зворотним титруванням стандартним розчином в окремій порції досліджуваного розчину визначають вміст у суміші HCl :

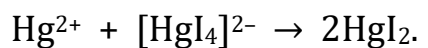
Знаючи сумарний вміст $\text{HCl} + \text{NaCl}$ і зміст HCl , розраховують вміст NaCl .

Реверсивне титрування. У багатьох випадках, з метою отримання більш надійних даних, виконують так зване *реверсивне титрування*, при якому розчином речовини, що визначається, титрують стандартний розчин реагенту. Наприклад, визначення азотної кислоти і нітритів, ґрунтоване на взаємодії їх з перманганатом калію в кислому середовищі, виконують титруючи кислий розчин перманганату калію аналізованим розчином. Такий спосіб титрування дає можливість запобігти розкладанню азотистої кислоти і окислення її киснем повітря. Завдяки цьому результати аналізу виявляються більш точними, ніж у разі використання прямого методу титрування.

Іншим прикладом може служити реверсивний метод титрування розчином солей ртуті (II), що визначаються, стандартного розчину йодиду калію. На початку титрування, коли в розчині знаходиться багато йодиду і мало іонів ртуті, протікає реакція:



а в кінці титрування за еквівалентного вмісту Hg^{2+} і $[\text{HgI}_4]^{2-}$



червоний
осад

Поняття «реверсивне титрування» не слід ототожнювати з поняттям «зворотне титрування», оскільки їх принципи є різними.

ТЕМА 13. ПРИГОТУВАННЯ СТАНДАРТНИХ РОЗЧИНІВ

Основним розчином в об'ємному аналізі є стандартний розчин вихідного реактиву, у процесі титрування яким визначають вміст речовини в аналізованій речовині. Приготування розчинів точно відомої концентрації вимагає дотримання особливих правил, виняткової точності й акуратності в роботі. Недотримання необхідних умов згодом неминуче відбивається на точності всіх об'ємних визначень, виконаних за допомогою приготованого стандартного розчину, і дуже часто призводить не тільки до необхідності переробляти аналіз, але і встановлювати знову титр вихідного розчину.

Існують різні способи приготування титрованих розчинів. Зазвичай готують 0,1; 0,05 або 0,01 н. розчини, які містять відповідно 0,1; 0,05 і 0,01 грам-еквівалента розчиненої речовини в 1 л розчину.

13.1 Приготування стандартного розчину за точною наважкою вихідної речовини

Найпростішим, на перший погляд, способом приготування розчину точно відомої концентрації, тобто такої, що характеризується певним титром, є розчинення точної наважки вихідної хімічно чистої речовини у воді або іншому розчиннику і розведення отриманого розчину до необхідного об'єму.

Знаючи масу (a) розчиненої у воді хімічно чистої сполуки й об'єм (V) отриманого розчину, легко обчислити титр (T_v) приготованого реактиву:

$$T_v = \frac{a}{V} \quad \text{г/мл}$$

Цим способом готують титровані розчини таких речовин, які можна легко отримати в чистому вигляді та склад яких відповідає точно певній формулі й не змінюється у процесі зберігання.

Зважування речовини виконують в пробірці з притертою пробкою, на годинниковому склі або в бюксі. З огляду на те, що деякі речовини дуже важко, а іноді – практично неможливо отримати в чистому вигляді або важко зважувати на аналітичних вагах, прямий метод приготування титрованих розчинів застосовують лише в окремих випадках. Таким шляхом можна приготувати титровані розчини речовин, які відрізняються великою гігроскопічністю, легко втрачають кристалізаційну воду, піддаються дії двоокису вуглецю повітря і т.д.

13.2 Установка титру розчину за допомогою установної речовини

Другий спосіб установки титрів оснований на приготуванні розчину реактиву приблизно необхідної нормальності і подальшому точному визначенні концентрації отриманого розчину.

Титр або нормальність приготовленого розчину визначають, титруючи ним розчини так званих *настановних речовин*.

Настановною (стандартною) речовиною називають хімічно чисту сполуку точно відомого складу, що застосовується для установки титру розчину іншої речовини.

На основі даних титрування речовини обчислюють точний титр або нормальність приготовленого розчину. Для приготування титрувального розчину розчиняють у воді зважену на технічних вагах наважку або змішують із водою певний об'єм розчину даної речовини приблизно відомої концентрації; розбавляють отриманий розчин до необхідного об'єму і встановлюють його концентрацію за розчином іншої (установчої) речовини, концентрація якої точно відома. Розчин хімічно чистої установочної речовини готують розчиненням у воді обчисленої її кількості (зваженої на аналітичних вагах) і подальшим доведенням об'єму розчину до певної величини в мірній колбі. Окремі (аліквотні) частини приготованого таким чином розчину відбирають із мірної колби піпеткою і титрують їх розчином, титр якого встановлюють. Титрування виконують кілька разів і беруть середній результат.

Іноді замість відбору аліквотних частин розчину беруть окремі точні наважки настановної речовини, розраховані на одне титрування (на 20–25 мл 0,1 н розчину), розчиняють їх у воді й отриманий розчин титрують. Титрування аліквотних частин, що відбираються за допомогою піпеток, називають *методом піпетування*; титрування точних наважок – *методом окремих наважок*.

Установча речовина повинна відповідати таким вимогам:

1. Мати кристалічну структуру і відповідати певній хімічній формулі.
2. Хімічний склад повинен відповідати її формулі.
3. Не містити сторонніх домішок вище допустимої межі, що встановлюється ДСТУ для даної речовини марки «х. ч.».
4. Способи очищення настановної речовини від супутніх домішок (кристалізація, екстракція, сублімація та ін.) повинні бути доступними в аналітичній лабораторії.
5. Хімічно чиста установча речовина не повинна бути гігроскопічною, але має порівняно добре розчинятися.
6. Розчини установочної речовини не повинні змінювати свого титру у процесі зберігання і зіткнення з повітрям.

7. Установча речовина має відрізнятися по змозі найбільшою еквівалентною вагою. Чим більше еквівалентна вага речовини, тим більше точність установки титру розчину, оскільки при зважуванні речовини з великою молекулярною вагою помилки зважування виявляються незначними.

13.3 Установка титру розчину за допомогою іншого титрованого розчину

Дуже часто титри встановлюють титруванням встановлюваного розчину іншим титрованим розчином, приготованим одним із зазначених вище способів. Наприклад, встановити титр розчину їдкого натру можна за допомогою титрувального розчину хлористоводневої кислоти, титр якого встановлений, в свою чергу, за допомогою хімічно чистих карбонату або тетраборату натрію.

Приготування титрованих розчинів за «фіксаналом». Дуже часто на практиці для приготування титрованих розчинів використовують приготовані на хімічних заводах або у спеціальних лабораторіях точно відважені кількості твердих хімічно чистих сполук або точно відведені об'єми їх розчинів, необхідні для приготування титрованих розчинів певної нормальності. Зазначені речовини поміщають у спеціальні скляні ампули і запаюють. Такі запаєні ампули з певною кількістю речовини називають **фіксанали**. Для приготування необхідного титрувального розчину ампулу розбивають над спеціальною воронкою пробивним пристроєм, вміст її кількісно переводять у мірну колбу і доводять об'єм водою до мітки. Зазвичай в ампулах міститься 0,1 г-екв речовини, тобто стільки, скільки потрібно для приготування 1 л точно 0,1 н. розчину.

Правила, яких слід дотримуватися під час приготування титрованих розчинів і визначення їх титрів.

1. Початкова речовина, що застосовується для приготування стандартного розчину, має бути по змозі хімічно чистою.

2. Початкова речовина має легко і швидко реагувати з речовинами, що титруються.

3. Розчин вихідної речовини повинен зберігатися довгий час без зміни.

4. Реакції, що протікають між вихідною і визначальною речовинами, мають виконуватися по змозі методом прямого титрування.

5. Процес титрування повинен закінчуватися швидко і чітко. Кінцева точка титрування повинна визначатися легко і точно.

6. Встановлювати титри бажано або шляхом розчинення розрахованої наважки вихідної речовини в певному об'ємі, або за допомогою встановленої речовини методом окремих наважок. При цьому наважка повинна бути по змозі великою (кілька сотень міліграмів),

7. Для запобігання помилкам під час титрування необхідно піклуватися про те, щоб об'єм стандартного розчину, що витрачається на титрування речовини А, приблизно дорівнював 20 мл (у разі користування бюреткою ємністю 25 мл). Краще використовувати для титрування такі кількості речовини, щоб на титрування було потрібно близько 40 мл розчину (за умов користування бюреткою ємністю 50 мл). При менших об'ємах витрачених реактивів і у разі користування макробюретками відносна помилка буде перевищувати допустиму похибку в результаті зниження точності вимірювання.

8. Не слід обмежуватися одним або двома паралельними визначеннями. Необхідно виконувати титрування до тих пір, поки не буде отримано принаймні три результати, які сходяться у процесі установки титру.

9. Приготовлені титровані розчини повинні зберігатися в умовах, що виключають їх забруднення та зміну концентрації внаслідок поглинання вологи повітря, а також випаровування. Титри не повинні змінюватися із плином часу.

10. Посуд та вимірювальні прилади, що застосовуються в об'ємному аналізі, повинні бути ретельно вимиті, прокалібровані, підготовлені до титрування і мають зберігатися в чистому місці.

11. Точність, з якою виконують титрування, вимірювання об'ємів та наступні обчислення, повинна відповідати точності зважування. Тому абсолютно неприпустимо зважувати наважки вихідних або настановних речовин на технічних вагах із точністю до 0,1 та 0,01 г і потім вимірювати об'єми за допомогою точних вимірювальних приладів із точністю до сотих часток мілілітру.

13.4 Безбюреткові методи титрування

За останній час, в зв'язку зі зростанням вимог промисловості щодо швидкості й точності кількісного визначення та можливості автоматизації процесів титрування, все більшого значення набувають *безбюреткові методи титрування*.

У той час як в основі звичайних (бюреткових) методів титрування лежить вимір об'ємів титранту за допомогою бюреток найрізноманітніших конструкцій, в безбюреткових методах титрування бюретки не застосовуються; витрата титранту відраховується автоматично за допомогою приладів, які фіксують, наприклад, число крапель стандартного розчину, витрачених на титрування речовини, що визначається.

Класифікація методів безбюреткового титрування

- 1) вагове (гравіметричне) титрування;
- 2) крапельне титрування, або титрування за кількістю крапель;
- 3) титрування за часом.

Вагове (гравіметричне) титрування. Принцип вагового (гравіметричного) титрування полягає у зважуванні стандартного розчину реактиву В, вміст реагенту в якому виражається у вагових одиницях: числом грамів розчиненої речовини в 1 г розчину, або числом грам-еквівалентів розчиненої речовини в 1 кг розчину.

Ваговий метод титрування застосовують у мікро- і ультрамікроаналізі. Метод дозволяє уникнути помилок, що відбуваються при відліку об'ємів у процесі роботи навіть із мікробюреткою, оскільки виміряти об'єм у звичайній бюретці з точністю до 0,01 мл, а в мікробюретці до 0,001 мл дуже важко, в той час як відважити розчин із точністю до 0,01 г і 0,001 г не становить особливих труднощів.

За умов вагового титриметричного визначення точність результатів аналізу, в порівнянні з бюреточними визначеннями, може бути підвищена в кілька разів.

Вагове титрування застосовують у методах нейтралізації, окислення – відновлення й осадження. Найвища досяжна точність становить 0,0015 %.

Крапельне титрування. Принцип методу полягає в тому, що до розчину речовини, що визначається, додають по краплях розчин реактиву і автоматично враховують за допомогою лічильника число витрачених на титрування крапель.

Для подальшого обчислення необхідно знати вміст реактиву в одній краплі розчину. При цьому немає необхідності вимірювати об'єм краплі або знати точний титр розчину реактиву.

Крапельне титрування застосовують у методах нейтралізації й осадження.

Титрування за часом (темпометричне титрування). Принцип методу оснований на рівномірній подачі титранту в аналізований розчин. Завдяки цьому вимір об'єму титранту замінюється вимірюванням часу титрування.

Титрування за часом відрізняється багатьма перевагами, в порівнянні з іншими об'ємними методами: усувається ряд помилок, неминучих при відрахуванні об'єму, збільшується швидкість визначення і здійснюється повна автоматизація процесу титрування.

Титрування за цим способом застосовується в методах нейтралізації, окислення-відновлення, осадження і комплексоутворення.

Вміст речовини розраховується за формулою:

$$g_A = T_{B/A \cdot \text{сек}} \cdot t,$$

де g_A – маса речовини, що визначається, г;

$T_{B/A \cdot \text{сек}}$ – титр стандартного розчину В за речовиною А, виражений у грамах, еквівалентний кількості реактиву В, що витрачається в 1 сек (г / сек);
 t – час титрування, сек.

13.5 Автоматичні методи титрування

Лабораторні автоматичні прилади дають можливість виконувати масові однотипні аналізи; титрувати рідини, що містять радіоактивні ізотопи, отруйні або вибухонебезпечні речовини; виконувати аналіз розчинів, забарвлення яких або утримання в них твердих частинок заважають застосуванню індикаторів; титрувати за допомогою нестійких титрантів, які реагують із киснем або двоокисом вуглецю, що знаходяться в повітрі; вивчати кінетику хімічних і біохімічних реакцій. Титрант-аналізатори промислового типу дозволяють контролювати майже всі хіміко-технологічні процеси, а в деяких випадках – і регулювати їх.

Методи автоматичного титрування можна класифікувати за такими ознаками:

- *за типом хімічної реакції, що відбувається у процесі титрування* (нейтралізації, окислення-відновлення, осадження, комплексоутворення, витіснення і заміщення);
- *за способами дозування розчину титранта* (об'ємний, ваговий, кулонометричний);
- *за способом визначення точки еквівалентності* (електрохімічні методи: потенціометричний, кондуктометричний, амперометричний, високочастотний; оптичні: фотометричний, нефелометричний, колориметричний; термoxімічний, манометричний).

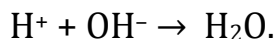
Автоматичні аналізатори. Доцільність автоматизації операцій, пов'язаних з титруванням, визначається умовами застосування тих чи інших схем. Повністю автоматизовані установки необхідні в разі багаторазового виконання одного і того ж аналізу в потокових виробничих процесах.

ТЕМА 14. МЕТОДИ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ, АБО МЕТОДИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Методи нейтралізації ґрунтуються на застосуванні реакцій нейтралізації. Основним рівнянням процесу нейтралізації у водних розчинах є взаємодія іонів гідроксонію (або водню) з іонами гідроксили, що супроводжується утворенням слабо дисоційованих молекул води:



або:



Методи нейтралізації дозволяють кількісно визначати кислоти (за допомогою титрованих розчинів лугів), основи (за допомогою титрованих розчинів кислот) та інші речовини, що реагують у стехіометричних співвідношеннях із кислотами і основами у водних розчинах (наприклад, солі амонію, що реагують із лугами; карбонати, що реагують із кислотами і т. п.).

Застосовуючи спеціальні прийоми титрування, методами нейтралізації можна визначати вміст багатьох солей, диференційовано (окремо) титрувати суміші сильних, слабких і дуже слабких кислот, а також суміші основ і солей в наведених розчинах.

14.1 Титрування кислотами і основами

Користуючись будь-яким титрованим розчином, що містить іони гідроксонію (наприклад, розчином НСІ), можна титрувати основи; титрованим розчином основ титрують кислоти. Техніка визначення полягає в тому, що до певної кількості розчину основи (або кислоти) поступово доливають із бюретки розчин кислоти (або основи) до настання точки еквівалентності. Кількість основи (або кислоти), що міститься в досліджуваному розчині, обчислюють за об'ємом титрованого розчину кислоти (або основи), витраченого на нейтралізацію певного об'єму розчину аналізованого зразка або наважки досліджуваного продукту.

Визначення точки еквівалентності за допомогою індикаторів. Точне встановлення точки еквівалентності, тобто того моменту, коли кількість доданого реактиву В стане еквівалентною кількості речовини А, що реагує з ним, має дуже важливе значення в об'ємному аналізі взагалі та в методі нейтралізації особливо.

Практично момент еквівалентності (точку еквівалентності) встановлюють індикаторним методом за зміною забарвлення індикатору, 1–2 краплі розчину якого додають до розчину.

Фізико-хімічні, або інструментальні, методи встановлення точки еквівалентності. У зв'язку з тим, що кольорові індикатори ви-

являються не придатними для встановлення точки еквівалентності під час титрування сильно забарвлених або каламутних розчинів, розроблені й широко застосовуються інші способи встановлення точки еквівалентності, основані на спостереженні властивостей розчину, різко змінних у момент еквівалентності. Великого значення набули так звані *фізико-хімічні*, або *інструментальні, методи* встановлення точки еквівалентності, основані на вимірі за допомогою спеціальних приладів деяких величин, що характеризують яку-небудь властивість розчину (наприклад, електропровідність), яка змінюється у процесі титрування поступово, а в точці еквівалентності – різко. До цих методів титрування відносяться кондуктометричні, високочастотні, потенціометричні, амперометричні та деякі інші.

Графічний метод зображення процесу нейтралізації. В ході нейтралізації рН розчину, що титрується, змінюється в залежності від об'єму доданого стандартного розчину (V_B) і від його титру (T_B). Отже, якщо на осі абсцис відкладати процентний вміст кислоти або лугу, що залишається в розчині в різні моменти титрування, або кількість доданого стандартного розчину в мл, а на осі ординат – відповідні їм значення рН розчину, то виходить ряд точок, з'єднавши які можна уявити хід зміни рН у процесі нейтралізації.

Кожен процес нейтралізації можна представити графічно у вигляді кривої титрування, що зображає зміну величини рН розчину в міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину кислоти або лугу.

Побудову кривої титрування (рис.14.1) ведуть з таким розрахунком, щоб показати значення рН розчину, відповідні найголовнішим моментам титрування.

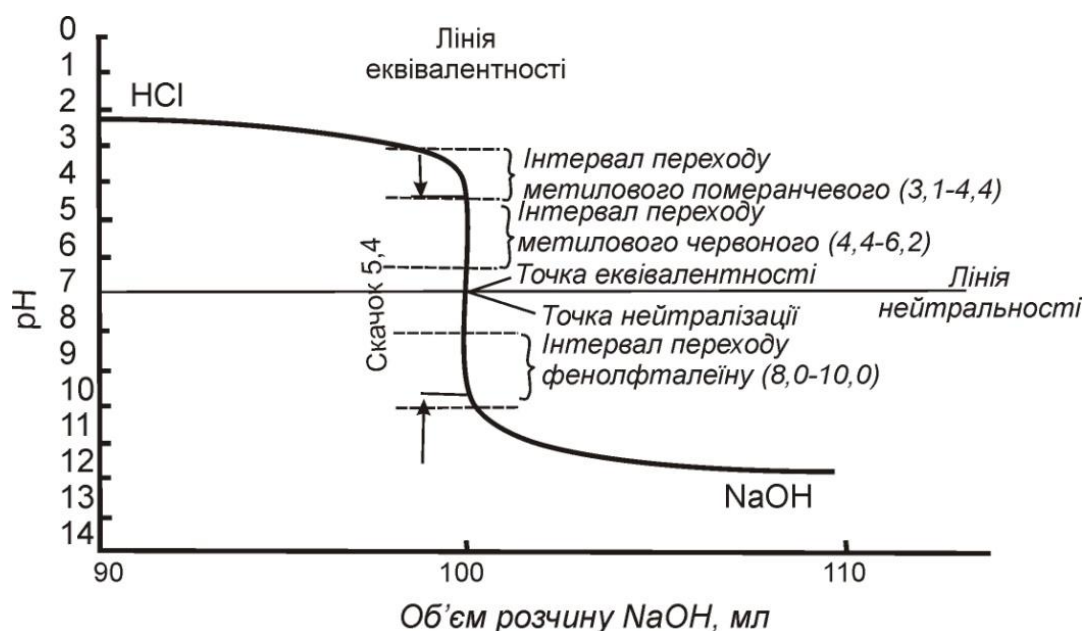


Рис.14.1– Крива титрування 0,1н розчину HCl/0,1н розчином NaOH

Значення рН розчинів, які відповідають різним моментам титрування, обчислюють за формулами, що виражає значення концентрацій іонів водню у воді, у водних розчинах кислот, основ, солей і, нарешті, в буферних сумішах.

Значення кривих нейтралізації. Криві титрування дають можливість простежити зміну рН розчину в різні моменти титрування, вивчити вплив температури і концентрації реагуючих речовин на процес нейтралізації, встановити кінець титрування і, як буде показано надалі, зробити правильний вибір індикатору.

14.2 Поняття про індикатори

Одним з найбільш широко застосовуваних способів фіксації точки еквівалентності є **індикаторний метод**, оснований на взаємодії розчину з індикатором. При цьому кінцеву точку титрування визначають за зміною кольору, появою або зникненням осаду (або каламуті), випромінюванням світла тощо.

Індикаторами називають такі речовини, які дають можливість із певним ступенем достовірності встановити кінцеву точку титрування. При правильному виборі індикатору точка еквівалентності збігається з кінцевою точкою титрування.

Внутрішні і зовнішні індикатори. Найбільш часто індикатор вводять до титрувального розчину. У процесі титрування індикатор весь час знаходиться в титрувальному розчині. Такого роду індикатори називають **внутрішніми індикаторами**.

Іноді під час титрування відбирають краплю розчину і поміщають її на індикаторний папір (фільтрувальний папір, попередньо просочений розчином індикатору) або змішують її з краплею розчину індикатору на годинниковому склі, порцеляновій платівці або білому папері. Такого роду індикатори називають **зовнішніми**. Титрування із зовнішніми індикаторами викликає неминучі втрати аналізованого розчину. Тому в наш час індикаторні методи, основані на використанні зовнішніх індикаторів, витісняються фізико-хімічними (інструментальними) методами фіксації точки еквівалентності.

Оборотні та необоротні індикатори. Індикатор може являти собою оборотну систему, що змінюється в ту або іншу сторону в міру зміни того чи іншого фізико-хімічного параметра (наприклад, концентрації речовини, що визначається, рН розчину, окислювально-відновного потенціалу і т.п.). Такого роду індикатори називають **оборотними**. До них, наприклад, відносяться кислотно-основні індикатори, що застосовуються в методі нейтралізації; ці індикатори здатні змінювати своє забарвлення практично будь-яке число раз, у міру зміни рН в залежності від кислоти або лужної реакції середовища. Відомі також і **незворотні індикатори**,

за допомогою яких можливо спостерігати кінцеву точку титрування тільки один раз, що зумовлюється незворотною зміною хімічного складу і будови індикатору. До числа таких індикаторів відносяться багато окислювально-відновних індикаторів, які у процесі окислення-відновлення піддаються хімічному руйнуванню. Так поведуться, наприклад, деякі органічні барвники.

Індикатори, що утворюються в процесі титрування. У ряді випадків індикаторного титрування роль індикатору виконує одна з речовин, які беруть участь у реакції або утворюються у процесі титрування. Прикладами такого роду титрування є:

1) титрування відновників перманганатом, надлишок якого забарвлює розчин у малиново-червоний колір;

2) титрування броматом у кислому розчині, що супроводжується, за надлишку бромату утворенням елементарного броду, забарвленого в жовто-бурий колір;

3) титрування йодату в концентрованому солянокислому розчині, що супроводжується виділенням елементарного йоду і подальшим його знебарвленням за надлишку йодату.

Класифікація індикаторів. Залежно від типу використовуваної реакції при титруванні індикатори поділяють на такі групи:

Кислотно-основні індикатори, що реагують на зміну рН розчину. Ці індикатори широко застосовуються в методах нейтралізації й колориметрії для визначення рН середовища. До них відносяться фенолфталеїн, метиловий помаранчевий та ін.

Окисно-відновні (ред-окс) індикатори, що реагують на зміну окисно-відновного потенціалу системи. Ці індикатори широко застосовуються в методах окислення-відновлення. До них відносяться дифеніламін, азобарвники і т.п.

Комплексометричні індикатори, що реагують на зміну рКt.

Ці індикатори широко застосовуються в методах комплексоутворення. До них відносяться еріохром чорний Т, ксиленоловий помаранчевий та ін.

Адсорбційні індикатори, що реагують на зміну концентрації іонів, осаждених у вигляді малорозчинних сполук (наприклад, галогенідів срібла). До них відносяться флуоресцеїн та еозин.

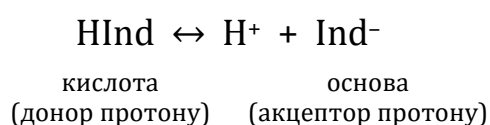
Відомі також **інші типи індикаторів:** радіоактивні, хемілюмінесцентні, флуоресцентні (люмінесцентні), флотаційні та ін.

Найбільше значення з них мають радіоактивні індикатори, що являють собою радіоактивні ізотопи деяких елементів.

Радіоактивні ізотопи застосовують у процесі вивчення процесів осадження, екстракції, хроматографічного розділення, дистиляції, розчинення, адсорбції, кінетики реакцій і т.п.

Дія хемілюмінесцентних індикаторів ґрунтується на виникненні або зникненні випромінювання видимого світла у процесі окислювально-відновних реакцій за певних значень рН середовища. До їх числа відносяться: люмінол, сілоксен та ін. Флуоресцентні, або люмінесцентні, індикатори за умов освітлення ультрафіолетовими променями у процесі титрування за певного значення рН розчину викликають не зміну забарвлення розчину, а зміну кольору люмінесценції, який не залежить від забарвлення і ступеня прозорості титрувального розчину. До їх числа відносяться родамін 6Ж, еозин, резорурфін, хінін, риванол та ін.

Кислотно-основні індикатори. Індикатори, що застосовуються в методі нейтралізації, являють собою органічні речовини; це слабкі електроліти, що володіють кислими або основними властивостями:



де HInd – молекулярна форма індикатору;

Ind^- – іонна форма індикатору (аніон).

Індикатори, що змінюють забарвлення на всьому протязі шкали рН

Поряд з індивідуальними індикаторами іноді застосовують універсальні індикатори. **Універсальні індикатори** змінюють своє забарвлення за різних значень рН на всьому протязі шкали рН.

Змішані індикатори. Іноді замість одного індикатору додають суміш двох індикаторів, або суміші індикатору і нейтрального барвника, що не втрачає свого забарвлення за різних значень рН. Наприклад, замість метилового помаранчевого застосовують його суміш з індигокарміном. Ця суміш має в лужному розчині жовто-зелене забарвлення, яке в кислому розчині переходить у фіолетове. Суміш метилового помаранчевого і ксиленолціанолового в 50%-му спирті має в лужному розчині зелене забарвлення і червоне – в кислому. Такого роду індикатори називають **змішаними індикаторами**.

Змішані індикатори дають можливість зробити перехід забарвлення більш контрастним і досить виразним у відносно вузьких межах рН, що збільшує точність результатів титрування. Наприклад, змішаний індикатор, що складається з 0,1%-го водного розчину крезолового червоного і 0,1%-го розчину тимолового блакитного (1:3), дозволяє точно встановити точку еквівалентності, відповідну нейтралізації карбонату до бікарбонату (рН = 8,3). При рН = 8,2 цей змішаний індикатор має рожевий колір, а при рН = 8,4 – фіолетовий.

З інших змішаних індикаторів вкажемо такі:

а) метиловий червоний – бромкрезоловий зелений ($pT = 4,3$) змінює забарвлення від помаранчевого до синьо-зеленого;

б) фенолфталеїн – тимоловий синій ($pT = 9,0$) змінює забарвлення від жовтого до червоно-фіолетового;

в) тімолфталеїн – алізариновий жовтий ($pT = 10,2$) змінює забарвлення від жовтого до фіолетового.

14.3 Вибір індикатору

Найважливішою умовою, дотримуваною у процесі титрування, є правильний вибір індикатору. В разі недотримання цієї умови не можна отримати точні результати аналізу, якщо навіть всі інші аналітичні операції проводилися дуже ретельно.

Інтервал переходу забарвлення обраного індикатора повинен по змозі збігатися зі стрибком pH (або стрибком титрування), які спостерігаються в даній системі, а показник титрування індикатора (pT) – з pH в точці еквівалентності.

