

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ**

Снігур Д. В., Чеботарьов О. М., Гузенко О. М.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Практикум
до лабораторних робіт для студентів I курсу
геолого-географічного факультету

ОДЕСА
ОНУ
2020

УДК 543.05:543.4:543.5
С535

Рецензенти:

Н. Н. Муратов кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичних основ хімії Одеського національного політехнічного університету;

Т. О. Кіосе кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 5 від 25.06.2020 р.

Снігур Д. В.

С535 Аналітична хімія : практикум для студентів геол.-геогр. ф-ту / Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. – 98 с.

ISBN 978-614-689-398-1

Практикум складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія». Він містить теоретичні основи якісного аналізу, методів розділення та концентрування речовин, класичних хімічних та фізико-хімічних методів аналізу, методики виконання лабораторних робіт та контрольні питання до них.

Може бути рекомендований для студентів природничих факультетів при підготовці до занять з навчальної дисципліни «Аналітична хімія»..

УДК 543.05:543.4:543.5

ISBN 978-614-689-398-1

© Снігур Д. В., Чеботарьов О. М., Гузенко О. М., 2020
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2020

ЗМІСТ

<i>Вступ</i>	4
РОЗДІЛ 1. Теоретичні основи аналітичної хімії. Якісний аналіз	5
Приклади розв'язування задач	13
<i>Лабораторна робота № 1.</i> Проведення реакцій методом якісного хімічного напівмікроаналізу. Аналітичний ефект. Умови виконання аналітичних реакцій. Виявлення та розділення іонів з використанням реакцій осадження ...	20
<i>Лабораторна робота № 2.</i> Окисно-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів та аніонів	33
Реакції комплексоутворення та їх застосування в аналітичній хімії.....	37
Приклади розв'язування задач	39
<i>Лабораторна робота № 3.</i> Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії.....	40
РОЗДІЛ 2. Кількісний аналіз	50
Опрацювання результатів хімічного аналізу	50
Гравіметричний аналіз	51
Приклади розв'язування задач	54
Титриметричний аналіз	58
Приклади розв'язування задач	61
<i>Лабораторна робота № 4.</i> Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації).....	63
<i>Лабораторна робота № 5.</i> Окисно-відновне титрування. Перманганатометрія.....	69
<i>Лабораторна робота № 6.</i> Комплексометричне титрування. Комплексонометрія	72
Осаджувальне титрування.....	77
Меркурометрія.....	77
Аргентометрія.....	79
РОЗДІЛ 3. Інструментальні методи аналізу	80
<i>Лабораторна робота № 7.</i> Потенціометрія.....	80
<i>Лабораторна робота № 8.</i> Фотометрія	82
РОЗДІЛ 4. Методи розділення та концентрування	85
Хроматографія.....	85
<i>Лабораторна робота № 9.</i> Розділення і виявлення катіонів методом одномірної висхідної хроматографії.....	89
Іонообмінна хроматографія.....	90
Екстракція.....	92
Перелік питань для самопідготовки.....	96
Список рекомендованої літератури	98

ВСТУП

Аналітична хімія – не просто дисципліна, що накопичує і систематизує знання; ця наука має величезне практичне значення в житті суспільства. Вона відшукує та створює засоби для хімічного аналізу і забезпечує його здійснення. Без ефективних хімічних аналізів неможливе функціонування провідних галузей, у тому числі біології, неможливий розвиток багатьох суміжних областей знання.

Аналітична хімія – це наука, що розробляє теоретичні основи і методи хімічного аналізу. *Практичним завданням* аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їхніх сумішей.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів, іонів, молекул чи груп атомів складається досліджувана проба (біологічний об'єкт).

Кількісний аналіз дає відомості про кількісний вміст окремих компонентів складної речовини або суміші речовин.

Хімічні речовини, що входять до складу біологічних об'єктів, аналізують за допомогою різних методів. Застосовують хімічні, інструментальні і біологічні методи аналізу. Аналітична хімія й, зокрема, якісний аналіз мають величезне наукове і практичне значення, представляючи сукупність методів дослідження речовин та їхніх перетворень. Найважливішу роль вона відіграє також і в суміжних з хімією областях науки – мінералогії, геології, фізіології, біології, а також у медичних, агрономічних і технічних науках. Без сучасних методів аналізу неможливий синтез хімічних сполук, до яких відносяться білки, лікарські препарати, добрива, гербіциди та ін.

Методика користування практикумом передбачає самостійне вивчення студентами необхідних теоретичних питань за допомогою підручників з аналітичної хімії, а також розв'язання розрахункових завдань. Перед виконанням лабораторної роботи студент повинен уважно ознайомитися з наданим у посібнику матеріалом лабораторного заняття. При виконанні роботи необхідно строго дотримуватися зазначеної методики проведення експерименту.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Аналітична хімія – наука про методи визначення хімічного складу речовин. Вона має два основних розділи: якісний аналіз та кількісний аналіз. Завдання якісного аналізу – виявляти, з яких елементів, іонів або хімічних сполук складається досліджуваний зразок та ідентифікувати сполуки. Мета кількісного аналізу – визначити кількісні співвідношення між складовими частинами речовин.

Закон діючих мас в аналітичній хімії. Хімічна рівновага.

При розгляді законів хімічної рівноваги слід розрізняти ідеальні та реальні системи. В ідеальних системах іони та молекули не відчують впливу зі сторони інших часток і повністю показують свою хімічну природу. Але на практиці таких систем не існує, тому що в реальних системах іони та молекули внаслідок впливу сторонніх часток не здатні повною мірою до хімічних реакцій.

Для опису поведінки іонів в реальних системах замість дійсної концентрації використовують активну концентрацію або активність (a), яка характеризує їх ефективну концентрацію в розчині.

В ідеальних системах $a = C = [A]$, в реальних системах $a < C$. До ідеальних систем наближаються розведені розчини та розчини молекулярних речовин, внаслідок ослаблення міжіонних взаємодій. Відхилення поведінки іонів від ідеальної можуть спричиняти електростатичні та хімічні взаємодії.

Вплив електростатичних взаємодій вимірюється величиною іонної сили розчину (μ), яка дорівнює півсумі добутку концентрацій іонів C_i , що присутні в розчині, на квадрати їх зарядів z_i^2 :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Іонна сила визначає величину коефіцієнта активності іонів f_i і пов'язана з ним залежністю, яку у 1923 р. встановили П. Дебай та Е. Хюккель (для розведених розчинів при $C \leq 0,01$ М):

$$-\lg f_i = 0.512 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

Коефіцієнт активності показує відхилення реальної системи від ідеальної і зв'язує рівноважну $[A]$ та активну a_A концентрації іону:

$$a_A = f_A[A]$$

При обчисленнях величини f_i можна використовувати таблиці, в яких приведені значення для 1-, 2-, 3-, 4- зарядних іонів.

Вплив хімічних взаємодій в розчинах набагато більший, ніж дія електростатичних сил, тому, коли протікають побочні реакції, приймають, що $\mu = 0$, $f_i = 1$. В розчинах іони можуть взаємодіяти з іншими іонами та молекулами, в тому числі і з молекулами розчинника. У результаті в розчині присутні різноманітні форми одного компонента, між якими встановлюється рівновага. Концентрація кожної форми називається рівноважною $[A]$, а загальна концентрація всіх форм – загальною або аналітичною C_i . Рівноважна концентрація кожної форми зв'язана із загальною концентрацією речовини за допомогою коефіцієнту α_A :

$$[A] = \alpha_A C_A,$$

де α_A – мольна доля кожної форми речовини А.

Теорія хімічного аналізу базується на законах хімічної рівноваги, тому що більшість реакцій, які використовують в аналізі, є оборотними. Для реакції:



математичний вираз **закону діючих мас (ЗДМ)** має вигляд:

$$K^T = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b},$$

де K^T — **термодинамічна константа ЗДМ** або **термодинамічна константа рівноваги**.

В розведених розчинах активності хімічних частинок приблизно дорівнюють їх рівноважним концентраціям, і рівняння ЗДМ можна записати у вигляді концентраційних констант рівноваги:

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}; \quad K_y = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b},$$

де K_p – реальна константа рівноваги, яка залишається сталою величиною лише при $T, p, \mu = \text{const}$; K_y – умовна константа рівноваги, вона є сталою величиною при постійній концентрації речовин, які вступають у побічні реакції з основними елементами, при $T, p, \mu, \alpha = \text{const}$. Термодинамічна константа описує рівновагу в будь-якій системі (ідеальній і реальній).

Кислотно-основна рівновага

Кислотно-основні реакції можуть використовуватись як на етапі розчинення та підготовки проби, так і на етапі вимірювання аналітичного сигналу (кислотно-основне титрування). Це найбільш поширені рівноваги у водяних розчинах, бо ж сама вода є амфолітом, тобто і кислотою, і основою. В кислотно-основних реакціях приймають участь **протоліти**-речовини, що приєднують чи відщеплюють іон водню H^+ (протон). За Бренстедом, **кислота-частинка, здатна відщеплювати іон водню, основа-частинка, здатна його приєднувати**.

Застосовуючи до рівняння дисоціації води ($H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$) ЗДМ, дістанемо константу дисоціації води:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$[H_2O]$ – концентрація недисоційованих молекул води, що перебувають у рівновазі з іонами водню та гідроксид-іонами; в 1 л води концентрація $[H_2O]$ стала величина ($1000:18 = 55,55$ моль/л). Тоді:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 55,55 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

$[H^+] \cdot [OH^-]$ – величина стала при сталій температурі і називається **іонним добутком води**. Значно зручніше оперувати не концентрацією водневих іонів, яка виражається малим числом, а показником степені концентрації водневих іонів. Тому на початку ХХ ст. було запропоновано кислотно-лужні властивості розчину характеризувати величиною рН (водневий показник):

$$pH = -\lg[H^+].$$

Аналогічно вміст гідроксид-іонів виражають через показник степені концентрації гідроксид-іонів:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

У чистій воді концентрація іонів водню дорівнює концентрації гідроксид-іонів:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Якщо до води додати розчин кислоти, основи або солі, здатної до гідролізу, то стан іонної рівноваги води порушиться. Збільшення концентрації іонів водню веде до зменшення концентрації гідроксид-іонів. Тобто водні розчини бувають кислі, нейтральні та лужні.

Для нейтрального водного розчину (NaCl, K₂SO₄):

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; pH = pOH = 7$$

Для кислого розчину (HCl, HNO₃, NH₄Cl):

$$[H^+] > [OH^-]; [H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; pH < 7 (0 \div 6)$$

Для лужного розчину:

$$[H^+] < [OH^-]; [H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; pH > 7 (8 \div 14)$$

Величина рН розчинів залежить від сили та концентрації розчинених кислот чи основ. При обчисленні рН розчину слід мати на увазі:

1) У водяних розчинах сильної кислоти з молярною концентрацією $C(H^+) > 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л можна вважати, що $[H^+] = C(H^+)$, отже:

$$pH = -\lg C(H^+).$$

2) У водяних розчинах лугу з молярною концентрацією вище $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л можна вважати, що $[OH^-] = C(OH^-)$, тоді:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot [H_2O]}{C(OH^-)}, pH = -\lg(K_{H_2O} \cdot [H_2O]) + \lg C(OH^-) = -\lg(1 \cdot 10^{-14}) + \lg C(OH^-) = 14 + \lg C(OH^-)$$

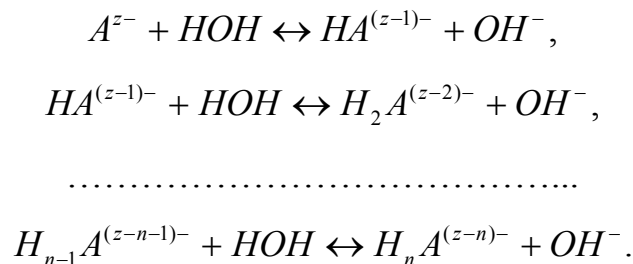
3) При більш низьких концентраціях сильної кислоти чи лугу треба враховувати внесок дисоціації води у $[H^+]$ та $[OH^-]$; обчислення зручно вести за методом балансу реакції.

4) Наявність у розчині сильної кислоти пригнічує дисоціацію слабкої кислоти.

5) Константи ступінчастої дисоціації багатоосновних кислот знаходяться в послідовності: $\lg K_{a_1} > \lg K_{a_2} > \lg K_{a_3} > \dots > \lg K_{a_n}$

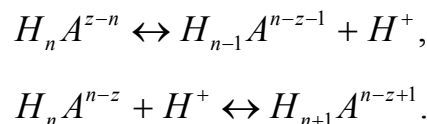
Іони водню, що утворились на попередньому ступені дисоціації, пригнічують дисоціацію за наступними ступенями. Для обчислення $[H^+]$, як правило, досить розглянути дисоціацію кислоти лише за першим ступенем. Виняток можуть складати деякі органічні кислоти з близькими значеннями послідовних констант дисоціації.

б) **Основи Бренстеда** у водяних розчинах гідролізуються у відповідності з рівняннями:

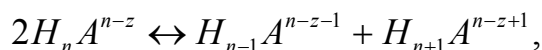


Іони OH^- , що утворилися за першим ступенем гідролізу, пригнічують гідроліз за наступними ступенями. Тому для обчислення рН розчину, що містить основу Бренстеда, досить, як правило, розглянути лише рівновагу реакції гідролізу за першим ступенем.

7) **Амфолітом** називають частинку H_nA^{n-z} , що здатна бути і кислотою, і основою:



Сумарне рівняння реакції:



дає змогу за методом балансу реакції обчислити рівноважні концентрації частинок $[H^+]$ і $[OH^-]$ у розчині амфоліту.

8) Для створення заданого і постійного значення рН у розчинах застосовують **буферні системи** – це розчини суміші слабкої кислоти (або слабкої основи) та її солі. В них низька рівноважна концентрація іонів H^+ підтримується за рахунок хімічної реакції, в загальному вигляді :



де HA — кислота, A^- — супряжена з нею основа. Прикладами супряжених пар кислота-основа є: оцтова кислота і ацетат натрію; $H_2PO_4^-$ і HPO_4^{2-} ; NH_4^+ і NH_3 .

В такому розчині, згідно з ЗДМ:

$$pH = -\lg K_H + \lg \frac{[A]}{[HA]}.$$

Зсув рівноваги зменшує вплив зовнішніх чинників на рівноважну концентрацію H^+ . Коли до буферного розчину потрапляють додаткові іони H^+ , вони зв'язуються основою A , втрата іонів H^+ (внаслідок додавання лужних реагентів чи адсорбції) поповнюється зсувом рівноваги (2) вправо. Концентрації супряжених кислоти і основи мають бути досить високими, тоді вони практично не змінюються при зсуві рівноваги: $[HA] = c_{HA}$; $[A] = c_A$, тож не змінюється і значення рН:

$$pH = -\lg K_H + \lg \frac{c_A}{c_{HA}}.$$

Здатність буферного розчину підтримувати постійне значення рН характеризують величиною **буферної ємності** w :

$$w = -\frac{dC_{H^+}}{dpH},$$

вона вказує, на скільки треба змінити загальну концентрацію іонів водню, щоб значення рН змінилося на одиницю.

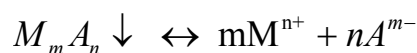
Розрахунки рН в водних розчинах протолітів

Система	Формула
Сильна кислота	$pH = -\lg C_{к-ти}$
Сильна основа	$pH = 14 + \lg C_{осн.}$
Слабка кислота	$pH = \frac{1}{2} pK_{к-ти} - \frac{1}{2} \lg C_{к-ти}$
Слабка основа	$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{осн.} + \frac{1}{2} \lg C_{осн.}$
Кисла соль	$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$
<i>Солі, що гідролізуються</i>	
Соль сильної основи та слабкої кислоти	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к-ти} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
Соль слабкої основи та сильної кислоти	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн.} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
Соль слабкої основи та слабкої кислоти	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к-ти} - \frac{1}{2} pK_{осн.}$
<i>Буферні розчини</i>	
Складається із слабкої кислоти та її солі	$pH = pK_{к-ти} - \lg \frac{C_{к-ти}}{C_{соли}}$
Складається із слабкої основи та її солі	$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{соли}}$

Реакції осадження в аналітичній хімії

В аналітичній хімії часто використовують реакції, в результаті яких утворюються нерозчинні речовини. Нерозчинними можна вважати ті речовини, розчинність яких менша від $1 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Для реакції в загальному вигляді:



термодинамічний вираз закону діючих мас (ЗДМ) має вигляд:

$$K_s^T = a_M^m \cdot a_A^n.$$

Отже, добуток концентрацій (активностей) іонів у насиченому розчині малорозчинного електроліту при сталих температурі і тиску є величина стала. Останню називають *добутком розчинності* і позначають **ДР**:

$$DP = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n.$$

Правило добутку розчинності осадів може застосовуватися тільки в певних межах, а саме тоді, коли концентрація насиченого розчину електроліту не перевищує 10^{-4} моль/л. В інших випадках треба користуватися величиною K_s^T , яка пов'язана з ДР співвідношенням:

$$DP = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{a_M^m a_A^n}{f_M^m f_A^n} = \frac{K_s^T}{f_M^m f_A^n},$$

де f – коефіцієнт активності катіона і аніона.

З рівняння ДР видно:

1. Зі збільшенням концентрації одного з іонів у розчині зменшується концентрація другого іона. Отже, при додаванні до розчину реактиву, в якому міститься однойменний з осадом іон, розчинність осаду зменшується.

2. Якщо добуток концентрацій іонів в розчині не рівняється ДР, то осад повинен або розчинитися ($DP > [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$), або утворитися ($DP < [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$). Тому для розчинення осаду треба зменшити концентрацію одного з іонів осаду, наприклад, за допомогою побічних реакцій.

Розчинність речовини – це кількість її в даному об'ємі розчину. Розчинність (S , моль/л) пов'язана з ДР співвідношенням:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{DP}{m^m \cdot n^n}}.$$

В реальних умовах на рівновагу гетерогенної системи впливають електростатичні та хімічні взаємодії. В присутності сторонніх іонів, які створюють навколо осаду іонну атмосферу, але не вступають з ними в хімічні реакції, а також при достатньо великих концентраціях однойменних іонів, розчинність осаду збільшується ($\mu \neq 0$). Збільшення розчинності осаду в присутності сторонніх іонів називається *сольовим ефектом*.

Обираючи умови осадження, слід мати на увазі, що на положення рівноваги розчинення, а також і на розчинність осаду, впливають температура, іонна сила розчину, надлишок осаджувача та конкуруючі реакції іонів осаду, зокрема утворення гідроксокомплексів катіону M^{n+} і протонування аніону A^{m-} .

Реакції осадження використовуються для розділення та визначення катіонів та аніонів, а також у кількісному аналізі (гравіметрія, осаджувальна титриметрія, тощо).

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчислити активну концентрацію a_{Cl^-} у розчинах:

- 1) 0,1 М НСl; 2) 0,1 М НСl у присутності 0,05 М Na₂SO₄;
- 3) 0,1 М НСl у присутності 0,5 М NaCl.

Розв'язання

1) Розрахуємо іонну силу у 0,1 М розчині НСl:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_{H^+} z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2}(1 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 1 \cdot 10^{-1} \cdot (-1)^2) = 0,1.$$

Знайдемо f_i для однозарядного іону за формулою:

$$-\lg f_i = 0.512 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

або, користуючись довідником, знаходимо $f_{Cl^-} = 0,81$. Тоді:

$$a_{Cl^-} = 0,1 \cdot 0,81 = 0,081 \text{ (моль/л)}.$$

2) Розрахуємо іонну силу у 0,1 М розчині НСl у присутності 0,05 М Na₂SO₄:

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}; C_{Na^+} = 2 \cdot 0,05 \text{ моль/л}; C_{SO_4^{2-}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$\mu = \frac{1}{2}(1 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 1 \cdot 10^{-1} \cdot (-1)^2 + 2 \cdot 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot (-2)^2) = 0,25.$$

Знайдемо f_{Cl^-} за таблицею для однозарядного іону при даній іонній силі розчину: $f_{Cl^-} = 0,7$. Тоді:

$$a_{Cl^-} = 0,1 \cdot 0,7 = 0,07 \text{ (моль/л)}.$$

3) Розрахуємо іонну силу в 0,1 М розчині НСl у присутності 0,5 М NaCl:

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = 1 \cdot 10^{-1} + 5 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}; C_{Na^+} = 0,5 \text{ (моль/л)};$$

$$\mu = \frac{1}{2}(1 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 6 \cdot 10^{-1} \cdot (-1)^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,6.$$

Знайдемо f_{Cl^-} за таблицею для однозарядного іону при даній іонній силі розчину: $f_{Cl^-} = 0,87$. Тоді:

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,5 \cdot 0,87 = 0,522 \text{ (моль/л)}.$$

Приклад 2

Визначити рН у 0,002 М розчині HNO_3 та порівняти концентрацію іонів H^+ у розчині з їх активністю.

Розв'язання

HNO_3 – сильна кислота, тому користуючись формулами таблиці 1 знаходимо:

$$pH = -\lg C_{\text{к-ти}} = -\lg 0,002 = 2,7.$$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{к-ти}} = 0,002.$$

Знайдемо активну концентрацію іонів водню a_{H^+} . Для цього розрахуємо іонну силу розчину:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,002 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot (-1)^2) = 0,002.$$

Знайдемо f_{H^+} за таблицею для однозарядного іону при даній іонній силі розчину: $f_{\text{H}^+} = 0,95$.

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot 0,002 = 0,0019 \text{ (моль/л)}.$$

Відносна помилка становить $(0,002 - 0,0019) \cdot 100 / 0,002 = 5 \%$

Приклад 3

Чому дорівнює концентрація іонів гідроксонія і гідроксила у водному розчині з рН = 5,20?

Розв'язання

$$pH = -\lg[\text{H}^+]; \lg[\text{H}^+] = -pH; \lg[\text{H}^+] = -5,50$$

$$[\text{H}^+] = 6,30 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,30 \cdot 10^{-6}} = 1,58 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

Приклад 4

Розрахуйте рН та рОН розчину з молярною концентрацією ацетату натрію 0,2 моль/л.

Розв'язання

CH_3COONa – соль, що складається з слабкої кислоти CH_3COOH та сильної основи NaOH . Користуючись формулами таблиці 1, знаходимо:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к-ти} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

Із довідника: $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0,2 = 9,03$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9,03 = 4,97.$$

Приклад 5

До 9 мл 0,5 М розчину оцтової кислоти додано 1 мл 2 М розчину ацетату натрію. Визначить рН отриманого розчину.

Розв'язання

Концентрація оцтової кислоти у розчині стала дорівнювати:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,5 \cdot 9}{9+1} = 0,45 \text{ (моль/л)} \quad (C_1V_1 = C_2V_2)$$

Концентрація ацетату натрію:

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{2 \cdot 1}{9+1} = 0,2 \text{ (моль/л)}$$

При додаванні до розчину слабкої кислоти розчину її солі отримуємо буферну систему.

$$pH = pK_{к-ти} - \lg \frac{C_{к-ти}}{C_{соли}}$$

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,45}{0,2} = 4,25.$$

Приклад 6

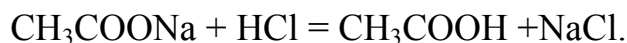
Обчисліть рН буферної суміші CH_3COOH і CH_3COONa , яка містить по 0,1 моль кожної речовини. Покажіть, як зміниться рН при додаванні до 1 л суміші а) 0,01 моль HCl ; б) 0,01 моль NaOH ; в) при розведенні суміші водою у 100 разів.

Розв'язання

Оскільки для оцтової кислоти $pK = 4,76$, маємо для буферної системи:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

Якщо до 1 л ацетатного буферного розчину додати 0,01 моль сильної кислоти HCl, то 0,01 моль CH_3COONa перетворюється у рівне число молей CH_3COOH :



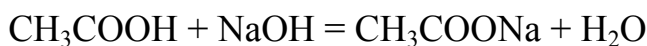
Отже:

$$\nu(CH_3COONa) = 0,1 - 0,01 = 0,09;$$

$$\nu(CH_3COOH) = 0,1 + 0,01 = 0,11;$$

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67.$$

Подібним чином при додаванні до 1 л суміші 0,01 моль NaOH рівну кількість молей CH_3COOH буде перетворено в CH_3COONa :



Отже:

$$\nu(CH_3COONa) = 0,1 + 0,01 = 0,11;$$

$$\nu(CH_3COOH) = 0,1 - 0,01 = 0,09;$$

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84.$$

При розведенні у 100 разів:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76.$$

Таким чином, буферні суміші здатні підтримувати практично постійний рН при додаванні до них невеликих кількостей кислот, лугів, а також при розведенні буферного розчину.

Приклад 7

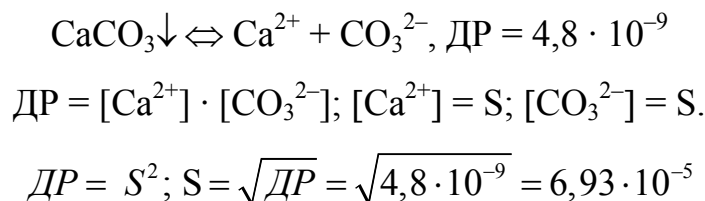
Якою буде розчинність осаду $CaCO_3$:

1) у воді

- 2) в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,1 моль/л
 3) при $\text{pH} = 5$
 4) в присутності 0,01 М розчину CaCl_2 ?

Розв'язання

- 1) Реакція розчинення осаду:



2) Значення добутку розчинності в цьому рівнянні залежить від іонної сили розчину. При розчиненні осаду в розчині KNO_3 на коефіцієнти активності іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} впливає іонна сила, яка дорівнює:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \text{ (моль/л)},$$

обчислити коефіцієнти активності іонів осаду можна за формулою $-\lg f_i = 0,512 z_i^2 \sqrt{\mu}$, або за таблицею для двохзарядних іонів:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,33.$$

$$K_s^T = a_M^m \cdot a_A^n = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

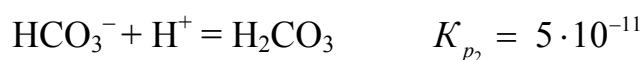
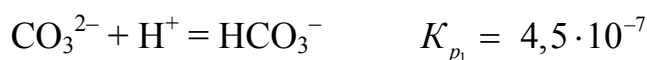
$$K_s^T = \text{ДР} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot S^2$$

Звідси в розчині KNO_3 розчинність осаду:

$$S = \sqrt{\frac{\text{ДР}}{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}}} = \sqrt{\frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{0,33^2}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Розчинність CaCO_3 в присутності електроліту збільшилася у три рази.

3) Припустимо, що $\mu = 0$. Тоді $f=1$. Разом з головною реакцією, проходить побічна реакція зв'язування CO_3^{2-} іонами водню, які присутні в розчині при $\text{pH} = 5$:



$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] = 10^{-5}$$

$$\alpha = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_{заг}} = \frac{K_{p1} \cdot K_{p2}}{[H^+]^2} + [H^+] K_{p1} + K_{p1} \cdot K_{p2} = 2,25 \cdot 10^{-7}$$

$$S = \frac{\sqrt{ДР}}{\alpha(CO_3^{2-})} = \sqrt{\frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{2,25 \cdot 10^{-7}}} = 0,15 \text{ (моль/л)}.$$

4) Припустимо, що $\mu = 0$. Тоді $f=1$.

Позначимо розчинність через S . Тоді в розчині буде по S молей Ca^{2+} та CO_3^{2-} . Однак іони Ca^{2+} утворюються також в результаті дисоціації $CaCl_2$. Тоді:

$$[Ca^{2+}] = S + 0,01 \text{ (моль/л)}$$

$$ДР = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = S \cdot (S + 0,01) = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Оскільки розчинність $CaCO_3$ дуже мала, величиною S у порівнянні з $0,01$ можна знехтувати, отже $[Ca^{2+}] = 0,01$ моль/л.

$$ДР = S \cdot 0,01$$

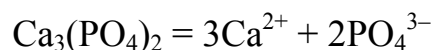
$$S = \frac{ДР}{[Ca^{2+}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{0,01} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

У присутності однойменних іонів розчинність осаду зменшилась.

Приклад 8

Добуток розчинності $Ca_3(PO_4)_2$ дорівнює $2 \cdot 10^{-29}$. Обчислити розчинність солі в г/л і концентрацію кожного з іонів в насиченому розчині.

Розв'язання



Якщо молярна концентрація розчину $Ca_3(PO_4)_2$ дорівнює x , то концентрація іонів:

$$[Ca^{2+}] = 3x$$

$$[PO_4^{3-}] = 2x$$

$$ДР = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$108 \cdot x^5 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$x = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Щоб обчислити концентрацію в насиченому розчині в г/л, необхідно розчинність в моль/л помножити на молярну масу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$S = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)} \cdot 310,18 \text{ (г/моль)} = 5,49 \cdot 10^{-5} \text{ (г/л)};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 40 = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ (г/л)};$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 95 = 3,36 \cdot 10^{-5} \text{ (г/л)}.$$

Приклад 9

Чи випаде осад при змішуванні 5 мл 0,02 Н розчину BaCl_2 з 5мл 0,1 Н розчину Na_2CO_3 ($\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$).

Розв'язання

Оскільки концентрація вихідних розчинів виражена через нормальність, потрібно обчислити молярні концентрації розчинів.

0,02 Н розчин BaCl_2 відповідає 0,01 М розчину, а 0,1 Н розчин Na_2CO_3 відповідає 0,05 М.

Після змішування розчинів, концентрації іонів будуть розраховуватися по формулі:

$$[C] = \frac{C_1 V_1}{V_{\text{заг}}}.$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}; [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,05 \cdot 5}{10} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)};$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-4}.$$

Так як $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > \text{ДР}_{\text{BaCO}_3} \Rightarrow 1,35 \cdot 10^{-4} > 5,1 \cdot 10^{-9}$, тобто осад випаде.

Приклад 10

До розчину з молярними концентраціями Ag^+ $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л і Pb^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л додають розчин з молярною концентрацією HCl 3 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

Розв'язання

Рівняння ЗДМ для осадів AgCl та PbCl_2 мають вигляд:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 10^{-9,74},$$

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 10^{-4,87}.$$

Для виключення спільного множника – рівноважної концентрації Cl^- – перше рівняння треба піднести до квадрату і кожний його член розділити на друге рівняння:

$$\frac{[Ag^+]^2}{[Pb^{2+}]} = \frac{(10^{-9,74})^2}{10^{-4,87}} = 10^{-14,61}$$

Обчислимо відношення початкових концентрацій, аналогічне відношенню рівноважних концентрацій:

$$\frac{(c(Ag^+))^2}{c(Pb^{2+})} = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Оскільки $\frac{(c(Ag^+))^2}{c(Pb^{2+})} > 10^{-14,61}$, першим випадом осад $AgCl$.

Рівноважна концентрація Ag^+ на початок утворення осаду $PbCl_2$ дорівнюватиме:

$$[Ag^+]^2 = c(Pb^{2+}) \cdot 10^{-14,61} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14,61} = 6,1 \cdot 10^{-18},$$

$$[Ag^+] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

Лабораторна робота № 1

***Проведення реакцій методом якісного хімічного напівмікроаналізу.
Аналітичний ефект реакції. Умови виконання аналітичних реакцій.
Виявлення та розділення іонів з використанням реакцій осадження***

З чималого різноманіття хімічних і фізичних процесів, в яких може взяти участь елемент, для аналітичних цілей використовують лише ті, які супроводжуються *аналітичним ефектом*, який дозволяє одержати інформацію про наявність і кількість відповідного елемента. Такі процеси (реакції) називають *аналітичними*.

При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. В залежності від взятої для аналізу кількості речовини методи аналізу ді-

ляться на **макрометоди, напівмікрометоди, мікрометоди та ультрамікрометоди** аналізу.

При **макроаналізі** використовують 0,5 – 1,0 г речовини або 20 – 50 мл розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах, осаді відділяють фільтруванням через фільтри, наприклад, паперові.

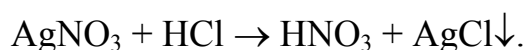
При **мікроаналізі** використовують, як правило, від 0,001 до 0,01г речовини або від 0,05 до 0,5 мл розчину, реакції виконують крапельним або мікрокристалоскопічним методом.

Напівмікроаналіз займає проміжне становище між макрометодами та мікрометодами. Для аналізу звичайно використовують від 0,01 до 0,1 г сухої речовини або 0,5 – 5,0 мл розчину. Аналітичні реакції звичайно проводять у конусних пробірках, дозування розчину проводиться за допомогою крапельниці. Розділення твердої та рідкої фази проводять за допомогою центрифуги.

Аналітичний ефект реакції

1. Утворення осаду

– **Реакція іонів Ag^+ з хлорид-іонами:** Катіони II аналітичної групи (за кислотно-основною класифікацією) з HCl утворюють осаді білого кольору.



Осад аргентум хлориду розчиняється в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексного іону:



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину аргентум нітрату додають однаковий об'єм розчину HCl.

– **Реакція іонів Ba^{2+} із сульфат-іонами.** H_2SO_4 і розчинні у воді сульфати утворюють із Ba^{2+} білий кристалічний осад:

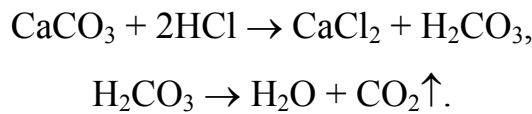


$BaSO_4$ – малорозчинна сіль сильної кислоти, не розчинна в сильних кислотах.

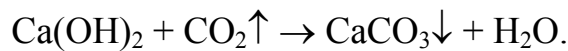
Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі барію додають 2–3 краплі розведеної сірчаної кислоти. Випробовують отриманий осад стосовно дії HCl.

2. Виділення газоподібних речовин

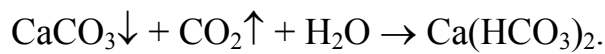
– **Реакція аніонів CO_3^{2-} з кислотами.** Сильні мінеральні кислоти розкладають карбонати з виділенням CO_2 :



CO_2 можна виявити за помутнінням вапняної або баритової води, тобто насичених розчинів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



При тривалому насиченні розчину CO_2 помутніння може зникнути:

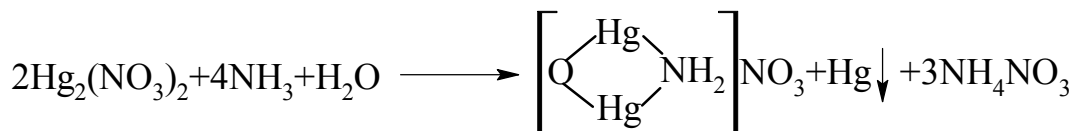


Виконання реакції. У пробірку поміщають 5–6 крапель розчину, що містить карбонат-іони, і доливають приблизно рівний об'єм 2 М розчину HCl . Відразу ж закривають пробірку пробкою, у яку вставлена запаяна трубка з отвором. У трубку попередньо поміщають 1–2 краплі $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

– **Реакція іонів NH_4^+ з лугами.** Під дією лугів із розчинів амонієвих солей при нагріванні виділяється газоподібний аміак:



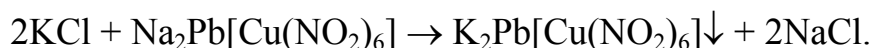
Аміак, що виділяється, може бути виявлений за посинінням лакмусового або почервонінням фенолфталеїнового паперів, змочених дистильованою водою і внесених в пари, а також за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином меркурій(I) нітрату:



Виконання реакції. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину, що містить іони амонію, додають 2–3 краплі розчину лугу та нагрівають. До отвору пробірки підносять попередньо змочений дистильованою водою індикаторний папір, та спостерігають зміну його забарвлення.

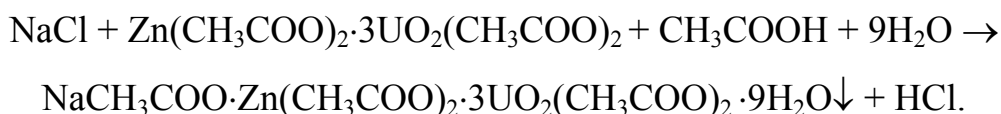
3. Утворення кристалів. Мікрокристалоскопічні реакції

– **Реакція іонів K^+ з гексанітрокупратом (II) натрію – плюмбуму.** Потрійний нітрит – гексанітрокупрат(II) натрію – плюмбуму $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ утворює в нейтральному або слабкокислому (pH 5) середовищі чорні або коричневі кубічні кристали $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$:



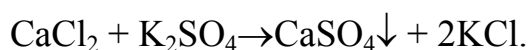
Виконання реакції. На предметне скло наносять краплю розчину солі калію та випаровують досуха. Поміщають поруч краплю реактиву і змішують паличкою із сухим залишком. Розглядають під мікроскопом форму та забарвлення кристалів.

– **Реакція іонів Na^+ із цинк – ураніл ацетатом.** З розчинів солей натрію, підкислених оцтовою кислотою, цинк – ураніл ацетат $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3UO_2(CH_3COO)_2$ осаджує зеленувато-жовті тетраедри ацетату натрій – цинку – уранілу:



Виконання реакції. На предметне скло наносять краплю розчину солі натрію, випарюють досуха, поміщають поруч краплю розчину реактиву й кінцем скляної палички з'єднують із сухим залишком. Через 2–3 хвилини розглядають під мікроскопом форму і кольори кристалів.

– **Реакція іонів Ca^{2+} з розчинними сульфатами.** Іон SO_4^{2-} осаджує Ca^{2+} з досить концентрованих розчинів його солей:

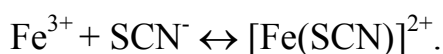


$CaSO_4$ нерозчинний в кислотах і лугах. При проведенні мікрокристалоскопічної реакції $CaSO_4$ утворює білі голчасті, зібрані в пучки кристали гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Це відрізняє Ca^{2+} від Ba^{2+} та Pb^{2+} .

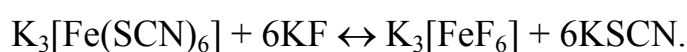
Виконання реакції. До краплі розчину солі кальцію на предметному склі додають краплю розчину K_2SO_4 і упарюють до появи окантовки по краю краплі. Розглядають під мікроскопом форму та забарвлення кристалів.

4. Зміна кольорів розчина

– **Реакція іонів Fe^{3+} з тіоціанатом амонію або калію.** NH_4SCN або $KSCN$ у кислому середовищі утворює із іонами Fe^{3+} комплексні тіоціанати феруму, що забарвлюють розчин у кроваво-червоний колір:



Склад комплексу, що утворюється, непостійний і може залежно від концентрації іонів Fe^{3+} і SCN^- коливатися від $[Fe(SCN)]^{2+}$ до $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. При надлишку реактиву рівновага цієї оборотної реакції зрушується вправо та забарвленість розчину підсилюється. Появі забарвлення заважають речовини, що утворюють комплекси з Fe^{3+} , наприклад, фториди:



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину, що містить Fe^{3+} , додають 1–2 краплі розчину тіоціанату (NH_4SCN або $KSCN$). Спостерігають за зміною забарвлення розчину. Вивчають дію надлишку KF на розчин.

5. *Проба на забарвлення полум'я*

Виконуючи проби на забарвлення полум'я, досліджувану речовину (у вигляді солі) на петлі платиного дротика вносять у безбарвне полум'я пальника. За характерним забарвленням полум'я довідуються про присутність того або іншого елемента.

Таблиця 2

Забарвлення полум'я деякими елементами

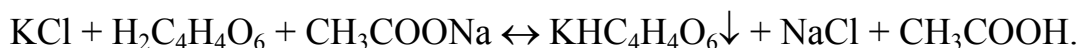
<i>Елемент</i>	<i>Забарвлення полум'я</i>	<i>Елемент</i>	<i>Забарвлення полум'я</i>
Натрію	Яскраво-жовтий	Барію	Жовто-зелений
Калію	Фіолетовий	Літію	Малиновий
Кальцію	Цегляно-червоний	Купруму і бору	Яскраво-зелений
Стронцію	Карміново-червоний	Плюмбуму і арсенію	Блідо-голубий

Умови виконання реакції

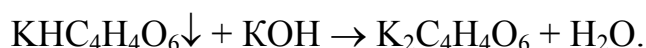
Виконуючи аналітичну реакцію, дотримуються умов, які визначаються властивостями продукту, що утворюється. При недотриманні цих умов резуль-

тат не може вважатися достовірним. Найбільше важливо дотримуватися наступних умов: кислотності та концентрації розчину, порядку додавання речовин, температури, перемішування.

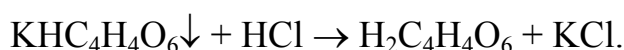
Розглянемо необхідність дотримання цих умов на прикладі реакції іонів K^+ з винною кислотою з утворенням малорозчинного калію гідротартрату:



1. У міру проходження реакції в розчині накопичуються іони H^+ за рахунок оцтової кислоти, внаслідок чого рівновага реакції зрушується у зворотний напрямок. Для запобігання вищесказаного до реагуючої суміші додають декілька крапель натрію ацетату. Звичайно реакцію проводять при рН 5–7. У сильнолужному середовищі відбувається розчинення осаду з утворенням середньої солі:



У сильнокислому середовищі осад розчиняється з виділенням винної кислоти.



2. Концентрації аналізованого розчину і реактиву повинні бути високими.

3. Реакцію проводять при пониженій температурі, тому що розчинність калію гідротартрату збільшується з підвищенням температури розчину.

4. Калію гідротартрат здатний утворювати пересичені розчини, тому потирання стінок пробірки скляною паличкою прискорює утворення осаду.

Виконання реакції. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину солі калію і додають 2 краплі розчину винної кислоти та 2–3 краплі ацетату натрію CH_3COONa . Охолоджують під струменем холодної води та труть скляною паличкою об стінки пробірки. Через деякий час спостерігають утворення білого кристалічного осаду.

Вивчають і записують властивості осаду, що випав:

- розчинність у холодній і гарячій воді;
- відношення до дії мінеральних кислот і лугів;
- відношення до оцтової і винної кислот.

Виявлення та розділення іонів з використанням реакцій осадження

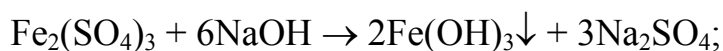
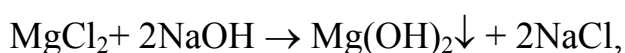
Осадження і розчинення гідроксидів. Велика група катіонів осаджується у вигляді гідроксидів, що використовується для розділення цих катіонів.

На підставі властивостей утворених гідроксидів виділяють наступні аналітичні групи:

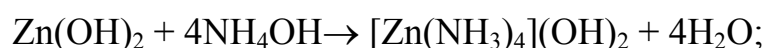
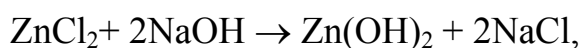
1. Катіони металів, які не осаджуються при дії лугів – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , а також NH_4^+ .

2. Катіони металів, що осаджують у вигляді гідроксидів:

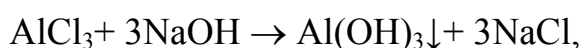
– нерозчинних у надлишку NaOH і NH_4OH – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .



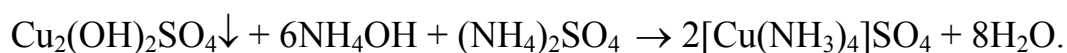
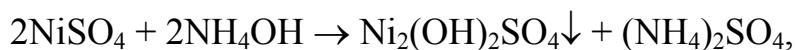
– розчинних у надлишку NaOH і NH_4OH – Zn^{2+} .



– розчинних у надлишку NaOH і нерозчинних у надлишку NH_4OH – Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} .



– розчинних у надлишку NH_4OH і нерозчинних у надлишку NaOH – Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} .