Тому при виборі індикатору спочатку обчислюють область pH розчину, в якій спостерігається стрибок pH , а потім підбирають такий індикатор, у якого інтервал переходу забарвлення збігався б з обчисленим стрибком pH .

Наприклад, якщо $pH = 6$ в точці еквівалентності, то придатними індикаторами можуть бути: метиловий червоний (4,4–6,2) і лакмус (5,0–8,0), тобто такі індикатори, які починають змінювати забарвлення у слабкокислому середовищі.

Слід також враховувати вплив різних чинників на характер кривих титрування, з яких можна бачити, наприклад, що метиловий помаранчевий успішно застосовується для титрування 1 н. і 0,1 н. розчинів HCl , і не придатний для титрування 0,01 н. розчинів кислот.

Вибір індикатора в залежності від типу титрування. Для титрування ніколи не застосовують слабких кислот або слабких основ, титрують сильні і слабкі кислоти сильними основами або сильні і слабкі основи сильними кислотами.

Таким чином, всі види титрування в методі нейтралізації зводяться до декількох типів:

а) **Титрування сильної кислоти сильною основою або сильної основи сильною кислотою.** Титрування сильної кислоти сильною основою представлено кривою нейтралізації, поданою на рис. 14.1.

Аналіз кривої призводить до висновку, що різкий стрибок титрування спостерігається в інтервалі $pH = 4,3$ – $9,7$. До цього стрибка титрування повністю або частково укладаються інтервали переходу забарвлення метилового помаранчевого, метилового червоного, лакмусу, фенолового червоного, фенолфталеїну. Тому зазначені індикатори придат-

ні як для даного випадку титрування, так і для випадку титрування сильних основ сильними кислотами.

Остання крапля стандартного розчину викликає зміну забарвлення всіх перерахованих індикаторів. При титруванні сильними кислотами віддають перевагу метиловому червоному або метиловому помаранчевому, оскільки на них не впливає двоокис вуглецю, що поглинається з повітря. Фенолфталеїн, навпаки, є вельми чутливим до кислот і на нього впливає навіть вугільна кислота.

б) Титрування слабкої кислоти сильною основою.

Аналіз кривої приводить до висновку, що різкий стрибок титрування спостерігається в інтервалі $\text{pH} = 7,74\text{--}10$. В цей стрибок титрування повністю або частково укладаються інтервали переходу фенолового червоного, тимолового блакитного, фенолфталеїну, тимолфталеїну. Тому зазначені індикатори придатні для даного випадку титрування. Остання крапля стандартного розчину викликає зміну забарвлення всіх перерахованих індикаторів. Титрування з метиловим помаранчевим призводить до абсолютно невірних результатів. Тому у процесі титрування слабких кислот не можна застосовувати індикатори з інтервалами переходу, що лежать у кислій області.

Фенолфталеїн є дуже чутливим до кислот, тому при титруванні за його наявності слабких кислот рекомендується поблизу точки еквівалентності розчини прокип'ятити для видалення CO_2 . Так роблять, коли титрують оцтову кислоту.

Для того, щоб легше і точніше визначати кінець титрування за зміною забарвлення індикатору, рекомендується порівнювати забарвлення титрувального розчину із забарвленням індикатору, що спостерігається, в точці еквівалентності. Для цього застосовують так званий «свідок», що являє собою вільний від H_2CO_3 розчин, що містить сіль кислоти, що титрується.

Значення pH цього розчину відповідає pH в точці еквівалентності. В такий розчин доливають стільки ж крапель індикатору, скільки в розчині, що титрується.

в) Титрування слабкої основи сильною кислотою. Аналіз кривої приводить до висновку, що різкий стрибок титрування спостерігається в інтервалі $\text{pH} = 6,26\text{--}4$. В цей стрибок титрування повністю або частково укладаються інтервали переходу забарвлення метилового червоного, метилового помаранчевого, тому зазначені індикатори придатні для даного випадку титрування. Остання крапля стандартного розчину викликає зміна забарвлення всіх перерахованих індикаторів. Титрування з фенолфталеїном призводить до абсолютно невірних результатів. Тому при титруванні слабких основ не можна застосовувати індикатори типу фенолфталеїну з інтервалами переходу, що лежать у лужній області. Титрування краще виконувати зі «свідком».

г) Титрування багатоосновних кислот або багатоосновних основ. Нейтралізація багатоосновних кислот (наприклад, H_2SO_4) і багатоосновних основ (наприклад, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) відразу призводить до утворення середніх солей. Якщо величини K_1 , K_2 і K_3 сильно відрізняються одна від одної, то такі сполуки, за умови підбору індикатора, можуть бути відтитровані до одно-, дво- і тризамісних солей.

Для вибору відповідних індикаторів потрібно розрахувати значення рН для кожної точки еквівалентності. Титрування фосфорної кислоти представлено кривою нейтралізації, показаною на рис.14.1. Аналіз кривої приводить до висновку, що перша точка еквівалентності відповідає значенню рН = 4,33; друга – 9,57; третя – 12,72. Отже, для титрування до NaH_2PO_4 можна застосувати метиловий помаранчевий, до Na_2HPO_4 – фенолфталеїн; до Na_3PO_4 – тимоловий блакитний (8–9,6) за наявності солей кальцію.

Класифікація кислотно-основних індикаторів. Всі кислотно-основні індикатори класифікують наступним чином:

1) індикатори, чутливі до кислот (інтервал переходу рН > 7), – фенолфталеїн, тимолфталеїн, алізарин;

2) індикатори, чутливі до основ (інтервал переходу рН < 7), – метиловий червоний, метиловий помаранчевий;

3) індикатори, чутливі й до кислот, і до основ, або нейтральні індикатори (інтервал переходу рН = 7) – лакмус, феноловий червоний.

Індикатори першої групи чутливі навіть до вугільної кислоти. Тому при титруванні з цими індикаторами слабких кислот вугільна кислота і карбонати, що розкладаються при дії кислот з утворенням вугільної кислоти, повинні бути відсутніми. Якщо все ж доводиться титрувати за наявності вугільної кислоти, то застосовують спеціальні способи (наприклад, нагрівання титрувального розчину до кипіння).

При титруванні сильних кислот сильними основами або сильних основ сильними кислотами практично можна застосовувати будь-які індикатори. Однак слід мати на увазі, що кінцева точка титрування в разі користування різними індикаторами, не відповідає одному і тому ж значенню рН.

Для титрування слабких кислот сильними основами застосовують індикатори, чутливі до кислот; для титрування слабких основ сильними кислотами – чутливі до основ.

У табл. 14.2 наведено індикатори, що застосовуються при титруванні різних кислот і основ.

Умови, яких дотримуються при титруванні. Для отримання точних і відтворених результатів аналізу необхідно дотримуватися певних умов при титруванні.

1. Слід встановлювати титр стандартного розчину і застосовувати встановлений для титрування розчин за наявності одного і того ж індикатору.

2. Для титрування слід брати завжди одну і ту ж саму кількість індикатору і повторювати титрування речовини кілька разів до тих пір, поки не будуть отримані три результати, які близько сходяться.

3. Необхідно брати, як правило, не більше 1–2 крапель індикатору, не забуваючи про те, що індикатори, які застосовуються в методі нейтралізації, самі є кислотами або основами. На їх нейтралізацію також витрачається певна кількість розчину.

Таблиця 14.2 – Індикатори, які використовуються для титрування кислот та основ

Розбавлені розчини	Рекомендовані кислотно-основні індикатори
HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	метиловий помаранчевий, метиловий червоний, феноловий червоний, фенолфталеїн
HF	фенолфталеїн, тимоловий блакитний, феноловий червоний
CH ₃ COOH	фенолфталеїн, тимолфталеїн, тимоловий блакитний (2-й перехід)
HCOOH	фенолфталеїн, феноловий червоний
H₃PO₄:	
до H ₂ PO ₄ ⁻	метиловий помаранчевий
до HPO ₄ ²⁻⁻	фенолфталеїн, тимолфталеїн
до PO ₄ ³⁻	фенолфталеїн, тимоловий блакитний + CaCl ₂
NaOH, KOH, Ba(OH) ₂	метиловий помаранчевий, метиловий червоний, феноловий червоний, фенолфталеїн
NH ₃	метиловий помаранчевий, метиловий червоний
Na ₂ B ₄ O ₇	метиловий помаранчевий, метиловий червоний,
Na₂CO₃:	
до NaHCO ₃	фенолфталеїн
до H ₂ CO ₃	метиловий помаранчевий
Na₃PO₄:	
до Na ₂ HPO ₄	фенолфталеїн, тимолфталеїн
до NaH ₂ PO ₄	метиловий помаранчевий

4. Завжди слід титрувати до появи одного і того ж відтінку забарвлення розчину, використовуючи для титрування по змозі однакові об'єми розчину.

5. Необхідно вибирати такий індикатор, який змінює свій колір поблизу точки еквівалентності.

14.4 Помилки титрування

Індикаторна помилка. Зміна кольору індикатору відбувається не абсолютно точно в точці еквівалентності, а раніше чи пізніше, тому хі-

мік-аналітик допускає деяку помилку, припиняючи титрування раніше або пізніше необхідного моменту. Таку помилку називають *індикаторною помилкою*. Величина її може коливатися в найширших межах залежно від того, наскільки вдало обраний застосований індикатор.

Таким чином, якщо індикатор обраний правильно, то індикаторну помилку не беруть до уваги; якщо ж індикатор обраний неправильно, то індикаторна помилка перевищує допустимі похибки і може досягати дуже великої величини. У випадках, що вимагають більш точних результатів, слід враховувати індикаторні помилки.

Типи індикаторних помилок. До індикаторних помилок відносять такі, які викликаються припиненням титрування раніше або пізніше необхідного моменту. У методі нейтралізації розрізняють кілька типів індикаторних помилок.

а) **Воднева помилка титрування**, що викликається наявністю в розчині після закінчення титрування надлишку іонів водню, що залишаються в розчині в результаті неповного титрування сильної кислоти сильним лугом (позначається H^+ -помилка) або пізнього припинення титрування сильної основи сильною кислотою (позначається $H_{\text{пер}}$ -помилка).

б) **Гідроксильна помилка титрування**, що викликається наявністю в розчині після закінчення титрування надлишку іонів гідроксилу, що залишаються в розчині в результаті неповного титрування сильної основи сильною кислотою (OH^- -помилка) або пізнього припинення титрування сильної кислоти сильним лугом ($OH_{\text{пер}}$ -помилка).

в) **Кислотна помилка титрування**, що викликається наявністю в розчині після неповного титрування нейтральних молекул слабкої кислоти (HAn -помилка).

г) **Лужна помилка титрування**, що викликається наявністю в розчині після закінчення титрування нейтральних молекул не повністю відтитрованої слабкої основи ($KtOH$ -помилка).

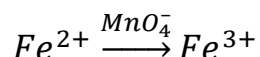
ТЕМА 15. МЕТОДИ ОКИСЛЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ (ОКСИДИМЕТРІЯ, РЕД-ОКС-МЕТОДИ)

15.1 Значення окисно-відновних потенціалів

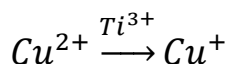
Методи окислення-відновлення ґрунтовані на використанні реакцій окислення-відновлення. Тому іноді ці методи називають *ред-окс-методами*. В якості стандартних (титрованих) розчинів у методах окислення-відновлення застосовують розчини найрізноманітніших окисників і відновників: перманганат калію, розчини елементарного йоду, біхромат калію, гексанітратоцерат (IV) амонію $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, бромат калію, йодат калію, тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, щавлеву кислоту, перекис водню і багато інших.

Як правило, відновники титрують розчинами окисників, а окисники – розчинами відновників.

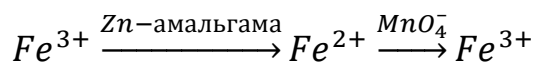
Наприклад, сполуки нижчих ступенів окислення багатьох елементів (Fe^{II} , Cr^{II} , Mn^{II} і т.п.) окислюють до сполук вищого ступеня окислення (Fe^{III} , Cr^{III} , Mn^{IV} і т.д.) титруванням такими сильними окисниками, якими є перманганат, біхромат та ін.:



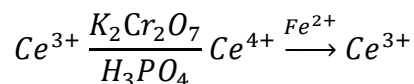
Сполуки вищих ступенів окислення багатьох елементів відновлюють до їх сполук нижчих ступенів окислення титруванням такими сильними відновниками, якими є Sn^{II} , Cr^{II} , Ti^{III} та т.п.:



Дуже часто окисник, що визначається, попередньо відновлюють до нижчого ступеня окислення, а потім титрують стандартним розчином іншого окисника:

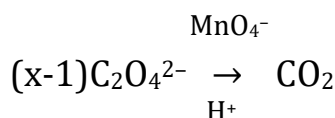
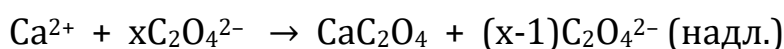
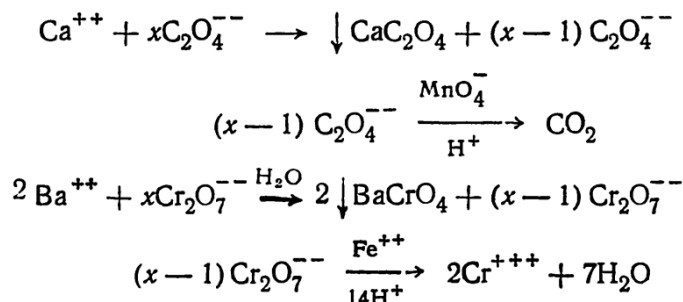


Іноді відновник, що визначається, попередньо окислюють до вищого ступеня окислення, а потім титрують стандартним розчином іншого відновника:

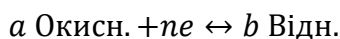


За допомогою стандартних розчинів окисників і відновників можна визначати і речовини, що не володіють окислювальними або відновними властивостями, але осідають у вигляді нерозчинних сполук при дії окисників або відновників. Визначення такого роду речовин ос-

новане на попередньому їх осадженні й подальшому титруванні іонів, пов'язаних в осад, або надлишку окисника, або відновника, яке не увійшло до реакції:



За допомогою стандартних розчинів окисників і відновників можна визначати і речовини, що не володіють окисно-відновними властивостями, але осідають у вигляді нерозчинних сполук при дії окисників або відновників. Визначення такого роду речовин ґрунтується на попередньому їх осадженні й подальшому титруванні іонів, пов'язаних в осад, або надлишку окисника або відновника, яке не увійшло до реакції:



Величина окисно-відновного потенціалу E може бути представлена рівнянням:

$$E = E_{\text{Окисн./Відн.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисн.}]^a}{[\text{Відн.}]^b}$$

якщо $a = b = 1$, то:

$$E = E_{\text{Окисн./Відн.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисн.}]}{[\text{Відн.}]}$$

При заміні концентрацій активностями отримуємо:

$$E = E_{\text{Окисн./Відн.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Окисн.}}}{a_{\text{Відн.}}}$$

де E – окислювально-відновний потенціал системи, в;
 E^0 – нормальний окисно-відновний потенціал, в;
 R – газова константа, дорівнює 8,314 джоуля;
 T – абсолютна температура, ° К;

n – число втрачених або придбаних електронів;
 F – число Фарадея, рівне 96 500 кулонам;
 $[O_{\text{окисн.}}]$ – концентрація окисненої форми;
 $[O_{\text{відн.}}]$ – концентрація відновленої форми.

Досліджуючи наведені рівняння, можна дійти до наступних висновків.

1. Потенціал системи залежить від величини нормального окислювально-відновного потенціалу, концентрації окисника, відновника, іонів водню $[H^+]$ і від температури.

2. З підвищенням температури потенціал ред-окс-системи збільшується.

3. У тих випадках, коли в реакції беруть участь іони водню, E збільшується в міру зростання активності іонів водню.

4. Введенням в окислювально-відновну систему осаджувача, який осаджує у вигляді нерозчинної сполуки окисник або відновник, можна змінити потенціал системи E .

Таким чином, осадження, викликаючи зміну концентрації іонів окисненої або відновленої форм, зумовлює зміну окисно-відновного потенціалу системи.

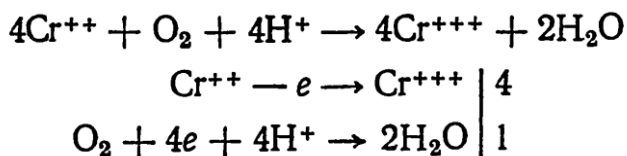
15.2. Приклади окислювально-відновного титрування

Кількісне визначення різноманітних речовин методами окислювально-відновного титрування можна виконувати наступними способами.

1. Елементарні речовини (наприклад, елементарний фосфор), здатні давати позитивні або комплексні негативні іони (PO_4^{3-}), окислюють стандартними розчинами окисників $[KMnO_4, K_2Cr_2O_7, KBrO_3, KIO_3, I_2, Ce(SO_4)_2]$ та ін.].

2. Елементарні речовини, здатні давати негативні іони, безпосередньо титрують стандартними розчинами відновників $[SnCl_2, (NH_4)_2Fe(SO_4)_2, TiCl_3, CrCl_2]$ та ін.].

Наприклад, вільний кисень у природних водах можна визначати титруванням стандартним розчином хлориду хрому (II):



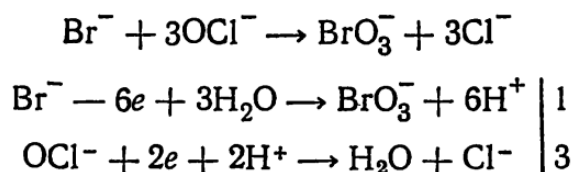
3. Аніони (наприклад, $S_2O_3^{2-}$) і катіони (наприклад, Sn^{2+}), здатні окислюватися в іони вищих ступенів окислення, безпосередньо титрують стандартними розчинами окисників.

Наприклад, у лужному розчині тіосульфат-іони окислюються перманганатом до сульфат-іонів.

4. Іони (типу Cu^{2+} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та ін.), здатні відносно легко переходити в іони нижчих ступенів окислення, безпосередньо титрують стандартними розчинами відновників.

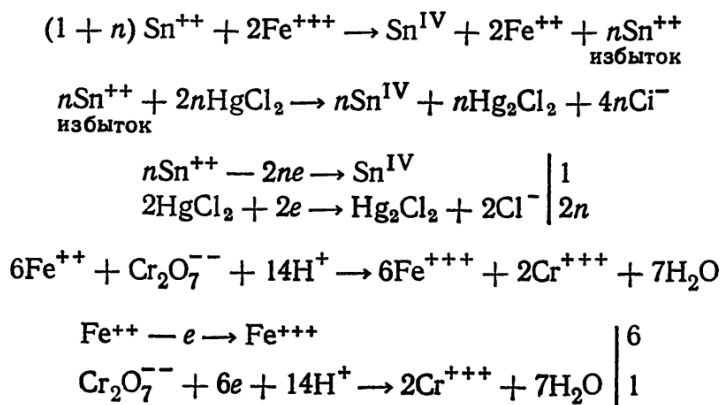
Наприклад, іони міді (II) титрують стандартним розчином хлориду титану за наявності роданіду і декількох крапель розчину заліза (III).

5. Іони, здатні окислюватися (наприклад, Br^- і Fe^{2+}), переводять за допомогою окисників у вищі ступені окислення і потім титрують стандартними розчинами відновників. Наприклад, броміди окислюють гіпохлоритом до броматів:



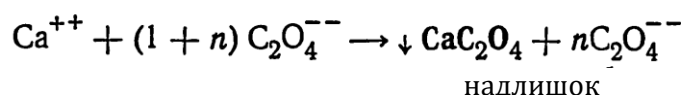
6. Іони, здатні відновлюватися (наприклад, Fe^{3+}), переводять за допомогою відновників у їх нижчі ступені окислення і потім відтитровують стандартними розчинами окисників.

Наприклад, іони заліза (III) відновлюють (а) хлоридом олова (II) до заліза (II), потім надлишок іонів олова (II) окислюють (б) хлоридом ртуті (II); іони заліза (II) титрують стандартним розчином біхромату (в):

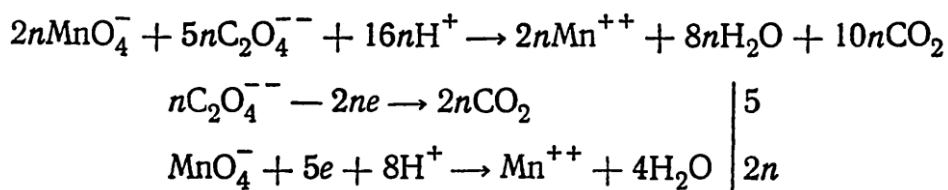


7. Іони, що кількісно реагують із відновниками з утворенням малорозчинних сполук (наприклад, CaC_2O_4 , $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і т.п.), обробляють стандартним розчином відновника, свідомо узятим в надлишку, і потім титрують надлишок відновника стандартним розчином окисника.

Наприклад, іони кальцію осаджують у мірній колбі точно відміреним об'ємом розчину оксалату (відновника), свідомо узятим у надлишку:



розбавляють вміст колби до мітки, відбирають аліквотну частину розчину і титрують надлишок оксалату стандартним розчином перманганату (окисника):



8. Іони, які кількісно реагують з осаджувачем з утворенням малорозчинних сполук $[\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, обробляють осаджувачем, узятим у надлишку, і потім титрують його надлишок (або його замісника) стандартним розчином відновника.

Наприклад, іони алюмінію, магнію, цинку та інших металів дають з 8-оксихіноліном малорозчинні кристалічні сполуки – *оксихіноляти*. Осади оксихінолятів відокремлюють від розчину, промивають і розчиняють у хлористоводневій кислоті. До отриманого розчину додають розчин броміду і бромату.

9. Іони, що реагують з окисником або відновником з утворенням продуктів реакції, здатних давати малорозчинні сполуки, обробляють за відповідних умов стандартним розчином окисника або відновника, а потім титрують їх надлишок стандартними розчинами відновників або окисників.

10. Елементарні речовини або іони окислюють надлишком окисника або відновлюють надлишком відновника і потім титрують надлишок окисника стандартним розчином відновника або надлишок відновника стандартним розчином окисника, тобто застосовують також і методи зворотного титрування.

Вплив інших факторів. На швидкість реакцій окиснення-відновлення, крім зазначених вище впливають і деякі інші фактори.

1) Додавання до реакційного середовища надлишку окисника (а) або відновника (б) сприяє зрушенню рівноваги в потрібному напрямку і забезпечує повноту протікання реакції.

2) Видалення зі сфери реакції продуктів, наприклад елементарного йоду, титруванням його тіосульфатом, або відгонкою його, або екстрагуванням органічними розчинниками сприяє зрушенню рівноваги реакції в потрібному напрямку.

3) Введення до розчину (іноді – до кінця титрування) сторонніх речовин сприятливо впливає на точність результатів аналізу.

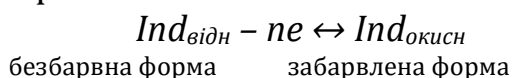
4) Зв'язування в комплексні іони сторонніх речовин, що заважають кількісному визначенню окисників або відновників, або гасять дію реагентів, забезпечує повноту протікання аналітичної реакції.

5) Додавання до розчину буферних сумішей або реагентів забезпечує буферне середовище, рН якого необхідний для успішного проведення даної реакції.

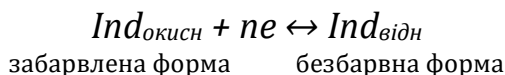
15.3. Окислювально-відновні індикатори (ред-окс-індикатори)

Окисно-відновні індикатори (ред-окс-індикатори) являють собою органічні сполуки, окислена і відновлена форма яких має різні забарвлення.

Зміна кольору ред-окс-індикатора зумовлюється окисненням відновленої форми індикатору і перетворенням її в окиснену форму або відновленням окисненої форми і переходом її у відновлену форму за певного значення потенціалу. Таким чином, дві форми індикатору є окислювально-відновною парою:



або:



Ред-окс-індикатори нагадують кислотно-основні індикатори, які змінюють своє забарвлення за певних значень рН розчину під час титрування. Слід мати на увазі, що величина потенціалу більшості індикаторів ред-окс-систем сильно залежить від величини рН розчину, тому ред-окс-індикатор може змінити своє забарвлення не в точці еквівалентності, якщо різко змінився рН середовища.

Поява в розчині надлишку окисника зумовлює окислення молекул самого індикатору, що супроводжується переходом однієї форми індикатору в іншу. Надлишок відновника викликає відновлення індикатора. Індикатор дає правильне показання, якщо момент зміни його забарвлення збігається з точкою еквівалентності, тобто індикатор повинен вступати в реакцію окислення-відновлення поблизу точки еквівалентності.

Застосовувані в оксидиметрії **індикатори повинні відповідати таким вимогам:**

1) індикатор повинен бути чутливим, тобто реагувати в точці еквівалентності з мінімальним надлишком окисника або відновника;

2) забарвлення окисненої й відновленої форм індикатору повинні різко відрізнятися одне від одного;

3) зміна забарвлення має бути чітко помітною при застосуванні невеликої кількості індикатору;

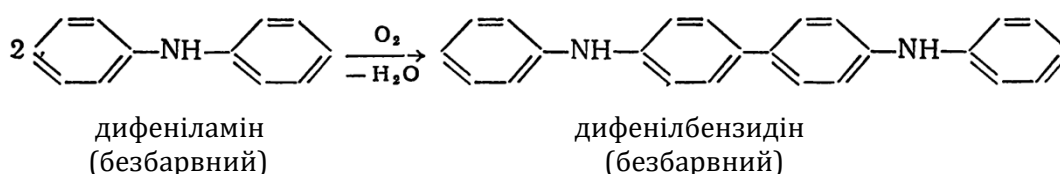
4) інтервал індикатору повинен бути невеликим, тобто зміна забарвлення має відбуватися в невеликих межах значень потенціалу і збігатися зі стрибком титрування;

5) індикатор повинен бути стійким по відношенню до кисню повітря, двоокису вуглецю і світла.

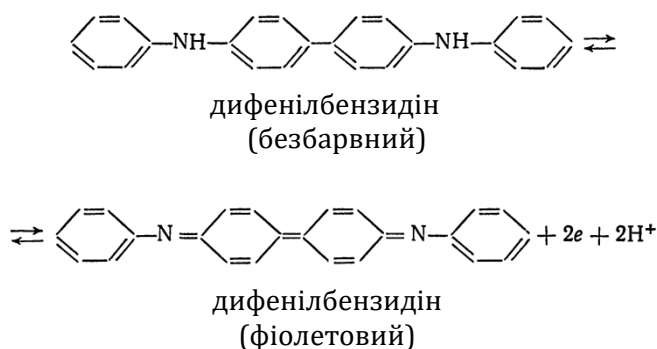
Зміна забарвлення індикатору залежить не від загальної кількості окисника і відновника, а від співвідношення їх концентрацій, оскільки саме воно визначає величину окисного потенціалу даної системи.

Поява забарвлення пов'язана з деякою областю окисно-відновних потенціалів розчину, званою *інтервалом переходу індикатора*.

Найбільш поширені такі індикатори: дифеніламін і його похідні, дифенілбензидін, дифеніламінсульфо кислота і деякі її похідні, фенілантранілова кислота та ін. В разі окислення дифеніламіну сильними окисниками, наприклад хроматом, безбарвний дифеніламін окислюється до безбарвного дифенілбензидіну (процес є незворотним):

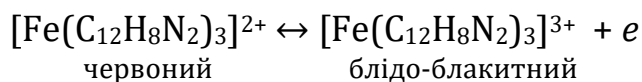


Безбарвна форма дифенілбензидіна окислюється зі зміною структури молекули до форми дифенілбензидіна фіолетового кольору (процес є оборотним); в сильноокислому розчині виникає синьо-фіолетове забарвлення:



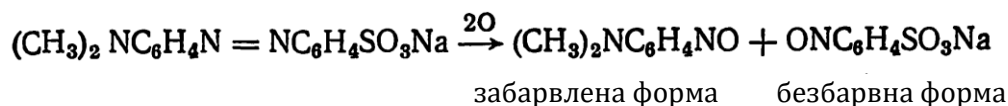
Дифеніламін застосовують при титруванні біхроматом калію, ванадату амонію і дуже розведеними розчинами перманганату калію. Дифеніламінсульфо кислота $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ є одним із кращих ред-окс індикаторів. У відновленій формі індикатор є безбарвним; окислена форма забарвлена в червоно-фіолетовий колір.