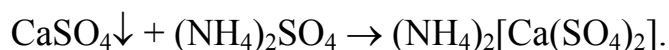
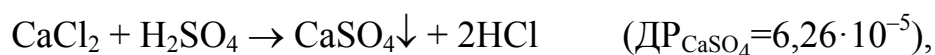
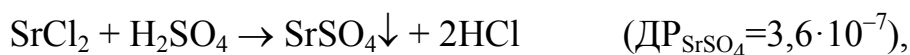
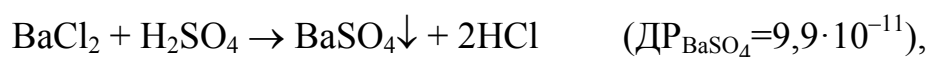


Виконання реакцій. До 2–3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2–3 краплі 2 М розчину NaOH . Спостерігають утворення осаду та вивчають відношення осаду до дії NH_4OH , NaOH та їх надлишку.

Спостереження записують у таблицю:

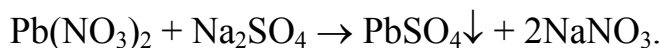
Іон	Аналітичний ефект, який спостерігається при додаванні:			
	NaOH	надлишку NaOH	NH ₄ OH	надлишку NH ₄ OH
Mg ²⁺				
Mn ²⁺				
Fe ²⁺				
Fe ³⁺				
Zn ²⁺				
Al ³⁺				
Sn ²⁺				
Sn ⁴⁺				
As ³⁺				
As ⁵⁺				
Cr ³⁺				
Pb ²⁺				
Cu ²⁺				
Cd ²⁺				
Ni ²⁺				
Co ²⁺				
Hg ²⁺				

Осадження і розчинення сульфатів. Катіони s² – елементів Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ осаджуються сірчаною кислотою у вигляді сульфатів, нерозчинних у кислотах і лугах. Найменш розчинний барію сульфат; кальцію сульфат значно розчиняється у воді, тому його осаджують зі спиртово-водних сумішей; Кальцію сульфат розчиняється в концентрованому розчині (NH₄)₂SO₄ з утворенням комплексного аніону [Ca(SO₄)₂]²⁻:

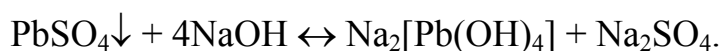


Виконання реакції. Змішують у пробірці 2–3 краплі розчину солі металу з 3–4 краплями розведеної сірчаної кислоти. Вивчають відношення осаду до дії CH₃COOH, HCl, NaOH, (NH₄)₂SO₄.

Сірчана кислота і розчинні сульфати також осаджують іони Pb^{2+} :



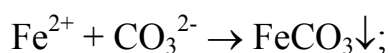
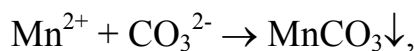
Осад розчинний при нагріванні з розчинами лугів:



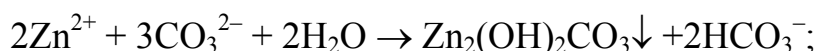
Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину солі плюмбуму додають 3–4 краплі розведеної сірчаної кислоти. Вивчають відношення осаду до дії лугів, HNO_3 .

Осадження та розчинення карбонатів. Карбонати натрію і калію осаджують катіони деяких s^1 – і s^2 – елементів (Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}), ряду p – елементів (Pb^{2+}) і більшості d –елементів (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}). При взаємодії Na_2CO_3 і K_2CO_3 із солями катіонів утворюються карбонати, гідроксиди і основні солі. Це пояснюється гідролізом як катіону, так і карбонат-іону. Стосовно дії карбонатів Na_2CO_3 і K_2CO_3 катіони металів можна розділити на наступні групи:

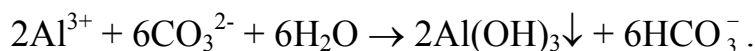
– катіони, карбонати яких менш розчинні, ніж гідроксиди, випадають в осад у вигляді карбонатів – Mn^{2+} , Fe^{2+} :



– катіони утворюють основні солі – Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} :

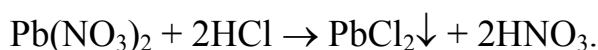
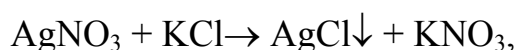


– катіони внаслідок гідролізу випадають в осад у вигляді гідроксидів – Ti^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} :

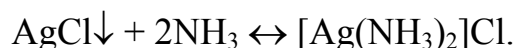


Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі металу (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) у пробірці додають 1–2 краплі розчину Na_2CO_3 або K_2CO_3 . Вивчають дію HCl , CH_3COOH , NH_4OH на осад.

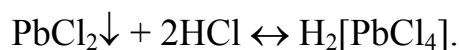
Осадження та розчинення хлоридів. У вигляді хлоридів осаджуються іони – Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} :



Осад AgCl розчиняється в надлишку розчину аміаку з утворенням хлориду діаміаку аргентуму:



Осад PbCl_2 розчинний у лугах, а також у надлишку HCl і хлориду лужного металу:



PbCl_2 розчинний у гарячій воді та при охолодженні розчину знову випадає у вигляді осаду.

Виконання реакції. До 3–4 крапель солі металу в пробірці додають 3–4 краплі розведеної HCl . Вивчають відношення осадів до дії NaOH , NH_4OH , HCl , а також нагрівання.

Окисно-відновні реакції в хімічному аналізі

Багато методів хімічного аналізу засновані на використанні окисно-відновних реакцій, за якими відбувається взаємодія речовин, що супроводжується передачею електронів. Відновники при цьому окиснюються, віддаючи електрони, окиснювачі – відновлюються, приймаючи їх. Число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, прийнятих окиснювачем. Відновник при віддачі електронів перетворюється у свою окислену форму; окиснювач при їхньому прийомі – у свою відновлену форму.

Сполуки, в яких даний елемент перебуває в найвищому ступені окислення, можуть проявляти тільки властивості окисників. Якщо в сполуці елемент перебуває в нижчому ступені окиснювання, така сполука може бути тільки відновником. Сполуки, що містять елементи в проміжних ступенях окиснювання, можуть проявляти як окиснювальні, так і відновні властивості, залежно від умов проведення реакції.

У розчині, що містить окислену (Ox) і відновлену (Red) форми деякого компоненту, існує рівновага: $\text{Ox} + ne \leftrightarrow \text{Red}$. Форми Ox і Red складають *редокс-пару*.

У передачі електронів буде приймати участь занурений у розчин металевий електрод. На електроді виникає потенціал, що відображає здатність системи приймати чи віддавати електрони. Цей потенціал, виміряний відносно стандартного електроду порівняння (водневий електрод), називається **електродним потенціалом** або **потенціалом системи** (E). При $E > 0$ в системі переважають окиснювальні властивості (рівновага зсунута вправо), при $E < 0$ переважають відновні властивості (рівновага зсунута вліво).

Потенціал системи залежить від складу розчину, температури, природи речовин у відповідності з рівнянням Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{2,303RT}{n_e F} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

де a_{Red} і a_{Ox} — активності відновленої і окисленої форм;

n_e — кількість електронів у напівреакції;

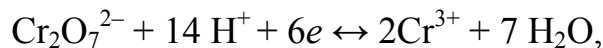
E° — стандартний потенціал (він дорівнює потенціалу системи, в якій активності відновленої і окисленої форм дорівнюють 1).

При 25°C та $n_e = 1$ множник $\frac{2,303RT}{n_e F}$ дорівнює 0,059 В.

Рівняння Нернста часто застосовують у концентраційному вигляді:

$$E = E^\circ + \frac{2,303RT}{n_e F} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Вираз під знаком логарифма має такий же вигляд, як вираз ЗДМ для напівреакції в стандартному вигляді (приєднання електронів). Наприклад, для напівреакції:



рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^\circ + \frac{2,303RT}{6F} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}.$$

При записі рівняння Нернста, як і при записі рівнянь ЗДМ, активності конденсованої фази та розчинника вважаються постійними величинами, тож входять до значення E° .

Стандартний потенціал пов'язаний з константою ЗДМ напівреакцією:

$$E^{\circ} = \frac{2,303RT}{n_e F} \lg K.$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ}) \cdot n}{0,059},$$

де n – кількість електронів (найменше спільне кратне).

Якщо $\lg K > 0$; $K > 1$, то реакція іде в прямому напрямку.

Якщо $\lg K < 0$; $K < 1$, то реакція піде в зворотньому напрямку.

Якщо $K > 10^8$, то це свідчить, що реакція проходить практично незворотно.

Порівнюючи електродні потенціали для різних пар Ох/Red, можна зробити висновки про можливість протікання окисно-відновних реакцій. Якщо електрорушійна сила ЕРС = $(E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ}) > 0$, то реакція іде в прямому напрямку.

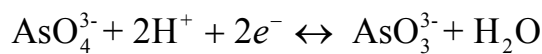
При виборі реагентів для окисно-відновних перетворень досить порівняти значення стандартних потенціалів відповідних напівреакцій.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1

Розрахувати формальний потенціал системи $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ при $\text{pH} = 8$ ($E^{\circ} (\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}) = 0,57 \text{ В}$).

Розв'язання



За рівнянням Нернста:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^{\circ}_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 8; \quad [\text{H}^+] = 10^{-8}$$

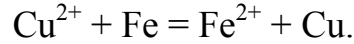
$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57 - 0,46 = 0,11 \text{ (В)}$$

Приклад 2

Визначте напрямок протікання ОВР між двома редокс- парами $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,47\text{В}$ та $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{В}$.

Розв'язання

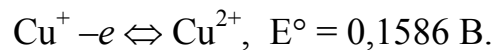
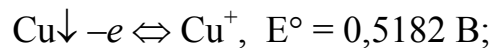
Якщо $EPC = E_{ox}^{\circ} - E_{Red}^{\circ} > 0$, то реакція іде в прямому напрямку. Якщо порівняти E° для двох пар, то побачимо, що окиснювачем повинен бути Cu^{2+} , а відновником Fe. $EPC = E_{ox}^{\circ} - E_{Red}^{\circ} = 0,34 - (-0,47) = 0,81\text{В} > 0$. Тобто іде реакція:

**Приклад 3**

Для розчинення металів і сплавів застосовують розчини HCl, HNO₃, H₂SO₄ або NaOH. Які розчинники можна застосувати для розчинення сплавів на основі міді? Можливість розчинення підтвердити обчисленнями.

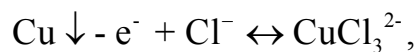
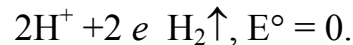
Розв'язання

Мідь розчиняється внаслідок окислення:



Розглянемо напівреакції, що зумовлюють розчинення в різних розчинниках.

У розчині HCl:

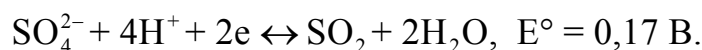


$$E^{\circ} = 0,5182\text{В} - 0,059 \lg \beta_3 = 0,1819\text{В}.$$

Окислення міді не відбудеться, оскільки

$$E^{\circ}_{2H^+/H_2} - E^{\circ}_{CuCl_3^{2-}/Cu^0} = 0 - 0,1819 < 0$$

У концентрованій сірчаній кислоті:



Окислення міді теж не відбудеться, оскільки $E^{\circ}_{SO_4^{2-}/SO_2} < E^{\circ}_{Cu^+/Cu \downarrow}$ отже $EPC < 0$

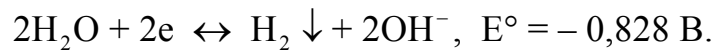
У концентрованій азотній кислоті:



Окислення міді відбудеться, оскільки $E^{\circ}_{NO_3^-/NO_2} > E^{\circ}_{Cu^+/Cu \downarrow}$.

$$EPC = 0,80 - 0,152 > 0.$$

У розчині NaOH:



$$E^\circ = 0,5182 \text{ В} + 0,059 \lg K_s = -0,349 \text{ В.}$$

Окислення міді не відбудеться, оскільки:

$$E_{\text{РС}} = -0,828 - (-0,349) < 0.$$

Таким чином, сплави на основі міді слід розчиняти в HNO_3 .

Лабораторна робота № 2

Окисно-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів та аніонів

Для кожної окисно-відновної реакції перевірте розстановку коефіцієнтів методом електронно-іонного балансу, визначте окисник та відновник.

Реакції виявлення катіонів

Реакції окислення-відновлення використовують найчастіше для визначення катіонів Mn^{2+} , Cr^{3+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , As(III) , As(V) .

Реакції іонів Mn^{2+}

При дії окисників Mn^{2+} в кислому середовищі окиснюється до аніону MnO_4^- , що має в розчинах характерне малинове забарвлення.

Для визначення Mn^{2+} використовують наступні окисники:

– **вісмутат натрію**. Реакція проводиться в присутності сірчаної кислоти:



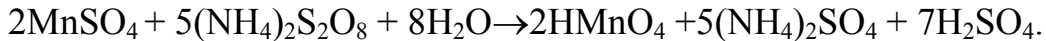
Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі Mn^{2+} додають 1–2 краплі концентрованої сірчаної кислоти та кілька крупинок вісмутату натрію.

– **діоксид плюмбуму**. Реакція проводиться в присутності нітратної кислоти при нагріванні:



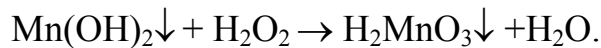
Виконання реакції. У пробірку вносять на кінці шпателью PbO_2 , а потім декілька крапель розведеної нітратної кислоти та нагрівають суміш на киплячій водяній бані. У нагріту суміш додають 1 краплю розчину солі Mn^{2+} і нагрівають 10–15 хвилин, струшуючи час від часу реакційну суміш.

– **персульфат амонію**. Реакція проводиться в кислому середовищі:



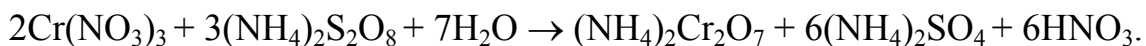
Виконання реакції. Реакція проводиться при нагріванні в присутності каталізатора AgNO_3 , який перешкоджає перетворенню MnSO_4 в бурій осад H_2MnO_3 .

В лужному середовищі Mn^{2+} окиснюється з утворенням темно-бурого осаду H_2MnO_3 . В якості окисника використовують пероксид водню:



Реакції іонів Cr^{3+}

– з **вісмутатом натрію** або з **персульфатом амонію**. При дії NaBiO_3 або $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у присутності розведеної нітратної кислоти зелені або фіолетові розчини хрому(III) окиснюються в сполуки хрому(VI) – біхромати, забарвлені в жовтогарячий колір ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



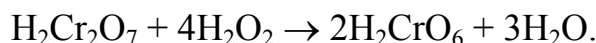
Виконання реакції. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину солі Cr^{3+} , додають 3–5 крапель нітратної кислоти та вісмутат натрію на кінці шпателью.

– з **пероксидом водню**. При дії H_2O_2 у лужному середовищі іони Cr^{3+} окиснюються в іони хрому(VI) (CrO_4^{2-}), забарвлені в жовтий колір:



Виконання реакції. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину солі Cr^{3+} , додають 5 крапель H_2O_2 , 3 краплі 2 М KOH і нагрівають суміш до кипіння.

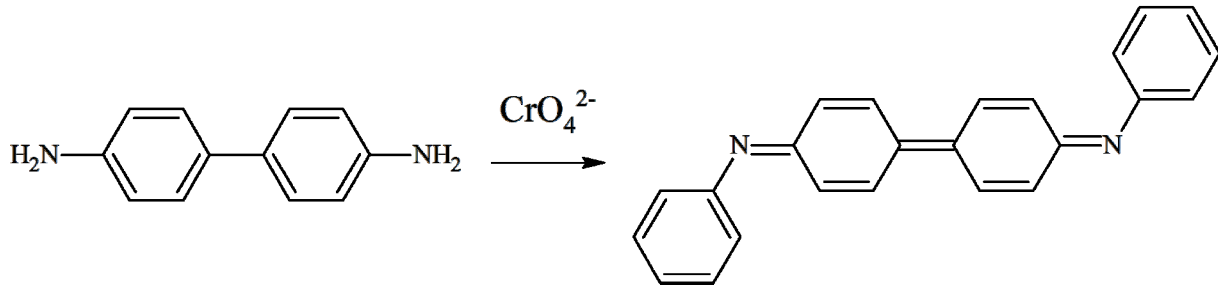
- **Реакція утворення надхромової кислоти**. При дії H_2O_2 на підкислені розчини хромату або дихромату утворюється надхромова кислота H_2CrO_6 , внаслідок чого розчин забарвлюється в синій колір:



У водному розчині надхромова кислота дуже нестійка. Вона розкладається з утворенням Cr^{3+} і синє забарвлення швидко переходить у зелене. При екстракції діетиловим етером або аміловим спиртом забарвлення органічного шару зберігається значно довше.

Виконання реакції. До отриманого в попередньому досліді розчину натрію хромату додають H_2SO_4 до кислої реакції, 0,5 мл амілового спирту і 2–3 краплі розчину H_2O_2 , перемішують.

- Реакція іонів Cr(VI) з бензидином. Бензидин окиснюється іонами хрому(VI) у присутності оцтової кислоти з утворенням продукту синього кольору.



бензидинова синь

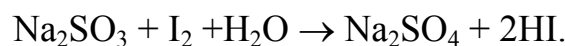
Виконання реакції. Краплю отриманого при реакції Cr^{3+} з H_2O_2 розчину хромату наносять на смужку фільтрувального паперу і діють на нього краплиною розчину ацетату бензидину. Пляма забарвлюється в синій колір.

Реакції виявлення аніонів

Реакції окислення-відновлення використовуються для визначення аніонів SO_3^{2-} , Cl^- , I^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В якості окисників додають KMnO_4 , йодну або хлорну воду, в якості відновників – SnCl_2 , метали (Zn , Al).

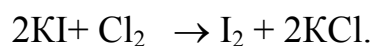
Виявлення аніонів дією окисників

– Реакція іонів SO_3^{2-} з йодною водою. Йодна або бромна вода окисляє сульфіти до сульфатів:



Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину сульфит-іона додають 2–3 краплі йодної води.

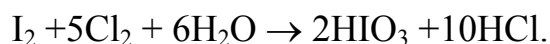
– Реакція іонів I^- із хлорною водою. Хлорна вода легко витісняє вільний йод з йодиду:



Якщо реакцію проводять у присутності хлороформу або бензолу, то I_2 , який виділився, забарвить органічний шар у фіолетовий колір. Реакцію проводять у кислому середовищі, тому що в лужному забарвлення йоду знебарвлюється:



Хлорну воду додають по краплях, тому що її надлишок окиснює йод, що утворився, до йодноватої кислоти:



Виконання реакції. До 2 краплин розчину KI додають 2–3 краплі H_2O , 2–3 краплі 1 М розчину H_2SO_4 і декілька краплин хлороформу або бензолу, потім по краплях хлорну воду, щораз добре збовтуючи вміст пробірки.

– **Реакція іонів Cl^- з $KMnO_4$.** У кислому середовищі хлориди при дії такого сильного окисника як $KMnO_4$, здатні окиснюватись до вільного хлору Cl_2 :



Виділення вільного хлору легко виявити за посинінням йодидкрахмального папірця, до складу якого входять KI і крохмаль ($Cl_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-$).

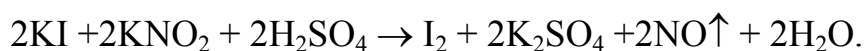
Виконання реакції. До 4–5 крапель розчину Cl^- додають 3–4 краплі 1 М H_2SO_4 , потім 4–5 крапель $KMnO_4$.

– **Реакція іонів NO_2^- з $KMnO_4$.** У сірчанокиислому середовищі $KMnO_4$ окиснює нітрит-іон, що супроводжується знебарвленням розчину:



Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину KNO_2 додають 1–2 краплі 1 М розчину H_2SO_4 і 1 краплю розчину $KMnO_4$. Пробірку нагрівають на водяній бані.

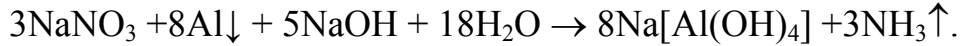
– **Реакція іонів NO_2^- з йодидом калію.** У кислому середовищі нітрит-іони окисляють йодид-іони до вільного йоду, що виявляють за посинінням розчину крохмалю:



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину KI додають 1 краплю 1 М H_2SO_4 і 1–2 краплі розчину KNO_2 . Йод, який виділився, екстрагують декількома краплями бензолу або хлороформу.

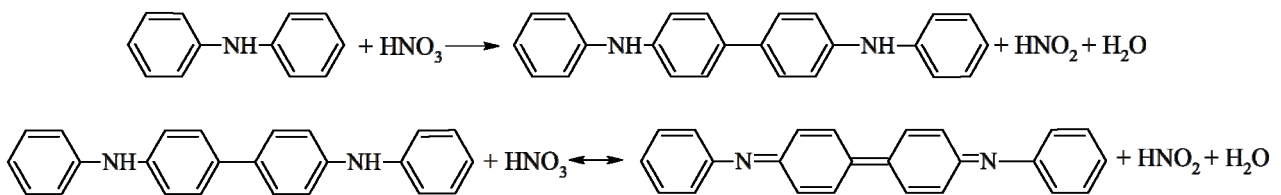
Виявлення аніонів дією відновників

– **Реакція відновлення іонів NO_3^- .** При відновленні нітрат-іонів алюмінієм або цинком утвориться аміак, виділення якого виявляють за зміною кольорів вологого індикаторного паперу:



Виконання реакції. У пробірку з 3–4 краплями розчину нітрату натрію додають декілька крапель 2 М NaOH і 1–2 шматочки металевого Al. Пробірку закривають ватним тампоном для затримки бризок лугу. Поверх тампону поміщають смужку вологого індикаторного паперу і залишають на кілька хвилин. Пробірку можна злегка підігріти.

– **Реакція іонів NO_3^- з дифеніламіном.** Дифеніламін відновлює нітрати, окисляючись при цьому до дифенілбензидину та потім до дихинондіаміну, що має синій колір:



Виконання роботи. На предметне скло поміщають 2–3 краплі розчину дифеніламіну в концентрованому розчині H₂SO₄. Вносять туди ж на кінчику скляної палички небагато випробуваного розчину нітрату і перемішують.

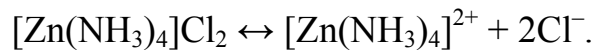
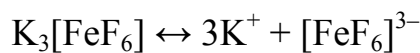
Реакції комплексоутворення та їх застосування в аналітичній хімії

Складні іони, утворені різними іонами або іонами і молекулами, які мають властивості, відмінні від властивостей складових частин, називаються **комплексними**. Комплексними називають сполуки, що утворюють у твердому стані кристалічну решітку, вузли якої містять комплексні іони (останні існують і в розчині).

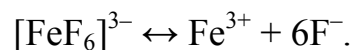
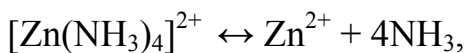
Атом (іон) металу, який приєднує до себе протилежно заряджені іони або нейтральні молекули, утворюючи комплексний іон, називається **атомом** – **комплексоутворювачем** або **центральною атомом**. А іони або молекули, які безпосередньо з ним зв'язані, називаються адендами або **лігандами**.

Координаційним числом називають кількість хімічних зв'язків, які затрачає комплексоутворювач на приєднання лігандів. Так як ліганд може утворювати з центральним іоном декілька зв'язків, то не завжди можна визначати координаційне число як кількість лігандів, координованих навколо центрального іона. Центральний атом комплексу та ліганди утворюють внутрішню сферу. А протиіони комплексу (якщо вони є) – зовнішню сферу. Заряд комплексу дорівнює алгебраїчній сумі зарядів простих іонів, що його складають.

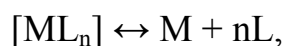
У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють на прості й комплексні іони практично повністю:



Подальша дисоціація комплексного іону відбувається незначною мірою:

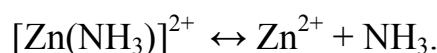
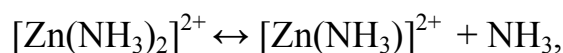
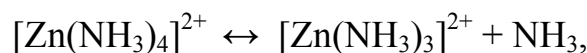


Їх дисоціація підлягає закону діючих мас і кількісно оцінюється **константою нестійкості** ($K_{нест.}$) або її оберненою величиною – **константою стійкості** ($\beta = 1/K_{нест.}$). В аналітичній хімії часто використовують константу рівноваги реакції дисоціації або розпаду комплексних іонів – **константою нестійкості комплексу** $K_{нест.}$:



$$K_{нест.} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}.$$

$K_{нест.}$ залежить від природи комплексу та температури. Дисоціація комплексних іонів відбувається ступінчате:



Кожному рівнянню дисоціації відповідає своя константа нестійкості (ступінчата константа нестійкості).

Велике значення в хімічному аналізі мають комплексні сполуки з органічними лігандами. Органічні реактиви, взаємодіючи з неорганічними іонами, утворюють комплекси за рахунок електровалентних (водень органічного реактиву заміщується на метал) і координаційних зв'язків. Отже органічна сполука може бути аналітичним реактивом тоді, коли до її складу входять солетворні групи, в яких водень може заміщуватися на метал ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $\equiv\text{C}-\text{SH}$), і комплексотворні групи, в яких виникають координаційні зв'язки з металом ($=\text{N}-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $=\text{C}=\text{S}$).

У цих випадках молекули реактиву приєднуються до центрального іона металу не одним, а кількома зв'язками, створюючи конфігурацію, подібну до клішні раку, тому такі комплекси називають *хелатними*.

Внутрішньоконлексними називають сполуки, в яких іон металу зв'язаний головним і додатковим зв'язками з однією і тією самою молекулою ліганду. У цих комплексах метал з реактивом утворює один або кілька циклів. Утворення циклів збільшує стійкість комплексів (*хелатний ефект*).

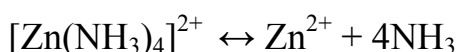
Властивості комплексних сполук (стійкість, інтенсивне забарвлення, мала розчинність, летючість та ін.) широко використовують для одержання інформації про якісний й кількісний склад проби, що лежить в основі багатьох хімічних і фізичних методів аналізу. Деякі комплексні сполуки металів з органічними аміносполуками є біологічними каталізаторами-ферментами. Це гемоглобін крові, хлорофіл, вітамін B_{12} .

Приклади розв'язування задач

Приклад 1

Визначити процент розпаду комплексу в 1 М розчині солі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо $K_{\text{нест.}} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання



$$\text{Тому } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Якщо позначити $[\text{Zn}^{2+}] = x$, то $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = C_{\text{заг}} - [\text{Zn}^{2+}] = 1 - x$, $[\text{NH}_3] = 4x$, тоді

$$K_{\text{нест.}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x}.$$

x значно менше 1, тому величиною x у знаменнику можна знехтувати, тоді $256x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

$$x = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тобто, $4 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,4\%$ комплексного іону $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ розпадеться в 1 М розчині.

Лабораторна робота № 3

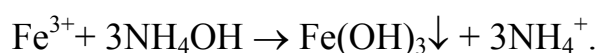
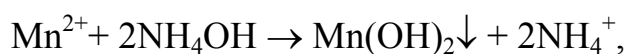
Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії

Реакції комплексоутворення з участю неорганічних лігандів

Найбільше аналітичне значення мають наступні типи неорганічних комплексів.

Амінокомплекси утворюють в основному іони d-елементів. Іони ступеня окислення +1 (Ag^+ , Cu^+) утворюють діамінові комплекси, в ступені окислення +2 і +3 – тетраамінові комплекси (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) і гексаамінові (Cr^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+}). Утворення амінокомплексів з іонами d-елементів відбувається за рахунок неподіленої електронної пари атому нітрогену ліганду. Стійкість амінокомплексів зростає зі збільшенням заряду комплексоутворювача і зменшенням його радіуса. Утворення катіонами деяких металів амінокомплексів використовується для їх розділення. Так стосовно дії аміаку катіони металів можна розділити на наступні групи:

– катіони Mn^{2+} , Fe^{3+} осаджуються у вигляді гідроксидів та не розчиняються в надлишку NH_4OH та NaOH :



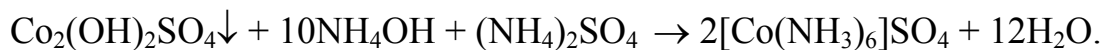
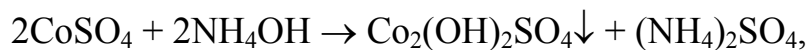
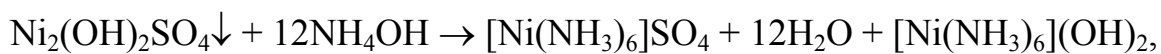
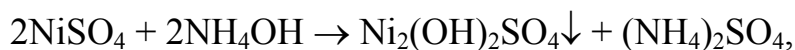
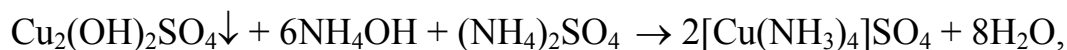
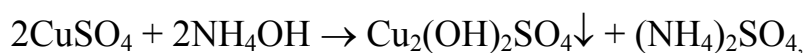
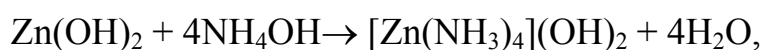
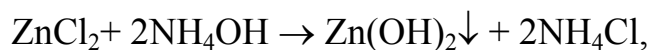
Виконання реакцій. До 2–3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2–3 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають утворення осаду та вивчають відношення осаду до дії HCl , NaOH і надлишку NH_4OH ;

– катіони Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} осаджуються розчином аміаку у вигляді гідроксидів та не розчиняються в надлишку реактиву, але розчині в надлишку NaOH (див. стор. 37):



Виконання реакцій. До 2-3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2–3 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають утворення осаду і вивчають відношення осаду до дії HCl , NaOH і надлишку NH_4OH .

– катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} осаджуються у вигляді основних солей, катіон Zn^{2+} – у вигляді гідроксиду, які розчиняються в надлишку NH_4OH з утворенням комплексних іонів – аміакатів:



Виконання реакцій. До 2–3 крапель розчину солі відповідного металу додають по краплях розчин NH_4OH . Спостерігають утворення осаду і наступне його розчинення.

Реакції комплексоутворення використовують для виявлення іонів. Наприклад, утворення комплексів Fe^{3+} та Co^{2+} з тіоціанатом амонію або калію. Реакція іонів Fe^{3+} з тіоціанатом амонію або калію (див. стор. 16).

З іонами Co^{2+} NH_4SCN у слабкокислом середовищі утворюють комплексні тіоціанати кобальту, що забарвлюють водний розчин у рожевий колір:



Склад комплексу, що утворюється, може коливатися від $[Co(SCN)]^+$ до $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

Для збільшення чутливості реакції до отриманого розчину додають 0,5 мл органічного розчинника (діетилового етеру або амілового спирту). При збовтуванні з органічним розчинником роданідний комплекс розчиняється в ньому і спливає над водою, забарвлюючи верхній шар в інтенсивно синій колір.

Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину $Co(II)$ додають рівний об'єм концентрованого розчину NH_4SCN та 0,5 мл органічного розчинника (діетилового етеру або амілового спирту).

В аналізі комплексні сполуки використовуються в якості аналітичних реагентів.

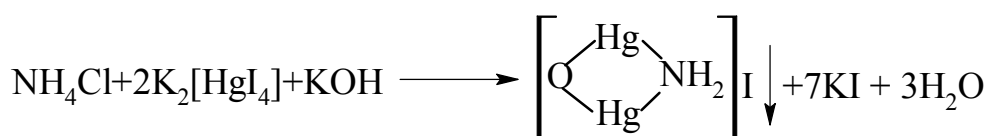
– **Реакція іонів K^+ з гексанітритокобальтатом (III) натрію.** $Na_3[Co(NO_2)_6]$ з розчинами солей K^+ при рН 4–5 утворює жовтий осад:



Іон амонію дає аналогічний жовтий осад $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$ та заважає визначенню K^+ .

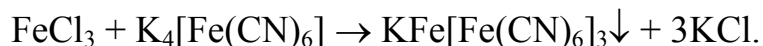
Виконання реакції. До краплі розчину солі калію із рН 4–5 додають 1–2 краплі розчину реагенту і, якщо осад не випадає, нагрівають.

– **Реакція іонів NH_4^+ з реактивом Неслера.** Реактив Неслера ($K_2[HgI_4]$ + KOH) утворює із розчинами солей амонію характерний червоно-бурий осад:



Виконання реакції. До краплі розведеного розчину солі амонію додають 2 краплі реактиву Неслера.

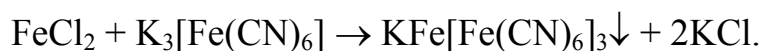
– **Реакція іонів Fe^{3+} з гексаціанофerratом (II) калію.** $K_4[Fe(CN)_6]$ утворює із $Fe(III)$ темно-синій осад “берлінської лазурі”:



Луги розкладають “берлінську лазур” з виділенням $Fe(OH)_3$.

Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі Fe^{3+} додають рівний об’єм розчину $K_4[Fe(CN)_6]$.

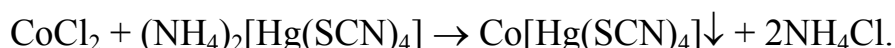
– **Реакція іонів Fe^{2+} з гексаціанофerratом(III) калію.** $K_3[Fe(CN)_6]$ утворює із $Fe(II)$ синій осад “турнбулевої сині”:



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі Fe^{2+} додають рівний об’єм розчину $K_3[Fe(CN)_6]$.

– **Реакція іонів Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} з амонію тетратіоціанатомеркуріатом.** Вказані іони утворюють з $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ осад комплексних солей різного кольору: Co^{2+} – синього, Zn^{2+} – білого, Cu^{2+} – зеленуватого.

$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ утворює із розчинами солей кобальту осад синього кольору:



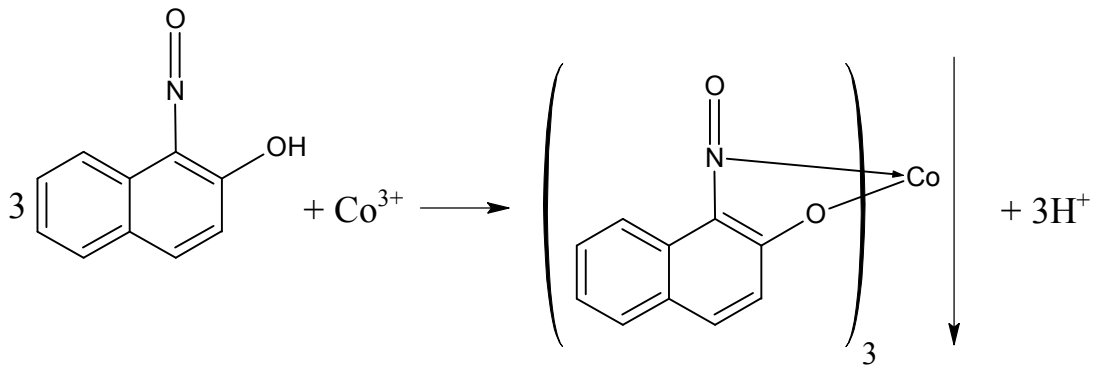
Виконання реакції. Поміщають у пробірку 2–3 краплі дуже розведеного (0,02 %-ного) розчину солі Co^{2+} і додають рівний об’єм $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Стінки пробірки потирають скляною паличкою. Аналогічно проводять реакцію з іонами Cu^{2+} .

Реакції комплексоутворення з участю органічних лігандів

Органічні реагенти – це органічні сполуки, які в результаті хімічної взаємодії з іонами чи сполуками дозволяють їх виявити або кількісно визначити внаслідок утворення продуктів з різними аналітичними властивостями. Продуктами реакцій можуть бути комплексні сполуки або нові органічні речовини, що утворюються в результаті окиснювально-відновної реакції чи синтезу, або ж інші форми самого реагенту.

Механізм взаємодії неорганічних іонів з органічними лігандами залежить від положення відповідних елементів у періодичній системі, від електронних структур іонів і будови молекул органічних речовин. Органічні реактиви, як правило, характеризуються високою чутливістю та дозволяють виявити порівняно малі кількості іонів. Крім того, органічні реагенти часто дають можливість виявляти окремі іони при сумісній присутності, без їхнього попереднього розподілу. Органічні реагенти чисельні й різноманітні.

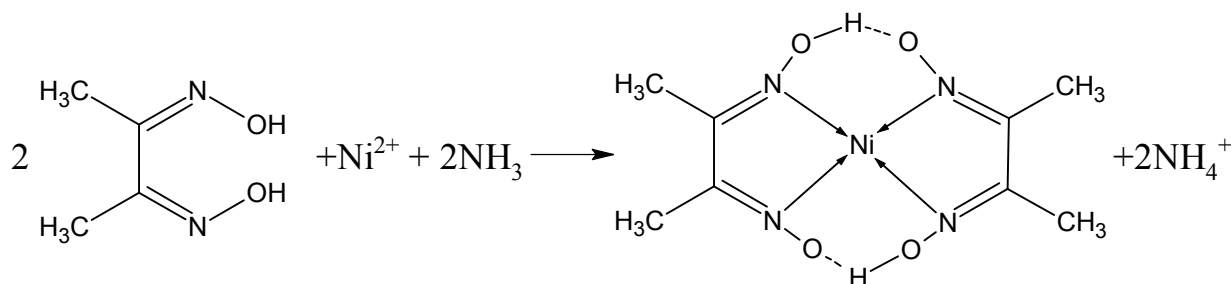
– **Реакція іонів Co^{2+} з α -нітрозо- β -нафтолом.** У кислому середовищі відбувається окислення Co^{2+} до Co^{3+} , який утворює з α -нітрозо- β -нафтолом внутрішньокмплексну сполуку червоного кольору, нерозчинну в хлороводневій кислоті:



Окиснення Co^{2+} до Co^{3+} відбувається частково киснем повітря, частково – за рахунок нітрозогрупи реактиву. Кобальт(III), що утворюється, заміщує протони у гідроксильних (фенольних) групах трьох молекул ліганду. Осад об’ємистий, забарвлений в інтенсивно червоний колір (іноді – червоно-бурий). Реакції заважає присутність іону тривалентного феруму, що утворює із реактивом бурувато-чорний осад.

Виконання реакції. Поміщають у пробірку 2–3 краплі розчину солі кобальту, 1–2 краплі оцтової кислоти, 3 краплі розчину α -нітрозо- β -нафтолу і вміст пробірки нагрівають.

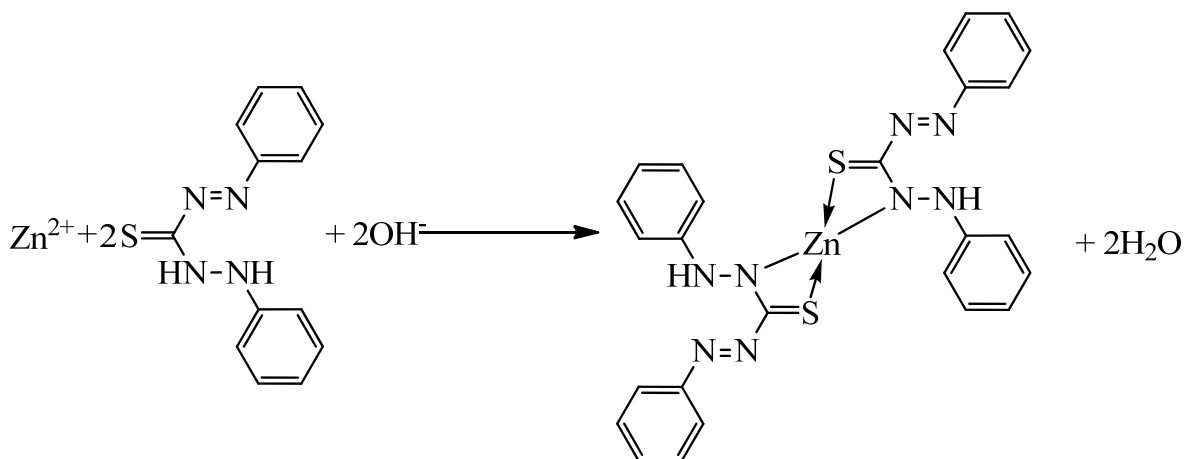
– **Реакція іонів Ni^{2+} з диметилгліоксимом.** Диметилгліоксим (реактив Чугаєва, 1905 р.) утворює із Ni^{2+} в аміачному середовищі характерний червоний осад хелату:



Повне осадження відбувається при рН 5–10. Реакції заважає іон Fe^{2+} , що утворює з диметилгліоксимом комплекс, забарвлений у червоний колір.

Виконання реакції. На фільтрувальному папері на краплю розчину солі Ni^{2+} діють краплею розчину диметилгліоксиму та краплею розведеного розчину NH_4OH .

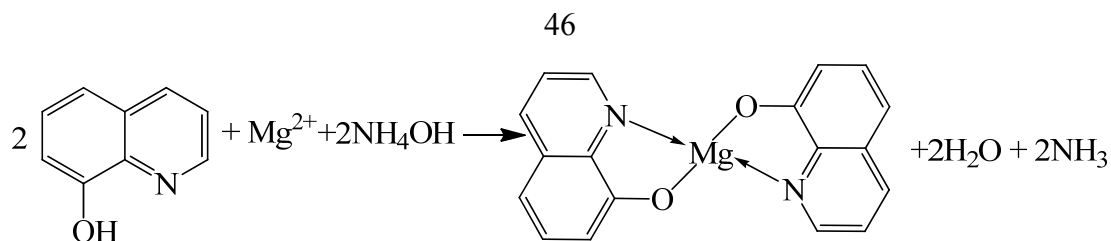
– **Реакція іонів Zn^{2+} з дитизоном.** Дитизон (дифенілтіокарбазон) з катіонами Zn^{2+} утворює хелат, що забарвлює в лужному середовищі (рН = 10) шар органічного розчинника (хлороформу) у малиново-червоний колір:



Аналогічну реакцію дає Pb^{2+} .

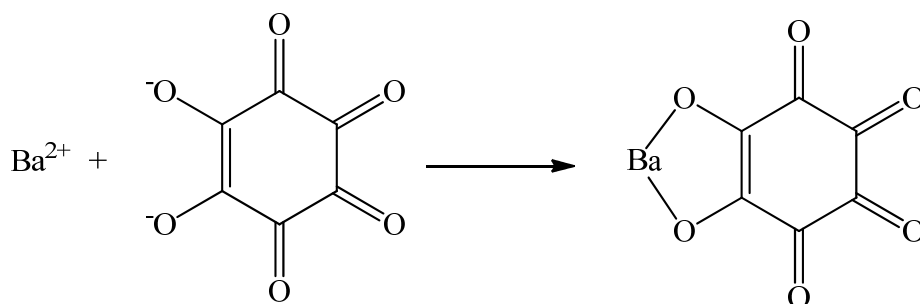
Виконання реакції. На фільтрувальний папір наносять краплю розчину солі цинку і краплину лугу. Отриману вологу пляму обводять по периферії капіляром з розчином дитизону в хлороформі.