Іншою важливою групою індикаторів є о-фенантролін та його похідні. Комплекс о-фенантроліну з іонами заліза (II) – інтенсивно червоного кольору; він називається «ферроїн». Під дією сильних окисників ферроїн переходить у блідо-блакитний комплекс із залізом (III). Реакція є оборотною:



Інші індикатори

В ред-окс-методах титрування також застосовують незворотні індикатори: метиловий помаранчевий, метиловий червоний, конго червоний та інші, які в кінцевій точці титрування незворотно окислюються надлишком окисника і при цьому змінюють своє забарвлення. Наприклад, метиловий помаранчевий окислюється відповідно до рівняння:



Відомо також застосування флуоресцентних і хемілюмінесцентних індикаторів при титруванні відновників сильними окисниками. До числа флуоресцентних індикаторів відносяться багато речовин (акридин, семікарбазон саліцилового альдегіду та ін.), що випромінюють видиме світло за певних значень рН розчину у процесі опромінення їх ультрафіолетовими променями. Поглинаючи ультрафіолетові промені, молекули флуоресцентних індикаторів переходять у збуджений стан, при якому електрони розташовуються на більш високих енергетичних рівнях. При випромінюванні енергії молекули індикаторів переходять у початковий (незбуджений) енергетичний стан.

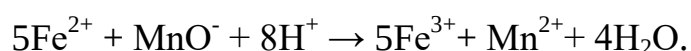
Хемілюмінесцентними індикаторами є різноманітні речовини (люмінал, люцигенина, сілоксен та ін.), що світяться в кінцевій точці титрування внаслідок екзотермічних хімічних процесів. Хемілюмінесценція є одним з видів люмінесценції й пов'язана з утворенням електронно-збуджених частинок. Хемілюмінесценція спостерігається, головним чином, під час протікання реакцій окислення перекисом водню, гіпохлориту і деякими іншими окисниками.

Перевагою флуоресцентних і хемілюмінесцентних індикаторів є те, що їх можна застосовувати для титрування не тільки прозорих і безбарвних, але й каламутних або забарвлених розчинів, для титрування яких звичайні ред-окс-індикатори не придатні.

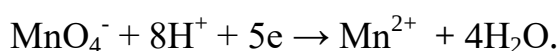
ТЕМА 16. ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ

Метод перманганатометрії оснований на реакціях окислення-відновлення іоном перманганату. Окислювання можна виконувати як у кислому, так і в лужному (чи нейтральному) середовищі. В разі окислення в кислому середовищі марганець (VII) у складі KMnO_4 , що застосовується для окислення, відновлюється до Mn^{2+} , причому утворюється сіль марганцю (II).

Наприклад, реакція із солями заліза (II) проходить за рівнянням:

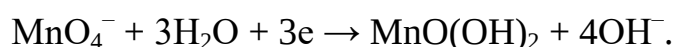


Відновлення MnO_4^- до Mn^{2+} протікає із приєднанням п'яти електронів:



Тому грам-еквівалент KMnO_4 дорівнює: $E = 158,03/5 = 31,61$ г

При окисленні в лужному або нейтральному середовищі марганець (VII) відновлюється до марганцю (IV), причому утворюється діоксид марганцю MnO_2 , точніше, його гідрат $\text{MnO}(\text{OH})_2$, що випадає у вигляді бурого осаду:



Отже, величина грам-еквівалента KMnO_4 буде:

$$E = 158,03/3 = 52,68 \text{ г}.$$

У той час як під час титрування в кислому середовищі утворюються майже безбарвні Mn^{2+} -іони, що залишаються в розчині в лужному або нейтральному середовищі, темно-бурий осад що випадає, сильно ускладнює фіксування точки еквівалентності за забарвленням невеликого надлишку перманганату при титруванні. Тому в титриметричному аналізі використовують найчастіше реакції окислення перманганатом у кислому середовищі.

16.1 Приготування і зберігання розчину KMnO_4 .

Титрування перманганатом виконують без індикатора. Оскільки одна крапля розчину KMnO_4 навіть за концентрації його, рівної 0,01 н, забарвлює в кінці титрування 50 мл розчину в чіткий рожевий колір, немає потреби вживати 0,1 н. розчини перманганату. Зазвичай застосовують його 0,02–0,05 н. розчини.

Перманганат завжди містить домішки продуктів відновлення, наприклад MnO_2 . Крім того, він легко розкладається під впливом відновників – аміаку, органічних речовин, що потрапляють у воду з пилом і т.п. Внаслідок цього концентрація розчину KMnO_4 в перший час після приготування дещо зменшується. Звідси випливає, що приготувати розчин перманганату за точною наважкою не можна. Титр його необхідно визначати не раніше, ніж через 7–10 днів після приготування розчину.

Для того щоб розчин KMnO_4 був досить стійким і титр його не змінювався, осад MnO_2 , який був наявний в ньому в якості домішки, а також утворився в результаті окислення перманганатом органічних речовин та аміаку, які містяться у воді, необхідно видалити, оскільки він каталітично прискорює розкладання KMnO_4 .

Потрібно також пам'ятати, що перманганат окислює гуму, коркові пробки, папір та інші речовини, тому необхідно уникати контакту розчину з ними. Так, не можна фільтрувати розчин KMnO_4 через паперові фільтри, а необхідно користуватися скляними фільтрувальними тиглями або зливати розчин з осаду MnO_2 сифоном.

Зберігати розчин перманганату потрібно в темряві або у склянках із темного скла, оскільки світло прискорює розкладання KMnO_4 :



Для приготування розчину KMnO_4 беруть на технічних вагах наважку, необхідну для отримання 1 л 0,02 н. розчину. Далі відміряють великим мірним циліндром 1 л дистильованої води для розчинення наважки. Оскільки кристали KMnO_4 розчиняються досить повільно, частину взятої води нагрівають майже до кипіння і невеликими її порціями обробляють під час ретельного перемішування наважку KMnO_4 у склянці або колбі. Час від часу обережно зливають рідину з кристалів в іншу посудину, замінюючи її новою порцією гарячої води. Приготований охолоджений розчин переливають у склянку ємністю 1 л, додають туди ж воду, що залишилася і, ретельно перемішавши, залишають на 7–10 днів. Склянку закривають пробкою і зберігають у темряві (краще готувати розчин у склянці з темного скла). Після закінчення цього часу сифоном обережно зливають рідину з пластівців MnO_2 , що осіли (або фільтрують через скляний фільтр).

16.2 Установка титру робочого розчину KMnO_4

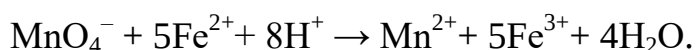
Для установки титру розчину KMnO_4 запропоновано багато різних стандартних речовин, наприклад $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, металеве залізо тощо.

Найбільш зручними є $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обидві ці речовини повинні бути хімічно чистими і чітко відповідати своїм формулам.

Очищення $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ легко досягається перекристалізацією солі з води і висушуванням при 240–250 °С. Оксалат натрію є негігроскопічним, не містить кристалізаційної води і не змінюється у процесі зберігання. Щавлеву кислоту очищати дещо складніше, ніж $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; вона також є негігроскопічною, але містить кристалізаційну воду, і, на відміну від $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, здатна вивітрюватися.

Визначення заліза (II), перекису водню і нітритів

Визначення заліза (II). Одним з найважливіших у перманганатометрії є визначення заліза (II). При титруванні KMnO_4 заліза (II) воно окислюється до заліза (III):

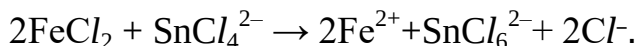


Якщо в розчині наявне залізо (II), то його титрування проводиться просто. Розчин підкислюють сірчаною кислотою і титрують перманганатом до появи в розчині блідо-рожевого забарвлення. Воно виявляється більш чітко в разі додавання до розчину кількох мілілітрів концентрованої H_3PO_4 , яка утворює з Fe^{3+} безбарвні комплексні сполуки, і тому забарвлення розчину в кінці титрування переходить із безбарвного в рожеве. За відсутності H_3PO_4 в розчині забарвлення його в кінцевій точці змінюється від жовтого до рожевого, що ускладнює спостереження рожевого забарвлення.

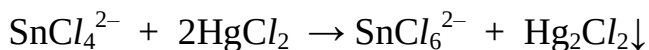
Якщо досліджуваний розчин містить домішки Fe^{3+} або якщо потрібно визначати залізо в розчині, що містить Fe^{3+} , то залізо попередньо відновлюють до Fe^{2+} . Для цього є кілька способів. Можна залізо відновити сірководнем, різними металами і амальгамою, розчином хлориду олова (II) та ін.

Розглянемо два з методів відновлення.

1. Відновлення за допомогою хлориду олова (II) в солянокислому середовищі:



Надлишок SnCl_4 повинен бути повністю видалений, оскільки він теж окислюється KMnO_4 . Для цього застосовують хлорид ртуті (II) (сулему) HgCl_2 , що реагує з оловом (II):



Хлорид ртуті (I) – каломель Hg_2Cl_2 випадає у вигляді білого шовковистого осаду. Не фільтруючи осаду, залізо (II) титрують KMnO_4 .

У процесі виконання аналізу необхідно взяти до уваги наступне.

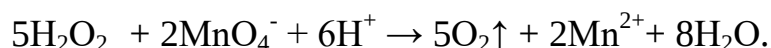
1. Утворений осад Hg_2Cl_2 також здатний окислюватися перманганатом. Основною умовою отримання правильних результатів є вживання дуже незначного надлишку олова (II).

2. В результаті реакції між KMnO_4 і Hg_2Cl_2 після закінчення титрування блідо-рожеве забарвлення розчину досить швидко зникає. Тому закінчувати титрування слід за першої появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30 сек. Кінець титрування легше спостерігати в разі розведення розчину великою кількістю води.

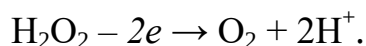
3. При титруванні солі заліза (II) в солянокислому середовищі відбувається поєднане окислення Cl^- до Cl_2 , що викликає підвищену витрату KMnO_4 , і результат аналізу стає неправильним. Щоб уникнути цього, титрування слід вести за наявності солі марганцю (II), що перешкоджає окисненню Cl^- . Крім того, необхідно додавати фосфорну кислоту, яка зв'язує Fe^{3+} -іони в безбарвні комплексні іони $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]_3^-$; при цьому зникає жовте забарвлення розчину і полегшується фіксування точки еквівалентності.

На практиці титрування ведуть за наявності спеціально приготованої захисної суміші, що містить MnSO_4 , H_3PO_4 і H_2SO_4 в певних концентраціях (суміш Рейнгарда – Циммермана).

Визначення перекису водню. Визначення ґрунтується на реакції:



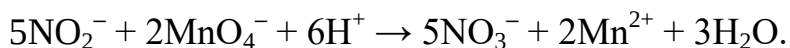
Як видно з рівняння, H_2O_2 в цій реакції відіграє роль відновника. Він окислюється до O_2 :



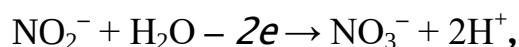
Еквівалент H_2O_2 буде дорівнювати $M/2 = 34,02/2 = 17,01$ г.

Для аналізу точну наважку перекису водню розбавляють у мірній колбі ємністю 250 мл з таким розрахунком, щоб вийшов приблизно 0,02 н. розчин. Аліквотну його частину (25,00 мл) підкислюють 5–10 мл розчином сірчаної кислоти і титрують перманганатом. Повторивши титрування 2–3 рази, беруть середнє і звичайним способом обчислюють нормальність розчину H_2O_2 . Після цього знаходять загальну кількість H_2O_2 в наважці (тобто в 250 мл розчину) і визначають результат у відсотках від неї.

Визначення нітритів. Це визначення ґрунтується на реакції:

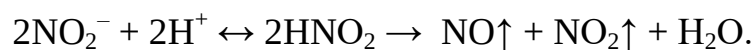


Оскільки окислення NO_2^- до NO_3^- виражається рівнянням:



еквівалент нітриту, наприклад NaNO_2 , дорівнює: $69,00 / 2 = 34,50$ г.

Особливістю даного визначення є та обставина, що нітрити легко розкладаються кислотами з утворенням оксидів азоту:



Тому, щоб уникнути втрат, доводиться застосовувати зворотний порядок титрування. Підкислений розчин нітриту титрують НЕ перманганатом, а, навпаки, кислий розчин перманганату титрують нейтральним розчином нітриту. При цьому нітрит, потрапляючи до розчину KMnO_4 , практично миттєво окислюється до нітрату, і оксиди азоту не утворюються.

ТЕМА 17. ЙОДОМЕТРІЯ

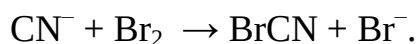
Основною речовиною, застосовуваною в якості окисника в йодометрії, є елементарний йод. Йод окислює всі відновники (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , HCHO , SCN^- , N_2H_4 , AsO_3^{3-} , Cr^{2+} та ін.). Кристалічний йод малорозчинний в воді. Тому зазвичай в якості стандартного розчину застосовують його розчин в KI .

17.1 Методи йодометричного титрування

Метод прямого титрування. Речовини, які легко окислюються елементарним йодом, титрують безпосередньо стандартними розчинами йоду в йодиді калію. Такі методи визначення називають *методами прямого йодометричного титрування*. Цим шляхом легко визначають сульфіді, сульфіти, тіосульфати та інші сильні відновники. Наприклад, у слаболужних розчинах йод кількісно окислює ціаніди відповідно до рівняння:

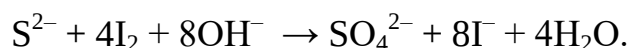


Аналогічним чином ціаніди реагують із бромом:



Метод зворотного титрування. Речовини, які важче окислюються елементарним йодом, обробляють надлишком розчину $\text{K}[\text{I}_3]$, і потім, через деякий час, достатній для окислення речовини, що визначається, титрують надлишок $\text{K}[\text{I}_3]$ стандартним розчином тіосульфату натрію. Такі методи визначення називають *методами зворотного йодометричного титрування*. Цим шляхом визначають менш сильні відновники, ніж сульфіді і тіосульфати.

У лужних розчинах сульфіді частково окислюються йодом у сульфати:



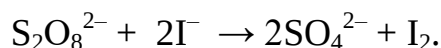
Для усунення цієї побічної реакції досліджуваний розчин сульфідіду вводять до кислого розчину йоду, взятого в надлишку, а потім титрують надлишок йоду стандартним розчином тіосульфату натрію.

При прямому титруванні кислого розчину сульфідіду відбувається втрата сірководню, внаслідок його випаровування, і результати визначення виходять неточними. Застосування методу зворотного титрування дає можливість отримувати більш точні результати аналізу.

Непрямі методи. Речовини, які відносяться до групи окисників, обробляють йодідами калію або натрію, а потім титрують стандартним розчином тіосульфату натрію елементарний йод, який виділився при

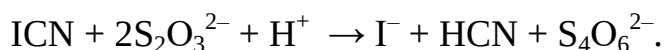
цьому в еквівалентній кількості. Такі методи визначення називають *методами непрямого йодометричного визначення*. Цим шляхом визначаються перманганати, хромати, біхромати, йодати, елементарні хлор і бром, іони міді, двоокису свинцю та марганцю, іони Fe^{III} та інші окисники.

Наприклад, в кислих розчинах персульфати кількісно реагують за наявності надлишку йодиду калію відповідно до рівняння:



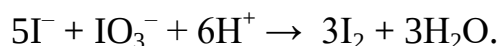
Йод, що виділився титрують стандартним розчином тіосульфату.

Титрування засмісника. Відомі методи йодометричного визначення йодидів, бромідів, хлоридів та інших відновників, оснований на їх окисненні відповідними окисниками до IO_3^- , BrO_3^- , ICN , BrCN і т.п., які потім (після видалення надлишку окисника і відповідної обробки) титрують стандартним розчином тіосульфату натрію, наприклад:



Такі методи визначення називають *методами йодометричного титрування замісника*; вони також відносяться до непрямих методів.

Йодометричне визначення кислот. Іодіди з йодатом реагують за наявності кислот згідно з наступним рівнянням:



Використовуючи цю реакцію, кислоти можна визначати йодометричним методом.

17.2 Переваги йодометричного методу

Йодометричні визначення відрізняються великою різноманітністю, і цим пояснюється широке застосування методу у практиці заводських, науково-дослідних і вузівських лабораторій.

1. Йодометричний метод можна застосовувати для визначення багатьох сполук, які не реагують безпосередньо з йодом або йодидами, наприклад, визначення води за Фішером або кислот.

2. Йодометричний метод відрізняється великою точністю, яка перевершує точність інших окислювально-відновних методів.

3. Розчини йоду забарвлені, і тому йодометричне титрування можна здійснювати, не вдаючись до використання індикаторів, оскільки про кінцеву точку титрування можна судити за зникненням або появою забарвлення йодом. Жовте забарвлення комплексних іонів $[\text{I}_3]$ – спостерігається за дуже малої їх концентрації, що становить $5 \cdot 10^{-5} \text{н.}$, за умови відсутності в розчині інших забарвлених продуктів.

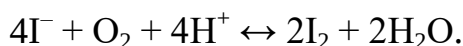
4. Йод добре розчинний в органічних розчинниках, тому широко застосовують не тільки водні, а й неводні розчини йоду для всіляких йодометричних визначень.

17.3 Недоліки йодометричного методу

Найголовніші помилки в йодометрії виникають з ряду причин.

1. *Втрати йоду внаслідок його летючості.* Титрування слід виконувати в умовах, що виключають втрати йоду в результаті його випаровування, на холоді і по змозі швидко. Помірний надлишок KI зменшує ці помилки титрування. У тих випадках, коли розчин повинен постояти деякий час для завершення реакції, титрування слід виконувати в колбі, забезпеченій притертою пробкою. Ні в якому разі не дозволяється виконувати титрування в хімічному стакані.

2. Окислення I⁻ іонів киснем повітря:



Окисленню I⁻ сприяє зменшення рН розчину і дія сонячного світла. Тому йодометричне титрування слід виконувати за помірної кислотності розчину. У процесі зберігання стандартних (титрованих) розчинів йоду треба захищати їх від дії прямих сонячних променів і зберігати їх у темних склянках або в закритих шафах.

Слід мати на увазі, що деякі речовини індукують окислення I⁻ киснем повітря. Тому йодометричне титрування необхідно виконувати під час відсутності таких речовин (Cu²⁺, NO₂⁻, NO та ін.). У тих випадках, коли доводиться вести визначення за наявності зазначених речовин, титрування слід закінчувати по змозі швидко.

3. *Наявність вільних іонів гідроксилу*

Іони гідроксилу викликають реакцію диспропорціювання йоду. Тому йодометричне титрування можна виконувати в лужному середовищі.

4. *Недостатність часу для завершення реакції окислення йодидів окисниками або відновлення йоду відновниками.*

Там, де це потрібно за умовами титрування (визначення AsO₃³⁻, Cu²⁺, Cr₂O₇²⁻ и др.), необхідно давати достатній час для досягнення повноти бажаної реакції окислення-відновлення.

5. *Адсорбція елементарного йоду*

Поверхнево-активні речовини та деякі осади, що виходять у процесі йодометричного титрування, мають здатність утримувати йод. Тому до кінця титрування слід ретельно збовтувати розчин, що містить осад, або вводити органічний розчинник для екстракції адсорбованого осадом йоду.

6. Зміна титрів стандартних розчинів йоду і тіосульфату у процесі їх зберігання та використання

Щоб уникнути цих помилок, необхідно періодично перевіряти титр тіосульфату за біхроматом, а йоду – за тіосульфатом.

7. Порушення методики визначення щодо концентрацій застосовуваних розчинів, порядку додавання розчинів і інших умов протікання реакцій

Для отримання точних і добре відтворюваних результатів необхідно чітко дотримуватися рекомендованих методик визначення.

17.4 Хроматометрія

Хроматометрією називають метод об'ємного аналізу, оснований на використанні в якості стандартного водного розчину біхромату калію або (рідше) хромату калію. Іноді замість зазначених реагентів застосовують хромовий ангідрид, який розчиняють у крижаній оцтовій або концентрованій сірчаній кислоті. Зазвичай титрування виконують у сірчано-кислому, соляно-кислому або фосфорно-кислому середовищах.

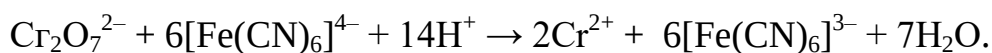
Застосування хроматометричного методу ґрунтується на реакціях окислення-відновлення і реакціях подвійного обміну, що супроводжуються утворенням нерозчинних у воді сполук: солей барію, срібла, свинцю тощо, а також похідних основ, алкалоїдів.

Реакції окислення-відновлення. Біхромат калію в кислому середовищі є досить сильним окисником:

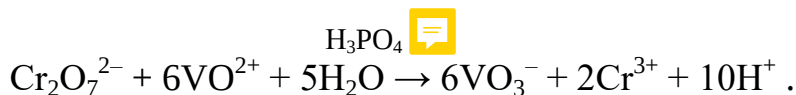


Біхромат калію здатний окислювати багато неорганічних і органічних речовин: Fe^{II} , Mn^{III} , Mn^{IV} , V^{IV} , W^{III} , Mo^{V} , Te^{IV} , Ti^{III} , сульфід, дитіонат, гексаціаноферат (II), арсеніт, йодид, спирти, гідрохінон, гліцерин, аскорбінову кислоту, тіомочевину та ін.

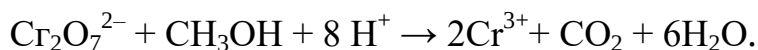
Окислення гексаціаноферату (II):



Окислення ванадію (IV):



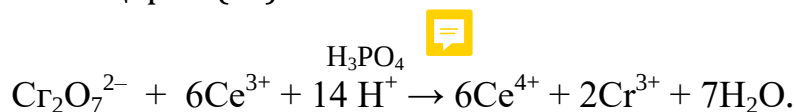
Окислення метилового спирту:



Окислення гідрохінону:



Окислення іонів церію (III):



Реакція осадження. Хромат і біхромат калію, як відомо, вступають у реакції подвійного обміну з багатьма солями металів, утворюючи осадки з Ba^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} та іншими іонами.

Біхромат утворює нерозчинні сполуки з алкалоїдами і деякими іншими основами, що реагують із ним у стехіометричному відношенні.

Методи визначення кінцевої точки титрування. Для фіксування кінцевої точки титрування в методі хроматометрії застосовують різні способи.

1) **Безіндикаторний метод** оснований на спостереженні за забарвленням розчину, що викликається надлишком реагенту. При цьому зелений колір, властивий іонам Cr^{III} , переходить у жовто-зелений. Іноді зміна забарвлення розчину викликається окисленням забарвленої речовини, що визначається, яка змінює забарвлення при дії біхромату (наприклад, синє індиго змінює забарвлення на жовто-коричневе).

2) **Індикаторний метод** оснований на застосуванні внутрішніх редокс-індикаторів (дифеніламін, дифеніламінсульфо кислота, фенілантранілова кислота), хемілюмінесцентних індикаторів (сілоксен), а також зовнішніх індикаторів (лейкометиленовий блакитний).

3) **Інструментальні методи** (потенціометричний, кондуктометричний, високочастотний, амперометричний та ін.).

Переваги хроматометричного методу і його недоліки. У порівнянні з іншими окислювально-відновними методами, і, зокрема, в порівнянні з перманганатометрією, хроматометрія відрізняється рядом особливостей.

1. Біхромат калію легко отримати в хімічно чистому стані. Стандартний розчин біхромату калію готують за точною його наважкою. Це дозволяє використовувати біхромат калію в якості установчої речовини при визначенні титрів інших стандартних розчинів, наприклад, для установки стандартних розчинів тіосульфату, титану і т.п.

2. Розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ є дуже стійкими. Титр біхромату калію не змінюється протягом довгого часу навіть під впливом різних факторів (температури, дії кисню або двоокису вуглецю повітря і т.д.).

3. Титрування біхроматом калію можна виконувати в солянокислому середовищі, тоді як титрування перманганатом за наявності HCl пов'язано з окисленням Cl^- в елементарний хлор.

4. Біхромат важче, ніж перманганат, відновлюється органічними речовинами, що потрапляють у дистильовану або деіонізовану воду.

5. На відміну від більш слабких окисників, яким є, наприклад, йод, біхромат здатний окислювати багато органічних сполук.

6. У ряді випадків титрування біхроматом можна виконувати на холоді, в той час як окислення перманганатом або сполуками Ce^{IV} відбувається за підвищеної температури. Однак слід зазначити, що бувають випадки, коли титрування біхроматом сполук, що трудно окислюються, необхідно виконувати також за підвищеної температури.

7. Крім титрування відновників, біхромат широко застосовують для визначення окисників (Mn^{VI} , Cr^{VI} , Mo^{IV} , U^{VI} , Si^{II} и т.д.) шляхом попереднього відновлення їх солями заліза (II) і подальшого титрування надлишку Fe^{2+} стандартним розчином біхромату.

8. Титрування біхроматом у середовищі концентрованої фосфорної кислоти, запропоноване індійським вченим Гопал Рао, має ще й ту перевагу, що дозволяє виконувати диференційоване титрування дво- і трикомпонентних сумішей катіонів, наприклад, $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{V}^{\text{IV}}$, $\text{Mn}^{\text{II}} + \text{V}^{\text{IV}}$, $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Mn}^{\text{II}} + \text{V}^{\text{IV}}$ и т. п.

Поряд із зазначеними перевагами, хроматометричному методу титрування притаманні й деякі **недоліки**.

1. Біхромат калію менш сильний окисник, ніж перманганат, і тому він використовується відносно менше, ніж перманганат. Однак у наш час біхромат набуває все більш широкого застосування.

2. Ред-окс-реакції за участі біхромату протікають відносно повільно. Швидкість реакцій помітно підвищується в сильноокислих середовищах, оскільки окислювально-відновний потенціал системи $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ зростає в міру збільшення концентрації іонів водню.

3. Кінцеву точку титрування за зміною забарвлення розчину, що викликається надлишком реагенту, важко встановити, тому титрування виконують переважно індикаторним способом.

4. Внаслідок того, що з багатьма відновниками біхромат реагує надто повільно, прямий метод титрування у хроматометрії часто є неможливим; головним чином, застосовують зворотний метод титрування.

17.5 Броматометрія

Броматометричний метод об'ємного аналізу оснований на окисленні відновників броматом калію, який в кислому середовищі (при $[\text{H}^+] = 1$) є сильним окисником.

В разі відновлення бромат переходить у бромід:



При титруванні броматом перша зайва крапля бромату вступає у реакцію з утвореним у розчині бромідом, виділяючи вільний бром, який може бути виявлений за появою жовтого забарвлення



Зазвичай бромід додають у розчин бромату. При титруванні застосовують азоіндикатори, наприклад, метиловий червоний або метиловий помаранчевий. Ці індикатори після закінчення основної реакції окислюються бромом і руйнуються: колір розчину з червоного переходить у блідо-жовтий. Оскільки перехід забарвлення пов'язаний з руйнуванням індикатору, процес цей є незворотним; при титруванні необхідно обережне додавання окисника. Індикаторами можуть служити також індиго-сульфонові кислоти.

Броматометрію застосовують для визначення миш'яку (III), сурми (III), талію (I) і гідразину в кислому середовищі; в інертній атмосфері можна титрувати олово (II) і мідь (I).

Переваги та недоліки броматометричного методу. Броматометричний метод відрізняється рядом переваг у порівнянні з іншими методами.

1. Бромат-бромідні розчини можна застосовувати не тільки для визначення відновників і окисників, але і для аналізу органічних ненасичених, ароматичних та гетероциклічних сполук, а також для непрямого визначення різноманітних іонів, осаджених у вигляді нерозчинних у воді сполук, наприклад у вигляді оксихінолятів.