– **Реакція іонів Mg^{2+} і Al^{3+} з 8-оксихиноліном.** 8-оксихинолін з іонами алюмінію і магнію утворює комплексні малорозчинні сполуки (хелати) жовто-зеленого кольору. Оксихинолят магнію утворюється при рН 8–10 (аміачний буфер), оксихинолят алюмінію – при рН 5 (ацетатний буфер):



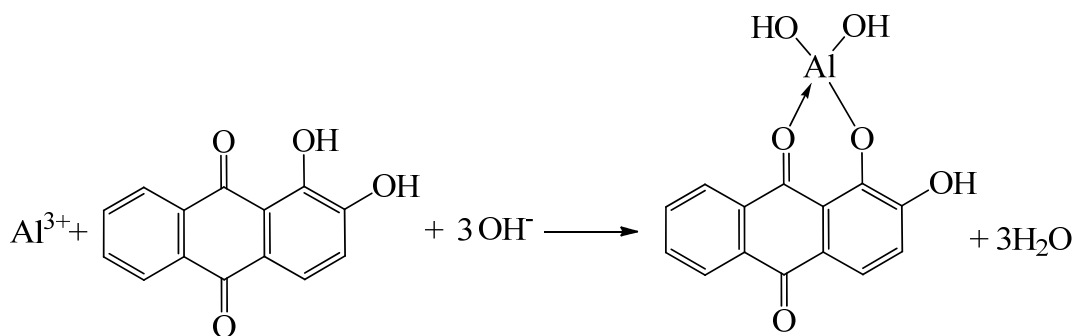
Виконання реакції. До краплі розчину солі відповідного металу додають по краплі розчинів NH_4Cl і NH_4OH у випадку Mg^{2+} або CH_3COONa і CH_3COOH у випадку Al^{3+} , а потім краплю розчину 8-оксихиноліну.

– **Реакція іонів Ba^{2+} з родизонатом натрію.** Родизонат натрію – реактив на іони лужноземельних металів. З іоном барію утворює червоно-бурий осад родизонату барію, забарвлення якого не зникає при додаванні 0,5 М HCl (стає яскраво-червоним), але зникає при додаванні H_2SO_4 внаслідок руйнування солі і утворення BaSO_4 .



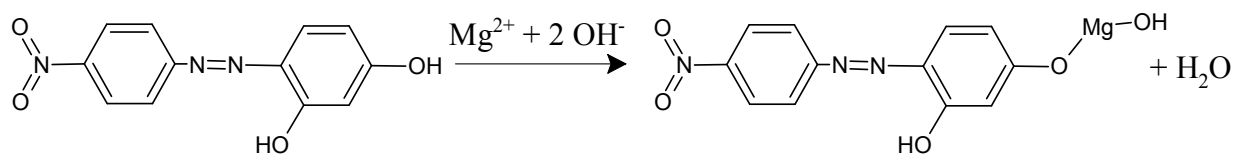
Виконання реакції. На фільтрувальний папір наносять краплю розчину солі барію та краплю розчину родизонату натрію. Вивчають відношення забарвлення до дії хлороводневої та сірчаної кислоти.

– **Реакція іонів Al^{3+} з алізарином.** Алізарин (1,2–дигідрокси–9,10–антрохинон) утворює з алюмінієм в лужному середовищі малорозчинний хелат червоного кольору, що називають “алюмінієвим лаком”.



Виконання реакції. До 1–2 крапель розчину солі алюмінію додають 2–3 краплі розчину алізарину та розчин аміаку до лужної реакції.

– **Реакція іонів Mg^{2+} з магнезоном.** Магнезон (*n*-нітробензолазорезорцин) здатний у лужному середовищі адсорбуватися на осаді $Mg(OH)_2$, міняючи при цьому червоно-фіолетове забарвлення на синє забарвлення осаду:



Залежно від кількості іонів магнію утворюється або синій осад, або розчин стає із червоно-фіолетового (колір *n*-нітробензолазорезорцину) синім. Якщо розчин став жовтим, значить, він має занадто кислу реакцію і рН потрібно підвищити. Якщо присутні іони амонію у великій кількості, їх треба видалити. Проведенню реакції заважають Fe^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , гідроксиди яких також забарвлюються магнезоном.

Виконання реакції. До 2–3 крапель розчину солі магнію додають 2–3 краплі розчину NaOH або KOH, потім додають 1–2 краплі розчину магнезону. У присутності іонів магнію розчин забарвлюється в синій колір або утворюється такого ж кольору осад.

Систематичний та дробовий хід аналізу

Якісне виявлення іонів у розчинах можна виконувати дробним і систематичним методами аналізу.

Принцип дробного методу полягає в тому, що іони одного елемента виявляють певними характерними реакціями в присутності всіх інших іонів. При аналізі складної суміші, спочатку відділяють сторонні іони, які заважають виявленню, потім використовують реактиви, які були б специфічними для іонів одного елемента і не реагували б з іншими з утворенням продуктів реакції із схожими властивостями.

Систематичний хід аналізу заснований на використанні схем розділення іонів на окремі групи. В якісному аналізі для розділення аніонів і катіонів найчастіше використовують реакції осадження з використанням групових реагентів.

Груповим реагентом називають реактив, який з певною групою елементів дає подібні аналітичні реакції. При цьому елементи поділяються на окремі аналітичні групи, які можна відділити в ході аналізу. Найбільш відомі кислотно-лужна класифікація катіонів (табл. 3) і класифікація аніонів, в основу якої покладена різна розчинність солей барію та срібла (табл. 4). Групові реактиви використовуються як для відокремлення груп іонів, так і для перевірки їх присутності в розчині, а саме, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з іонів даної групи.

Таблиця 3

Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

<i>Група</i>	<i>Катіони</i>	<i>Груповий реагент</i>	<i>Сполуки, що утворюються</i>	<i>Групова характеристика</i>
I	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає	————	Хлориди, сульфати та гідроксиди розчиняються у воді
II	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2 н розчин HCl	Осад AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	Хлориди нерозчинні у воді та розведених кислотах
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	2 н розчин H_2SO_4	Осад CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4	Сульфати нерозчинні у воді та кислотах
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(III) , As(V)	Надлишок 4 н розчину NaOH	Розчин ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} ,	Гідроксиди розчинні в надлишку NaOH
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III) , Sb(V)	Надлишок 25 % розчину NH_4OH	Осад Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_2	Гідроксиди нерозчинні в надлишку NaOH та NH_4OH
VI	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Надлишок 25 % розчину NH_4OH	Розчин $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Гідроксиди розчинні в надлишку NH_4OH з утворенням аміакатів.

Класифікація аніонів

<i>Група</i>	<i>Аніони</i>	<i>Груповий реагент</i>	<i>Характеристика групи</i>
I	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , PO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , BO ₂ ⁻ , CrO ₄ ²⁻	BaCl ₂ у нейтральному або слабколужному розчині	Солі барію нерозчинні у воді
II	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻	AgNO ₃ у присутності HNO ₃	Солі срібла нерозчинні у воді та розведених азотній кислоті
III	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Немає	Солі барію та срібла розчинні у воді

РОЗДІЛ 2

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Опрацювання результатів хімічного аналізу

При проведенні експериментальних досліджень неодмінним супутником будь-яких вимірювань є, так звані, **похибки** (**помилки**).

Найбільш поширені варіанти класифікації похибок є наступні:

- 1) **за способом обчислення** – **абсолютні** (наприклад, стандартне відхилення) і **відносні** (наприклад, відносне стандартне відхилення, процентна помилка) похибки;
- 2) залежно від **характеру причин**, які їх викликають – **випадкові, систематичні похибки** та **промахи**;
- 3) **за джерелами походження** – **інструментальні, реактивні, методичні, похибки пробовідбору** тощо (наприклад, індикаторна помилка, помилка співосадження і таке інше);
- 4) залежно від того, **завищують або занижують** результат вимірювання порівняно з дійсним або середнім значенням, їх можна підрозділити на **додатні** та **від'ємні**.
- 5) **за типом зв'язку** між похибкою і вимірюваною величиною розрізняють **постійні**, значення яких не залежить від самої вимірюваної величини, і **пропорційні похибки**, значення яких пропорційно вимірюваній величині.

При виконанні експериментальної роботи, величину аналітичного сигналу кожного (*i*-того) зразка вимірюють декілька разів в ідентичних умовах, тобто є *n* паралельних вимірювань. Усі ці дані обробляють з використанням методу математичної статистики, за допомогою якої розраховують основні характеристики вибіркової сукупності за нижче наведеними формулами.

Середнє для вибірки з n результатів	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів відносно середнього	$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$
Стандартне відхилення	$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
Відносне стандартне відхилення	$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$
Величина довірчого інтервалу	$x - x_{icm.} = \pm \frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}}$

де $t_{P,f}$ – коефіцієнт Стьюдента; s – стандартне відхилення вимірюваної величини, яке розраховано для вибіркової сукупності з n значень ($f = n - 1$); P – довірна вірогідність (звичайно приймають рівної 0,95); $x_{icm.}$ – істинне значення величини, що визначається.

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Сутність гравіметричного аналізу складається в точному визначенні маси речовини, яку виділяють в хімічно чистому вигляді або в вигляді речовини точно відомого складу. В гравіметричному аналізі розрізняють методи відгонки та методи осадження.

В гравіметричних методах відгонки компонент, який визначають, виділяють з проби і кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки. При цьому можна визначати: 1) масу речовини, що відганяють (наприклад, масу CO_2 в CaCO_3 , після поглинання CO_2 трубкою з NaOH) – прямий метод відгонки; 2) масу речовини, що залишилась після відгонки леткої сполуки (масу компонента знаходять за

різницею між масами проби до та після відгонки) – непрямий метод відгонки (наприклад, визначення кристалізаційної води).

Гравіметричні методи осадження засновані на виділенні із системи певного елемента у вигляді важкорозчинної сполуки точно відомого складу (осаджувана форма), яку після фільтрування, промивання, висушування або прожарювання зважують (вагова, гравіметрична форма).

Вимоги до осаджуваної та вагової форм

№	Осаджувана форма	Вагова форма
1.	Осад повинен бути практично нерозчинним ($DP \leq 10^{-8}$)	Склад вагової форми повинен точно відповідати хімічній формулі
2.	Осад повинен займати певний об'єм	Вагова форма має бути хімічно стійкою, не реагувати з киснем, вуглекислим газом та водою
3.	Осад повинен швидко фільтруватися, добре промиватися, мало забруднюватися – тобто бажано бути кристалічним	Зручно, щоб вміст визначуваного елемента у ваговій формі був, як можна меншим, така як при цьому менша помилка результату експерименту

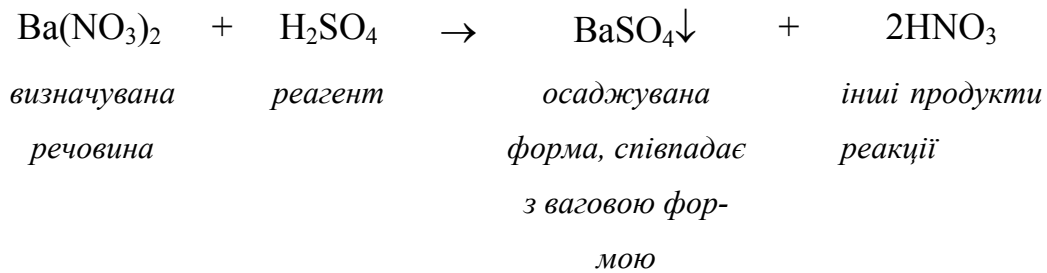
Основними етапами гравіметричного аналізу вважають:

1. *Зважування*: маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначається та структури осаду.

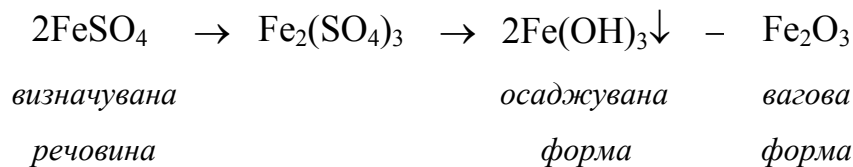
Залежність маси вагової форми від характеру осаду

Структура осаду	Маса вагової форми, г
Аморфний легкий	0,07...0,10
Кристалічний легкий	0,10...0,30
Кристалічний важкий	0,30...0,50

Через те, що осаджувана форма відрізняється за масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу. Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:



У випадку коли склад осаджуваної форми і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:



У випадку виконання серії однотипних аналізів використовують **гравіметричний фактор (F)** – відношення молярних мас визначуваної речовини і вагової форми (із урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{FeSO}_4)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

За масою гравіметричної форми $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

- для аморфних осадів маса визначуваної речовини $m = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{W}$;
- для кристалічних осадів $m = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W}$,

де m – маса наважки речовини, г; F – гравіметричний фактор; W – приблизний склад визначаємої речовини, %.

Спочатку на технічних терезах відважують необхідну масу речовини з точністю $\pm 0,01$ г, яку потім уточнюють на аналітичних терезах (з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г).

2. *Розчинення наважки.*

3. *Осадження.*

Правильність і точність аналізу залежать від раціонального вибору осаджуваної форми, осаджувача, вагової форми й умов осадження (концентрації розчинів, кислотності, температури, іонного складу системи тощо). Всі зазначені фактори впливають на повноту осадження й чистоту осаду, що виділяється. В аналітичній практиці в залежності від природи речовин та умов осадження можна отримати кристалічні та аморфні осади. В гравіметрії перевагу віддають кристалічним осадом, тому що вони швидко фільтруються, мало забруднюються, добре промиваються та не утворюють колоїдних розчинів.

Кристалічні осади слід виділяти з розведених гарячих розчинів при перемішуванні. Кристалічні осади, як правило, відстоюються в матковому розчині протягом 4–24 год., аморфні – не відстоюються. Для деяких аморфних осадів виділення рекомендується проводити при високому перенасиченні (швидке зливання нагрітих концентрованих розчинів), з негайним наступним розведенням системи з осадом водою для зменшення адсорбції домішок.

Подальша обробка осадів зводиться до:

4. *Фільтрування осаду.*

5. *Промивання осаду.*

6. *Переводу осаду в потрібну вагову форму* шляхом висушування в сушильній шафі ($t = 110\text{ }^{\circ}\text{C} \div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) або прожарювання в муфельній печі ($t \geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Приклади розв'язування задач

Приклад 1

Із мінералу азуриту $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ масою 69,2 г добуто мідь. Обчислити масу міді.

Розв'язання

Мідь було добуто за схемою: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow 3\text{Cu}$.

Звідси видно, що кількість речовини міді в 3 рази більше, ніж кількість речовини азуриту:

$$n(\text{Cu}) = 3n(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2).$$

Обчислимо кількість речовини азуриту :

$$n(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) = \frac{m(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)}{M(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)} = \frac{69,2}{346} \frac{\text{г моль}}{\text{г}} = 0,2 \text{ (моль)}$$

Тоді $n(\text{Cu}) = 3 \cdot 0,2 \text{ моль} = 0,6 \text{ моль}$.

Маса міді дорівнює:

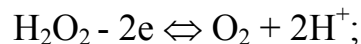
$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,6 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 38,4 \text{ г}.$$

Приклад 2

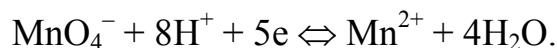
Скласти рівняння реакції окислення пероксиду водню H_2O_2 перманганатом калію KMnO_4 у кислому середовищі. Як відносяться між собою кількості речовини реагентів, що вступили до реакції?

Розв'язання

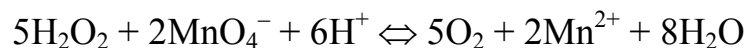
Рівняння напівреакції окислення пероксиду водню H_2O_2 :



Рівняння напівреакції відновлення перманганату в кислому середовищі:



Додамо ці рівняння, помноживши перше на коефіцієнт 5, а друге на коефіцієнт 2, щоб зрівняти кількість електронів:



Звідси $n(\text{H}_2\text{O}_2) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 2$,

тобто кількість речовини H_2O_2 , що провзаємодіяла з MnO_4^- , в 2,5 разів більша кількості речовини MnO_4^- .

Приклад 3

Молярна концентрація розчину сірчаної кислоти $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,5 \text{ моль/л}$, густина розчину $\rho = 1,260 \text{ г/см}^3$. Обчислити масову частку H_2SO_4 в розчині.

Розв'язання

Масова частка H_2SO_4 дорівнює відношенню маси H_2SO_4 до маси m розчину, в якому вона знаходиться:

$$x(H_2SO_4)\% = 100\% \cdot \frac{m(H_2SO_4)}{m}$$

Хай порція розчину має об'єм 1 л; тоді її маса дорівнює:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,260 \text{ г/см}^3 = 1260 \text{ (г)}.$$

В цьому розчині знаходиться 4,5 моль H_2SO_4 . Обчислимо масу цієї кількості речовини H_2SO_4 :

$$m(H_2SO_4) = n(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) = 4,5 \text{ моль} \cdot 98,08 \text{ г/моль} = 441,36 \text{ (г)}.$$

Звідси масова частка H_2SO_4 дорівнює:

$$x(H_2SO_4)\% = 100\% \cdot \frac{441,36}{1260} = 35,03\%.$$

Приклад 4

Масова частка гідроксиду натрію в розчині дорівнює 2%. Густина розчину $1,020 \text{ г/см}^3$. Обчислити молярну концентрацію NaOH в розчині.

Розв'язання

Молярна концентрація NaOH дорівнює кількості речовини NaOH в 1 л розчину. Обчислимо масу порції розчину об'ємом 1 л:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,020 \text{ г/см}^3 = 1020 \text{ г}.$$

Маса NaOH, що знаходиться в цьому розчині:

$$m(\text{NaOH}) = x(\text{NaOH})\% \cdot m / 100\% = 2\% \cdot 1020 \text{ г} / 100\% = 20,4 \text{ г}.$$

Тоді кількість речовини NaOH в 1 л розчину, а, значить, і молярна концентрація NaOH дорівнює:

$$c(\text{NaOH}) = 20,4 \text{ г} / (39,997 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}) = 0,5100 \text{ моль/л}.$$

Приклад 5

Як приготувати розчин об'ємом 200 мл з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,05 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) сухий карбонат натрію Na_2CO_3 ;
- б) кристалогідрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$;

в) розчин з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 %;

г) розчин з молярною концентрацією Na_2CO_3 1 моль/л?

Розв'язання

а) Розрахуємо масу карбонату натрію Na_2CO_3 , необхідну для приготування розчину. Кількість речовини Na_2CO_3 , що міститиметься в розчині, дорівнює:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V,$$

з іншого боку,

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}.$$

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, маємо:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V,$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 105,989 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 1,06 \text{ г}.$$

б) Для обчислення маси кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ скористаємось співвідношенням:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})},$$

звідки:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1,06 \text{ г} \cdot 286,142 \text{ г/моль} / 105,989 \text{ г/моль} = 2,86 \text{ г}.$$

Таким чином, для приготування розчину необхідно наважку Na_2CO_3 масою 1,06 г або наважку $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 2,86 г внести в мірну колбу місткістю 200 мл, розчинити в невеликій кількості дистильованої води, довести до мітки дистильованою водою і ретельно перемішати.

в) Згідно з визначенням масової частки розчиненої речовини, маса необхідної порції вихідного розчину дорівнює:

$$m = 100 \% \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / x(\text{Na}_2\text{CO}_3) \%,$$

$$m = 100 \% \cdot 1,06 \text{ г} / 10,21 \% = 10,4 \text{ г}.$$

Розчин зважувати незручно, тому доцільно обчислити об'єм цієї порції. Необхідне значення густини розчину з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 % знаходимо в довіднику: $\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$.

Тоді об'єм дорівнює: $10,4 \text{ г/л} / 1,105 \text{ г/см}^3 = 9,41 \text{ см}^3$.

г) Кількість речовини Na_2CO_3 , що міститиметься в розчині, можна виразити через концентрацію та об'єм як вихідного розчину, так і того, який треба приготувати:

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V = c_{\text{вихідн.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{вихідн.}}$$

Звідси: $V_{\text{вихідн.}} = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V / c_{\text{вихідн.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$,

$$V_{\text{вихідн.}} = (0,05 \text{ моль/л} \cdot 200 \text{ мл}) / 1 \text{ моль/л} = 10 \text{ мл}.$$

Таким чином, щоб приготувати розчин, необхідно внести в мірну колбу місткістю 200 мл 9,41 мл розчину з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 % або 10 мл розчину з молярною концентрацією Na_2CO_3 1 моль/л, довести до мітки дистильованою водою і ретельно перемішати.

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Титриметричний аналіз є розділом кількісного аналізу, який полягає у вимірюванні об'ємів розчинів двох реагуючих речовин в момент їх стехіометричності при умові, що концентрація одного з розчинів відома.

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, мають назву *стандартні*. Вони поділяються на *первинні* та *вторинні*.

Первинними стандартами називають розчини, які можливо приготувати з наважки (взятої з точністю до четвертого знаку після коми) або з використанням фіксаналу, та які не змінюють свою концентрацію довгий час.

Вихідні речовини для приготування первинних стандартів повинні відповідати таким вимогам:

- відповідність реального складу речовини її хімічній формулі;
- розчини повинні бути стійкими, і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись при зберіганні;
- вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином у відповідності з рівнянням реакції;

– бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку препарату, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають усім переліченим вище вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як тетраборат натрію, шавлева кислота, сульфат магнію та деякі інші, які вказуються в наступних лабораторних роботах.

Стандарт-титр (фіксанал) – це запаяна у скляну ампулу точна наважка сухої речовини (або точно відміряний об'єм розчину речовини). Стандарттитри виготовляють у спеціальних лабораторіях.

Вторинні стандарти (робочі розчини) – це розчини, які не відповідають хоч одній з двох наведених умов. Їх готують приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують, за відповідним первинним стандартом.

Частина розчину, яку відбирають мірною піпеткою, має назву **аліквотна частина** або **аліквота**.

Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують робочим розчином та наливають його у бюретку. В усіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і зі збіжних результатів обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу речовини, яку визначають. Процес додавання робочого розчину по краплинах до розчину визначуваної речовини називається **титруванням**. Момент закінчення реакції має назву **точка стехіометричності (т. с.)**. Титрують до того моменту, поки від однієї краплини робочого розчину з бюретки відбудеться зміна кольору аналізованого розчину, тобто буде досягнута **кінцева точка титрування**. При цьому дотримується рівність $C_{n1}V_1 = C_{n2}V_2$, де (C_{n1} та C_{n2} – молярні концентрації еквіваленту титрованого розчину та розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 та V_2 – об'єми титрованого розчину та розчину визначуваної речовини, відповідно).

Кінцеву точку титрування можна встановлювати:

- 1) візуально – з введенням в розчин відповідного індикатору або без індикатору;
- 2) інструментально – за допомогою приладів.