2. На відміну від стандартних розчинів йоду або бромиду, що застосовуються для аналізу тих же сполук, розчини бромату калію є стійкими і не змінюють свого титру протягом тривалого часу. Тому в разі використання бромату виходять більш надійні результати аналізу.

3. При введенні у бромат-бромідну суміш іонів ртуті (II) збільшується потенціал системи бром-бромід, завдяки утворенню стійких комплексних іонів $[\text{HgBr}_4]^{2-}$. При цьому відбувається окислення таких іонів і сполук, які за відсутності іонів ртуті не окислюються бромат-бромідною сумішшю. Наприклад, хром (III) легко окислюється до хрому (VI) за наявності Hg^{II} .

Броматометричний метод має також ряд недоліків.

1. Вода, яка наявна в розчині або утворюється у процесі титрування неводних розчинів, заважає визначенню багатьох органічних сполук.

2. Окислення деяких органічних сполук супроводжується небажаними побічними реакціями гідролізу, заміщення і приєднання, що викликаються дією іонів води й елементарного бромиду.

3. У ряді випадків реакції бромату калію з органічними речовинами протікають не в чітко стехіометричних відношеннях, що призводить до спотворення кінцевих результатів аналізу.

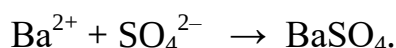
ТЕМА 18. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

18.1 Метод осадження

Методи осадження ґрунтовані на застосуванні реакцій осадження. Розглянутий раніше приклад визначення HCl в соляній кислоті за об'ємом розчину AgNO_3 точно відомої концентрації, який пішов на реакцію з HCl , відноситься до методу осадження.

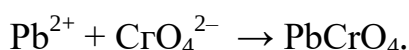
Найбільш розповсюдженими є ті методи осадження, які пов'язані з утворенням малорозчинних сполук срібла, барію, ртуті, свинцю, цинку і деяких інших елементів. наприклад:

1) Титрування Ba^{2+} сульфатом ґрунтоване на реакції:



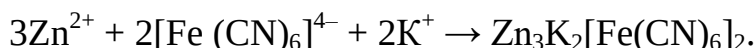
Точку еквівалентності встановлюють, застосовуючи родізонат натрію. В разі надлишку Ba^{2+} з'являється червоне забарвлення. У точці еквівалентності червоне забарвлення зникає.

2) Титрування Pb^{2+} хроматом ґрунтоване на реакції:



Точку еквівалентності встановлюють за допомогою Ag^+ -іонів, що утворюють із надлишком CrO_4^{2-} осад Ag_2CrO_4 червоного кольору.

3) Титрування Zn^{2+} гексаціанофератом (II) ґрунтоване на реакції:



Точку еквівалентності встановлюють за допомогою нітрату уранілу, що утворює з надлишком $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ буро-коричневий осад.

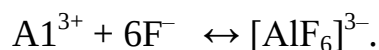
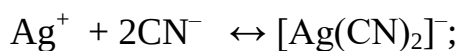
На відміну від індикаторів, що вводяться до розчину (внутрішніх індикаторів), нітрат уранілу відноситься до так званих *зовнішніх індикаторів*, які не можна вводити до розчину, оскільки вони реагують з утвореними осадами.

У процесі роботи із зовнішніми індикаторами в кінці титрування відбирають краплю прозорої рідини, переносять її на порцелянову пластинку і додають до неї краплю індикатору. Випадіння характерного осаду або зміна кольору розчину вказує на закінчення титрування.

Методи осадження дають можливість кількісно визначати аніони, осаджені катіонами срібла, барію, ртуті, свинцю, цинку та ін., Наприклад хлориди, броміди, йодиди, ціаніди, роданіди, сульфати, хромати, фосфати, фероціаніди і т.д., а також катіони, що утворюють малорозчинні сполуки із зазначеними вище аніонами. Застосовуючи спеціальні прийоми

титрування, можна цими методами кількісно визначати не тільки окремі катіони або аніони, а й їх суміші.

Метод комплексоутворення. Методи комплексоутворення основані на використанні реакцій комплексоутворення, наприклад:



Користуючись методами комплексоутворення, можна кількісно визначати різноманітні катіони (Ag^+ , Hg^{2+} , Al^{3+} и др.) й аніони (CN^- , F^- , Cl^- і др.), схильні вступати в реакції комплексоутворення.

Особливе місце серед методів комплексоутворення займає *комплексометрія* (комплексометричне титрування), основана на застосуванні реакцій утворення міцних комплексних сполук з амінополікарбовими кислотами, що дають комплексні сполуки з багатьма катіонами.

Зв'язок між методами осадження і комплексоутворення. Методи осадження тісно пов'язані з методами комплексоутворення, оскільки багато реакцій осадження супроводжуються комплексоутворенням, а утворення комплексів супроводжується осадженням малорозчинних сполук. наприклад:

AgCl – осад; $[\text{AgCl}_2]^-$ – комплексний іон, що утворюється при дії надлишку Cl на AgCl .

Реакції комплексоутворення, у свою чергу, близько стикаються з реакціями утворення солей, що мало дисоціюють [HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ тощо].

Тому методи осадження розглядаються спільно з методами комплексоутворення й утворення слабких електролітів.

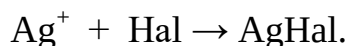
18.2 Класифікація методів осадження і комплексоутворення

Методи осадження і комплексоутворення:

1) **аргентометрія** – метод об'ємного аналізу, оснований на застосуванні стандартного розчину нітрату срібла.

Розрізняють:

а) Метод, який був запропонований ще Люссаком, оснований на реакції, що протікає між іонами срібла й іонами галогенів і виконуваний за відсутності індикатора:

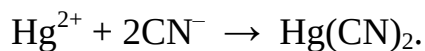


б) Метод Мора, оснований на реакції, що протікає між Ag^+ і Cl і виконуваний за наявності індикатора – розчину хромату калію.

в) Метод Фольгарда, оснований на реакції, що протікає між Ag^+ і SCN^- і виконуваний за наявності індикатора – іонів заліза (III).

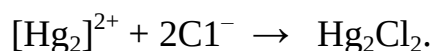
г) Метод Фаянсу, оснований на застосуванні адсорбційних індикаторів.

2) **меркуриметрія** – метод об'ємного аналізу оснований на утворенні слабо дисоційованих сполук ртуті (II) HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ та ін.

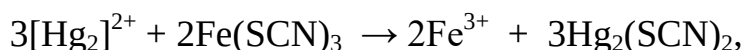


Як індикатор у меркуриметрії застосовують розчин нітропрусиду натрію $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який реагує з Hg^{2+} з утворенням білого осаду $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, або дифенілкарбазон, який з надлишком іонів ртуті утворює комплексні сполуки, забарвлені в синьо-фіолетовий колір та ін.

3) **меркурометрія** – метод об'ємного аналізу, оснований на утворенні нерозчинних сполук ртуті (I):

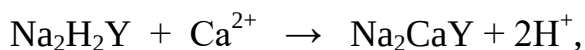


Як індикатор у меркурометрії застосовують криваво-червоний розчин роданіду заліза, який знебарвлюється за наявності надлишку $[\text{Hg}_2]^{2+}$



або дифенілкарбазон, який утворює з $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осад синього кольору.

4) **Комплексонометрія** – метод об'ємного аналізу, оснований на використанні реакцій комплексоутворення за допомогою комплексонів

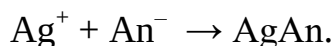


де Y – аніон комплексону.

Вимоги, що висуваються до реакцій, що застосовуються в методах осадження. Осади, що виділяються, повинні по змозі мати мінімальну розчинність, а утворені комплекси – найменшу константу нестійкості, яка є мірою їх стійкості.

18.3 Аргентометрія

Аргентометричний метод об'ємного аналізу оснований на застосуванні в якості осаджувача стандартного розчину, що містить іони срібла:



Стандартні розчини. В якості стандартних розчинів для визначення аніонів застосовують нітрат срібла; для визначення катіонів срібла – хлорид натрію.

Аргентометричним методом користуються, головним чином, для кількісного визначення галогенід-іонів та іонів срібла.

Визначення кінцевої точки титрування. У методі аргентометрії застосовують як індикаторні, так і безіндикаторні способи визначення точки еквівалентності.

Індикаторний спосіб. Як індикатор застосовують розчин хромату калію (метод Мора). Метод Мора має ряд *істотних недоліків*:

1. Цей метод можна застосовувати тільки для визначення хлоридів і бромідів та непридатний для визначення йодидів і роданидів, титрування яких супроводжується утворенням колоїдних систем та адсорбцією, що ускладнюють встановлення кінцевої точки титрування.

2. Метод не можна застосовувати в кислих і сильнолужних середовищах. У кислих середовищах хромат переходить у біхромат, який утворює з Ag^+ червоний осад, розчинний в кислоті. У лужному розчині утворюється окис і гідроокис срібла. Тому рН розчину повинен бути не менше 6,5 і не більше 10. За наявності солей амонію рН розчину має дорівнювати 6,5–7,2.

3. Іони, що утворюють з іонами індикатору осади хроматів (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} и др.), заважають титруванню за методом Мора.

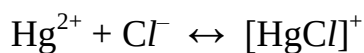
4. За методом Мора не можна титрувати забарвлені розчини, що маскують забарвлення хромату срібла в точці еквівалентності.

5. Титруванню за методом Мора заважають також багато аніонів (S^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ тощо), які утворюють з іонами срібла малорозчинні сполуки.

18.4 Меркуриметрія

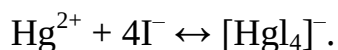
Меркуриметричний метод об'ємного аналізу оснований на застосуванні в якості титрувального розчину солей окисної ртуті (меркурій-іонів).

При взаємодії Hg^{2+} із хлоридами, бромідами, ціанідами і роданідами утворюються слабодисоційовані сполуки, наприклад:



Після досягнення точки еквівалентності, коли іони галогенів повністю відреагують з іонами ртуті (II), в розчині з'являються надлишкові Hg^{2+} -іони, які виявляють за допомогою відповідного індикатора, що утворює з Hg^{2+} характерні сполуки.

При титруванні йодидів утворюється стійкий комплекс:



В цьому випадку кінцеву точку титрування встановлюють за утворенням незникаючої каламуті червоного осаду йодиду окисної ртуті:



що з'являється поблизу точки еквівалентності.

У меркуриметрії як індикатори застосовують нітропрусид натрію, що дає безбарвний осад з Hg^{2+} , дифенілкарбазон, який утворює синій осад, β -нітрозо- α -нафтол, внутрішньокмплесна сполука якого з Hg^{2+} червоного кольору.

Меркуриметричний метод широко застосовується завдяки багатом перевагам у порівнянні з аргентометричним методом.

1. Меркуриметричний метод дозволяє вести пряме визначення аніонів у кислому середовищі.

2. Цей метод застосовується не тільки для визначення галогенідів, ціанідів і роданідів, але і для визначення іонів окисної ртуті.

3. Багато іонів, які заважають визначенню за методом Мора і Фольгарда, не впливають на точність визначень за допомогою нітрату або перхлорату окисної ртуті.

4. Сполуки ртуті є менш дефіцитними, ніж солі срібла, і легко регенеруються.

Однак меркуриметричний метод, так само, як і інші методи, основані на застосуванні солей ртуті, має досить *істотний недолік*: солі ртуті є отруйними, робота з ними вимагає великої акуратності й застосування необхідних заходів обережності.

18.5 Меркурометричний метод

Меркурометричний метод об'ємного аналізу оснований на застосуванні титрованих розчинів солей закисної ртуті (меркурій-іонів). При взаємодії $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -іонів із хлоридами, бромідами, іодидами і т.д. утворюються осад малорозчинних галогенідів Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 , наприклад:



Меркурометричний метод, у порівнянні з аргентометричним, має деякі переваги.

1. В разі застосування меркурометричного методу не потрібно цінних препаратів срібла.

2. Солі закисної ртуті менш розчинні, ніж відповідні солі срібла, і тому при титруванні хлоридів нітратом закисної ртуті спостерігається різкий стрибок титрування поблизу точки еквівалентності.

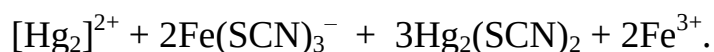
3. Визначення меркурометричним методом можна виконувати в кислих розчинах методом прямого титрування.

Недоліком меркурометричного методу є отруйність солей ртуті. Тому під час роботи з цими солями слід дотримуватися великої обережності.

Застосування меркурометричного методу при кількісних визначеннях розчинних хлоридів і бромідів є поки обмеженим.

У меркурометричному методі титрування в якості індикаторів застосовують:

1. Роданід заліза $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. При титруванні (наприклад, хлоридів) розчинами солей закисної ртуті в точці еквівалентності розчин знебарвлюється. Надлишок $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -іонів реагує з $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ за рівнянням:



2. Дифенілкарбазон, який утворює з $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -іонами осад синього кольору.

II ТЕСТИ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

Теми 1–2

1. Знайти позначення молярної концентрації еквівалента:

- a) 0,1М;
- b) 0,2Е;
- c) 1н;
- d) 2М;
- e) 30%;
- f) все перелічене;
- g) немає правильної відповіді.

2. Знайти речовини, у яких 1 моль та 1 г-еквівалент мають однакову вагу:

- a) H_2SO_4 ;
- b) NaCl ;
- c) MgSO_4 ;
- d) H_3PO_4 ;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

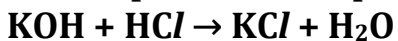
3. Якісна аналітична реакція – це така реакція, яка супроводжується:

- a) випадінням осаду з певною структурою та дисперсністю;
- b) зміненням кольору розчину;
- c) виділенням газу;
- d) зміненням запаху;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

4. Знайти сольвати:

- a) іон амонію;
- b) аміакат;
- c) гідрат;
- d) іон гідроксонію;
- e) іон ацетонію;
- f) все перелічене;
- g) немає правильної відповіді.

5. Яка речовина спрямовує реакцію:



- a) KOH ;
- b) HCl ;
- c) KCl ;
- d) H_2O ;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

Теми 3–4

6. Буферний розчин:

- a) змінює концентрацію H^+ - іонів;
- b) не змінює концентрацію H^+ -іонів;
- c) змінює концентрацію OH^- іонів;
- d) запобігають зміні рН розчину;
- e) підвищують рН розчину;
- f) знижують рН розчину;
- g) все перелічене;
- h) немає правильної відповіді.

7. Аморфний осад фільтрується:

- a) легко;
- b) важко;
- c) швидко;
- d) все перелічене;
- e) немає правильної відповіді.

8. Розчин, що містить максимальну кількість речовини, яка може розчинитися в даній кількості розчинника за певної температури з утворенням стійкого розчину, називають:

- a) насиченим;
- b) концентрованим;
- c) пересиченим;
- d) все перелічене;
- e) немає правильної відповіді.

9. До реакцій диспропорціонування схильні:

- a) HCl ;
- b) HNO_2 ;
- c) HCN ;
- d) KOH ;
- e) HI ;
- f) немає правильної відповіді.

10. Використовуючи метод розтирання порошків, можна одержати:

- a) утворення характерного перлу;
- b) зміну кольору та запаху порошку;
- c) утворення розчину характерного кольору;
- d) підвищення концентрації добавки;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

Теми 5–6

11. Чутливість реакції визначається:

- a) найменшою кількістю шуканої речовини, що може бути виявлено даним реактивом у краплі розчину;
- b) краплею шуканої речовини, що може бути виявлено даним реактивом у найменшій кількості розчину;
- c) найменшою кількістю речовини, що утримується в досліджуваному розчині й може бути відкрита у даному реактиві за певних умов виконання реакції;
- d) найменшою концентрацією розчину яка ще однозначно дозволяє відкривати шукану речовину в одній краплі аналізованого розчину;
- e) немає правильної відповіді.

12. Способи підвищення чутливості реакції:

- a) екстракції осаду;
- b) осадження екстрагенту;
- c) повільна зміна рН середовища;
- d) швидка зміна рН середовища;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

13. Маскування іонів, що заважають, виконують за допомогою:

- a) комплексоутворюючих сполук;
- b) органічних речовин;
- c) окисників;
- d) відновників;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

14. Колориметричний метод дозволяє визначити

- a) рН розчину;
- b) колір розчину;
- c) колір перлу;
- d) колір осаду;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

15. Катіони III групи можна визначати за здатністю:

- a) утворювати забарвлені осади;
- b) забарвлені розчини;
- c) забарвлені сульфідні;
- d) забарвлені гідроксиди;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

Теми 7–8

16. З якою метою виконують попередні дослідження перед хімічним аналізом досліджуваної речовини?

- a) Для визначення та видалення маскуючих іонів;
- b) для визначення іонів, що легко змінюють заряд, або будуть використовуватися в подальшому аналізі;
- c) для визначення необхідних реактивів для аналізу;
- d) все перелічене;
- e) немає правильної відповіді.

17. Яким чином потрібно підготувати пробу для хімічного аналізу?

- a) розчинити в будь-якому розчиннику;
- b) розчинити у воді, якщо це можливо;
- c) речовину ретельно перемішати та квартувати;
- d) розтерти пробу речовини до дисперсності менше 60 мкм;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

18. Сірководневий метод аналізу використовує:

- a) тільки дробовий аналіз;
- b) тільки систематичний;
- c) дробовий та систематичний;
- d) дробовий та мікрохімічний;
- e) систематичний та мікрохімічний;
- f) дробовий, систематичний та мікрохімічний;
- g) дробовий, систематичний та пірохімічний;
- h) все перелічене;
- i) немає правильної відповіді.

19. Класифікацію аніонів розроблено за їх схильністю під дією різних реактивів:

- a) утворювати осад;
- b) утворювати забарвлені розчини;
- c) утворювати осад, що мають різну розчинність у воді;
- d) утворювати солі барію, що мають різну розчинність у воді;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

20. Аніони I групи можна осаджувати :

- a) водорозчинними солями барію;
- b) водорозчинними солями срібла;
- c) водними розчинами галогеноводневих кислот;
- d) все перелічене;
- e) немає правильної відповіді.

Теми 9–10

21. Середня проба – це:

- a) ретельно перемішаний подрібнений матеріал для дослідження;
- b) невелика кількість матеріалу, що взята для аналізу (100 г);
- c) квартована кількість матеріалу (1 кг);
- d) подрібнена, ретельно перемішена та зменшена квартуванням до маси 1 кг;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

22. Під час контакту речовини з полум'ям:

- a) перли забарвлюються у чітко визначений колір;
- b) Колір перлів залежить від температури та концентрації досліджуваної речовини;
- c) все перелічене;
- d) немає правильної відповіді.

23. Ваговий метод аналізу відрізняється від титриметричного рядом особливостей:

- a) У ваговому аналізі використовують розчини індикатора приблизної концентрації; в об'ємному аналізі застосовують розчин індикатору точно відомої концентрації.
- b) У ваговому аналізі використовують розчини основних вихідних реактивів точної концентрації; в об'ємному аналізі застосовують реактиви приблизної концентрації.
- c) У ваговому аналізі не має особливого значення питання, коли настав момент еквівалентності; в об'ємному аналізі вирішальне значення має фіксування точки еквівалентності, яку визначають за допомогою індикатора або іншим способом.
- d) У ваговому аналізі має особливе значення питання, коли настав момент еквівалентності, а в об'ємному аналізі вирішальне значення має фіксування точки еквівалентності, яку визначають за допомогою індикатора або іншим способом.
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

24. Титр розчину це:

- a) об'єм речовини в 100 г розчину;
- b) об'єм речовини і 100 мл розчину;
- c) маса речовини в 100 г розчину;
- d) маса речовини в 100 мл розчину;
- e) маса речовини в 1 г розчину;
- f) маса речовини в 1 мл розчину;
- g) об'єм речовини в 1 г розчину;
- h) об'єм речовини в 1 мл розчину;

i) немає правильної відповіді.

25. Якщо речовина містить домішки солей ртуті, слід припустити, що під час аналізу в гартівній трубці речовина буде:

- a) повністю сублімуватися;
- b) сублімуватися частково;
- c) зовсім не сублімуватися;
- d) розкладатися повністю;
- e) розкладатися частково;
- f) не розкладатися;
- g) немає правильної відповіді.

Теми 11–13

26. Прямі методи відгону виконують за допомогою:

- a) використання поглинача;
- b) визначення залишкової маси речовини;
- c) визначення маси поглинача;
- d) визначення збільшення маси поглинача;
- e) визначення зміни залишкової маси;
- f) все перелічене;
- g) немає правильної відповіді.

27. В непрямих методах відгону визначають:

- a) залишкову масу речовини;
- b) збільшення маси поглинача;
- c) зміну маси досліджуваної речовини;
- d) кількість використаного реактиву до та після відгону;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

28. Аморфні осади осаджують:

- a) з гарячих концентрованих розчинів концентрованими розчинами осаджувача;
- b) з гарячих розбавлених розчинів концентрованими розчинами осаджувача;
- c) з холодних концентрованих розчинів концентрованими розчинами осаджувача;
- d) з холодних розбавлених розчинів концентрованими розчинами осаджувача;
- e) з гарячих концентрованих розчинів розбавленими розчинами осаджувача;
- f) з холодних концентрованих розчинів розбавленими розчинами осаджувача;
- g) немає правильної відповіді.

29. З якою метою осад на фільтрі декілька разів промивають дистильованою водою?

- a) для видалення адсорбованих іонів із поверхні частинок осаду;
- b) для додаткового розчинення речовин адсорбованих на поверхні частинок осаду;
- c) для розчинення реактиву який адсорбований на поверхні частинок осаду;
- d) для розділення осаду на водорозчинну та не водорозчинну частину
- e) немає правильної відповіді;
- f) все перелічене.

30. Чому дорівнює концентрація реагентів (C_A та C_B) в момент досягнення точки еквівалентності та кінцевої точки титрування у разі проведення реакції:

$A + B = C + D$

- a) $C_A = C_B = C_D = C_C$;
- b) $C_A > C_B < C_D = C_C$;
- c) $C_A < C_B > C_D = C_C$;
- d) $C_A = C_B > C_D > C_C$;
- e) $C_A = C_B < C_D < C_C$;
- f) немає правильної відповіді.

Теми 14–15

31. Методи кислотно-основного титрування основанийі на застосуванні реакцій:

- a) нейтралізації;
- b) обміну;
- c) осадження;
- d) розкладання;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

32. Взаємодія іонів гідроксонію (або водню) з іонами гідроксилу під час перебігу процесу нейтралізації супроводжується утворенням:

- a) слабо дисоційованих молекул води;
- b) іонів водню та гідроксилу;
- c) недисоційованих молекул води;
- d) все перелічене;
- e) немає правильної відповіді.

33. Розчином, що містить іони гідроксонію, можна титрувати:

- a) кислоти;
- b) основи;
- c) солі;

- d) оксиди;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

34. Оборотні індикатори використовують під час:

- a) кислотно-основного титрування;
- b) оксидиметрії;
- c) перманганатометрії;
- d) все перелічене;
- e) немає правильної відповіді.

35. На зміну рН розчину реагують:

- a) кислотно-основні індикатори;
- b) ред-окс індикатори;
- c) комплексометричні індикатори;
- d) адсорбційні індикатори;
- e) все перелічене;
- f) немає правильної відповіді.

III ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Методичні вказівки до виконання індивідуального завдання «Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої, другої та третьої аналітичних груп. Аналітична задача»

(Ідентифікація катіонів: NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ti^{IV} , Cr^{3+} ,
 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+})

Аналіз суміші катіонів I, II і III аналітичних груп може бути проведений різними способами, описаними в різних підручниках і в конспекті. Найбільш простим є сульфідно-лужний метод поділу катіонів на окремі групи. Цей метод використовує два основні підходи до ідентифікації катіонів: дробовий і систематичний. Для правильного та швидкого аналізу аналітичної задачі необхідно чітко дотримуватися вказівок проведення кожної якісної реакції, наведеної в методичних вказівках. Крім того, необхідно використовувати основні навички, набуті в лабораторії за перші два роки навчання: правильно працювати з агресивними рідинами, вміти користуватися витяжною шафою, водяною і пісочною лазнею, правильно нагрівати пробірки на відкритому полум'ї, не допускаючи їх пошкодження.

Пам'ятайте: додавати реактиви необхідно тільки у вигляді розчинів!!

Для отримання надійних результатів досліджень необхідно отримати так звані зразки порівняння під час проведення якісних реакцій на катіони. Перед тим, як аналізувати задачу на певний катіон, необхідно взяти будь-яку водорозчинну сіль, яка містить цей катіон, і провести якісну реакцію. Отриманий осад можна використовувати для порівняння з осадом, отриманим з аналітичної задачі. Особливо важливо використовувати таку методику порівняння при визначенні кольорових катіонів третьої групи.

Сутність методу полягає в поступовому видаленні з аналітичної задачі груп катіонів : спочатку видаляються катіони III групи, далі – катіони II групи і, нарешті, катіони I групи.

1. Попередній аналіз аналітичної задачі

Перш ніж приступити до виконання обраного систематичного ходу аналізу, необхідно виконати попередні випробування з окремими невеликими пробами аналізованого розчину. Це пов'язано, перш за все, з тим, що деякі солі використовуються як групові реактиви, а значить, в аналітичну задачу разом із сіллю будуть внесені зайві катіони. Крім того, деякі катіони можуть змінювати свій ступінь окислення під впливом окислювачів, відновників, кислот або лугів, рН середовища та ін.

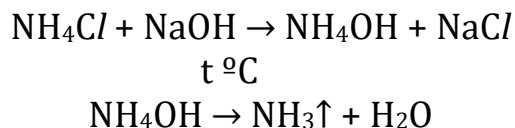
В аналітичній задачі можуть бути наявними наступні катіони: NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ti^{IV} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} .

З них перші три катіони необхідно ідентифікувати на стадії попереднього аналізу. Це пов'язано з тим, що Fe^{2+} дуже легко і швидко окислюється в Fe^{3+} , а також легко відновлює Fe^{3+} в Fe^{2+} . Окислення двовалентного заліза досить швидко відбувається в розчині за наявності інших розчинених солей та під дією кисню повітря, тому попередні дослідження необхідно провести відразу після отримання аналітичної задачі.

Попередній пошук катіонів амонію пов'язаний з тим, що як групові реактиви використовуються амонійні солі; крім того, часто використовуються амонійні буферні розчини для підтримки заданого значення рН.

1.1 Виявлення NH_4^+ - катіонів дією лугів

Помістіть у пробірку 2–3 краплі розчину, що аналізується, додайте кілька крапель розчину сильної основи (KOH , NaOH) і підігрійте вміст пробірки. Луги розкладають солі амонію з виділенням аміаку:



Аміак, що виділяється, може бути виявлений:

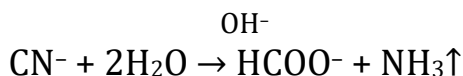
- ❖ За запахом;
- ❖ За посинінням червоного лакмусового або за почервонінням безбарвного фенолфталеїнового паперу, змоченого дистильованою водою і внесеного у пару. При цьому папірець слід тримати над колбою, не торкаючись скла, щоб уникнути потрапляння лугу на неї;
- ❖ За утворенням «димув» хлориду амонію в разі піднесення до отвору пробірки скляної палички, змоченої концентрованою соляною кислотою;
- ❖ За почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином нітрату ртуті (I).

Умови проведення реакції

- ❖ Реакцію виконують у лужному середовищі, найкраще – при $\text{pH} > 9$;
- ❖ Замість NaOH або KOH для реакції можна взяти Na_2CO_3 , K_2CO_3 ;
- ❖ Для інтенсивного виділення парів аміаку розчин потрібно нагрівати до $100\text{ }^\circ\text{C}$;
- ❖ Летючі аміни, що виділяються з їх солей при дії лугів, заважають реакції. Щоб уникнути шкідливого впливу амінів, за-

мість лугів застосовують для розкладання солей амонію окис магнію, що не розкладає солі амінів;

- ❖ Ціаніди повинні бути відсутніми. Вони також утворюють аміак у разі нагрівання їх розчинів за наявності лугів:

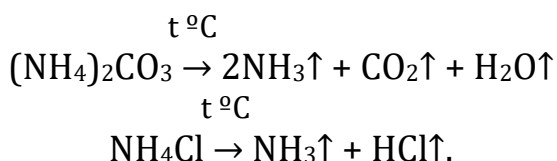


У тих випадках, коли NH_4^+ заважає відділенню та виявленню інших іонів, солі амонію попередньо видаляють. Існують різні **методи видалення солей амонію**.