Обрана хімічна реакція повинна відповідати наступним вимогам:

- можливість реєстрування аналітичного ефекту реакції;
- відсутність побічних реакцій;
- кількісна взаємодія між компонентами реакції;
- висока швидкість проходження реакції.

Залежно від типу хімічної реакції, яку використовують, методи титриметричного аналізу поділяються на відповідні групи.

Таблиця 5

Характеристики титриметричних методів аналізу

<i>Тип хімічної реакції та характеристичні величини</i>	<i>Назва методу</i>		<i>Стандарти</i>	
			<i>Вторинні</i>	<i>Первинні</i>
Реакція нейтралізації (рН)	Метод нейтралізації (кисотно–основне титрування)	Ацидиметрія	HCl	Na ₂ B ₄ O ₇
		Алкаліметрія	NaOH	H ₂ C ₂ O ₄
Реакція окислення – відновлення (Е)	Метод окислення-відновлення	Перманганатометрія	KMnO ₄	H ₂ C ₂ O ₄
		Йодометрія	Na ₂ S ₂ O ₃ , I ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇
Реакція осадження (ДР)	Метод осаджувального титрування	Аргентометрія	AgNO ₃	NaCl
		Меркурометрія	Hg ₂ (NO ₃) ₂	NaCl
Реакція комплексоутворення (K _{ст.})	Метод комплексоутворення	Трилонометрія	Трилон Б	MgSO ₄

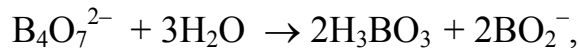
Приклади розв'язування задач

Приклад 1

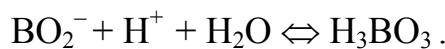
Наважку бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ масою 0,3221 г розчинили у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 16,85 мл розчину хлороводневої кислоти. Обчислити молярну концентрацію HCl в розчині.

Розв'язування

Бура при розчиненні взаємодіє з водою:



і утворений метаборат титрують кислотою:



На 1 моль бури при титруванні витрачається 2 моль H^+ :

$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{H}^+)}{2}.$$

$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})},$$

а кількість речовини H^+ – через концентрацію HCl та об'єм розчину, який витрачено на титрування:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V.$$

Підставивши останні два вирази в рівняння для кількостей речовини, маємо:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V}{2},$$

звідки:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V}.$$

В результаті обчислень одержуємо:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 0,3221 \text{ г}}{381,37 \text{ г/моль} \cdot 0,01685 \text{ л}} = 0,1002 \text{ моль/л}$$

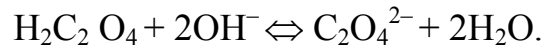
Приклад 2

Наважку кристалогідрату шавлевої кислоти масою 1,2922 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25 мл одержаного розчину витрачено

20,50 мл розчину гідроксиду натрію. Обчислити молярну концентрацію NaOH в розчині.

Розв'язання

Титрування відбувається за рівнянням:



В точці стехіометричності виконується співвідношення:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{OH}^-)}{2}.$$

Кількість речовини щавлевої кислоти, що титрується, дорівнює:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{к}}},$$

де $V_{\text{ал}}$ — об'єм аліквоти (частини розчину, взятої для титрування);

$V_{\text{к}}$ — місткість мірної колби, в якій розчинено наважку.

Кількість речовини гідроксиду натрію доцільно виразити через концентрацію та об'єм:

$$n(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) \cdot V.$$

Одержані вирази для кількостей речовини щавлевої кислоти та гідроксиду натрію підставимо в стехіометричне відношення. Тоді маємо:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{Б}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V}{2}$$

Звідси концентрація гідроксиду натрію дорівнює:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{Б}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V} = \frac{2 \cdot 1,2922 \text{ г} \cdot 25 \text{ мл}}{126,066 \text{ г/моль} \cdot 0,250 \text{ л} \cdot 20,5 \text{ мл}} = 0,1000 \text{ моль/л}.$$

Лабораторна робота № 4

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ)

Сутність методу виражається реакцією нейтралізації: $H^+ + OH^- = H_2O$.

Цим методом можна визначити кислоти (алкаліметрія), луги (ацидиметрія) та солі, що гідролізуються. Як титранти використовують сильні кислоти (ацидиметрія) та луги (алкаліметрія). Якщо реакція нейтралізації не супроводжується зміною забарвлення розчину, то для встановлення кінцевої точки титрування використовують індикатори. Кислотно-основними індикаторами служать органічні кислоти або основи, забарвлення яких змінюється при зміні рН розчину, тобто молекулярна форма органічної речовини має інше забарвлення, ніж її іонна форма:



Кислотно-основні індикатори характеризуються:

- інтервалом переходу індикатора – це інтервал рН розчину, в межах якого відбувається помітна для людського ока зміна забарвлення індикатора, визначається формулою: $pH = pK_{Ind} \pm 1$;
- показником титрування (pT) – це те значення рН у межах інтервалу переходу індикатора, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора $pT \approx pK_{Ind}$. Величина pT індикатора визначає значення рН в кінці титрування.

Розрахунковий спосіб вибору індикатору:

1. запис рівняння хімічної реакції, що відображає процес титрування;
2. вибір речовини, яка визначає рН в точці стехіометричності (серед продуктів реакції);
3. вибір необхідної формули для розрахунку рН в точці стехіометричності та розрахунок $pH_{т.с.}$;
4. вибір індикатора, pT якого близький до величини $pH_{т.с.}$ ($pT \approx pH_{т.с.}$) (табл.).

Загальна характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатору	Колір		pT	Інтервал переходу (pH)
	у кислому середовищі	у лужному середовищі		
Метилловий оранжевий	червоний	жовтий	4	3 – 5
Метилловий червоний	червоний	жовтий	5	4 – 6
Лакмус	червоний	синій	7	6 – 8
Фенолфталеїн	безбарвний	малиновий	9	8 – 10

Ацидиметричне визначення карбонатної (тимчасової) твердості води

Для ацидиметричного титрування найчастіше використовують робочий розчин хлороводневої кислоти (вторинний стандарт).

***Приготування розчину хлороводневої кислоти
(вторинний стандарт)***

Готують приблизно 0,1 моль/л розчин з концентрованої хлороводневої кислоти (густ. 1,19 г/мл) і потім установлюють молярну концентрацію еквівалента цього розчину.

Для встановлення молярної концентрації еквівалента HCl застосовують розчин тетраборату натрію (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (первинний стандарт).

Кількість кислоти, яка необхідна для приготування 1 л 0,1 моль/л розчину HCl, обчислюють так: за довідником визначають, що хлороводнева кислота густ. 1,19 г/мл приблизно 37 %-ва, тобто в 100 г такої кислоти вміщується 37 г хлористого водню. Молярна маса еквіваленту хлороводневої кислоти 36,5 г/моль, тому для приготування 1 л 0,1 моль/л розчину потрібно взяти 3,65 г хлористого водню. Складаємо пропорцію:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г} & - 37 \text{ г} \\ X \text{ г} & - 3,65 \text{ г} \end{aligned}$$

$$X = \frac{3,65 \cdot 100}{37} = 10 \text{ (г)},$$

тобто 3,65 г HCl (газоподібного) вміщується в 10 г кислоти густ. 1,19 г/мл. Концентровану кислоту зручніше відмірювати циліндром, ніж зважувати. Для визначення об'єму знайдену масу ділять на густину:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10}{1,19} = 8 \text{ (мл)},$$

де V – об'єм розчину кислоти, мл; ρ – густина кислоти, г/мл; m – маса кислоти, г.

Таким чином, для приготування 1 л приблизно 0,1 моль/л розчину кислоти відмірюють за допомогою мірного циліндра обчислений об'єм концентрованої кислоти, додають її в дистильовану воду та доливають водою до 1 л. Отриманий розчин ретельно перемішують, після чого приступають до визначення його молярної концентрації еквівалента (до четвертого знаку після коми, $1 \cdot 10^{-4}$ г).

***Приготування 0,1 моль/л розчину тетраборату натрію
(первинний стандарт)***

Молярна маса еквівалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

$$M_e = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ (г/моль)}.$$

$$C_n = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_e \cdot V}.$$

Для приготування 0,1 моль/л розчину тетраборату натрію в мірній колбі місткістю 250 мл розраховують необхідну масу наважки:

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = C_n \cdot M_e \cdot V = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,25 = 4,7875 \text{ (г)}.$$

Потім поміщають у бюкс (або на скло), попередньо зважений на технічних терезах, кількість тетраборату натрію (4...5 г), точно зважують бюкс із речовиною на аналітичних терезах. Далі обережно переносять тетраборат натрію через суху лійку в ретельно вимиту мірну колбу. Бюкс із крупинками, що залишилися в ньому, знову точно зважують і за різницею знаходять масу тетрабора-

ту натрію, насипаного в колбу. Струменем гарячої води із промивалки (у холодній воді тетраборат натрію розчиняється погано) добре змивають тетраборат натрію з лійки в колбу. Після розчинення наважки розчин охолоджують, доводять дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують.

Стандартизація хлороводневої кислоти

Вибір індикатора

1. Записують рівняння реакції :



2. Визначають, від якого продукту реакції залежить рН у точці стехіометричності (у нашому випадку – це H_3BO_3 , слабка кислота).

3. Вибирають формулу для розрахунку рН розчину в точці стехіометричності. Вона буде дорівнювати рН слабкої кислоти (H_3BO_3):

$$pH_{m.c.} = \frac{1}{2} pK^1_{\text{H}_3\text{BO}_3} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_3\text{BO}_3};$$

$$pK^1_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 9,24; C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Розраховують рН у точці стехіометричності:

$$pH_{m.c.} = \frac{1}{2} \cdot 9,24 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 5,12.$$

4. Порівнюють отримане значення $pH_{T.c.}$ із значеннями рТ відомих індикаторів.

Висновок: для даного титрування варто взяти метиловий червоний, тому що його рТ = 5,0.

Реагенти: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, стандартний розчин; HCl , 0,1 моль/л водний розчин; індикатор метиловий червоний, 0,1 % спиртової розчин.

Приготувавши потрібні розчини та вимивши за правилами посуд, приступають до титрування. В чисту конічну колбу переносять мірною піпеткою аліквотну частину стандартного розчину тетраборату натрію, додають 2–3 краплі метилового червоного та титрують розчином HCl до переходу забарвлення від жовтого до червоного кольору. Титрування повторюють 3 рази і зі збіжних результатів обчислюють середнє.

Молярну концентрацію еквіваленту розчину HCl визначають за формулою:

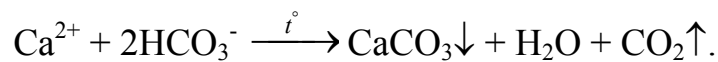
$$C_{HCl} = \frac{C_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} \cdot V_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{V_{HCl(срeд.)}}$$

де C_{HCl} – молярна концентрація еквівалента розчину хлороводневої кислоти [н];
 $C_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$ – молярна концентрація еквівалента розчину тетраборату натрію [н];
 $V_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$ – об'єм аліквотної частини розчину тетраборату натрію [мл];
 $V_{HCl(срeд.)}$ – середній об'єм розчину хлороводневої кислоти, витраченого на титрування [мл] .

Визначення карбонатної твердості води

Твердість води обумовлена присутністю розчинних солей кальцію і магнію. Відрізняють постійну та тимчасову (карбонатну) твердість води. Твердість води, яка обумовлена присутністю в ній сульфатів, нітратів і хлоридів кальцію та магнію, називається постійною.

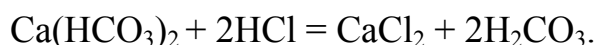
Тимчасова (усувна) твердість залежить від присутності у воді гідрокарбонатів кальцію й магнію. Ця твердість майже повністю усувається при кип'ятінні води, тому що розчинені в ній гідрокарбонати $Ca(HCO_3)_2$ і $Mg(HCO_3)_2$ переходять у карбонати, які випадають в осад за реакцією:



При розрахунку загальної твердості води, треба враховувати як постійну, так і тимчасову (усувну) твердості води. Твердість води виражають сумою міліграм-еквівалентів розчинних солей кальцію і магнію, що вміщуються в 1 л води [ммоль/л].

Усувну твердість визначають титруванням певного об'єму води робочим розчином хлороводневої кислоти в присутності індикатору.

Вибір індикатора



Продуктом реакції, що визначає рН у точці стехіометричності, є слабка вугільна кислота. Тому рН розраховуємо за формулою:

$$pH_{m.c.} = \frac{1}{2} \cdot pK_{к-ми} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{к-ми}.$$

Так як H_2CO_3 – двухосновна кислота, то вона має дві константи дисоціації. Для розрахунків досить взяти тільки першу константу:

$$pK_1 = 6,25; C_{H_2CO_3} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$pH_{m.c.} = \frac{1}{2} \cdot 6,25 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 3,76.$$

Висновок: для даного титрування варто взяти метиловий оранжевий, тому що його $pT = 4,0$.

Методика визначення карбонатної твердості води

Для визначення відбирають піпеткою в колбу для титрування 50 або 100 мл аналізованої води, додають 2–3 краплі індикатору метилового оранжевого та потім титрують стандартизованим розчином HCl до переходу забарвлення розчину з жовтого в оранжево-рожевий. Титрування повторюють 2–3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Тимчасову твердість розраховують за формулою:

$$T_{H_2O} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl(серед)} \cdot 1000}{V_{H_2O}}$$

де T_{H_2O} – карбонатна (тимчасова) твердість води, [ммоль/л]; C_{HCl} – молярна концентрація еквівалента розчину хлороводневої кислоти, [н]; $V_{HCl(серед)}$ – середній об'єм хлороводневої кислоти, витраченої на титрування аналізованої проби води, [мл]; V_{H_2O} – об'єм аналізованої води, [мл].

Лабораторна робота № 5

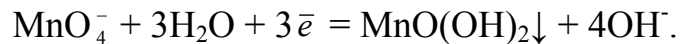
ОКИСНО–ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ. ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ

Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окислення відновників перманганат–іоном. Окислення можна проводити в кислому, нейтральному або лужному середовищі. В сильнокислому розчині мангану(VII) в складі KMnO_4 відновлюється до Mn^{2+} : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Молярна маса еквівалента перманганату калію дорівнює:

$$M(1/5 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,03/5 = 31,61 \text{ г.}$$

При окисленні в нейтральному або лужному середовищі іон марганцю(VII) відновлюється до іону марганцю(IV), при цьому утворюється бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Отже, величина молярної маси еквівалента перманганату калію дорівнює: $M(1/3 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3 = 158,03/3 = 52,68 \text{ г.}$ Стандартний потенціал пари $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$ вищий від $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,59 \text{ В}$. Це означає, що окиснювальна здатність перманганату в кислому середовищі значно вище, ніж в лужному.

Крім того, при титруванні в кислому середовищі утворюються майже безбарвні іони Mn^{2+} , а в лужному середовищі темно–бурий осад дуже заважає фіксуванню точки стехіометричності. Тому в титриметрії використовують KMnO_4 як окисник переважно в кислому середовищі. Індикатори не використовують, так як точку стехіометричності можна зафіксувати за зміною кольору самого перманганату калію. Більшість визначень проводять в присутності 1 М H_2SO_4 . При наявності хлороводневої кислоти (або хлоридів) можливе окислення хлорид–іонів перманганатом. Для зменшення дії супряженого окислення хлорид–іонів додають солі Mn^{2+} . Азотна кислота непридатна, оскільки також може спричинити ряд побічних процесів.

Перманганатометричне визначення феруму(II)

Приготування розчину перманганату калію

(вторинний стандарт)

Перманганат калію KMnO_4 (вторинний стандарт), завжди містить домішки продуктів відновлення, наприклад MnO_2 . Крім того, він легко розкладається під впливом органічних сполук, які попадають у воду з пилом тощо. Внаслідок цього концентрація розчину KMnO_4 зменшується. Домішки діоксиду марганцю каталітично та світло прискорюють реакцію окислення води:



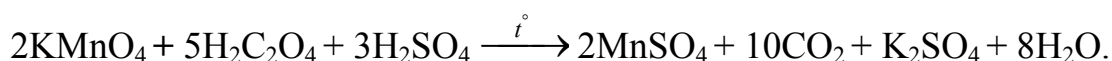
При тривалому зберіганні KMnO_4 змінює свою концентрацію, тому з KMnO_4 готують розчин вторинного стандарту, який зберігають у темному місці і стандартизують перед застосуванням.

Розчин перманганату калію готують спочатку приблизної концентрації (0,10–0,05 моль/л), найкраще в посудині з темного скла, дають відстоятися 7–10 днів (в темному місці), після чого за допомогою сифона зливають розчин з осаду (або фільтрують через скляний фільтр). Перед використанням розчин KMnO_4 стандартизують за первинним стандартом (оксалатом натрію).

Стандартизація розчину перманганату калію

за оксалатом натрію

Як первинні стандарти в перманганатометрії використовують $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (оксалат натрію), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавлева, оксалатна кислота). Процес взаємодії KMnO_4 і $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ складний, проходить у декілька стадій з утворенням Mn(VI) , Mn(IV) , Mn(II) і їхніх оксалатних комплексів. Безпосередня реакція MnO_4^- з $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ перебігає повільно. Для прискорення реакції застосовують нагрівання розчину або каталізатор:



Реагенти: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,1 моль/л розчин; H_2SO_4 , 2 моль/л розчин.

Аліквотну частину аналізованого розчину (25 мл) щавлевої кислоти переносять у колбу для титрування, додають 10 мл розчину H_2SO_4 (2 моль/л), нагрі-

вають до температури 60 °С (не даючи закипіти) і титрують повільно з бюретки по краплях перманганатом калію до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Молярну концентрацію еквівалента KMnO_4 розраховують за формулою:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{серед.})}}$$

де C_{KMnO_4} – молярна концентрація еквіваленту перманганату калію [н]; $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – об'єм аліквотної частини розчину щавлевої кислоти [мл]; $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину щавлевої кислоти [н]; $V_{\text{KMnO}_4(\text{серед.})}$ – середній об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування [мл].

Перманганатометричне визначення феруму(II)

Перманганатометричне визначення феруму(II) має велике практичне значення для його визначення в сплавах, рудах, металах, солях, силікатах.

Метод заснований на реакції:



Реагенти: KMnO_4 , стандартизований розчин; H_2SO_4 , 2 моль/л розчин.

Розчин, який містить ферум(II), що знаходиться в мірній колбі, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Аліквотну частину отриманого розчину ($V_{\text{Fe}^{2+}} = 10\text{мл}$) переносять у колбу для титрування, додають 5 мл розчину H_2SO_4 (2 моль/л) і титрують повільно із бюретки по краплях стандартизованим розчином перманганату калію до появи ярко-рожевого забарвлення, що не зникає. Титрування повторюють три рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Вміст феруму(II) визначають за формулою:

$$Q_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_{\text{KMnO}_4(\text{серед.})} \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{e\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{м.колби}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} \cdot 1000}$$

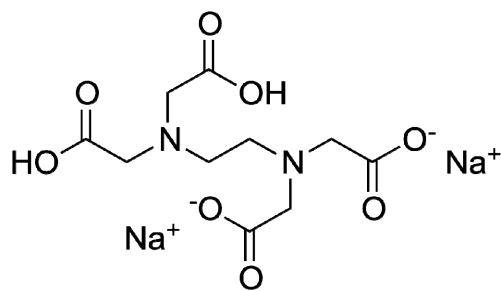
де $Q_{\text{Fe}^{2+}}$ – вміст феруму(II) в аналізованій пробі води [г]; $V_{\text{KMnO}_4(\text{серед.})}$ – середній об'єм розчину перманганату калію, витраченого на титрування [мл]; C_{KMnO_4} – молярна концентрація еквівалента стандартизованого розчину перманганату калію [н]; $M_{\text{eFe}^{2+}}$ – молярна маса еквівалента феруму(II); $V_{\text{м.колби}}$ – об'єм мірної колби [мл]; $V_{\text{Fe}^{2+}}$ – об'єм аліквотної частини розчину феруму(II) [мл].

Лабораторна робота № 6

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ

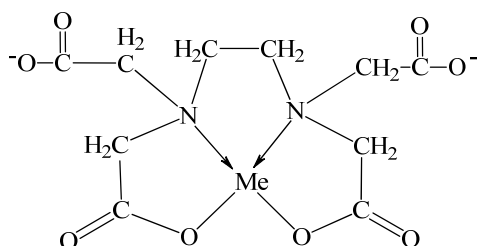
Зростаюча роль комплексних сполук в аналітичній хімії викликала швидкий розвиток хімії полідентатних реагентів. Найцікавішими і перспективними сполуками цього типу є комплекси, які утворюють із іонами більшості металів розчинні у воді комплекси. Розділ титриметрії, де в якості титрантів використовуються комплекси, одержав назву комплексометрії (хелатометрії). Найбільш часто при цьому використовують етилендіамінтетраоцтову кислоту (комплексон II, ЕДТО). У зв'язку з тим, що ЕДТО малорозчинна кислота у воді, то звичайно використовують її двозаміщену натрієву сіль (комплексон III, ЕДТА або трилон Б):



Схематично позначають молекулу трилону Б – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Багато іонів металів здатні замінювати атоми водню карбоксильних груп ЕДТА, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногрупи. Внаслідок цього утворюються досить стійкі сполуки, що містять декілька п'ятичленних кілець.

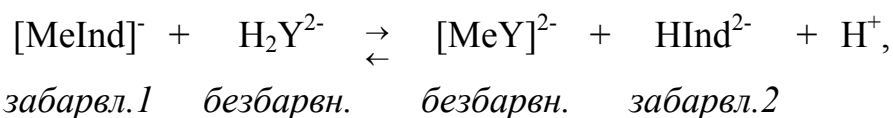
Будову комплексу з магнієм можна схематично представити таким чином:



Важливо те, що з різними металами в різних умовах завжди утворюються стійкі та безбарвні комплексні сполуки, в яких відношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це відрізняє ЕДТА від більшості інших комплексоутворювачів.