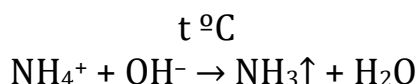
Термічний розклад. Солі амонію у процесі нагрівання в полум'ї звичайного газового пальника в порцеляновій чашці або тиглі розкладаються і випаровуються (термічний розклад). При цьому слід уникати надмірного нагрівання і прожарювання, з огляду на те, що солі калію і натрію за температури більше 800°C починають випаровуватися або сплавлятися з матеріалом тигля.

Розрізняють декілька випадків термічного розкладання солей амонію:

- ❖ Солі летючих кислот у процесі нагрівання повністю розкладаються з утворенням летких продуктів реакції:



- ❖ Солі нелетких кислот розкладаються тільки частково.
- ❖ Амонійні солі нелетких кислот видаляються трудно і лише за температури червоного розжарювання ($> 600^\circ\text{C}$).
- ❖ Кип'ятіння з їдкими лугами або карбонатами натрію або калію. Під час нагрівання з їдкими лугами, карбонатами натрію або калію солі амонію розкладаються з виділенням газоподібного аміаку:

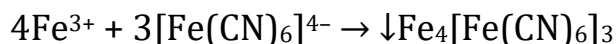


1.2 Визначення Fe^{3+}

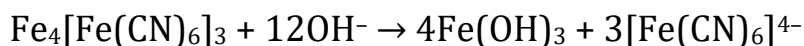
Наявність Fe^{3+} в досліджуваному розчині легко встановити за утворенням темно-синього осаду берлінської блакиті або роданіду заліза, забарвленого в червоний колір.

Реакція с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Помістіть у пробірку або на порцелянову пластинку 1–2 краплі розчину, що аналізується, підкисліть розчин 1–2

краплями соляної кислоти і додайте 2–3 краплі розчину гексаціаноферату (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$. Якщо в розчині наявні катіони Fe^{3+} , випадає темно-синій осад берлінської блакиті:



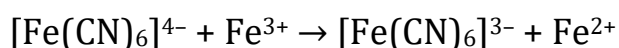
Умови проведення реакції. Реакцію виконують при $pH = 2$. Наявність вільного лугу веде до розкладання берлінської блакиті з утворенням гідроксиду заліза:



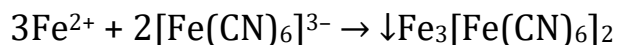
- ❖ Інші катіони, в тому числі й Fe^{2+} , не заважають виявленню Fe^{3+} .
- ❖ За наявності оксалатів осад не випадає, а з'являється тільки слабке забарвлення. Це пояснюється утворенням комплексних іонів $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.
- ❖ Осадженню заважає надлишок $K_4[Fe(CN)_6]$, що веде до утворення розчинної форми берлінської блакиті, що переходить у колоїдний розчин:



- ❖ Проведенню реакції заважають окислювачі, що окислюють $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$, і відновники, що відновлюють Fe^{3+} до Fe^{2+} .
- ❖ Слід мати на увазі, що гексаціаноферат (II) діє на Fe^{3+} -іони і як відновник:



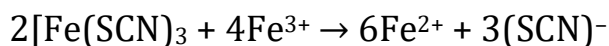
Тому поряд із берлінською лазур'ю виходить також турнбулева синь:



Реакція з роданідом амонію. Помістіть в пробірку 1 краплю розчину, що аналізується, розбавте 5 краплями дистильованої води і додайте 3–5 крапель розчину NH_4SCN . Якщо в розчині наявні катіони Fe^{3+} , з'являється криваво-червоне забарвлення.
 Fe^{3+} з SCN^- , залежно від концентрації, реагує з утворенням різних комплексних іонів.

Умови проведення реакції

- ❖ Реакцію слід виконувати при $\text{pH} = 2$.
- ❖ Надлишок розчину NH_4SCN підсилює забарвлення.
- ❖ Оксисполуки необхідно попередньо видаляти.
- ❖ Проведенню реакції заважають аніони фосфорної, миш'якової, фтористоводневої та інших кислот, що утворюють з Fe^{3+} стійкі комплексні сполуки, наприклад $[\text{FeF}_6]^{3-}$.
- ❖ Проведенню реакції заважають нітрит-іони, що утворюють з SCN^- забарвлену в червоний колір сполуку NOSCN , а також $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, що осаджуює Fe^{3+} у вигляді $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і, крім того, сильні окислювачі, що окислюють SCN^- , і відновники, що відновлюють SCN^- і Fe^{3+} .
- ❖ Слід також мати на увазі, що іони заліза (III) за наявності невеликих кількостей іонів йоду окислюють SCN^- . Реакція супроводжується знебарвленням розчину:

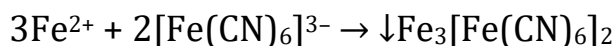


- ❖ Залізо (II) не заважає реакції.
- ❖ Наявність хлориду ртуті (II) ускладнює проведення аналізу, викликаючи утворення малодисоційованих молекул $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Тому Hg^{2+} попередньо відокремлюють.

1.3 Визначення Fe^{2+}

Наявність Fe^{2+} в аналізованому розчині можна встановити за утворенням темно-синього осаду турнбулевої сині.

Реакція з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Помістіть у пробірку або на порцелянову платівку 10 крапель аналізованого розчину і долийте 10 крапель гексаціаноферату (III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Якщо в розчині наявні катіони Fe^{2+} , моментально утворюється осад турнбулевої сині:



Умови проведення реакції

- ❖ Реакцію слід виконувати при $\text{pH} = 2$. Наявність вільного лугу веде до розкладання турнбулевої сині.
- ❖ Іони Fe^{3+} з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаду не утворюють і тому не заважають відкриттю Fe^{2+} . Інші катіони також не заважають.
- ❖ **Наявність окислювачів**, що окислюють Fe^{2+} в Fe^{3+} , **або відновників**, які відновлюють $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, **заважає реакції**, оскільки Fe^{2+} з $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ утворюють білий осад $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який окислюється киснем повітря в берлінську блакить і $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Реакція з диметилгліоксимом. Помістіть у пробірку 1–2 краплі розчину, що аналізується, краплю розчину винної кислоти, додайте 2–3 краплі NH_4OH і 2–3 краплі спиртового розчину диметилгліоксиму. Якщо в розчині наявні катіони Fe^{2+} , утворюється розчинна комплексна сполука диметилгліоксимату заліза (II) рожево-червоного кольору.

Умови проведення реакції. Реакцію виконують в розчині при $\text{pH} > 7$, відповідному слабо аміачному розчину. У разі одночасної наявності Fe^{3+} і Fe^{2+} реакцію виконують за наявності винної кислоти, щоб уникнути утворення гідроксиду заліза (III) в аміачних розчинах.

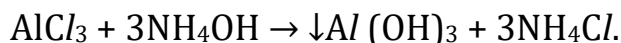
З диметилгліоксимом Ni^{2+} утворює осад рожево-червоного кольору, що ускладнює виявлення Fe^{2+} . В цьому випадку додають KCN для зв'язування Ni^{2+} у комплексні іони $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, що не реагують із диметилгліоксимом.

2. Дробний метод аналізу катіонів III групи

Катіони третьої групи можна аналізувати двома шляхами: дробовим методом, використовуючи аналізований розчин порціями для визначення кожного катіона III групи, або осадити ці катіони груповим реактивом у вигляді суміші сульфідів і гідроксидів із подальшим їх розчиненням. Оскільки найчастіше розчинити осад швидко не вдається, доводиться використовувати велику кількість розчинів кислот, тому простіше виконувати виявлення катіонів III групи дробовим методом.

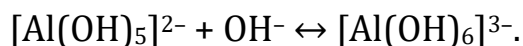
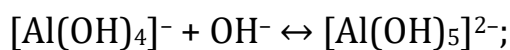
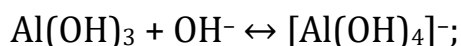
2.1 Визначення Al^{3+} -іонів

Реакція з гідроксидом амонію. Помістіть у пробірку 2 краплі розчину, що аналізується, додайте 3 краплі 6 н. розчину NH_4OH і нагрійте. Якщо в розчині наявні катіони алюмінію, випадає білий аморфний осад гідроксиду алюмінію:



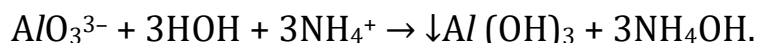
З отриманим осадом гідроксиду алюмінію виконайте наступні перевірочні реакції:

1) Додайте до частини осаду кілька крапель розчину їдкого натру або їдкого калі та перемішайте – осад розчиняється. При цьому утворюються комплексні іони:

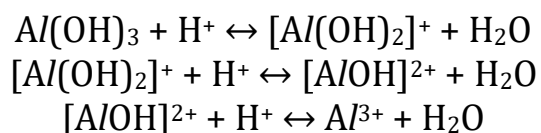


Комплексні іони, втрачаючи воду, перетворюються в аніони мета- і ортоалюмінієвої кислот. Отже, комплексні іони, утворені гідроксидом алюмінію з надлишком OH^- -іонів, є гідратованими аніонами мета- і ортоалюмінієвої кислоти. Іншими словами, $\text{Al}(\text{OH})_3$, перетворюється при дії їдких лугів в аніони мета- і ортоалюмінієвої кислоти й набуває властивостей кислоти.

2) Додайте до розчину алюмінату 5 крапель насиченого розчину NH_4Cl і нагрійте суміш до кипіння; при цьому алюмінат повністю гідролізується з утворенням $\text{Al}(\text{OH})_3$:



3) Додайте до частини осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ кілька крапель соляної кислоти - осад розчиняється; в цьому випадку $\text{Al}(\text{OH})_3$ проявляє себе як основу:



Отже, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – типова амфотерна сполука.

Умови проведення реакції

1. Реакцію слід виконувати при $\text{pH} \geq 4,1$. Надлишок вільних їдких лугів або кислот, що розчиняють гідроксид алюмінію, перешкоджає утворенню осаду.

2. Осадження виконують під час нагрівання до кипіння.

3. Повне виділення осаду відбувається за наявності великого надлишку NH_4Cl .

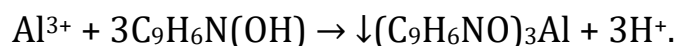
4. Органічні оксисполуки повинні бути попередньо зруйновані.

5. Катіони III аналітичної групи (Be^{2+} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} і Mn^{2+}) та інші, що утворюють з NH_4OH осади, повинні бути відсутніми. Якщо в аналізованому розчині, крім Al^{3+} , передбачається наявність інших катіонів III групи, розчин обробляють надлишком NaOH . При цьому випадає осад гідроксидів, нерозчинних у надлишку NaOH . У розчин переходять: алюмінат, берилат, цинкат і хроміт, що утворюються в результаті розчинення в надлишку NaOH відповідних гідроксидів. У процесі кип'ятіння цього розчину берилат і хроміт розкладаються з утворенням гідроксидів хрому і берилію. Осад відокремлюють центрифугуванням; до центрифугату додають насичений розчин (або кристали) NH_4Cl і кип'ятять; випадає осад $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Реакція з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для виявлення Al^{3+} за наявності інших іонів III групи використовують властивість іонів, що заважають, давати нерозчинні сполуки з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. З усіх катіонів III групи лише Al^{3+} , Cr^{3+} і

Be^{2+} не дають осаду з гексаціанофератом (III) калію. Тому при виконанні реакції крапельним методом фільтрувальний папір попередньо просочують 5%-м водним розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; висушують і змочують краплею нейтрального або слабокислого досліджуваного розчину. Катіони, що утворюють осади з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, фіксуються в центрі плями у вигляді нерозчинних гексаціанофератів (III). Іони алюмінію, обложені $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, дифундують разом із водою до периферії плями і можуть бути відкриті там за допомогою алізарину. Для того, щоб дифузія іонів алюмінію була повнішою, в центр плями додають ще одну краплю дистильованої води, 1–2 краплі спиртового розчину алізарину, а потім пляму обробляють парами аміаку і висушують. За наявності Al^{3+} з'являється червоне кільце алізарин-алюмінієвого лаку, навколо плями нерозчинних гексаціанофератів (III) катіонів III групи. Для більшої виразності після завершення реакції папір поміщають на 2 хв. у гарячу воду. Деякі гексаціаноферати відмиваються і кільце алізарин-алюмінієвого лаку стає більш чітко видимим.

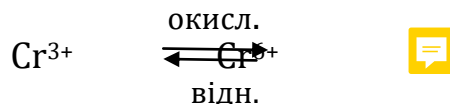
Реакція з 8-оксихіноліном $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$. На відміну від Mg^{2+} іони алюмінію з $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$ утворюють при $\text{pH} = 5$ зеленувато-жовтий кристалічний осад оксіхіноляту алюмінію:



Реакцію виконують в ацетатному буферному середовищі.

2.2 Визначення Cr^{3+} -іонів

Окислення тривалентного хрому в шестивалентний. Для іонів хрому є характерними реакції окислення – відновлення:

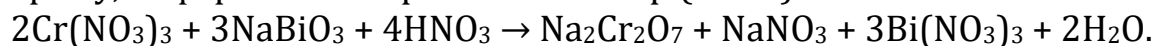


Окислення в лужному середовищі. Однією з найважливіших реакцій окиснення в лужному середовищі є взаємодія Cr^{3+} з H_2O_2 або Na_2O_2 . При дії перекису водню в лужному середовищі іони тривалентного хрому окислюються в іони шестивалентного хрому $[\text{CrO}_4]^{2-}$, пофарбовані в жовтий колір:



Окислення в кислому середовищі. Однією з найважливіших реакцій окиснення Cr^{3+} в кислому середовищі є реакція з NaBiO_3 в азотнокислому або сірчанокислому середовищі. За наявності відновників, в тому числі і HCl , відбувається відновлення окислювачів, тому не можна підкислювати розчини соляною кислотою.

При дії NaBiO_3 в азотнокислому середовищі зелені або фіолетові сполуки тривалентного хрому окислюються у сполуки шестивалентного хрому, пофарбовані в оранжевий колір $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$:



Проведіть окислення Cr^{3+} в Cr^{6+} . Для цього помістіть у пробірку 2–3 краплі розчину, що аналізується, додайте 5 крапель H_2O_2 , 3 краплі KOH і нагрійте суміш до кипіння. При цьому відбувається окислення Cr^{3+} в CrO_4^{2-} і забарвлення із зелено-фіолетового переходить у жовте.

Аналогічно відбувається окислення Cr^{3+} в лужному середовищі іншими окислювачами. З отриманим розчином **виконайте наступні перевірочні реакції**, що підтверджують утворення CrO_4^{2-} :

1. До нейтрального або лужного розчину хромату додайте перекис водню і 0,5 мл амілового спирту. Після перемішування до вмісту пробірки долийте до кислоти реакції H_2SO_4 і відразу ж збовтайте – спиртовий шар забарвлюється в інтенсивно синій колір, оскільки утворюється легкокорозійна в органічних розчинниках синя сполука CrO_5 .

Цю ж реакцію можна виконувати за відсутності амілового спирту та інших органічних розчинників. В цьому випадку в разі підкислення лужного розчину хромату за наявності H_2O_2 з'являється синє забарвлення, що швидко зникає, тому що CrO_5 легко розкладається у водному розчині. Поява синього забарвлення і є доказом наявності в досліджуваному розчині іонів хрому. Однак слід мати на увазі, що **підкислення потрібно виконувати помірно концентрованою, а не розведеною кислотою**.

2. До розчину додайте будь-який з відновників: H_2S , HI , спирт та ін.; відбувається відновлення CrO_4^{2-} до Cr^{3+} і забарвлення з жовтою знову стає синьо-зеленою або фіолетовою. При проведенні реакцій виявлення необхідно дотримуватися таких умов:

1) В якості окислювача, крім перекису водню, можна користуватися і іншими окислювачами. У лужному середовищі застосовують двоокис свинцю, бромну і хлорну воду, гіпохлорит, перекис натрію (без додавання лугу), сурик, перманганат. У кислому середовищі застосовують хлорат калію, перманганат, персульфат, вісмутат, бромат.

2) У всіх випадках реакцію слід виконувати при досить кислому або лужному середовищі.

3) Реакцію окислення виконують при нагріванні.

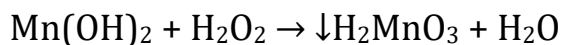
4) При проведенні реакцій окиснення в лужному розчині спочатку доливають окислювач, а потім додають малими порціями розчин лугу.

5) Відновники повинні бути попередньо видалені, оскільки вони будуть окислюватися в першу чергу.

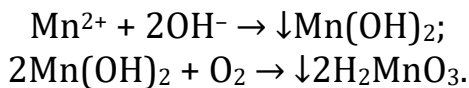
6) Пофарбовані сполуки, що маскують жовте забарвлення хрому, повинні бути відсутніми.

2.3 Визначення Mn^{2+} -іонів

Окислення Mn^{2+} в H_2MnO_3 в лужному середовищі. Однією з характерних реакцій окиснення Mn^{2+} в лужному середовищі є взаємодія його з H_2O_2 . При дії перекису водню в лужному середовищі безбарвні іони двовалентного марганцю (Mn^{2+}) окислюються в нерозчинні сполуки марганцю (IV) H_2MnO_3 або MnO_2 , пофарбовані в бурий колір:



Проведіть окислення Mn^{2+} в H_2MnO_3 . Для цього помістіть в пробірку 1–3 краплі розчину, що аналізується і долийте кілька крапель $NaOH$. Якщо в розчині наявні катіони Mn^{2+} , утворюється білий осад $Mn(OH)_2$, повільно буріючи внаслідок окислення на повітрі:



Долийте до отриманого осаду кілька крапель H_2O_2 . Осад моментально стає буро-чорним внаслідок швидкого окислення іонів марганцю (II) в H_2MnO_3 .

Умови проведення реакції

1. Реакцію слід виконувати при $pH = 9-10$.
2. В разі осадження $Mn(OH)_2$ їдкими лугами наявність солей амонію не заважає реакції. Дією розчину NH_4OH не можна повністю осадити $Mn(OH)_2$, оскільки він розчинний в розчинах солей амонію.
3. Інші катіони III групи, за винятком кобальту, що окислюється в $Co(OH)_3$, практично цій реакції не заважають. Однак краще їх попередньо видалити.
4. Іони-відновники заважають реакції. Тому краще спочатку осадити $Mn(OH)_2$ їдким натром, а потім, після фільтрування, осад на фільтрі злегка змочити перекисом водню. При цьому з'являється чорно-бура пляма H_2MnO_3 .
5. Реакцію не можна виконувати за наявності S^{2-} , що утворює з Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в лужному розчині чорні осад сульфідів FeS , Fe_2S_3 , NiS , CoS , які помилково можуть бути прийняті за H_2MnO_3 . Крім того, S^{2-} відновлює H_2O_2 .
6. Аналогічно H_2O_2 діють і інші окислювачі, в тому числі Cl_2 , Br_2 .

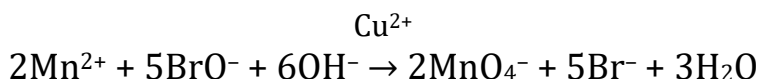
Окислення Mn^{2+} в H_2MnO_3 в кислому середовищі. З'єднання марганцю (II) окислюються також у кислому середовищі хлоратом калію з утворенням H_2MnO_3 :



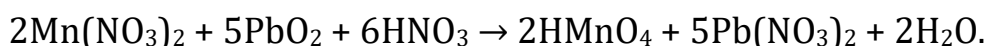
Умови проведення реакції

1. Реакцію виконують у сірчанокиислому або азотнокиислому середовищі при $\text{pH} \leq 1$.
2. Необхідно брати надлишок KClO_3 .
3. Перхлорати, бромати та йодати не використовуються для цієї реакції.
4. Реакції сприяє кип'ятіння суміші.
5. Сильні відновники (H_2S , H_2SO_3 , HI) заважають реакції. Зазначена реакція застосовується для виявлення слідів марганцю в металевих сплавах.

Окислення Mn^{2+} до MnO_4^- в лужному середовищі. Багато з окислювачів (наприклад, H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) окислюють двовалентний марганець в лужному середовищі в чотиривалентний. Але BrO^- (а) або BrO_3^- (б) в лужному середовищі під час помірного нагрівання за наявності слідів іонів міді окислюють Mn^{2+} і MnO_2 в MnO_4^- :



Окислення Mn^{2+} в MnO_4^- в кислому середовищі. Сполуки марганцю (II) окислюються в кислому середовищі сильними окислювачами в марганцеву кислоту. Однією з найважливіших реакцій окиснення в азотнокиислому або сірчанокиислому середовищі є взаємодія Mn^{2+} з PbO_2 або Pb_3O_4 . При цьому безбарвні сполуки двовалентного марганцю (Mn^{2+}) окислюються у сполуки семивалентного марганцю (MnO_4^-), забарвлені в фіолетово-червоний колір. За наявності відновників, в тому числі й HCl , відбувається відновлення окислювачів і MnO_4^- ; тому не можна підкислювати розчини соляною кислотою:



Проведіть окислення Mn^{2+} в MnO_4^- . Для цього помістіть в пробірку 1–2 краплі розчину, що аналізується, долейте 5 крапель розведеної (1:1) азотної кислоти, додайте невелику кількість окислювача (двоокису свинцю) і нагривайте суміш до кипіння. Прилийте у пробірку 1–2 мл дистильованої води, **не перемішуючи вмісту пробірки**, і дайте суміші трохи постояти. Якщо в розчині наявні катіони Mn^{2+} , з'являється малиново-червоне забарвлення, що викликається утворенням марганцевої кислоти. Оскільки PbO_2 може містити сполуки марганцю у вигляді домішки, рекомендується ставити «холостий» дослід, дотримуючись тих же умов, але не додаючи у пробірку досліджуваний розчин. За відсутності домішок забарвлення не з'являється.

Описана реакція окислення Mn^{2+} в марганцеву кислоту є вельми чутливою реакцією виявлення марганцю (II).

Умови проведення реакції

1. Концентрація іонів водню повинна відповідати концентрації іонів H^+ в 6 н. азотній кислоті.

2. Відновники (Cl^- , Br^- , I^- , H_2O_2 та інш.) заважають цій реакції і повинні бути попередньо видалені.

Для їх відділення до невеликої кількості (3–5 крапель) аналізованого розчину доливають 5 крапель 2 н. розчину $NaOH$ або KOH . При цьому в осад випадає нерозчинний у воді гідроксид марганцю. Осад відфільтровують, промивають від відновників дистильованою водою і потім розчиняють в азотній кислоті. Отриманий азотнокислий розчин перевіряють на наявність іонів марганцю кип'ятінням з 0,1–0,2 г будь-якого окислювача (PbO_2 , Pb_3O_4 , $NaBiO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$ + $AgNO_3$ і т д].

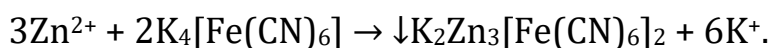
3. У разі застосування в якості окислювача персульфата відбувається утворення бурого осаду MnO_2 . За наявності іонів срібла утворюється не MnO_2 , а MnO_4^- (каталіз). Аніони, які утворюють з Ag^+ нерозчинні солі, заважають каталітичній реакції.

4. Для проведення реакції слід брати не більше 1–2 крапель аналізованого розчину, щоб уникнути реакції взаємного окислення-відновлення:



2.4 Визначення Zn^{2+} - іонів

Реакція з $K_4[Fe(CN)_6]$. Помістіть у пробірку 2–3 краплі розчину, що аналізується, додайте 3 краплі розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ і нагрійте суміш до кипіння. Якщо в розчині наявні катіони Zn^{2+} , утворюється білий осад:



Умови проведення реакції

1. Значення рН розчину може дорівнювати або бути менше 7, але ні в якому разі не більше, оскільки осад у лужному середовищі розчиняється.

2. При дії надлишку реактиву може вийти більш розчинний осад, що відповідає формулі $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

3. Іони алюмінію та хрому не заважають цій реакції. Інші катіони III аналітичної групи повинні бути попередньо видалені.

4. Окислювачі, які окислюють $K_4[Fe(CN)_6]$ в $K_3[Fe(CN)_6]$, мають бути відсутні.

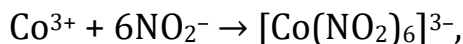
2.5. Визначення Co^{2+} - іонів

Реакція с нітритом калію. Додайте до 2–3 крапель аналізованого розчину 2–3 краплі оцтової кислоти, 5 крапель розчину KNO_2 і потріть

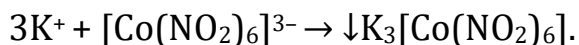
скляною паличкою об стінки пробірки. Якщо в розчині наявні катіони Co^{2+} , утворюється жовтий кристалічний осад гексанітрокобальтату (III) калію $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реакція основана на окисленні Co^{2+} у Co^{3+} за допомогою NO_2^- в оцтовокислому середовищі:



Кобальт (III), реагуючи з надлишком NO_2^- , негайно утворює гексанітрокобальтат (III):

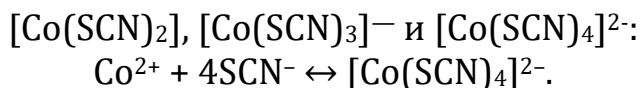


який з K^+ утворює осад гексанітрокобальтату (III) калію:



Застосовуючи нітрит натрію й оцтову кислоту, можна виявити одночасно K^+ і Co^{2+} у разі їх спільної наявності. Ця реакція є придатною для виявлення іонів кобальту за наявності іонів нікелю.

Реакція з роданідом амонію. Помістіть у пробірку 3 краплі розчину, що аналізується, додайте трохи (на кінчику шпателя) кристалічного NH_4SCN або кілька крапель його концентрованого розчину і вміст пробірки ретельно збовтайте. Якщо в розчині наявні катіони кобальту, з'являється синє забарвлення, яке викликається утворенням комплексних сполук: $[\text{Co}(\text{SCN})]^+$,



Для збільшення чутливості реакції до отриманого розчину додають суміш 0,5 мл діетилового ефіру з 0,5 мл амилового спирту. За умов збовтування з органічними розчинниками роданідний комплекс розчиняється в них і спливає над водою, забарвлюючи верхній шар в інтенсивно синій колір.

Зазначену реакцію можна виконувати крапельним методом. Для цього помістіть краплю досліджуваного розчину на порцелянову пластинку і додайте кілька крапель розчину NH_4SCN в ацетоні. За наявності Co^{2+} з'являється синє забарвлення.

Умови проведення реакції

1. Реакцію слід виконувати у слабкокислому середовищі ($\text{pH} = 4-5$).
2. Розчин NH_4SCN повинен бути концентрованим (**краще користуватися кристалічною сіллю**).

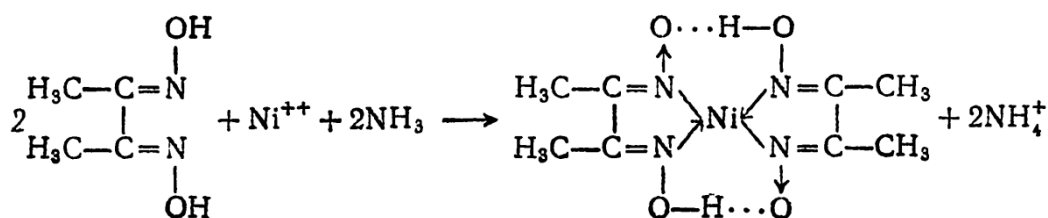
3. В разі додавання кристалічного NH_4SCN вміст пробірки сильно збівтують, поки вся сіль не розчиниться.

4. Іони нікелю не заважають реакції.