Індикатори методу комплексонометрії

Кінцеву точку титрування в методі комплексонометрії встановлюють за допомогою металохромних індикаторів, що утворюють з іонами металів розчинні забарвлені комплексні сполуки, причому менш стійкі, ніж комплексоанти цих металів. Комплексні сполуки металів з індикаторами відрізняються від самих індикаторів за кольорами.



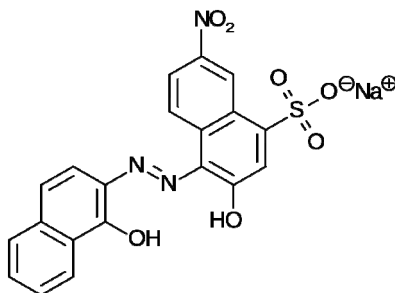
де $[\text{MeInd}]^-$ – комплексна сполука іону металу з індикатором; H_2Y^{2-} – умовна позначка трилону Б; $[\text{MeY}]^{2-}$ – комплексна сполука іону металу з трилоном Б; HInd^{2-} – індикатор.

Розрізняють універсальні індикатори, які взаємодіють із багатьма іонами металів (еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий, мурексид, тощо), і специфічні, які реагують із іонами тільки даного металу. Металохромні індикатори у водних розчинах нестійкі, тому їх застосовують у вигляді суміші із хлоридом натрію у співвідношенні 1:100.

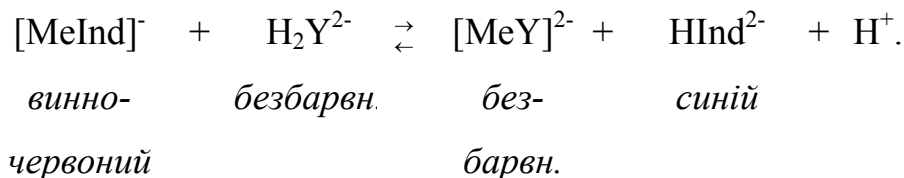
Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т), як і більшість металохромних індикаторів, проявляє кислотно-основні властивості, і залежно від рН середовища може існувати в трьох по-різному забарвлених формах: при рН < 7 реагент винно-

червоний, при рН 7÷11 – синій, а при рН 11,5 – оранжево–жовтий. У слаболужному середовищі (рН 7÷11) він взаємодіє з іонами магнію, кальцію, цинку, кадмію тощо, утворюючи забарвлені у винно–червоний колір комплексні сполуки.

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



Механізм зміни забарвлення індикатора можна умовно зобразити так:



Така реакція можлива за умови, що константа стійкості комплексу $[\text{MeInd}]^-$ менша за константу стійкості комплексної сполуки $[\text{MeY}]^{2-}$. Аналогічні міркування застосовні для будь–якого іншого індикатора, наприклад, мурексиду.

При додаванні ЕДТА іони металу утворюють із ним більш стійкі комплексні сполуки, і в точці стехіометричності розчин здобуває синій колір, властивий еріохрому чорному Т при рН 7–11.

Вплив рН середовища на комплексонометричне титрування

При комплексонометричному титруванні найбільш важливе значення має рН розчину, що титрується. При утворенні комплексу певного катіону металу з комплексоном у результаті вищенаведеної реакції виділяються іони водню та рН розчину знижується. Щоб підтримати рН середовища на постійному і заданому рівні, необхідно проводити титрування в присутності аміачної буферної

суміші (рН 8÷9) або лугів. Для запобігання утворення осадів і з метою маскування окремих супутніх катіонів у розчин вводять комплексоутворюючі сполуки: тартрати, оксалати, фториди, тощо.

Комплексометричне визначення загальної твердості води. Приготування розчину трилону Б (вторинний стандарт)

Розчин трилону Б (0,05М) готують точно за взятою на аналітичних терезах наважкою препарату (марки х. ч.). Його хімічна формула $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$, молярна маса – 372,2 г/моль. Для роботи готують 200–250 мл розчину трилону Б ($M_e = 186,1$ г/моль).

Трилон Б добре розчиняється у воді при нагріванні. Після розчинення його наважки в мірній колбі (1,0 л) в невеликому об'ємі води розчин прохолоджують і доводять дистильованою водою до мітки.

Стандартизація розчину трилону Б

Стандартизацію розчину трилону Б проводять за допомогою розчину сульфату магнію 0,05 моль/л (первинний стандарт) з індикатором еріохромом чорним Т.

Для цієї мети в колбу для титрування відбирають 10 мл розчину $MgSO_4$ 0,05 н, додають 10 мл аміачного буфера та 20 – 30 мг індикатора із кінчика шпателя. Титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення із винно-червоного в синє. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів розраховують середнє значення.

Визначають молярну концентрацію еквівалента трилону Б за формулою:

$$C_{ТрБ} = \frac{C_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{ТрБ(серед.)}}$$

де $C_{ТрБ}$ – молярна концентрація еквівалента трилону Б [н]; C_{MgSO_4} – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину сульфату магнію [н]; V_{MgSO_4} – об'єм аліквотної частини стандартного розчину сульфату магнію [мл]; $V_{ТрБ(серед.)}$ – середній об'єм трилону Б, витраченого на титрування [мл].

Визначення загальної твердості води

Загальна твердість води обумовлена присутністю в ній всіх розчинних солей (гідрокарбонатів, нітратів, хлоридів) кальцію і магнію.

Реагенти: трилон Б, стандартизований розчин; аміачна буферна суміш, рН 8...9; індикатор – еріохром чорний Т, суха суміш із NaCl у співвідношенні 1:100.

Для визначення загальної твердості води за допомогою мірної піпетки відбирають 50 або 100 мл води, додають 10 мл аміачної буферної суміші та 20 – 30 мг індикатора еріохрому чорного Т з кінчика шпателя. Титрують із бюретки розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно–червоного в синій колір. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів розраховують середнє значення.

Визначають загальну твердість води за формулою:

$$T_{H_2O} = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ(серед.)}} \cdot 1000}{V_{H_2O}}$$

де T_{H_2O} – загальна твердість води, [ммоль/л]; $C_{\text{ТрБ}}$ – молярна концентрація еквівалента стандартизованого розчину трилону Б, [н]; $V_{\text{трБ (серед.)}}$ – середній об'єм трилону Б, витраченого на титрування аналізованої проби води, [мл]; V_{H_2O} – об'єм аналізованої води, [мл].

ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

В основу методів осаджувального титрування покладені реакції утворення важкорозчинних сполук. Таких реакцій існує велика кількість, але тільки деякі з них можна використовувати в титриметричному аналізі. Це пояснюється тим, що утворення важкорозчинного осаду утруднює спостереження за зміною забарвлення індикаторів, осади утворюються повільно, особливо при досягненні кінцевої точки титрування. Крім того, осади здібні адсорбувати своєю поверхнею іони, які присутні в розчині, що аналізується.

Кінець титрування в методах осаджувального титрування можливо фіксувати за допомогою індикаторів або без них. Якщо індикатор не застосовують, то титрують до закінчення утворення осаду (або помутніння) в місці падіння краплі титранту. Слід визначити, що в цих методах немає загальних індикаторів: в кожному випадку вибирають індикатор в залежності від реакції, умов її проведення та порядку титрування.

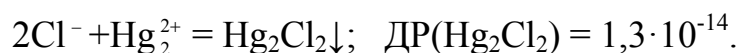
Важливими умовами використання реакцій утворення важкорозчинних осадів є такі:

1. осад повинен бути практично нерозчинним;
2. осадження важкорозчинної сполуки повинно проходити достатньо швидко (утворення пересичених розчинів небажано);
3. результати титрування не повинні викривлятися явищем співосадження;
4. можливість фіксування кінцевої точки титрування.

Назва методів осаджувального титрування виникає від назви робочих розчинів, які використовують. До них відносяться аргентометрія, тіоціанатометрія (роданометрія), меркуро- і меркуриметрія.

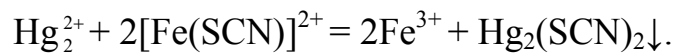
МЕРКУРОМЕТРІЯ

Меркурометричний метод заснований на титруванні розчинів хлоридів і йодидів робочим розчином нітрату ртуті(I) – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



Індикатори методу – розчин роданіду (тіоціанату) феруму(III) або розчин дифенілкарбазону.

Тіоціанат феруму(III) одержують безпосередньо в розчині галогеніду, що титрується, додаючи до нього 1мл 0,05 моль/л NH_4SCN та 2 мл концентровано-го розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. З'являється червоне забарвлення внаслідок утворення комплексного іона $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Червоне забарвлення розчину не зникає під час титрування, поки в ньому знаходиться надлишок іонів галогеніду. При повному їхньому зв'язуванні після точки стехіометричності в розчині з'являється надлишок титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Розчин знебарвлюється внаслідок осадження іонів SCN^- іонами Hg_2^{2+} у вигляді більш міцної сполуки:



При титруванні проводять контрольний дослід і віднімають від результатів титрування об'єм титранта, витраченого на взаємодію з індикатором. Індикатор дифенілкарбазон (2–3 краплі 1–2 %-ного спиртового розчину) додають до розчину галогеніду, що титрується, перед закінченням титрування. У точці стехіометричності з'являється осад інтенсивно синього кольору.

Дифенілкарбазон вважають адсорбційним індикатором. Дифенілкарбазон дозволяє провести визначення галогенідів, а також солей ртуті (I) в сильно кислому середовищі, а також у каламутних і забарвлених розчинах.

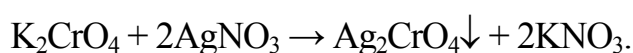
У якості робочого розчину в методі застосовують розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ із молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л, який готують із нітрату ртуті(I), розчиняючи його в розчині HNO_3 із молярною концентрацією HNO_3 0,2 моль/л. Титр приготовленого розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ встановлюють за розчином хімічно чистого хлориду натрію.

При застосуванні меркуриметричного титрування необхідно дотримувати обережності, тому що солі ртуті отруйні.

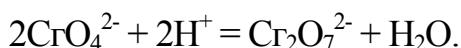
АРГЕНТОМЕТРИЯ

В аргентометрії робочим розчином служить розчин нітрату аргентуму AgNO_3 . Використовують робочі розчини з молярною концентрацією нітрату аргентуму 0,1; 0,05; 0,02 і 0,01 моль/л. Титр розчину AgNO_3 установлюють за наважкою перекристалізованого і висушеного до постійної маси NaCl або KCl . При визначенні Ag^+ використовують робочий розчин KCl або NaCl , які готують за точною наважкою хлориду калію або хлориду натрію.

Метод Мора призначений для визначення хлоридів і бромідів. Індикатор (хромат калію) з нітратом аргентуму утворює цегляно-червоний осад Ag_2CrO_4 :



Індикатор застосовують у вигляді 5 %-ного розчину. При титруванні хлоридів і бромідів утворюється білий осад AgCl або жовтувато-білий осад AgBr . У присутності галогенід-іонів осад Ag_2CrO_4 не утворюється, тому що його розчинність ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) більша, ніж розчинність AgCl ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і AgBr ($7,94 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Отже, з розчинів при титруванні, насамперед, випадають осади галогенідів аргентуму. Після практично повного осадження AgCl або AgBr у розчині з'являється надлишок AgNO_3 , що взаємодіє з K_2CrO_4 , і утворює цегляно-червоний Ag_2CrO_4 . Осади галогенідів аргентуму забарвлюються при цьому в рожевий колір. Метод Мора можна використовувати тільки в нейтральному або слабколужному середовищі ($\text{pH} = 7 - 10$). У кислому середовищі K_2CrO_4 перетворюється в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не має індикаторних властивостей внаслідок високої розчинності $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. У сильно лужному середовищі нітрат аргентуму перетворюється в AgOH , що розкладається на Ag_2O і H_2O :



Визначенню хлоридів і бромідів за методом Мора заважають катіони Ba^{2+} , Bi^{3+} тощо, які утворюють осади з K_2CrO_4 , а також заважає NH_3 , який дає комплексні сполуки із солями аргентуму. Визначати методом Мора йодиди і тіоціанати не можна, тому що осади AgI і AgSCN здатні адсорбувати індикатор, тому рожеве забарвлення з'являється до точки стехіометричності, що приводить до помилкових результатів.

РОЗДІЛ 3

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Лабораторна робота № 7

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Потенціометричний аналіз належить до електрохімічних методів аналізу. *Метод заснований* на вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним та стандартним електродами, які занурюють в досліджуваний розчин. Потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації речовини в розчині, співвідношення редокс-пар, їх природи та температури. Індикаторні електроди можуть бути металевими, скляними, мембранними (іонселективними). Значення реального електрохімічного потенціалу для металевого електроду визначається рівнянням Нернста (див. стор. 22):

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_e} \lg [M^{n+}].$$

Електродний потенціал – це різниця потенціалів, яка виникає між металевою пластинкою та розчином його солі.

Якщо в розчині існують іони одного металу в різних ступенях окислення (тобто протікає окисно-відновна реакція), то використовують інертний металічний електрод (платиновий), потенціал якого залежить від співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм іонів:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_e} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Потенціал стандартного електроду в умовах даного експерименту – величина постійна, яка не залежить від концентрації речовини в розчині. Електродами зрівняння можуть бути хлоридсрібляний, каломельний, водневий.

Потенціометрія існує в двох варіантах використання:

- **пряма потенціометрія** – використовується для кількісного визначення речовин за прямим вимірюванням потенціалу індикаторного електроду, частіше всього іоноселективного (визначення рН, рМ, рАп);

– **потенціометричне титрування**, при якому виникає різка зміна значення потенціалу (скачок титрування) поблизу точки стехіометричності, що пов'язано зі зміною складу редокс-пар до і після точки стехіометричності. Об'єм титранту в точці стехіометричності визначають за кривою титрування, яку будують в координатах $E = f(V)$ або $pH = f(V)$.

Тип індикаторного електрода при потенціометричному титруванні залежить від типу хімічної реакції, яка протікає в розчині:

Тип реакції	Індикаторний електрод
нейтралізація	з рН-функцією
осадження	з рМ- і рАп-функцією
комплексоутворення	з рМ-функцією
окислення-відновлення	інертні електроди з благородних металів

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Потенціометричне визначення оцтової кислоти

У методі потенціометричного титрування точку стехіометричності визначають графічно за кривою титрування, яку будують у координатах $pH=f(V_{p-ну})$. Оцтова кислота – слабка ($K_d=1,74 \cdot 10^{-5}$), на кривій титрування спостерігається один стрибок.

Методика визначення

Прилади і реактиви: йономір ЕВ–74; скляний електрод з рН-функцією; склянка для титрування ємністю 50 мл; бюретка на 20–25 мл; магнітна мішалка; робочий розчин NaOH, 0,1 моль/л.

Розчин для аналізу, отриманий в колбі місткістю 50 мл ($V_{\text{колби}}$), доводять до мітки дистильованою водою. Беруть аліквотний об'єм розчину (5 мл) для аналізу та вносять його у стаканчик для титрування. В останній опускають скляний (індикаторний) і хлоридсрібляний (зрівняння) електроди, додають дистильовану воду до об'єму ≈ 25 мл і титрують 0,1 моль/л розчином NaOH, дода-

ючи щораз по 0,5мл. Записують у нижче наведену таблицю об'єм і одержуване значення рН, яке реєструє йономір. За даними титрування будують графік у координатах $pH = f(V_{NaOH})$. За отриманою кривою титрування графічним шляхом знаходять точку стехіометричності та визначають об'єм розчину гідроксиду натрію (V_{NaOH}), що пішов на титрування.

Вміст оцтової кислоти обчислюють за формулою:

$$Q_{CH_3COOH} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_e CH_3COOH \cdot V_{м.колби}}{V_{ал.} \cdot 1000}$$

де Q_{CH_3COOH} – вміст оцтової кислоти, [г]; C_{NaOH} – молярна концентрація еквівалента розчину гідроксиду натрію, [н]; V_{NaOH} – об'єм розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування аналізованої проби розчину оцтової кислоти, [мл]; $M_e CH_3COOH$ – молярна маса еквівалента оцтової кислоти; $V_{м.колби}$ – об'єм мірної колби [мл]; $V_{ал.}$ – об'єм аліквотної частини аналізованого розчину оцтової кислоти, [мл].

Лабораторна робота № 8

ФОТОМЕТРІЯ

Колориметричні, фотоколориметричні та спектрофотометричні методи аналізу засновані на вимірюванні інтенсивності електромагнітного випромінювання (далі світла), яке пройшло крізь забарвлений розчин. В колориметрії та фотоколориметрії світло – поліхроматичне, в спектрофотометрії – монохроматичне (випромінювання певної довжини хвилі). При проходженні крізь забарвлений розчин монохроматичного випромінювання з інтенсивністю (I_0), частина його поглинається (I_p), (якщо розчин прозорий, не містить осаду, то світло практично не розсіюється, тобто $I_p = 0$), а частина проходить крізь розчин (I), при цьому інтенсивність світла зменшується в I_0/I раз. Логарифм відношення початкової інтенсивності світла (I_0) до інтенсивності світла, що пройшло крізь усю товщу (l) забарвленого розчину (I) називається оптичною густиною $A = \lg I_0/I$.

Залежність оптичної густини (A) забарвленого розчину від концентрації речовини (C , моль/л) та товщини поглинаючого шару (l , см) визначається основним законом світлопоглинання Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, величина якого постійна для кожної речовини і залежить від її природи, температури та довжини хвилі монохроматичного випромінювання. Молярним коефіцієнтом світлопоглинання називають оптичну густину розчину з концентрацією 1 моль/л при товщині поглинаючого шару 1 см. Чим більше значення ε , тим меншу концентрацію можна визначити (більша чутливість визначення).

Для фотометричного визначення необхідно:

- вибрати реагент для утворення забарвленої сполуки. Для цього потрібно, щоб продукт реакції мав незмінний склад, який би відповідав певній хімічній формулі, був стійкий та не змінював свій колір у часі; розчини повинні бути прозорими та забарвленими з максимальним значенням ε ;

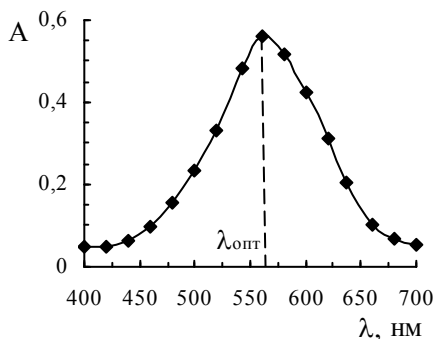


Рис. 1. Спектр поглинання

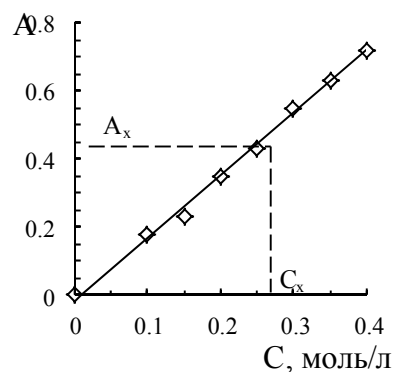


Рис. 2. Градувальний графік

- вибрати довжину хвилі $\lambda_{\text{опт}}$ або відповідний світлофільтр. Для цього реєструють спектри поглинання, які характеризують розподіл поглинаючої здатності розчину залежно від довжини хвилі $A = f(\lambda)$ (див. графічну залежність на рис. 1);
- вибрати товщину кювети так, щоб значення A не перевищували $0,5 \div 0,6$.

Поглинання світла вимірюють на фотоелектро-колориметрах або спектрофотометрах. Кількісне визначення проводять за методом градувального графіку (рис.

2). Для цього готують серію стандартних розчинів з відомими концентраціями досліджуваної речовини, додають необхідні реагенти та вимірюють оптичну густину цих розчинів при оптимальних $\lambda_{\text{опт}}$ та l кювети відносно розчину порівняння (холостого розчину). В якості розчину порівняння використовують дистильовану воду (якщо всі реагенти не забарвлені) або розчин, який містить всі реагенти крім досліджуваного. Будують градувальний графік в координатах $A = f(C)$ та визначають концентрацію речовини досліджуваного розчину C_x , за допомогою попередньо обмірюваної величини оптичної густини (A_x) цього розчину (див. графічну залежність на *рис. 2*).

Фотометричне визначення купруму(II)

Метод заснований на утворенні іонами купруму(II) з водним розчином аміаку комплексної сполуки синього кольору:



Методика визначення

Прилади і реактиви: фотоколориметри – ФЭК–56М, ФЭК–60 або КФК; сульфат купруму, стандартний розчин 0,5 мг/мл (готують розчиненням 1,9647 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у мірній колбі місткістю 1 л з додаванням 5 мл конц. H_2SO_4); водний розчин аміаку, 1:1.

Для побудови градувального графіку в ряд мірних колб місткістю 100 мл вміщують 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 мл стандартного розчину сульфату купруму, нейтралізують розчином аміаку до появи слабого помутніння, потім додають по 30 мл розчину аміаку, доводять до мітки дистильованою водою та перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів відносно дистильованої води в кюветах з $l = 5$ см. За результатами вимірювань будують градувальний графік у координатах: оптична густина (A) – концентрація купруму(II) ($C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/мл).

Досліджуваний розчин аналізують згідно з методикою наведеною вище.

Концентрацію купруму(II) визначають графічним шляхом, та розраховують масу купруму(II) за формулою:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = C_x \cdot V_{\text{м.колби}}$$

де $m_{\text{Cu}^{2+}}$ – маса купруму(II) [мг]; C_x – концентрація купруму(II), яка знайдена за допомогою градувального графіку [мг/мл]; $V_{\text{м.колби}}$ – об'єм мірної колби [мл].

РОЗДІЛ 4

МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ І КОНЦЕНТРУВАННЯ

ХРОМАТОГРАФІЯ

Під хроматографією розуміють процес розділення сумішей речовин, заснований на кількісних відмінностях властивостей компонентів при безперервному перерозподілі їх між двома контактуючими фазами, одна з яких *нерухома*, а інша має постійний напрямок руху (*рухома фаза*).