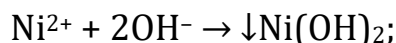
5. Наявність Fe^{2+} призводить до утворення забарвленого у криваво-червоний колір $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, що маскує синє забарвлення $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Тому реакцію за наявності Fe^{3+} виконують, застосовуючи винну або щавлеву кислоту, фториди лужних металів, фосфорну кислоту та ін., що утворюють з Fe^{3+} безбарвні комплексні сполуки.

2.6 Визначення Ni^{2+} -іонів

Реакція Л. А. Чугаєва. Помістіть у пробірку краплю аналізованого розчину, додайте 3–6 крапель розчину аміаку і 2–3 краплі спиртового розчину диметилгліоксима. Якщо в розчині наявні катіони Ni^{2+} , утворюється яскравий рожево-червоний осад так званої внутрішньокмплесної солі – диметилгліоксимату нікелю:



Реакція з їдким натром і хлорною водою. Помістіть в пробірку 2–3 краплі розчину, що аналізується, додайте 5 крапель NaOH або KOH , додайте 5 крапель свіжоприготовленої хлорної або бромної води і суміш нагрійте. Якщо в розчині наявні катіони нікелю, спочатку відбувається утворення зеленого осаду гідроксиду нікелю $\text{Ni}(\text{OH})_2$, окислюється потім у чорно-бурий гідроксид нікелю (III):



Умови проведення реакції.

1. Значення рН розчину повинно бути > 7 !!!

2. Окислювачі додають тільки після того, як випаде осад $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Додаток хлорної та бромної води зменшує рН розчину, оскільки в них містяться вільні кислоти. Тому бажано додавати надлишок лугу, який нейтралізує H^+ і перешкоджає зменшенню рН розчину нижче 7.

3. Осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і окислення виконують під час нагрівання.

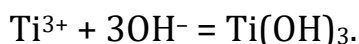
4. Перекис водню не окислює $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}(\text{OH})_3$ (на відміну від іонів кобальту).

5. Виділення осаду Ni(OH)_2 можливо навіть після зв'язування Ni^{2+} в комплексний іон $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$ (на відміну від Co^{2+}).

6. Реакції заважають іони марганцю, кобальту і заліза, які повинні бути попередньо видалені. Якщо наявний тільки Co^{2+} , то його пов'язують попередньо в $[\text{Co(CN)}_6]^{4-}$. У лужному розчині при дії на $[\text{Co(CN)}_6]^{4-}$ сильних окислювачів Co(OH)_3 не утворюється.

2.7 Реакції на титан (III) и титан (II)

Розчини солей титану (III) забарвлені у фіолетовий колір. При дії гідроксидів лужних металів або амонію з розчинів солей титану (III) випадає темно-бурий осад тригідроксиду титану:



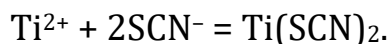
Осад не розчиняється у надлишку реактиву, але легко розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах. За наявності тартрату калію-натрію осад не випадає, але з'являється інтенсивне синє забарвлення, а при малих концентраціях – поступово зникає зелене забарвлення.

Характерною для Ti^{3+} -іонів є їхня відновна здатність. У зв'язку з цією здатністю розчини солей Ti^{3+} при стоянні на повітрі знебарвлюються. Солі Ti^{3+} відновлюють сірчисту кислоту до елементарної сірки в розчині під час кип'ятіння. З нейтральних розчинів сполук срібла, золота і ртуті Ti^{3+} -іони виділяють відповідні метали. Fe^{3+} і Cu^{2+} -іони відновлюються Ti^{3+} -іонів до Fe^{2+} - і Cu^+ -іонів.

При дії ацетатів на розчини солей Ti^{3+} з'являється темно-зелене забарвлення, а при нагріванні виділяється сірувато-блакитний осад. При дії концентрованих розчинів роданідів на розчини солей титану (Ti^{3+}) з'являється інтенсивне фіолетове забарвлення.

З розчинів солей Ti^{2+} гідроксид, карбонат і сульфід амонію виділяють коричневий осад двогідроокису титану.

Специфічним реактивом на Ti^{2+} є роданід-іон. При додаванні розчину роданіду до розчину солі Ti^{2+} утворюється зелений роданід титану:



Забарвлення роданіду титану (II) легше виявити, доливаючи ефір, яким роданід витягується з водного розчину.

3. Осадження сульфідів і гідроксидів катіонів III групи та відділення їх від катіонів I і II груп

Відберіть для аналізу порцію досліджуваного розчину, додайте до нього хлористоводневої кислоти до кислої реакції і 10 крапель концентрованого розчину NH_4Cl . Суміш нагрійте майже до кипіння. Потім по кра-

плях додайте 1мл групового реактиву сульфід амонію і кілька крапель розчину аміаку до рН = 9–9,2. Знову нагрійте розчин і, якщо не досягнута повнота осадження, додайте додатково 3–5 крапель розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Досягнувши повноти осадження, нагрійте на водяній бані до 65–70 °С і залиште стояти 30 хв, а потім осад відокремте центрифугуванням. В осаді залишаться сульфід і гідроксиди катіонів III групи і вільна сірка, а в розчині – катіони I і II груп. Крім того, в розчині в певній кількості будуть наявні аніони S^{2-} , які будуть заважати подальшому проведенню аналізу, тому їх необхідно видалити з розчину.

Перед видаленням сульфід-аніонів уважно вивчіть колір осаду. Білі вкраплення дозволяють зробити висновок про наявність катіонів алюмінію, титану і цинку. Якщо осад має коричневе забарвлення, за умов доброго освітлення перевірте тон коричневого (холодний або теплий). Використовуйте відомості про змішування основних кольорів палітри і отримання проміжних тонів (зеленувато-коричневий, жовто-коричневий, червоно-коричневий, синьо-зелений і т.д.). Ці спостереження дають додаткову інформацію про наявність кольорових катіонів в аналітичній задачі. Якщо є невідповідність кольору осаду і результатів визначення катіонів третьої групи, отримані дробовим методом, необхідно проаналізувати осад, розчинивши його, як це зазначено в пункті 5.

Для видалення сульфід-аніонів розчин негайно підкисліть оцтовою кислотою і прокип'ятіть під тягою до повного видалення H_2S . А з розчину, що залишився, центрифугуванням видаліть сірку. Центрифугат досліджуйте, як зазначено при аналізі катіонів I і II груп (пункти 5.2, 5.3).

4. Розчинення осаду сульфідів і гідроксидів

Осад промийте 2–3 рази водою, що містить NH_4OH , NH_4Cl і $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, і переведіть його в розчин: обробіть осад у процесі нагрівання п'ятикратно за об'ємом кількістю 1 н. хлористоводневої кислоти і далі досліджуйте, як описано в пункті 2.

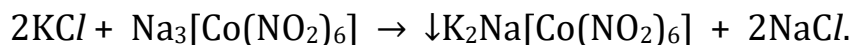
5. Дослідження розчину після відділення III групи катіонів

Відділення катіонів II групи. Для осадження карбонатів катіонів II аналітичної групи візьміть розчин після відділення третьої групи (центрифугат) і обробіть у процесі кип'ятіння до зникнення аміаку карбонатом амонію. За наявності Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} і Mg^{2+} випадає осад. Пробу центрифугують. В осаді будуть перебувати карбонати катіонів другої групи і магнію. У розчині при цьому залишаться катіони першої групи.

Аналіз розчину після відділення II групи катіонів. Після відділення осаду, що містить солі катіонів другої групи, можна дробовим методом визначати катіони першої групи.

5.1 Виявлення K^+

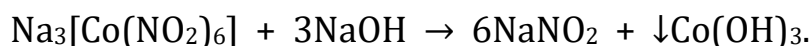
Реакція з гексанітрокобальтатом (III) натрію. Помістіть в пробірку 1–2 краплі розчину, що аналізується, додайте 2 краплі розчину гексанітрокобальтату (III) натрію і потріть скляною паличкою об стінки пробірки. При цьому випадає жовтий кристалічний осад подвійної солі гексанітрокобальтату (III) калію–натрію:



Умови проведення реакції

1. Реакцію слід виконувати **в кислому середовищі**, бажано при $pH = 3$, що відповідає розведеним розчинам оцтової кислоти; ні в якому разі pH не повинен бути більше 7. У сильнокислому середовищі осад може не випасти, оскільки при цьому утворюється вкрай нестійка кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$, що розкладається в момент виділення.

У лужному середовищі випадає бурий осад $Co(OH)_3$, який заважає виявленню K^+ - іонів:



2. Іони, що утворюють із гексанітрокобальтатом (III) натрію осади, в тому числі NH_4^+ , що заважають виявленню K^+ , мають бути попередньо видалені.

3. Окислювачі або відновники, реагують із реактивом, повинні бути відсутніми. Шкідливо діють також перекис водню, сірководень і т.п.

4. Для проведення реакції слід застосовувати свіжий приготований реактив, оскільки він із часом розкладається.

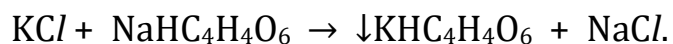
5. У розведених розчинах осад утворюється тільки після довгого стояння.

6. Внаслідок утворення пересичених розчинів потирання скляною паличкою об стінки ємності або струшування прискорює процес утворення осаду.

7. Замість $Na_3[Co(NO_2)_6]$ можна скористатися реактивом $NaPb[Co(NO_2)_6]$, з яким K^+ утворює жовтий кристалічний осад $KPb[Co(NO_2)_6]$.

Реакцію із зазначеним реактивом можна виконувати за наявності SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- та інших іонів, що утворюють осади з іонами свинцю.

Реакція з гідротартратом натрію $NaHC_4H_4O_6$. Налийте у пробірку 2–3 краплі розчину, що аналізується, додайте 2 краплі розчину гідротартрату натрію (виннокислового натрію) і потріть скляною паличкою об стінки пробірки. Через деякий час випаде білий кристалічний осад:



Вивчіть властивості осаду гідротартрату калію, що випав:

- а) розчинність у холодній та гарячій воді;
- б) відношення до дії мінеральних кислот і лугів;
- в) відношення до оцтової та винної кислот.

Умови проведення реакції.

1. Реакцію виконують при $\text{pH} = 5-7$. У лужному середовищі відбувається розчинення осаду, що супроводжується утворенням середньої солі $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. У сильноокислому середовищі осад розчиняється з виділенням винної кислоти $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

2. NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ і катіони інших груп повинні бути заздалегідь видалені, оскільки вони утворюють із реактивом осади (наприклад, $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), які можуть бути прийняті за осад гідротартрату калію.

3. Сильні окислювачі мають бути відсутніми.

4. Реакцію виконують без підігрівання, оскільки розчинність гідротартрату калію сильно збільшується з підвищенням температури розчину.

5. Концентрації аналізованого розчину і розчину реактиву повинні бути високими.

6. Потирання стінок пробірки скляною паличкою прискорює утворення осаду.

7. Якщо осад не утворюється відразу, то перш ніж зробити висновок про відсутність K^+ , слід суміш аналізованого розчину з реактивом залишити на добу.

8. Якщо замість $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ як реактив використовують винну кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, то до реагуючої суміші додають кілька крапель розчину ацетату натрію.

Необхідно уникати великого надлишку ацетату натрію, оскільки він сприяє утворенню добре розчинної середньої солі.

Реакція забарвлення полум'я. Візьміть скляну паличку з упаяним у неї платиновим дротом і внесіть дріт у безбарвне полум'я. Якщо дріт чистий, то полум'я не забарвлюється. Якщо ж полум'я забарвлюється, дріт слід очистити. Для цього опустіть її в концентровану хлористоводневу кислоту і потім знову внесіть у полум'я пальника. Повторюйте операцію до тих пір, поки полум'я не перестане забарвлюватися. Чистий розжарений дріт опустіть у розчин хлориду калію або наберіть на нього трохи твердої солі. Внесіть дріт разом із краплею розчину або частками солі калію в безбарвне полум'я пальника – полум'я набуде характерного фіолетового кольору. Повторіть операцію з краплею аналізованого розчину і порівняйте забарвлення полум'я.

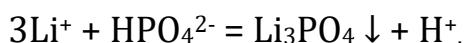
5.2 Виявлення Na^+

У фільтраті, отриманому після осадження карбонатів розчином K_2CO_3 , виконайте реакцію на Na^+ за допомогою уранілацетату.

Виконайте операцію забарвлення полум'я із сіллю натрію і краплею аналізованого розчину. Порівняйте забарвлення полум'я в обох випадках і зробіть висновок про наявність катіонів натрію в завданні. Обов'язково повторіть прожарювання дроту для його очищення. Солі натрію забарвлюють полум'я в яскраво-жовтий колір.

5.3 Виявлення Li^+

Реакція з двозаміщеним гідрофосфатом натрію Na_2HPO_4 . Гідрофосфат натрію Na_2HPO_4 в нейтральному або слаболужному середовищі утворює з катіонами літію білий осад фосфату (ортофосфату) літію Li_3PO_4 :



Для збільшення повноти осадження під час проведення реакції додають етанол, оскільки у водно-етанольному середовищі розчинність фосфату літію зменшується. Фосфат літію є розчинним у розчинах кислот і солей амонію. Реакцію виконують зазвичай в аміачному середовищі для зв'язування іонів водню, що виділяються. Заважають всі катіони, що утворюють нерозчинні (малорозчинні) у воді фосфати.

Умови проведення реакції

У пробірку вносять 10 крапель розчину солі літію, додають стільки ж крапель концентрованого розчину аміаку, кілька крапель етанолу і 15 крапель розчину гідрофосфату натрію. Через 5 хв. випадає білий дрібно-кристалічний осад, розчинний в оцтовій кислоті. Слід уникати додавання великої кількості етанолу, щоб уникнути виділення осаду Na_2HPO_4 .

Флуоресцентна реакція з 8-оксихіноліном. Катіони літію утворюють у розчині з 8-оксихіноліном $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ продукт реакції червоного кольору (оксихінолінат літію $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOLi}$), який в УФ-випромінюванні флуоресціює блакитним світлом.

Методика. Невелику кількість кристалічного хлориду літію LiCl розчиняють в 5 краплях 95%-го етанолу і додають близько 25 крапель розчину, приготованого з 2 ч. (за об'ємом) 0,03 %-го розчину 8-оксихіноліну, 1 ч. 0,12 %-го розчину KOH і 14 ч. 0,08 %-го розчину оцтової кислоти. Суміш розбавляють до 10 мл 95 % -м етанолом. При опроміненні розчину УФ-світлом спостерігається яскрава блакитна флуоресценція (світіння) розчину.

Якщо краплю суміші нанести на фільтрувальний папір і опромінити її УФ-світлом, то спостерігається світіння плями.

Заважають катіони магнію Mg^{2+} , які можна замаскувати додаванням розчину комплексону – ЕДТА.

Реакція забарвлення полум'я. Солі літію забарвлюють полум'я газового пальника в карміново-червоний колір. На платиновому або ніхромовому дроті (або на кінчику графітового стержня) вносять у полум'я газового пальника кілька кристалів хлориду літію $LiCl$. Полум'я забарвлюється в карміново-червоний колір. Якщо полум'я забарвлюється в жовтий колір, через наявність слідів катіонів натрію, то його розглядають через синє скло або індигову призму – склянку спеціальної призматичної форми, заповнену розчином барвника – індиго (синє скло і розчин індиго поглинають жовті промені).

Повторюють спостереження з аналізованим розчином.

6. Розчинення карбонатного осаду катіонів II групи і магнію

Осад карбонатів барію, кальцію, стронцію та магнію промийте дистильованою водою і розчиніть за умов нагрівання в оцтовій кислоті.

Розчинення карбонатів у кислоті супроводжується енергійним виділенням двоокису вуглецю.

6.1 Виявлення та відділення Ba^{2+}

До окремої проби отриманого розчину додайте K_2CrO_4 або $K_2Cr_2O_7$ + CH_3COONa ; в наявності Ba^{2+} утворюється жовтий осад $BaCrO_4$. До решти порції оцтовокислого розчину додайте 1–2 краплі розчину ацетату натрію; суміш нагрійте на киплячій водяній бані і додайте 2–3 краплі $K_2Cr_2O_7$ (перевірка на повноту осадження). Жовтий осад $BaCrO_4$, що випав, відокремте центрифугуванням.

6.2 Виявлення та відділення Sr^{2+}

До окремої проби центрифугата додайте насичений розчин $(NH_4)_2SO_4$ або $CaSO_4$. Якщо в розчині наявний Sr^{2+} , то утворюється білий осад $SrSO_4$. Тоді додайте до всього центрифугату 3–5 крапель насиченого розчину $(NH_4)_2SO_4$ і нагрійте. Осад $SrSO_4$ відокремте центрифугуванням.

6.3 Виявлення та відділення Ca^{2+}

До окремої проби знову отриманого центрифугата додайте $(NH_4)_2C_2O_4$. За наявності Ca^{2+} негайно утворюється білий осад CaC_2O_4 , нерозчинний в оцтовій кислоті.

Якщо наявний Ca^{2+} , додайте до всієї порції центрифугата 2–3 краплі $(NH_4)_2C_2O_4$. Осад слід відокремити центрифугуванням.

6.4 Виявлення Mg^{2+}

Отриманий центрифугат обробіть сумішшю $NH_4OH + NH_4Cl + Na_2HPO_4$. При наявності Mg^{2+} виділяється білий кристалічний осад $MgNH_4PO_4$.

Таблиця спостережень у ході дослідження аналітичної задачі

Катіон	Реактив	рН середовища, наявність буферних розчинів	Зовнішній вигляд осаду (кристалічний, аморфний, пухкий, щільний, грубо, дрібно- або тонкодисперсний)	колір осаду (Однорідно- або неоднорідно-пофарбований, наявність вкраплень іншого кольору і т.д.)	Забарвлення полум'я	Висновок про наявність катіо на: +/-
1	2	3	4	5	6	7
1. Попередній аналіз аналітичної задачі						
NH_4^+						
Fe^{3+}						
Fe^{2+}						
2. Дробний метод аналізу катіонів III групи:						
Al^{3+}						
Ti^{IV}						
Cr^{3+}						
Mn^{2+}						
Co^{2+}						
Ni^{2+}						
Zn^{2+}						
3. Відділяння III групи катіонів						
	$(NH_4)_2S$					
4. Розчинення осаду сульфідів і гідроксидів						
	HCl					
5. Дослідження розчину після відділяння III групи катіонів						

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7
5.1 Відділення катіонів II групи						
	(NH ₄) ₂ CO ₃					
5.2 Аналіз розчину після відділення II групи						
K ⁺						
Li ⁺						
Na ⁺						
5.3 Розчинення й аналіз карбонатного осаду II групи						
Ba ²⁺						
Ca ²⁺						
Sr ²⁺						
Mg ²⁺						

Розчинність електролітів у воді

Аніони	Катіони														
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	-	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	-	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Н	-	-	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	Н
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	Н	-	Р	Н	Р	-	-
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Р – розчинна речовина, М – малорозчинна речовина, Н – практично нерозчинна речовина, – речовина не існує або розкладається водою

III-2. Методичні вказівки з виконання лабораторних робіт із кількісного аналізу «ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ»

Лабораторна робота № 1. Приготування розчинів для проведення титриметричного аналізу

Мета роботи – засвоїти правила підготовки розчинів заданої точної концентрації для коректного проведення кількісного аналізу.

Більшість методів проведення аналізу пов'язана з використанням розчинів з точно відомою концентрацією – титрованих розчинів. Існує три методи готування таких розчинів:

– **узяття точної наважки речовини.** Точну наважку речовини розчиняють у мірній колбі, потім доводять об'єм розчину водою до мітки. Знаючи масу розчиненої речовини й об'єм отриманого розчину, розраховують його молярну концентрацію або молярну концентрацію еквівалента. Титровані розчини, отримані таким чином (стандартні або точні розчини), застосовують у титриметрії для кількісного визначення тих або інших речовин і для установки концентрації інших титрованих розчинів.

Слід ураховувати, що описаний спосіб готування титрованих розчинів не можна застосовувати для готування титрованих розчинів речовин, що перебувають у вихідному стані у вигляді розчинів, точна концентрація яких є невідомою, наприклад, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 та ін., у випадку речовин, що утворюють кристалогідрати, а також гігроскопічних і нестійких речовин, наприклад, NaOH . У цих випадках використовують другий спосіб готування розчинів.

– **попереднє готування розчину приблизно необхідної концентрації.** Спочатку готують розчин речовини приблизно необхідної концентрації, потім установлюють його точну концентрацію шляхом титрування розчином іншої речовини з точно відомою концентрацією (*настановного розчину*). Наприклад, концентрацію розчину NaOH можна встановити в результаті титрування його розчином щавлевої кислоти, приготуванням за точним навішуванням.

– **використання фіксанала.** Фіксаналом називається спеціально запаяна ампула, що містить певну кількість речовини. Для готування розчину певної концентрації ампулу розбивають над спеціальною лійкою пробивним обладнанням, вміст її кількісно переводять у мірну колбу й доливають водою до мітки. Звичайно фіксанали розраховані на готування 1 дм³ розчину. Концентрація одержуваного розчину вказується на фіксаналі.

1. Приготування розчинів для кислотно-основного титрування

Усі розчини в підписаних, закритих пробками колбах залишають на зберігання в темному місці для виконання лабораторних робіт із титриметричного аналізу.

1.1 Приготування настановного розчину карбонату натрію методом узяття точного навішення речовини

1. Розраховують масу карбонату натрію, необхідну для приготування 100 см³ 0,05 н розчину.
2. На аналітичних вагах зважують порожній чистий сухий стаканчик зі скла або поліетилену.
3. У стаканчик додають розраховану кількість карбонату натрію, постійно зважуючи його й коректуючи кількість речовини.
4. Визначають точну масу склянки з речовиною – m_1 .
5. За допомогою лійки переносять навішення речовини в мірну колбу.
6. Зважують порожню склянку – m_0 .
7. Визначають точне значення величини навішення: $m = m_1 - m_0$, і записують отриману величину.
8. За допомогою промивалки змивають у мірну колбу з лійки залишки карбонату натрію.
9. Заповнюють мірну колбу водою приблизно на $\frac{2}{3}$ об'єму й перемішують до повного розчинення речовини.
10. Доводять об'єм розчину в колбі до мітки, занурюють у колбу мішалку й перемішують на магнітній мішалці протягом 5 хвилин.
11. Після перемішування закрити пробкою колбу кілька разів перевертають і перемішують ще кілька хвилин.
12. Розраховують точне значення нормальності отриманого розчину.
13. Отримане значення концентрації записують на колбі з розчином.

1.2 Приготування розчину соляної кислоти

1. У циліндр наливають концентровану соляну кислоту (насичений розчин газоподібного HCl у воді) і занурюють у неї ареометр.
2. Вимірюють густину кислоти й за довідковими таблицями визначають її масову частку. Результати вимірів записують у лабораторний журнал.
3. Розраховують об'єм концентрованої соляної кислоти, необхідний для приготування 250 см³ 0,1 н розчину.
4. За допомогою піпетки відміряють необхідний об'єм розчину й переносять його в мірну колбу.
5. Доводять об'єм розчину до мітки й перемішують, як було описано в попередньому розділі.

2. Приготування розчинів для перманганатометричного титрування

2.1 Приготування настановного розчину оксалату натрію методом узяття точного навішення речовини

Розраховують масу оксалату натрію, необхідну для приготування **100 см³ 0,03 н розчину**. Далі готують розчин, як це описано у пункті 1.1.

2.2 Приготування розчину перманганату калію

Розраховують масу KMnO₄, необхідну для приготування 250 см³ 0,05 н розчину.

Перманганат завжди містить домішки продуктів відновлення, наприклад MnO₂. Крім того, він легко розкладається під впливом відновників – аміаку, органічних речовин, що потрапляють у воду з пилом і т.п. Внаслідок цього концентрація розчину KMnO₄ в перший час після приготування дещо зменшується. Звідси випливає, що приготувати розчин перманганату за точною наважкою не можна. Титр його необхідно визначати не раніше, ніж через 7–10 днів після приготування розчину.

Для того щоб розчин KMnO₄ був досить стійким і титр його не змінювався, осад MnO₂, який був наявний в ньому в якості домішки, а також утворився в результаті окислення перманганатом органічних речовин та аміаку, які містяться у воді, необхідно видалити, оскільки він каталітично прискорює розкладання KMnO₄.

Потрібно також пам'ятати, що перманганат окислює гуму, коркові пробки, папір та інші речовини, тому необхідно уникати контакту розчину з ними. Так, не можна фільтрувати розчин KMnO₄ через паперові фільтри, а необхідно користуватися скляними фільтрувальними тиглями або зливати розчин з осаду MnO₂ сифоном.

Зберігати розчин перманганату потрібно в темряві або у склянках з темного скла, оскільки світло прискорює розкладання KMnO₄:



Для приготування розчину KMnO₄ беруть на технічних вагах наважку, необхідну для отримання **0,5 л 0,05 н розчину**. Далі відміряють великим мірним циліндром 0,5 л дистильованої води для розчинення наважки. Оскільки кристали KMnO₄ розчиняються досить повільно, частину взятої води нагрівають майже до кипіння і невеликими порціями її обробляють при ретельному перемішуванні наважку KMnO₄ у склянці або колбі. Час від часу обережно зливають рідину з кристалів в іншу посудину, замінюючи її новою порцією гарячої води. Приготований охолоджений розчин переливають в склянку ємністю 0,5 л, додають туди ж воду, що залишилася, і, ретельно перемішавши, **залишають на 7–10 днів**. Склянку закривають пробкою і зберігають у темряві (краще готувати розчин у склянці з темного скла). Після закінчення цього часу сифоном обережно зливають рідину з пластівців MnO₂ що осіли (або фільтрують через скляний фільтр).

3. Приготування розчинів для йодометричного титрування

3.1 Приготування настановного розчину біхромату калію

Розраховують масу біхромату калію, необхідну для приготування **100 см³ 0,05 н** розчину. Далі готують розчин, як це описано у пункті 1.

3.2 Приготування розчину тіосульфату натрію

Розраховують масу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, необхідну для приготування **250 см³ 0,03 н** розчину. Далі готують розчин, як це описано у пункті 1.

4. Приготування розчинів для комплексонометричного титрування

4.1 Приготування настановного розчину сульфату магнію

Розраховують масу сульфату магнію, необхідну для приготування **100 см³ 0,1 н** розчину. Далі готують розчин, як це описано у пункті 1.1.

4.2 Приготування розчину трилону Б

Розраховують масу трилону Б, необхідну для приготування **250 см³ 0,1 н** розчину. Далі готують розчин, як це описано у пункті 1.1.

Питання до лабораторної роботи №1

1. Розкрийте правила зважування на аналітичних вагах.
2. Як відбувається узяття навішення методом відсипання?
3. Вкажіть способи вираження концентрації розчинів.
4. Що собою являє еквівалент речовини? Надайте розрахунки еквіваленту й числа еквівалентів речовини.
5. Надайте розрахунки навішень речовин, необхідних для приготування розчинів заданої концентрації.
6. Вкажіть способи приготування розчинів заданої концентрації.
7. Розкрийте особливості приготування настановних розчинів перманганату калію.

Лабораторна робота № 2. Титриметричний аналіз

Мета роботи: Ознайомлення з основними видами титриметричного аналізу. Визначення концентрацій речовин у розчинах титриметричним методом.

Загальні відомості

Титриметричний метод аналізу оснований на реакціях взаємодії речовин, що визначаються, з речовинами-титрантами.

Титрантом називається речовина, розчин якої використовується для кількісного визначення концентрації розчину титриметричним методом. Концентрація розчину титранту повинна бути точно визначена й залишатися незмінною протягом досить тривалого часу. Періодично повинна виконуватися перевірка концентрації розчину титранту за настановними розчинами.

До реакцій, використовуваних у титриметричному аналізі, висувуються наступні вимоги:

- реакція повинна проходити якомога повніше, тобто рівновага реакції повинна бути максимально зміщена у бік утворення продуктів реакції;
- протікання реакції повинно супроводжуватися зміною фізичних властивостей розчину, які можуть бути зафіксовані візуальним або фізико-хімічним способом;
- швидкість реакції повинна бути досить високою;
- не повинні відбуватися побічні реакції, що спотворюють результати титрування.

Додавання розчину титранту до розчину речовини завершується досягненням точки еквівалентності.

Точкою еквівалентності називається момент, коли число еквівалентів доданого титранту стає рівним числу еквівалентів речовини, що міститься в розчині. У момент досягнення точки еквівалентності в розчині зникають останні молекули речовини, що титрується; при цьому розчин втрачає властивості цієї речовини. Зміна властивостей розчину в точці еквівалентності відбувається стрибкоподібно.

Зміна властивостей розчину у процесі титрування описується кривою титрування.

Крива титрування являє собою залежність деякої властивості розчину від об'єму доданого розчину титранту.

Визначення точки еквівалентності виконується або візуальним способом (за зміною забарвлення розчину), або шляхом визначення моменту зміни фізико-хімічної властивості розчину за допомогою відповідних приладів.

Візуальне визначення точки еквівалентності вимагає, як правило, застосування індикаторів.

Індикатором називається речовина, що змінює забарвлення в точці еквівалентності. Зміна забарвлення відбувається в результаті реакції переходу індикатора з однієї кольорової форми в іншу. Як індикатори використовуються речовини, різні форми яких мають різне, досить інтенсивне забарвлення, що дозволяє використовувати при титруванні невелику кількість індикатору (1–3 краплі), що не спотворює результатів титрування.

У момент досягнення точки еквівалентності відбувається різка зміна забарвлення розчину.

Залежно від типу застосовуваної реакції **методи титриметричного аналізу поділяють на:**

- кислотно-основне титрування;
- окисно-відновне титрування (редоксиметрія);
- комплексонометричне титрування.

В основі **кислотно-основного титрування** лежить реакція нейтралізації, що відбувається при взаємодії розчинів кислот із розчинами лугів. У такий спосіб цей метод застосовується для визначення концентрацій речовин, що мають кислотні або основні властивості.

Титрування виконують розчином соляної кислоти, або їдкого натру.

У якості настановних розчинів застосовують розчини карбонату натрію Na_2CO_3 , бифталату калію $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$, щавлевої кислоти $(\text{COOH})_2$, бензойної кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, приготовлені за точними наважками.

У якості індикатору використовуються речовини, забарвлення яких змінюється залежно від рН розчину. Кожний кислотно-основний індикатор характеризується своїм рН переходу. Комбінація різних індикаторів дозволяє визначати концентрації декількох речовин при їхньому спільному вмісті в розчині. Зазвичай використовуються фенолфталеїн (при титруванні кислоти лугом) і метиловий жовтогарячий (при титруванні лугу кислотою).

Редоксиметрія оснований на окисно-відновних реакціях, що відбуваються між речовиною й титрантом. Цей метод використовується для визначення концентрацій речовин, що проявляють або окисні, або відновні властивості.

Найпоширенішими титрантами для редоксиметрії є перманганат калію (**перманганатометрія**) і йод (**йодометрія**).

Перманганатометрія дозволяє визначати вміст у розчині речовин, що мають відновні властивості.

Основним робочим розчином у процесі проведення перманганатометричних визначень є розчин перманганату калію. Титрування звичайно виконують у кислому середовищі.

Розчин перманганату калію є досить нестійким, під час зберігання його концентрація може змінюватися.

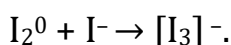
В якості настановного розчину для визначення точної концентрації розчину перманганату калію використовується розчин оксалату натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. У процесі титрування розчину оксалату натрію розчином перманганату калію в кислому середовищі відбувається реакція, що протікає за схемою:



Розчини перманганату калію мають досить інтенсивне забарвлення, тому метод не вимагає застосування спеціальних індикаторів.

Йодометрія, поряд із перманганатометрією, є одним з найпоширеніших методів редоксиметричного титрування. Йодометричне титрування дозволяє визначати вміст у розчинах як речовин, що мають відновні властивості, так і речовин, що є окисниками.

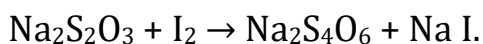
Основним робочим розчином у йодометрії є розчин йоду в розчині KI. Розчинення йоду відбувається за рахунок реакції комплексоутворення:



Такий розчин містить як йод у вигляді простої речовини I_2^0 (окиснена форма), так і йод у відновленій формі I^- . При взаємодії з окиснювачами або відновниками відбувається перехід йоду з однієї форми в іншу:



При взаємодії розчину з відновниками кількість I_2^0 зменшується, а з окиснювачами – збільшується. Кількість йоду, що перебуває в розчині, визначається шляхом титрування цього розчину розчином тіосульфату натрію. При цьому відбувається реакція, що відбувається за схемою:



Визначення відновників проводиться методами прямого та зворотного титрування.

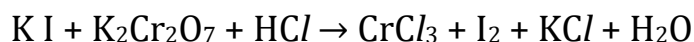
Пряме титрування полягає в безпосередньому титруванні розчину відновника розчином йоду з відомою концентрацією.

Зворотне титрування здійснюється шляхом додавання до розчину відновника надлишку розчину йоду з відомою концентрацією. При цьому частина йоду вступає в реакцію з відновником, а частина залишається в розчині. Йод, що залишився, титрують розчином тіосульфату натрію.

Визначення окисників проводиться методом непрямого титрування. Метод полягає в обробці розчину окисника розчином йодиду калію. Кількість йоду, що виділився при цьому, еквівалентна вмісту окис-

ника в розчині; вона визначається шляхом титрування розчином тіосульфату натрію.

В якості настановного розчину для визначення точної концентрації розчину тіосульфату натрію використовується розчин біхромату калію $K_2Cr_2O_7$. При взаємодії йодиду калію з біхроматом калію відбувається реакція, що проходить за схемою:

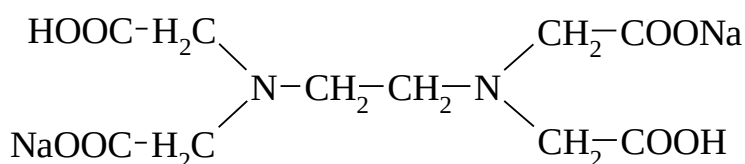


Як індикатор при йодометричному титруванні застосовують розчин крохмалю, який навіть із невеликою кількістю йоду дає інтенсивне синє забарвлення.

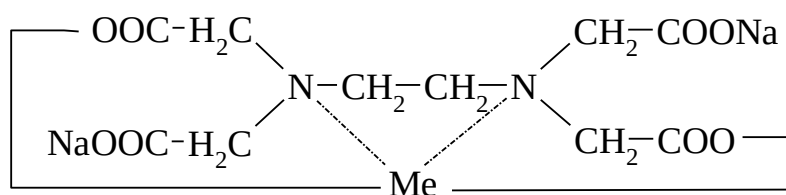
В основі **комплексометричного титрування** лежать реакції взаємодії іонів металів із комплексами.

Комплексами називаються органічні речовини, що утворюють міцні стійкі сполуки (комплекси) з іонами металів.

Найпоширенішою речовиною, яка застосовується у комплексометрії в якості титранту, є динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, відома за назвою «комплексон III», або **трилон Б**:



При взаємодії з іонами металів відбувається заміщення двох іонів водню в молекулі трилону Б і утворення двох координаційних зв'язків з атомами азоту. У результаті утворюється стійка комплексна сполука стехіометричного складу 1:1:



При комплексометричному титруванні використовуються метал-індикатори, які також являють собою органічні речовини, здатні утворювати з іонами металів забарвлені комплексні сполуки. Стійкість комплексів металів з метал-індикаторами, однак, набагато нижче стійкості комплексів металів із титрантом. В якості метал-індикаторів використовуються еріохром чорний Т, мулексид та ін.

Комплексометричне титрування полягає в тому, що трилон Б зв'язує іони металу, витісняючи їх з комплексів з метал-індикатором. Ко-

ли до розчину, що титрується, додана еквівалентна кількість титранта, в розчині не залишається комплексів металу з індикатором і спостерігається зміна його забарвлення. У якості настановного розчину застосовується розчин сульфату магнію.

Обробка результатів титрування проводиться по загальній формулі:

$$C_N(X) = \frac{V(\text{титр.}) \times C_N(\text{титр.})}{V(X)} \quad (1)$$

де $V(\text{титр.})$ – об'єм титранта, якій пішов на титрування; $C_N(\text{титр.})$ – нормальна концентрація розчину титранту; $V(X)$ – об'єм проби, узятій для титрування; $C_N(X)$ – нормальна концентрація розчину, що титрується.

1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Перед тим, як приступати до експерименту, необхідно скласти хімічні рівняння процесів, що відбуваються, визначити еквіваленти учасників процесу і стехіометричні коефіцієнти в рівняннях реакцій.

1.1 Визначення концентрації розчину соляної кислоти

1. Чисту суху бюретку заповнюють приготованим розчином соляної кислоти.

2. У три конічні колби за допомогою піпетки відбирають по 10 см³ приготованого розчину карбонату натрію. В усі колби додають по 2–3 краплі індикатору метилового жовтогарячого.

3. Проби титрують розчином HCl до зміни забарвлення розчину з жовтого на червоне.

4. У випадку одержання результатів, що явно випадають, виконують відбір і титрування додаткових проб до одержання трьох співпадаючих результатів.

5. Результати титрування ($V(\text{HCl})$) записують до таблиці 1.

6. Для кожного дослідження розраховують нормальність розчину соляної кислоти $C_N(\text{HCl})$, результати записують до таблиці 1.

7. Знаходять середнє з отриманих значень $\bar{C}_N(\text{HCl})$.

8. Концентрацію кислоти записують на відповідній колбі.

Таблиця 1

№ проби	Конц. речовини $C_N(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Об'єм речовини $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Об'єм титранту $V(\text{HCl})$, см ³	Розрахована концентрація титранту $C_N(\text{HCl})$	Середнє значення концентрації HCl/ $C_N(\text{HCl})$
1					
2					
3					

1.2. Визначення вмісту карбонату й бікарбонату натрію в розчині за їхньої спільної наявності

1. У три конічні колби за допомогою піпетки відбирають по 10 см³ розчину, що містить невідому кількість карбонату й бікарбонату натрію. В усі колби додають по 2–3 краплі індикатору фенолфталеїну.

2. Проби титрують розчином HCl до знебарвлення розчину.

3. Результати титрування ($V_{\text{фф}}$) записують до таблиці 2.

4. В усі колби із пробами додають по 2–3 краплі індикатору метилового жовтогарячого.

5. Титрують проби розчином HCl до зміни забарвлення розчину з жовтого на червоне.

6. Результати титрування ($V_{\text{мп}}$) записують до таблиці 2.

7. Для кожного дослідження розраховують нормальну концентрацію карбонату натрію (за даними титрування з фенолфталеїном) ($C_N(\text{Na}_2\text{CO}_3)$), сумарну нормальну концентрацію бікарбонату натрію (за даними титрування з метиловим помаранчевим) ($\sum C_N(\text{NaHCO}_3)$). Результати записують до таблиці 2.

8. Розраховують середні значення нормальних концентрацій карбонату і бікарбонату натрію.

9. Визначають концентрацію бікарбонату натрію у вихідному розчині.

Розрахунки виконують із урахуванням того, що при титруванні з фенолфталеїном карбонат натрію, який міститься у вихідній суміші, переходить у бікарбонат. При титруванні з метиловим жовтогарячим титрується сумарна кількість бікарбонату, яка міститься у вихідній суміші та утворилася в результаті нейтралізації карбонату натрію на першій стадії титрування.

$$C_N(\text{HCl}) = 0,1 \text{н} \quad V(\text{проби}) = 10 \text{ мл}$$

Таблиця 2.

№	$V_{\text{фф}}$, см ³	Розрахована $C_N(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Середня $C_N(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	$V_{\text{мп}}$, см ³	Розрахована $\sum C_N(\text{NaHCO}_3)$	Середня $C_N(\text{NaHCO}_3)$
1						
2						
3						

Під час складання звіту необхідно написати рівняння реакції, що відбуваються в процесі титрування.

2. ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ

Перед тим, як приступати до експерименту, необхідно скласти електронні рівняння процесів, які відбуваються, визначити еквіваленти учасників процесу і стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

2.1 Визначення концентрації розчину перманганату калію

1. Чисту суху бюретку заповнюють приготовленим розчином перманганату калію.
2. У три конічні колби за допомогою піпетки відбирають по 10 см³ приготовленого розчину оксалату натрію. В усі колби додають по 10–20 см³ 2 н розчину сірчаної кислоти.
3. Проби нагрівають на електроплитці до 60–70 °С.
4. Гарячі проби титрують розчином KMnO_4 до появи незникаючого протягом 30 с блідо-рожевого забарвлення. Слід мати на увазі, що забарвлення від перших крапель розчину зникає досить повільно й додавання кожної наступної краплі виконують тільки після зникнення забарвлення, викликаного попередньою краплею.
5. У випадку одержання результатів, що явно випадають, виконують відбір і титрування додаткових проб до одержання трьох співпадаючих результатів.
6. Результати титрування (об'єм $V(\text{KMnO}_4)$) записують до таблиці 3.
7. Для кожного дослідження розраховують нормальність розчину перманганату калію, результати розрахунків ($C_N(\text{KMnO}_4)$) також записують до таблиці.
8. Знаходять середнє з отриманих значень концентрації KMnO_4 .
9. Концентрацію перманганату калію записують на відповідній колбі.

Таблиця 3

№	$C_N(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	$V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	$V(\text{KMnO}_4)$, см ³	$C_N(\text{KMnO}_4)$	Середня $C_N(\text{KMnO}_4)$
1		10			
2		10			
3		10			

2.2 Визначення вмісту Fe(II) у розчині

1. У три конічні колби за допомогою піпетки відбирають по 10 см³ розчину, що містить невідому кількість сульфатної солі Fe(II) . В усі колби додають по 10–20 см³ 2 н розчину сірчаної кислоти.
2. Проби титрують розчином KMnO_4 до появи незникаючого протягом 30 с блідо-рожевого забарвлення.
3. Результати титрування ($V(\text{KMnO}_4)$) записують до таблиці 4.
4. Для кожного дослідження розраховують нормальність розчину Fe(II) , результати записують до таблиці 4.
5. Розраховують середнє значення нормальної концентрації іонів заліза.

Таблиця 4

№	$C_N(\text{FeSO}_4)$	$V(\text{FeSO}_4)$	$V(\text{KMnO}_4)$, см ³	$C_N(\text{FeSO}_4)$	Середня $C_N(\text{FeSO}_4)$
1					
2					
3					

Під час складання звіту необхідно написати рівняння реакції, що відбувається у процесі титрування, і вказати еквіваленти оксалату натрію, перманганату калію й солі Fe(II) у даній реакції.

3. ЙОДОМЕТРИЯ

Перед тим як приступати до експерименту, необхідно скласти електронні рівняння процесів, які відбуваються, визначити еквіваленти учасників процесу і стехіометричні коефіцієнти в рівняннях реакцій.

3.1 Визначення концентрації розчину тіосульфату натрію

1. Беруть три проби:

- у конічні колби відміряють піпеткою по 10 см³ 0,05 н розчину біхромату калію;
- у ці ж колби мірним циліндром додають по 2 см³ 10%-го розчину йодиду калію;
- розчини підкислюють 10 см³ 5 %-го розчину соляної кислоти;
- розчини збовтують, колби закривають і витримують у темному місці не менш 5 хв. для завершення реакції взаємодії біхромату калію з йодидом калію;
- до розчинів додають по ~100 см³ дистильованої води.

2. Чисту суху бюретку заповнюють приготовленим розчином тіосульфату натрію.

3. Титрують приготовлені проби до лимонно-жовтого забарвлення, потім додають до розчину 1–2 см³ розчину крохмалю й титрують до зникнення синього забарвлення.

4. У випадку одержання результатів, що явно випадають, виконують відбір і титрування додаткових проб до одержання трьох співпадаючих результатів.

5. Результати титрування ($V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$) записують до таблиці 5.

6. Для кожного дослідження розраховують нормальність розчину тіосульфату натрію, результати ($C_N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$) записують до таблиці 2.5.

8. Знаходять середнє з отриманих значень ($\bar{C}_N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$).

9. Концентрацію тіосульфату натрію записують на відповідній колбі.

Таблиця 5

№	$C_N(K_2Cr_2O_7)$	$V(K_2Cr_2O_7)$	$V(Na_2S_2O_3)$, см ³	Розрахована $C_N(Na_2S_2O_3)$	Середня $C_N(Na_2S_2O_3)$
1					
2					
3					

3.2 Визначення вмісту міді (II) у розчині

1. У три конічні колби за допомогою піпетки відбирають по 2 см³ розчину, який містить невідому кількість сульфатної солі Cu(II). Розчини підкислюють 10 см³ 5 %-го розчину соляної кислоти. У кожену колбу за допомогою мірного циліндра додають по 10 см³ 10 %-го розчину йодиду калію.

У результаті протікання реакції відбувається відновлення іонів міді до одновалентного стану й випадає білий осад CuI.

2. Колби закривають і витримують у темному місці не менш 5хв.

3. Приготовлені проби титрують до лимонно-жовтого забарвлення, потім додають до розчину 1–2см³ розчину крохмалю й титрують до зникнення синього забарвлення.

5. Результати титрування ($V(Na_2S_2O_3)$) записують до таблиці 6.

6. Знаходять середнє з отриманих значень ($\bar{C}_N(Cu^{2+})$).

Таблиця 6

№	$V(Na_2S_2O_3)$, см ³	$C_N(Na_2S_2O_3)$	Розрахована $C_N(Cu^{2+})$	Середня $C_N(Cu^{2+})$
1				
2				
3				

Під час складання звіту необхідно написати рівняння реакцій, що відбуваються у процесі титрування, і вказати еквіваленти біхромату калію, тіосульфату натрію й солі Cu(II) у даній реакції.

4. КОМПЛЕКСОМЕТРІЯ

Перед тим, як приступати до експерименту, необхідно скласти електронні рівняння процесів, що відбуваються, визначити еквіваленти учасників процесу і стехіометричні коефіцієнти в рівняннях реакцій.

4.1 Визначення концентрації розчину трилону Б

1. Чисту суху бюретку заповнюють приготовленим розчином трилону Б.

2. У три конічні колби за допомогою піпетки відбирають по 10 см³ приготовленого розчину сульфату магнію. В усі колби додають по 10 см³

аміачного буферного розчину й по 3–4 краплі розчину індикатору еріохрому чорного.

3. Проби титрують розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення в синє. Титрування закінчують повільно.

5. У випадку одержання результатів, що явно випадають, виконують відбір і титрування додаткових проб до одержання трьох співпадаючих результатів.

6. Результати титрування ($V(\text{тр. Б})$) записують до таблиці 7.

7. Для кожного дослідження розраховують нормальність розчину трилону Б, результати ($C_N(\text{тр. Б})$) записують до таблиці 7.

8. Знаходять середнє з отриманих значень ($\bar{C}_N(\text{тр. Б})$).

9. Концентрацію трилону Б записують на відповідній колбі.

Таблиця 7

№	$C_N(\text{MgSO}_4)$	$V(\text{MgSO}_4), \text{см}^3$	$V(\text{тр. Б}), \text{см}^3$	Розрахована $C_N(\text{тр. Б}_3)$	Середня $C_N(\text{тр. Б})$
1					
2					
3					

4.2 Визначення вмісту нікелю (II) у розчині

1. У три конічні колби за допомогою піпетки відбирають по 20 см^3 розчину, що містить невідому кількість сульфатної солі Ni(II). В усі колби додають по 20 см^3 аміачного буферного розчину й 3–4 крапель розчину мурексиду.

2. Проби титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення з лимонного до пурпурного.

3. Результати титрування ($V(\text{тр. Б})$) записують до таблиці 8.

4. Для кожного дослідження розраховують нормальність розчину Ni(II), результати записують до таблиці 8.

5. Розраховують середнє значення нормальної концентрації іонів нікелю.

Таблиця 8

№	$C_N(\text{тр. Б})$	$V(\text{тр. Б}), \text{см}^3$	Розрахована $C_N(\text{тр. Б}_3)$	Середня $C_N(\text{тр. Б})$
1				
2				
3				

Під час складання звіту необхідно написати рівняння реакції, які відбуваються у процесі титрування, і вказати еквіваленти трилону Б, сульфату магнію й солі Ni (II) у даній реакції.

Питання до лабораторної роботи №2

1. Розкрийте основний принцип титриметричного аналізу.
2. Надайте вимоги до реакцій, використовуваних у титриметрії.
3. Що таке крива титрування?
4. Що собою являє точка еквівалентності? Надайте способи її визначення. Вкажіть індикатори.
5. Що собою являє кислотно-основне титрування?
6. Поясніть поняття «редоксиметрія». Вкажіть різновиди окисно-відновного титрування.
7. Що собою являє комплексонометрія?
8. Розкрийте методику приготування розчинів для титриметрії й установлення їх концентрації.

Лабораторна робота № 3. Дослідження питної води

Мета роботи: Ознайомлення зі складом, методами очищення й аналізу природних вод. Освоєння методик визначення твердості, рН, окисності води, визначення у воді активного хлору, вмісту нітратів, нітритів, хлоридів і сульфатів.

Загальні відомості

Вода є найпоширенішою на Землі сполукою: вона становить усю гідросферу, входить у зв'язаному стані до складу різних мінералів і гірських порід, перебуває в рослинах і тваринах (становлячи від 50 до 99 % від їх маси), наявна у ґрунті й атмосфері. Вода відіграє винятково важливу роль у найрізноманітніших процесах живої й неживої природи.

Незважаючи на простоту будови молекули, вода має ряд унікальних властивостей які обумовлені, головним чином, здатністю молекул води утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки, а також здатністю води до електролітичної дисоціації, в результаті якої утворюються іони водню й гідроксильні іони.

Склад природної води

Будь-яка природна вода містить різні домішки, що перебувають у розчиненому і у зваженому стані. Наявність домішок у значній мірі впливає на властивості природної води та визначає можливість її використання в тих або інших цілях.

Із санітарної точки зору наявність домішок має велике значення, тому що деякі з них погіршують органолептичні властивості води (запах, смак, прозорість і т.д.), а інші є шкідливими й роблять воду непридатною для пиття.

Домішки, що вміщуються у воді, розділяють на неорганічні й органічні.

Неорганічні домішки являють собою різні мінеральні солі.

За загальним вмістом розчинених мінеральних речовин природні води поділяються на:

- **прісні** – містять до 0,1 % розчинених речовин;
- **мінералізовані** – від 0,1 % до 5 %;
- **розсоли** – понад 5 %.

Як правило, вміст мінеральних солей у прісній воді коливається від 100 до 200 мг на 1 дм³ води. Саме такі води знаходять найбільш широке практичне застосування, вони використовуються, зокрема, в якості питної води.

З мінеральних речовин особливу роль відіграють **солі кальцію й магнію**, їх вміст обумовлює таку властивість води як твердість.

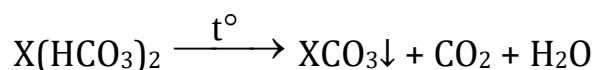
Загальною твердістю називається сукупність властивостей води, зумовлена наявністю в ній солей кальцію, магнію й заліза.

Кількісно твердість води визначається числом мг-екв іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} і Fe^{3+} , що припадають на 1дм^3 води. За твердістю розрізняють води:

- **м'які** – менш 4 мг-екв/ дм^3 ;
- **помірковано тверді** – від 4 до 8 мг-екв/ дм^3 ;
- **тверді** – від 8 до 12 мг-екв/ дм^3 ;
- **дуже тверді** – понад 12 мг-екв/ дм^3 .

Карбонатною твердістю (тимчасовою, усунутою) називається частина твердості, обумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів перерахованих металів. Карбонатна твердість може бути практично повністю усунута тривалим кип'ятінням води.

При використанні твердої води відзначається ряд істотних її недоліків. У казанах різного роду, у побутових приладах (чайниках, каструлях) під час нагрівання, а особливо при кип'ятінні води утворюється накип. Процес утворення накипу описується рівнянням реакції:



де X – Ca або Mg .

Утворення накипу призводить до зміни теплофізичних характеристик устаткування, впливає на смакові характеристики їжі, що готується.

Під час миття й прання у твердій воді потрібна більша кількість мила.

Тверда вода не задає шкоди здоров'ю людини, однак вода з високою магнієвою твердістю в деяких випадках може викликати діарею.

У воді дуже часто міститься **залізо** у вигляді різних сполук. Залізо є нешкідливим, але воно надає воді неприємного запаху, а також смаку, робить її мутною.

Вміст заліза у воді може коливатися від 0 до 5 мг і навіть більше – на 1дм^3 . Води, що містять понад 1–2 мг заліза на 1дм^3 води, є непридатними для господарсько-питних цілей і повинні піддаватись очищенню.

Вода відкритих водойм, як правило, містить значну кількість **кисню** в розчиненому виді; вода ж глибоких шарів ґрунту дуже бідна киснем або навіть зовсім не містить його.

Наявність кисню у воді має дуже велике гігієнічне значення. Кисень окислює і мінералізує органічні речовини, що потрапили у воду. Завдяки наявності у воді кисню рослинні та тваринні організми одержують можливість жити й розвиватися в ній.

В 1дм^3 води відкритих чистих водойм може міститися від 8 до 14 мг кисню.

З інших газів у воді іноді зустрічається **сірководень**, що надає їй неприємного запаху. Сірководень може бути мінерального походження,

але найчастіше він утворюється у процесі розпаду продуктів тваринного походження, що вказує на забруднення водойми гниючими білковими речовинами.

У воді міститься також **хлор** – у вигляді хлористого натрію.

Як і сірководень, хлор у воді може бути мінерального або тваринного походження. Мінеральний хлор потрапляє у воду із ґрунту.

За великого вмісту хлористого натрію (більше 250 мг хлору або 400 мг хлористого натрію) вода набуває явно вираженого солоного, неприємного смаку. Мінеральний хлор не шкідливий для здоров'я. Хлор тваринного походження утворюється у ґрунті й воді в результаті наявності в них фекалій та сечі людини і тварин, а також різних відходів і вказує на забруднення води.

В разі випадіння опадів вода може поглинати з атмосфери значні кількості оксидів азоту, сірки й вуглецю. При взаємодії з водою ці речовини утворюють відповідні **кислоти**, що містяться в атмосферній воді у вільному вигляді. Особливо це явище характерне для промислово розвинених регіонів (так звані «кислотні дощі»).

Розвиток промисловості й сільського господарства приводить до появи у природних водах окремих регіонів значних кількостей іонів **токсичних металів** (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} та ін.). Значні вмісти таких іонів зовсім виключають можливість застосування води в харчових цілях.

Природні води можуть також містити **радіоактивні елементи**, що мають природне, а найчастіше – техногенне походження.

Органічні домішки потрапляють у воду природнім шляхом у результаті розкладання відходів життєдіяльності організмів рослинного і тваринного походження. Наявність домішок органічного походження вказує на більше або менше забруднення вододжерела, тому що з органічними речовинами у воду можуть потрапляти й патогенні мікроорганізми. Визначення вмісту органічних домішок має велике санітарно-гігієнічне значення.

Показником забруднення води органічними речовинами є також наявність у ній **солей амонію** (сольовий аміак), **нітритів** (солей азотистої кислоти) і **нітратів** (солей азотної кислоти). Ці хімічні речовини з'являються у воді в результаті розпаду азотувмісних органічних сполук. Процес розпаду таких сполук характеризується послідовним утворенням аміаку, нітритів та нітратів. Таким чином, за відносним вмістом аміаку, нітритів і нітратів можна судити про повноту процесів розкладання органічних речовин і, відповідно, про час забруднення, що сталося.

У регіонах із розвиненим землеробством у воді можуть міститися солі амонію й нітрати мінерального походження, поява яких обумовлена вимиванням із ґрунту амонійних та азотнокислих добрив.

В разі одночасного виявлення у воді аміаку, нітритів і нітратів вода вважається непридатною для використання в харчових цілях.

Води відкритих водоймів, а також неглибоких колодязів містять звичайно велику кількість **бактерій**. У водах відкритих водойм міститься від кількох сотень до декількох тисяч бактерій в 1 см³ води. Підземні глибокі води, а також води джерел і ключів містять значно менші кількості бактерій, а в деяких випадках навіть зовсім вільні від них.