Хроматографію використовують у наступних випадках:

- для розділення складних сумішей на компоненти;
- для визначення ступеня чистоти або однорідності хімічних сполук;
- ідентифікації речовин;
- кількісного визначення компонентів суміші.

Існують різні *варіанти класифікації хроматографічних методів*, в основі яких лежить:

I. Агрегатний стан рухливої фази:

1. Рідинна хроматографія.
2. Газова хроматографія:
 - а) газотверда (газо-адсорбційна);
 - б) газорідинна.

II. Механізм розділення:

1. Адсорбційна (рідинна, газова).
2. Розподільна.
3. Осадова.
4. Іонообмінна.

III. Техніка виконання аналізу:

1. Колонна.
2. Капілярна.
3. Площинна (паперова, тонкошарова).

РОЗПОДІЛЬНА ХРОМАТОГРАФІЯ

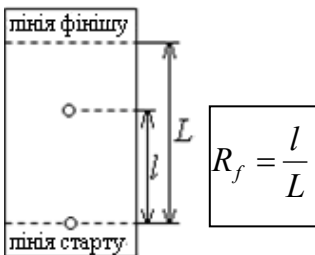
Розподільна хроматографія заснована на розходженні величин коефіцієнтів розподілу окремих компонентів між рухомою і нерухомою фазами. Для хроматографування необхідна наявність двох фаз: нерухомої (полярні розчинники: вода, метиловий спирт) і рухомої (менш полярні рідини, що не змішуються з водою: хлороформ і ін.), а також твердого носія (папір, силікагель, алюмінію оксид).

Особливо важливе значення мають такі види розподільної хроматографії: паперова і тонкошарова.

Розподільна хроматографія на папері

Цей спосіб заснований на різному розподілі речовин суміші між двома рідинами, що не змішуються.

Як носія нерухомої фази використовують хроматографічний папір, що утримує у своїх порах воду (нерухомий розчинник). При обробці папера розчинником, нанесені на папір речовини, які визначають, переходять у рухому фазу і, рухаючись з різними швидкостями по капілярах папера, розділяються, утворюючи *хроматограму*.



Паперову хроматографію поділяють на:

- ◇ *висхідну* – одержують під час пересування рухливого розчинника по порах папера знизу нагору;
- ◇ *спадну* – одержують під час пересування рухливого розчинника по порах папера зверху вниз;
- ◇ *кругову* – одержують під час пересування рухливого розчинника по колу.

Здатність речовини до пересування на папері характеризується величиною R_f , що показує відношення швидкості руху речовини (l), яку визначають, до швидкості руху розчинника (L).

Розподільна хроматографія в тонкому шарі сорбенту

Тонкошарова хроматографія є одним з найбільш зручних, швидких і досить точних методів розподілу й ідентифікації як органічних, так і неорганічних сполук.

Розрізняють тонкошарову хроматографію з *закріпленням шаром сорбенту* (сорбент закріплюють на пластині за допомогою фіксатора) і з *незакріпленням шаром*. Як сорбент використовують силікагель, алюмінію оксид і ін.

Хроматографування проводять у спеціальних камерах для хроматографування.

Нанесення досліджуваних проб і хроматографування виконують аналогічно методу паперової хроматографії, використовуючи приведену нижче методику.

Хроматографія в тонкому шарі сорбенту має ряд переваг перед паперовою хроматографією:

- можливість використання в якості нерухомої фази різноманітних сорбентів;
- висока швидкість процесу хроматографування;
- можливість використання агресивних рухомих фаз, що взаємодіють з папером;
- можливість використання для прояву хроматограм агресивних реагентів, які взаємодіють з папером.

Для кількісної оцінки здатності розділення речовин розраховують величини R_f . Щоб запобігти впливу будь-яких побічних факторів на значення R_f , звичайно використовують *метод свідків*. Свідки (стандартні речовини), які хроматографують паралельно з речовиною, яку досліджують. Збіг значень R_f досліджуваної речовини й взятого в ролі свідка дає можливість установлювати їх тотожність.

Устаткування

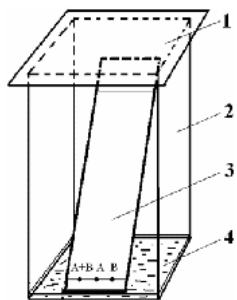


Рис. 3. Хроматографічна камера: 1 – кришка, 2 – батарейний стакан; 3 – хроматографічна пластина, 4 – елюент

Для проведення хроматографічних досліджень необхідно мати:

- хроматографічну камеру;
- розчинник або систему розчинників для хроматографування;
- фільтрувальний папір, насичений нерухомою фазою, або готові для тонкошарової хроматографії пластини;
- розчини досліджуваних речовин.

Методика проведення хроматографічних визначень

Проведення висхідної паперової або тонкошарової хроматографії складається з наступних операцій.

1. Підготовка хроматографічної камери

У хроматографічну камеру, що представляє собою скляний посуд із притертою кришкою (рис.3), вносять систему розчинників для хроматографування (рухома фаза), ретельно закривають камеру і залишають не менш чим на 2 години для насичення.

2. Підготовка хроматографічного папера і пластин

Хроматографічний папір, нарізаний відповідно до форми і розміру камери, просочують нерухомою фазою (наприклад, буферним розчином), висушують.

Пластину «Silufol» розрізають на смуги визначеної ширини відповідно до розмірів хроматографічної камери.

3. Нанесення розчинів аналізованих речовин

На висушеному папері або пластині «Silufol» на відстані 1÷2 см від краю відзначають олівцем лінію «старт», а через 10 см лінію «фініш». На лінії

«старт» крапками позначають місця нанесення проб так, щоб між ними була відстань $2,5 \div 3,0$ см, а від краю смуги $1,5 \div 2,0$ см. Досліджувані розчини наносять мікропіпеткою або капіляром. Після усмоктування розчини наносять ще раз, при цьому діаметр плями повинний бути не більш ніж 0,5 см.

Хроматографічний папір або пластину поміщають у камеру для хроматографування.

4. Проявлення хроматогам і обчислення хроматографічних констант

Хроматографування закінчують, коли розчинник досягає лінії "фініш". Папір або пластину висушують. Виявляють хроматограму в УФ-світлі, парами йоду, наносять (або обприскують) розчин відповідного проявника.

Лабораторна робота № 9

РОЗДІЛЕННЯ І ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ МЕТОДОМ ОДНОМІРНОЇ ВИСХІДНОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Цей метод використовується для розділення і виявлення катіонів в одній з наступних комбінацій:

- | | |
|--|--|
| 1. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ; | 5. Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ; |
| 2. Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ; | 6. Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ; |
| 3. Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ; | 7. Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} ; |
| 4. Al^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ; | 8. Cr^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} . |

Більшість катіонів утворюють невидимі зони на поверхні папера, тому для їх виявлення хроматограму обробляють розчинами органічних або неорганічних реагентів-проявників (техніка виконання лабораторної роботи описана вище). Для визначення положення кожного катіону на поверхні хроматограми необхідно знати відповідні величини R_f (табл.7).

**Значення R_f катіонів (система розчинників
«НСІ – ацетон» 8 об. % НСІ конц., 5 об. % Н₂О дист.,
87 об. % ацетон) і реагентів для їх визначення**

<i>Катіон</i>	<i>R_f</i>	<i>Реагенти</i>	<i>Колір зони</i>
Cr ³⁺	0,02	NaOH (2 н), H ₂ O ₂ (3% р-н), бензидин	Синій
Ni ²⁺	0,13	Диметилглюксим, пари NH ₄ OH	Червоний
Al ³⁺	0,15	Алізарин, пари NH ₄ OH	Рожевий
Mn ²⁺	0,25	NaOH (2 н), бензидин	Синій
Co ²⁺	0,54	Тіоціанат калію (KSCN нас. р-н), бензол	Синій
Pb ²⁺	0,70	Йодид калію (КJ)	Жовтий
Cu ²⁺	0,77	Гексаціаноферрат(II) калію (K ₄ [Fe(CN) ₆])	Червоно-бурий
Zn ²⁺	0,94	Дитизон	Червоний
Cd ²⁺	1,0	Сульфід натрію (Na ₂ S)	Жовтий
Bi ³⁺	1,0	8-оксихинолін, Йодид калію (КJ)	Помаранчевий
Fe ³⁺	1,0	Гексаціаноферрат(II) калію (K ₄ [Fe(CN) ₆])	Синій

ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ

Даний метод заснований на оборотному, стехіометричному обміні іонів, які знаходяться в досліджуваному розчині, на іони, що входять до складу іонообмінника.

В залежності від здатності іонообмінника обмінювати катіони або аніони, вони відповідно розділяються на *катіоніти* і *аніоніти*. Існують іоніти, що виявляють амфотерні властивості та здатні обмінювати і катіони, і аніони. *Іонообмінники* – це органічні високомолекулярні сполуки, які обмежено набухають у водних розчинах електролітів або в полярних розчинниках і мають іоногенні групи.

Від ступеня дисоціації іоногенних груп залежить ступінь кислотності або основності іоніту. Відповідно до цього розрізняють такі іоніти:

- *сильнокислотні катіоніти*, що містять сильнодисоціюючі кислотні групи (сульфокислотні, фосфорнокислотні);
- *слабокислотні катіоніти*, що містять слабодисоціюючі кислотні групи (карбоксільні, фенольні);
- *високоосновні аніоніти*, що містять четвертинні амонійні або піридинові угруповання;
- *низкоосновні аніоніти*, що містять первинні, вторинні, третинні аміногрупи.

Якість іонообмінних смол характеризують їх сорбційною ємністю і хімічною стійкістю.

Активність сорбенту (ємність) умовно характеризують кількістю електrolіту, що поглинається одиницею маси або об'ємом сорбенту.

Процес іонного обміну можна представити наступними рівняннями:

- катіонний процес: $RH + KtAn \rightarrow RKt + HAn$
- аніонний процес: $ROH + KtAn \rightarrow RAn + KtOH$,

де RH, ROH – робочі форми катіоніту й аніоніту відповідно; RKt, RAn – сольові форми катіоніту й аніоніту відповідно; KtAn – сіль складу: катіон Kt^+ , аніон An^- , які приймають участь в іонному обміні; HAn, KtOH – кислота і основа відповідно, які виділилися в процесі іонного обміну.

Кількісний аналіз методом іонообмінної хроматографії складається з наступних операцій:

- 1) підготовка іоніту і заповнення сорбційної колонки;
- 2) регенерація іоніту;
- 3) пропускання розчину речовини, яка досліджується, через шар іоніту;
- 4) визначення речовини, яку досліджують, у фазі сорбенту або після проведення десорбції в елюаті за допомогою хімічного або фізико-хімічного методу.

Розділення і виявлення катіонів і аніонів методом іонообмінної хроматографії

Хроматографічне виявлення забарвлених катіонів

При сорбції забарвлених аквакомплексів іонів металів катіонообмінником типу оксиду алюмінію, який забарвлений у білий колір, одержують кольорові *внутрішні хроматограми*. У процесах, що відбуваються на оксиді алюмінію, основну роль грає іонний обмін. Al_2O_3 (кисла форма) взаємодіє з катіонами завдяки наявності на поверхні сорбенту гідроксильних груп.

Метод може бути використаний для виявлення катіонів в одній з наступних комбінацій розчинів відповідних солей:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1. $Co(NO_3)_2 + Cr(NO_3)_2$ | 4. $NiCl_2 + FeCl_3$ |
| 2. $Co(NO_3)_2 + FeCl_3$ | 5. $NiCl_2 + Cu(CH_3COO)_2$ |
| 3. $Co(NO_3)_2 + Cu(CH_3COO)_2$ | 6. $FeCl_3 + Co(NO_3)_2 + CuSO_4$ |

Методика роботи. Змішують у рівних об'ємах розчини зазначених вище солей. У сорбційну колонку (діаметром 5÷8 мм), заповнену катіонообмінником Al_2O_3 (кисла форма), вносять 0,5÷1,0 мл досліджуваного розчину. Як тільки рівень розчину досягне рівня катіонообмінника, додають у колонку 1 мл дистильованої води. Після того як елюент досягає кінця стаціонарної фази, спостерігають утворення забарвлених зон окремих катіонів. За кольором останніх роблять висновки.

ЕКСТРАКЦІЯ

Екстракція – це процес переносу розчиненої речовини з однієї рідкої фази в іншу, що не змішується з нею, рідку фазу. В якості однієї рідкої фази звичайно буває вода, а в якості іншої – органічний розчинник.

Екстракційний реагент – реагент, що утворює з іонами металів комплексні сполуки, які можна екстрагувати.

Екстрагент – це органічний розчинник (суміш розчинників), що містить або не містить екстракційний реагент і елемент, який екстрагують, а також речовини з водної фази.

Екстракт – органічна фаза, відділена від водної фази, яка містить сполуки, які екстрагували.

Реекстракція – процес зворотного вилучення речовин з органічної фази у водну.

Реекстрагент – розчин, який використовують для реекстракції.

Основна умова екстракції будь-яких часток – електронейтральність і низька полярність часток, які екстрагують.

Якщо густина органічного розчинника (ОР) більше густини води, органічна фаза знаходиться знизу, а якщо густина ОР менше густини води, органічна фаза розташовується зверху.

Для екстракції органічних речовин і координаційних сполук елементів використовуються *органічні розчинники різної природи*:

- вуглеводні (гексан, циклогексан, бензол, толуол);
- хлорпохідні вуглеводнів (хлороформ, чотирьоххлористий вуглець);
- спирти (ізоаміловий, н-бутіловий, ізобутіловий, циклогексанол);
- прості і складні ефіри (діетиловий ефір, амілацетат, бутилацетат);
- кетони (метілізобутилкетон, метилетилкетон, циклогексанон).

При *виборі ОР* необхідно враховувати: природу ОР, діелектричну проникність, сольватуючу здатність, здатність брати участь у кислотно-основних взаємодіях.



Рис. 4. Ді-
лильні во-
ронки для
проведення
екстракції.

Екстракцію можна проводити, використовуючи ділильні воронки (рис.4), у які вносять усі необхідні реагенти і екстрагент. Після цього ділильну воронку закривають скляною пробкою і, притискаючи пробку вказівним пальцем, збовтують або плавно перевертають воронку протягом певного часу, звичайно 2÷3 хв. Після розшарування фази розділяють за допомогою крана і працюють з кожною фазою окремо.

Метод екстракції широко *застосовується в аналітичній хімії*:

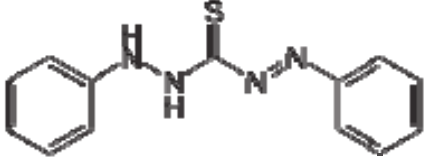
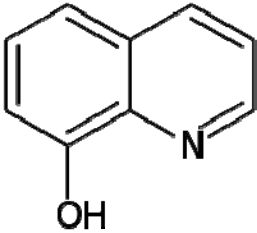
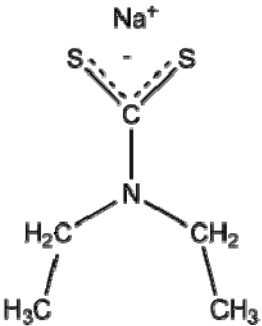
- для зниження межі виявлення і підвищення вибірковості реакцій;
- для розділення, виявлення елементів і концентрування їх "слідів";
- для вивчення реакцій комплексоутворення, стану речовини в розчині.

Методом екстракції можна визначити відповідні катіони дробовим методом, використовуючи реакції утворення катіонами забарвлених комплексів, наприклад, з органічними реагентами, з врахуванням впливу рН і речовин, що маскують, на екстракцію цих комплексів.

Розділення і виявлення катіонів методом екстракції

Для екстракційного вилучення іонів металів з розчинів використовують багато органічних реагентів. Наприклад, дитизон, 8-оксіхінолін і диетілдитіокарбамат є груповими реагентами, тому що утворюють комплекси з багатьма катіонами, які можна екстрагувати. Екстракційне вилучення відповідних комплексів проводять за допомогою хлороформу в пробірках, регулюючи рН розчину, чим можна досягти вибірковості екстракційного вилучення іонів (табл.8).

**Екстракція комплексних сполук деяких катіонів у вигляді комплексів
(екстрагент – хлороформ)**

Органічний реагент		Катіон	Область рН екстракції
Дитизон		Co^{2+}	3,5-10
		Mn^{2+}	8,0-10
		Ni^{2+}	4,0-10
		Zn^{2+}	2,5-10
		Bi^{3+}	0,2-1,5
8-оксихінолін		Fe^{3+}	1,2-5,5
		Mn^{2+}	6,4-10
		Ni^{2+}	2,6-10
		Zn^{2+}	4,0-10
		Al^{3+}	5,0
		Mg^{2+}	9,0-10
Диетилдитіокарбамат натрію		Mn^{2+}	1,0-10
		Zn^{2+}	1,0-10
		Fe^{3+}	0-5
		Co^{2+}	0-10
		Ni^{2+}	0-8

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

1. Предмет аналітичної хімії. Основні аналітичні проблеми. Сучасний стан і тенденції розвитку аналітичної хімії.
2. Основні хімічні теорії і закони, які застосовуються в аналітичній хімії.
3. Основні типи реакцій і процесів в аналітичній хімії: кислотно – основні, комплексоутворення, окислювання – відновлення, осадження – розчинення.
4. Хімічна рівновага. Кінетична та термодинамічна константи рівноваги.
5. Активна концентрація. Іонна сила розчину.
6. Стан електролітів і неелектролітів у розчинах. Іонний стан елементів у розчинах в залежності від ступеня окислення та рН.
7. Кислотно – основна рівновага. Протолітична теорія кислот і основ. Кислотні та основні властивості розчинників.
8. Обчислення рН водних розчинів сильних та слабких електролітів.
9. Буферні розчини. Навести приклади.
10. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії.
11. Класифікація комплексних сполук. Константа стійкості.
12. Теоретичні основи взаємодії органічних реагентів з неорганічними іонами.
13. Окислювально-відновні реакції в аналітичній хімії. Визначення повноти і напрямку їх перебігу.
14. Фактори, які впливають на напрямок окислювально-відновних реакцій. Константа рівноваги окислювально-відновної реакції.
15. Добуток розчинності. Розрахунки розчинності малорозчинних речовин. Фактори, які впливають на розчинність.
16. Гравіметричний метод аналізу. Прямі та непрямі методи гравіметричного аналізу.
17. Найважливіші неорганічні та органічні осаджувачі. Загальна схема визначення елементів.
18. Механізм утворення осадів. Старіння осадів. Забруднення осадів.
19. Осаджувальна і гравіметрична форми. Обчислення в гравіметрії. Гравіметричний фактор.

20. Методи виявлення та ідентифікації іонів. Хімічні, фізико-хімічні, фізичні методи виявлення (якісний аналіз).
21. Характеристики аналітичних реакцій. Селективні й специфічні реакції, реагенти.
22. Класифікація катіонів і аніонів, розподіл їх на аналітичні групи. Дробний і систематичний хід аналізу.
23. Схеми якісного аналізу суміші іонів.
24. Мікрокристалоскопічний аналіз. Крапельний аналіз.
25. Методи виділення, розподілу і концентрування.
26. Класифікація екстракційних процесів у хімічному аналізі. Типи екстракційних систем. Головне правило екстракції.
27. Хроматографія. Класифікація хроматографічних методів.
28. Теоретичні основи титриметричного методу аналізу. Вимоги до реакцій, які використовуються в титриметрії. Класифікація титриметричних методів. Індикатори титриметричного методу, правила їх вибору.
29. Точка стехіометричності та кінцева точка титрування. Помилки титрування.
30. Методи кислотно-основного, окислювально-відновного, осаджувального і комплексометричного титрування. Їх сутність. Навести приклади.
31. Первинний та вторинний стандарти. Вимоги до них. Приклади стандартизації речовин.
32. Твердість води. Види твердості води та методи їх визначення.
33. Класифікація оптичних методів аналізу. Особливості молекулярних спектрів поглинання.
34. Абсорбційна спектроскопія. Оптична густина розчинів. Закон Бугера – Ламберта – Бера.
35. Фотометричні методи визначення неорганічних і органічних речовин. Вибір оптимальних умов проведення фотометричних реакцій.
36. Види електродів. Скляний електрод.
37. Електрохімічні методи аналізу. Загальна характеристика методів. Потенціометрія. Пряма потенціометрія. Потенціометричне титрування.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. В 2-х т. Том 2. – М.: Высшая школа, 2002. – 496 с.
2. Гождзінський С. М., Зайцев В. М., Калібабчук В. О., Рудковська Л. М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.
4. Аналитическая химия (химические методы анализа). Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1993. – 400 с.
5. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. - М.: Высшая школа. 1999.
6. Луцевич Д. Д., Мороз А. С., Грибальська О. В., Огурцов В. В.. Аналітична хімія. – Київ, 2003.
7. Базель Я. Р., Кормош Ж. О., Тирчо Ю. Б. Практикум з аналітичної хімії. - Ужгород, 1999.
8. Пономарев В. Д. и др. Аналитическая химия. Ч.1: Теоретические основы. Качественный анализ.–М.: Высшая школа, 1982.–301 с.
9. Пономарев В.Д. и др. Аналитическая химия. Ч.2: Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
- 10.Алексеев В. И. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 584 с.
- 11.Алексеев В.Н. Количественный анализ.–М.: Химия, 1972.–504 с.
- 12.Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницькій І.В. Аналітична хімія. – К. Вища школа, 1982. – 544 с.
- 13.Мурашова В. Й. и др. Качественный химический дробный анализ. - М.: Химия. 1976.
- 14.Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. - Л.: Химия. - 1984.
- 15.Лабораторные работы по фармацевтической химии. Под ред. В. Г. Бешкова. - М.: Высшая школа. 1989.

Навчальне видання

Снігур Денис Васильович
Чеботарьов Олександр Миколайович
Гузенко Олена Михайлівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Практикум
За редакцією авторів

Підп. до друку 2020. Формат 60x84/16.
Умов.-друк. арк. 5,70. Тираж 20 прим.
Зам. № 2172.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua
Свідоцтво ДК № 4215 від 22.11.2011 р.