Більшість бактерій, що перебувають у воді, є сапрофітами й не становлять небезпеки для здоров'я людини.

Але наявність у воді великої кількості бактерій робить її досить підозрілою із санітарної точки зору, тому що це вказує на забруднення її органічними речовинами, що є їжею для бактерій. Крім того, серед маси бактерій можуть зустрічатися й патогенні бактерії – збудники черевного тифу, паратифу, дизентерії та ін.

У процесі бактеріологічного дослідження води визначається кількість колоній мікробів у 1 см³ і титр кишкової палички.

У природну воду можуть також потрапляти органічні речовини техногенного походження, такі як: **нерозкладені гербіциди, отруйні хімікати, відходи органічного і нафтохімічного виробництва**. Наявність такого роду токсичних речовин суттєво скорочує можливості використання природних вододжерел.

Параметри якості природної води та методи їх контролю

Якість природної води характеризується наступними параметрами:

1) **Вмістом грубодисперсних домішок** (часток піску, глини та ін.), який визначається фільтруванням через папір з наступним зважуванням.

2) **Мутністю**, яка залежить від наявності у воді зважених і колоїдних речовин різного походження: зваженого мулу (складна суміш твердих органічних і мінеральних речовин), органічних колоїдів гідроксиду заліза й алюмінію, мікроорганізмів, фіто- і зоопланктонів і т.д. Мутність визначається фотометричним методом у зеленій частині спектра, шляхом порівняння зі зразками, заму́тненими стандартною суспензією каоліну. Застосовується також метод визначення **прозорості** (величини, що єт протилежною мутності), яка визначається товщиною шару води, через який проглядається стандартний шриффт.

3) **Забарвленість**, що зумовлюється в основному розчиненими у воді гуміновими речовинами, що вимиваються з торф'яних боліт, і комплексними сполуками тривалентного заліза. Кольоровість визначається фотометричним методом із синім світлофільтром; вона вимірюється у градусах кольоровості платинокобальтової або хромокобальтової шкал (від 0 до 70 °).

4) **Смаком і присмаком** які залежать від наявності у воді речовин природного походження або речовин, які потрапляють у воду зі стічними промисловими й господарсько-побутовими водами. Підземні води мають

специфічний смак, викликаний наявністю заліза, марганцю, магнію, натрію, калію, хлоридів і карбонатів;

5) **Запахом**, який зумовлений наявністю у воді летких речовин, що пахнуть, природного і штучного походження.

6) **Окислюваністю**, зумовленою наявністю у воді органічних домішок, що легко окислюються. Кількісно окислюваність характеризується кількістю мг кисню, еквівалентною кількості окиснювача, необхідного для окиснення органічних домішок, що містяться в 1 дм³ води. Окислюваність визначається титруванням води розчинами перманганату або біхромату калію. Відповідно розрізняють перманганатну і хроматну окислюваність.

Для питної води, чистих підґрунтових, джерельних і поверхневих джерел окислюваність не перевищує 5–10 мг/дм³.

7) **Показником рН**, який у більшості природних вод дорівнює 6,6–8,6. Величина рН зумовлена наявністю у воді карбонатів, гідроксидів, солей, підданих гідролізу, гумінових речовин і т.д. рН води визначається потенціометричним методом із використанням індикаторного скляного електрода.

8) **Лужністю**, яка визначається як сума еквівалентних концентрацій аніонів слабких кислот (HCO_3^- , HSiO_3^- , CO_3^{2-} , гуматів).

9) **Твердістю**. Сукупне визначення вмісту іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} виконується комплексометричним титруванням трилоном Б.

10) **Сухим залишком**, який характеризує загальний вміст розчинених у воді мінеральних і частково органічних речовин, температури кипіння яких перевищує 110 °С, нелетких і таких, що не розкладаються за вказаної температури. Величина сухого залишку виражається в мг/дм³.

11) **Загальним солевмістом** – сумарною концентрацією розчинених у воді мінеральних солей, розрахованим за даними окремих визначень.

12) **Вмістом іонів** Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , HSiO_3^- . Визначення вмісту кожного з цих іонів проводиться за індивідуальними методиками.

13) **Вмістом заліза**. Іони заліза Fe^{3+} піддаються гідролізу та утворюють колоїдний гідроксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який коагулює та утворює пластівчасту суспензію. За наявності гумінових речовин можуть утворюватися стійкі гуміновокислі сполуки заліза. Визначення загального вмісту заліза проводиться колориметричним методом із роданідом амонію.

14) **Кількістю розчинених газів**: O_2 , N_2 , CO_2 , і H_2S , що поглинаються водою під час її випадіння у вигляді атмосферних опадів, а також у процесі проникнення їх у ґрунт. Одним із джерел надходження O_2 у воду є фотосинтез, а CO_2 – окиснення органічних домішок у поверхневих водах.

15) **Вмістом токсичних неорганічних речовин**, зокрема іонів міді, свинцю, миш'яку, ртуті та ін. Визначення вмісту кожного із цих іонів проводиться за окремих методик з використанням методів хімічного й фізико-хімічного аналізу.

16) **Кількістю мікроорганізмів** (бактерії, гриби, водорості), а також патогенних мікробів і вірусів. Визначення виконується мікробіологічними методами.

17) **Вмістом токсичних органічних речовин штучного походження** – пестицидів, ароматичних, гетероциклічних сполук та ін.

18) **Рівнем радіоактивності**. Звичайно виконується вимір загальної радіоактивності в α , β і γ -діапазонах. За необхідності може бути зроблене окреме визначення вмісту радіоактивних ізотопів цезію-137, стронцію-90, ітрію-90 та ін.

Вода, яка застосовується в харчових цілях, – безпосередньо для пиття, готування їжі та миття продуктів харчування – повинна чітко відповідати вимогам відповідних ДСТУ (ДЕРЖСТАНДАРТ 2761-57 і 2874-54).

Питна вода повинна бути безпечною за бактеріальним складом, нешкідливою й не повинна мати неприємних органолептичних властивостей. Вимоги, пропоновані до питної води, наведено в таблицях 9–11.

Таблиця 9

Загальні властивості питної води

Показник	Норма
Мутність , мг/ дм ³ , не більше	2
Прозорість за шрифтом, см, не менше	30
Кольоровість , умовн. град. платино-кобальтової шкали, не більше	20
Присмак при 20 °С, балів, не більше	2
Запах при 20 °С, балів, не більше	2
Окисність , мг/дм ³ О ₂ , не більше	10
рН	6,5–8,5
Загальна твердість , мг-екв/дм ³ , не більше	7
Сухий залишок , мг/ дм ³ , не більше	1000

Таблиця 10

Гранично допустимі норми вмісту деяких іонів у питній воді, мг/дм³

Fe ²⁺ , Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Cl	NO ₃ ⁻	Pb ²⁺	As ³⁺ , As ⁵⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	F
0,3	500	350	10	0,1	0,05	3	5	≥ 0,5 і ≤ 1,5

Таблиця 11

Бактеріальна характеристика питної води

Середнє число кишкових паличок у джерелах водопостачання, намічуваних до використання		Число бактерій у воді, що подається споживачам (після 24-годинного вирощування при 37°С)	
тільки із хлоруванням	із хлоруванням і з повним очищенням	загальне число в 1 см ³	кишкових паличок в 1 дм ³ (колі-індекс)
до 1 000	до 10 000	до 100	до 3

Якщо якість води у джерелі не задовольняє санітарно-гігієнічним вимогам, пропонованим до питної води, то недоліки усувають обробкою води на очисних спорудженнях перед подачею споживачам. Процес водопідготовки питної води включає наступні стадії:

1) **Посвітління та знебарвлення** води, що забирається з водойми, проводиться пропусканням її через решітки й сита для затримки листів, водоростей і інших механічних домішок. Потім додають коагулянти ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 та ін.) для осадження суспензії, що міститься у природній воді, ц колоїдних речовин. Осад, що утворився, затримується у відстійниках або освітлювачах. З відстійників або освітлювачів вода для остаточного звільнення від суспензії направляється на фільтри, де фільтрується через шар піску або антрациту й піску. Освітлена вода направляється в резервуар чистої води.

2) **Знезаражування** води досягається її хлоруванням (обробка хлорним вапном або молекулярним хлором). Крім того, застосовується озонування й опромінення бактерицидними променями. Для запобігання утворенню хлорфенольних присмаків (за наявності у вихідній воді домішки фенолів) і подовження терміну дії хлору у воду вводиться аміак, що утворює із хлором хлораміни. Надлишок хлору в обробленій воді може бути вилучений сірчистим газом.

Хлорована вода обов'язково піддається аналізу на активний хлор. Аналіз проводиться йодометричним методом. Вміст активного хлору у воді, що подається споживачеві, повинен бути не менше 0,3 мг/дм³, але не більше 0,5 мг/дм³; хлорфенольні запахи повинні бути відсутні.

Знезаражуванню питної води допомагає також її кип'ятіння безпосереднє перед застосуванням.

3) **Знезалізнення** води здійснюється шляхом аерації (окиснення двовалентного заліза до тривалентного), хлорування (окиснення або руйнування органічних колоїдів), коагуляції (видалення колоїдів і суспензії) та вапнування (підвищення рН) з наступним посвітлінням води.

4) **Дегазація** води (видалення H_2S , CO_2) досягається, як правило, шляхом інтенсивної аерації.

5) **Дезодорація** води (видалення присмаків і запахів) здійснюється введенням аміаку перед хлоруванням, хлоруванням підвищеними дозами, обробкою порошком активного вугілля.

6) **Фторування**. За недостатності у воді фтору його додають у вигляді розчину фтористих солей (наприклад, Na_2SiF_6). Надлишок фтору може бути вилучений пропусканням води через зважений шар $\text{Mg}(\text{OH})_2$, що утворює із фтором малорозчинну сполуку, або фільтрацією через шар активного гідроокису алюмінію або синтетичного гідроапатиту.

7) **Опріснення** води можна досягти методами іонного обміну, термічним, електрохімічним та ін.

8) **Пом'якшення** питної води досягається шляхом її обробки кальцинованою содою або гашеним вапном.

Для постачання питною водою можуть використовуватися лише джерела, які мають зону санітарної охорони або можуть бути нею забезпечені.

Методика проведення роботи

Дослід 1. Визначення загальної твердості води

Сумарну концентрацію катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} у воді визначають методом комплексонометричного титрування.

1. Мірним циліндром відміряють 100 см^3 досліджуваної води й поміщають її в конічну колбу.

2. У колбу додають 5 см^3 аміачного буферного розчину й 5–7 крапель розчину індикатору еріохрому чорного.

3. Титрування виконують розчином **трилону Б концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$** до появи синього забарвлення.

4. Дослід повторюють три рази.

5. Знаходять середньоарифметичне значення об'єму розчину трилону Б, який пішов на титрування.

6. Загальну твердість води в мг-екв/дм³ розраховують за формулою:

$$Ж_0 = \frac{V(\text{тр Б}) \times C(\text{тр Б}) \times 1000}{V}$$

де $V(\text{тр Б})$ – об'єм розчину трилону Б (см^3), який пішов на титрування;
 $C(\text{тр Б})$ – концентрація розчину трилону Б (моль/дм^3); V – об'єм проби води, узятий для титрування (см^3).

Дослід 2. Визначення карбонатної твердості води

Для визначення вмісту у воді гідрокарбонатів кальцію й магнію використовують метод кислотно-основного титрування.

1. Мірним циліндром відміряють 100 см^3 досліджуваної води й поміщають її в конічну колбу.

2. У колбу додають 2–3 краплі розчину індикатору метилового жовтогарячого.

3. Пробу титрують розчином соляної кислоти з концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ до появи стійкого жовтогарячого забарвлення.

4. Дослід повторюють три рази.

5. Знаходять середньоарифметичне значення об'єму розчину HCl , який пішов на титрування.

6. Карбонатну твердість води в мг-екв/дм³ розраховують за формулою:

$$Ж_{\text{к}} = \frac{V(\text{HCl}) \times C(\text{HCl}) \times 1000}{V}$$

де $V(\text{HCl})$ – об'єм соляної кислоти, який пішов на титрування (см^3); $C(\text{HCl})$ – концентрація соляної кислоти (моль/дм^3); V – об'єм проби води, узятий для титрування (см^3).

Дослід 3. Визначення сухого залишку води

1. Досліджувану воду фільтрують через беззольний фільтр («синя стрічка»).

2. 250 см^3 відфільтрованої води випарюють у попередньо висушеній та зваженій порцеляновій чашці. Воду поступово додають у міру її випарювання.

Не слід допускати повного випарювання води перед додавкою чергової порції.

3. Чашку із сухим залишком поміщають у термостат при 110°C і сушать до постійної маси.

4. Величину сухого залишку в мг/дм^3 обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 1000}{V}$$

де M_1 – маса чашки із сухим залишком (мг); M_2 – маса порожньої чашки (мг);

V – об'єм води, взятої для випарювання (см^3).

Дослід 4. Визначення хлоридів у стічних водах за методом Фольгарда (Аргентометрія)

Визначення іонів хлору у стічних та природних водах виконується методом осадження.

Метод осадження об'єднує ті титриметричні визначення, при яких в результаті реакції між визначальною речовиною і робочим розчином відбувається кількісне осадження іона, що визначається. Реакції, що застосовуються в методі осадження, повинні відповідати таким вимогам:

- 1) осад повинен бути практично нерозчинним;
- 2) осад повинен випадати швидко;
- 3) не повинно протікати побічних реакцій, що впливають на результат титрування;
- 4) точка еквівалентності повинна легко фіксуватися.

Еквівалентна точка настає в той момент, коли досліджувана речовина повністю переходить в осад. Кінець реакції визначається за допомогою індикаторів.

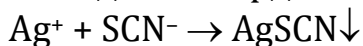
Залежно від осаджувача методи осадження підрозділяються на методи аргентометрії, меркурометрії і комплексоутворення.

Найчастіше за інших використовують розчин нітрату срібла AgNO_3 . Методи, основані на дії цього реактиву, називаються **методами аргентометрії**. Методи аргентометрії служать, в основному, для визначення хлоридів, бромідів, а також йодидів і роданідів.

Визначення галогенів шляхом осадження їх у вигляді важкорозчинних солей ртуті (I) називається *меркурометрією*.

До методу осадження дуже близькі методи комплексоутворення, тобто визначення, що основані на реакціях утворення комплексних іонів. Широкого поширення набули органічні реактиви, здатні утворювати комплекси з великим числом катіонів. Ці реактиви називають *комплексонами*. Найбільш важливим з них є трилон Б (двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти), що застосовується для визначення великого числа катіонів, зокрема, іонів кальцію та магнію.

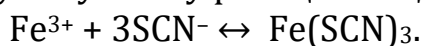
Метод Фольгарда оснований на реакції утворення роданіда срібла:



Робочим розчином є розчин роданіда калію KSCN , або амонію $(\text{NH}_4)\text{SCN}$. **Метод Фольгарда є прикладом зворотного титрування**, тому що в цьому методі є другий робочий розчин, що титрує розчин нітрату срібла AgNO_3 .

Визначення хлоридів, бромідів та йодидів за методом Фольгарда зводиться до наступного.

До визначеного розчину додають з бюретки точно відміряний об'єм розчину нітрату срібла. Цей об'єм повинен бути значно більше, ніж потрібно для повного осадження усієї кількості іонів Cl^- (Br^- або I^-). Надлишок розчину срібла титрують розчином роданіду калію або амонію. Індикатором у цьому випадку служить розчин залізо-амонійних квасців $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Поки в розчині наявні іони срібла, роданід, що додається, буде реагувати з ними, утворюючи білий осад AgSCN . Як тільки реакція між іонами Ag^+ і SCN^- закінчиться, наступна крапля робочого розчину вступить у реакцію з індикатором:



Утвориться сіль $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ та надасть розчину червоного кольору.

В разі застосування методу Фольгарда наявність кислоти не тільки не шкодить титруванню, але, навпаки, сприяє отриманню більш точних результатів. Кислота пригнічує гідроліз солі заліза і послаблює жовте забарвлення розчину залізо-амонійних квасців, пов'язане з гідролізом.

Метод Фольгарда застосовують для визначення галогенідів у природних і стічних водах.

Експериментальна частина

1. Обладнання та реактиви. Аналітичні ваги. Мірні колби ємністю 100 мл і 1 л. Роданід калію KSCN, залізо-амонійні квасці $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, концентрована азотна кислота, розчин нітрату срібла, чистий нітробензол.

2. Приготування розчину KSCN. Для приготування приблизно 0,05 н. розчину KSCN навішення, взяте на технічних вагах із розрахунку 4,8 г KSCN на 1 л розчину, розчиняють у потрібній кількості води.

3. Приготування індикатора. 40 г залізо-амонійних квасців $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, розчиняють в 60 мл води. Додають по краплях концентровану кислоту до майже повного знебарвлення розчину.

4. Проведення аналізу. Пробу води переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, доводять до мітки і перемішують. Відібравши піпеткою 10 мл води, поміщають її в конічну колбу і додають 5 мл 6 н HNO_3 . Потім додають із бюретки 20 мл 0,05 н. розчину AgNO_3 . Після цього доливають 2 мл чистого нітробензолу, 1 мл індикатора (квасців) і сильно збовтують, щоб викликати коагуляцію осаду. Надлишок срібла титрують 0,05 н. розчином KSCN до появи червонувато-коричневого забарвлення, яке не зникає протягом 5 хв. Повторюють визначення до отримання двох-трьох результатів, що сходяться.

Обробка результатів

Вміст хлориду у пробі розраховують таким чином:

1. Знаходять, скільком мілілітрам розчину AgNO_3 відповідає витрачений на зворотне титрування об'єм розчину KSCN:

$$V'_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{KSCN}} \cdot N_{\text{KSCN}}}{N_{\text{AgNO}_3}}.$$

2. Обчислюють кількість мілілітрів AgNO_3 , витрачену на осадження Cl^- , знаючи, що додали в колбу 20 мл розчину AgNO_3 :

$$V''_{\text{AgNO}_3} = 20 - V'_{\text{AgNO}_3}.$$

Знаючи титр AgNO_3 , обчислюють вміст хлорид-іонів (x) у пробі:

$$x = T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} \cdot V''_{\text{AgNO}_3}.$$

Для розрахунку вмісту хлориду у всьому навішуванні множимо x_{Cl^-} на 10, оскільки для титрування було взято 1/10 загального об'єму розчину.

Питання до лабораторної роботи №3

1. Назвіть основні компоненти, що входять до складу природної води.
2. Що таке твердість води?
3. Вкажіть параметри оцінки якості природної води й методи їх контролю.
4. Який спосіб титрування застосовується в методі Фольгарда?
5. Які робочі розчини застосовуються в методі Фольгарда?
6. Поясніть дію індикатора в методі Фольгарда. Напишіть рівняння реакції.

Лабораторна робота №4. Хімічний аналіз ґрунтів

Підготовка проби до аналізу. Пробу ґрунту (1кг) розсипають на папері й розминають товкачиком великі грудки. Потім вибирають вклучення – коріння рослин, комах, камені, скло, вугілля, кістки тварин, а також новоутворення – друзи гіпсу, камінці та ін. Квартуванням скорочують пробу до 100 г.

Скорочену пробу ще раз ретельно перемішують та відбирають із неї наважку масою 30 г. Пробу поміщають у конічну колбу, доливають 150 см³ дистильованої води і перемішують протягом 15 хв. Після перемішування суспензію фільтрують через паперовий фільтр. Каламутний фільтрат знов фільтрують через інші (чисті) фільтри до тих пір, поки вони не стануть прозорими. За необхідності можна використовувати подвійний фільтр.

Дослід 1. Дослідження кислотності (лужності) ґрунту

Реактиви та матеріали: папірці універсального індикатору.

Хід роботи: для визначення рН 5–10 мл досліджуваного фільтрату наливають у пробірку, опускають папірець універсального індикатору і фіксують змінення кольору.

Дослід 2. Визначення іонів Cl^-

Реактиви та матеріали: 3%-й розчин солі азотнокислого срібла, підкислений азотною кислотою (2 мл концентрованої азотної кислоти на 100 мл розчину солі).

Хід роботи: для визначення наявності або відсутності іонів хлору 5–10 мл фільтрату поміщають у пробірку і додають кілька крапель 3%-го розчину солі азотнокислого срібла, підкисленого азотною кислотою. Про наявність іонів Cl^- судять за появою ясно помітної білої каламуті або осаду.

Записати відповідне рівняння реакції та проставити коефіцієнти.

Дослід 3. Визначення іонів SO_4^{2-}

Реактиви та матеріали: 10%-й розчин хлористого барію, підкислений соляною кислотою (2 мл концентрованої соляної кислоти на 100 мл розчину хлористого барію).

Хід роботи: для визначення наявності або відсутності іонів SO_4^{2-} 5–10 мл фільтрату поміщають в пробірку і додають кілька крапель 10%-го розчину хлористого барію, підкисленого соляною кислотою. Про наявність іонів SO_4^{2-} судять за появою ясно помітної каламуті або осаду.

Записати відповідне рівняння реакції та проставити коефіцієнти.

Дослід 4. Вимірювання рН потенціометричним методом

Матеріали та обладнання: склянки хімічні, рН-метр зі скляним електродом вимірювання й електродом порівняння, секундомір.

Хід роботи: пробу фільтрату об'ємом 30 см³ поміщають у хімічний стакан місткістю 50 см³. Електроди промивають дистильованою водою, обмивають досліджуваним фільтратом, занурюють у стакан з аналізованою пробєю. При цьому кульку скляного вимірювального електрода необхідно повністю занурити в розчин, а сольовий контакт допоміжного електрода повинен бути занурений на глибину 5–6 мм.

Відлік величини рН за шкалою приладу виконують, коли показання приладу не будуть змінюватися більш ніж на 0,2 одиниці рН протягом однієї хвилини; через хвилину вимір повторюють; якщо значення рН відрізняються не більше, ніж на 0,2, то за результат аналізу приймають середнє арифметичне значення.

Після вимірювань електроди ополіскують дистильованою водою і витирають фільтрувальним папером або м'якою тканиною. Якщо виникає необхідність знежирити електрод, то його протирають м'якою тканиною, змоченою етиловим спиртом і потім кілька разів ополіскують дистильованою водою і протирають м'якою тканиною.

Обробка результатів вимірювання: За результат аналізу $X_{\text{ср}}$ приймають середнє арифметичне значення двох паралельних визначень X_1 і X_2 :

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

Дослід 5. Вимірювання масової концентрації загального заліза у ґрунтах фотометричним методом із сульфосаліциловою кислотою

Реактиви та матеріали: мірна колба 100 см³, мірні циліндри і піпетки, універсальний індикаторний папір, спектрофотометр, скляні кювети з довжиною поглинання шару 10 мм, 10%-й розчин сульфосаліцилової кислоти, розчин аміаку (1:1), розчин хлориду амонію.

Хід роботи: вимірюють об'єм отриманого фільтрату і переливають його в мірну колбу об'ємом 100 см³, доливають 2,0 см³ амонію хлористого, 4,0 см³ сульфосаліцилової кислоти, 2,0 см³ аміаку; рН розчину має становити 7–8 (за індикаторним папером). Доводять об'єм фільтрату до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішують і залишають на 5 хв до розвитку забарвлення.

Оптичну щільність отриманого розчину вимірюють на спектрофотометрі за довжиною хвилі $\lambda = 425$ нм в кюветі з довжиною поглинання шару 10 мм по відношенню до холостого розчину (дистильованої води) через весь хід аналізу. За градуйованим графіком знаходять вміст заліза загального.

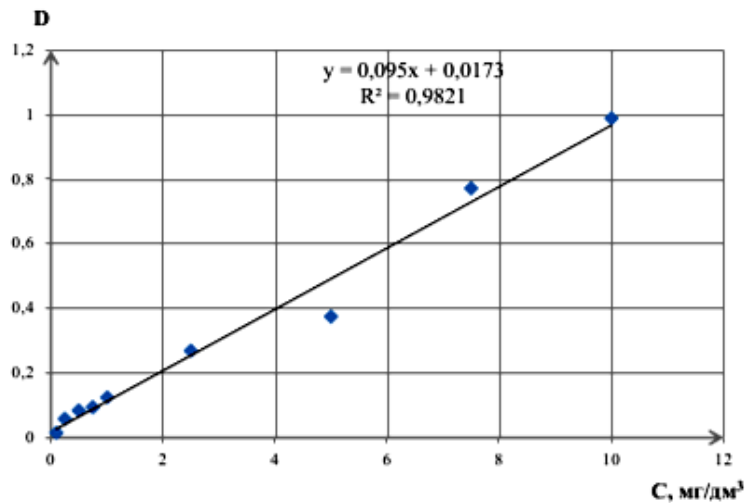


Рис.1– Градуирований графік

Обробка результатів вимірювання:

Вміст заліза розраховують за формулою:

$$X = \frac{C \cdot 100}{V},$$

де X – вміст заліза, мг/дм³;

C – концентрація заліза, знайдена за градуированим графіком, мг/дм³;

100 – об'єм, до якого була розбавлена проба, см³;

V – об'єм, взятий для аналізу, см³.

За результат аналізу $X_{\text{ср}}$ приймають середнє арифметичне значення двох паралельних визначень X_1 і X_2 :

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}.$$

Порівняти отримані показники з нормативними (довідковими) значеннями. Зробити висновок про санітарний стан ґрунтів.

Питання до лабораторної роботи №4

1. Надайте методику підготовки проби ґрунту для аналізу.
2. Назвіть реактив на хлор-аніон. Напишіть відповідну реакцію.
3. Назвіть реактив на сульфат-аніон. Напишіть відповідну реакцію
4. Що таке рН? З якою метою вимірюють рН ґрунту?
5. З якою метою перед змішуванням із водою ґрунт попередньо подрібнюють? Чому для аналізу використовується саме фільтрат?

Відповіді на контрольні тестові завдання

Теми 1–2	1d, 2b, 3e, 4f, 5d
Теми 3–4	6d, 7b, 8a, 9b, 10b
Теми 5–6	11a, 12f, 13e, 14a, 15e
Теми 7–8	16b, 17e, 18c, 19d, 20b
Теми 9–10	21d, 22b, 23c, 24f, 25b
Теми 11–13	26d, 27c, 28a, 29a, 30e
Теми 14–15	31a, 32a, 33b, 34a, 35a

ЛІТЕРАТУРА

1. Аналітична хімія / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська К.: Медицина, 2009. 416 с.

2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: навчальний посібник / Віктор Малишев, Ангеліна Габ, Дмитро Шахнін. Університет «Україна», 2018. 212 с. ISBN 978-966-388-560-5.

3. Аналітична хімія. Якісний аналіз: навч.-метод. посіб. / Т. Д. Рева, О. М. Чихало, Г. М. Зайцева та ін..- К.: ВСВ «Медицина», 2017. 280 с. ISBN 978-617-505-578-6.

4. Аналітична хімія / І. Д. Бойчук, А. В. Шляніна, Н. П. Гиріна, І. В. Туманова. К.: ВСВ «Медицина», 2017. 88 с. ISBN 978-617-505-486-4.

5. Аналітична хімія: навч. посіб. / С. В. Мідяний, О. А. Мицук, І. С. Антонішин. Львів, 2014. 368 с.

6. Аналітична хімія: навч. посіб. / В. В. Болотов та інш. Харків: НФаУ, 2004. 480 с. ISBN 966-615-219-3, ISBN 966-649-008-0.

6. Аналітична хімія: Методичні вказівки до вивчення дисципліни та контрольні завдання / Уклад. Г.В. Тарасова . Х. : НУЦЗУ, 2011 . 92 с.

Навчальне видання

Скородумова Ольга Борисівна
Данченко Юлія Михайлівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
Навчальний посібник

Підписано до друку 22.12.2023. Формат 60x84/16.

Ум. друк. арк. 11,0.

Вид. № 82/23.

Сектор редакційно-видавничої діяльності
Національного університету цивільного захисту України
61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94

www.nuczu.edu.ua