



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»

Інститут природничих наук

Хацевич О.М., Федорченко С.В., Стецьків А.О.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Івано-Франківськ, 2016

УДК 543 (061, 21, 24)

Рецензенти:

Курта Сергій Андрійович професор кафедри органічної та аналітичної хімії Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, кандидат технічних наук, доцент

Татарчук Тетяна Романівна доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, кандидат хімічних наук, доцент

Методичні вказівки до лабораторних робіт з аналітичної хімії :
[текст] / *Хацевич О.М., Федорченко С.В., Стецьків А.О.* / Природничий інститут; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2016. –172с.

В методичних вказівках коротко викладені теоретичні основи якісного та хімічного кількісного аналізу – гравіметрії та титриметрії, описані прийоми роботи з хімічним посудом, розглянуті способи вираження концентрації розчинів, способи приготування розчинів, подані контрольні запитання і запитання для самоконтролю та завдання для самопідготовки. Наведені методики виконання лабораторних робіт з якісного аналізу та хімічних методів кількісного аналізу, а саме гравіметричного методу, кислотно-основного, комплексонометричного і йодометричного титрування, та статистична обробка результатів аналізу.

Методична розробка призначена для студентів, які навчаються за напрямом підготовки 6.040101 – “хімія”.

УДК 543 (061, 21, 24)

© Хацевич О.М., Федорченко С.В., Стецьків А.О., 2014
© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2016

З М І С Т

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ І ТЕХНІКА ВИКОНАННЯ АНАЛІЗУ	7
РОЗДІЛ 2. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	23
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1. Реакції катіонів I аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією	30
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2. Реакції катіонів II аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією	37
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3. Реакції катіонів III аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією	47
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4. Реакції катіонів IV аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією	59
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5. Реакції катіонів V аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією	79
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6. Реакції аніонів I-III аналітичних груп	93
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7. Аналіз сухої солі, розчинної у воді	109
РОЗДІЛ 3. КІЛЬКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ	123
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8. Встановлення нормальної концентрації і титру розчину NaOH за оксалатною кислотою.	127
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9. Визначення вмісту натрій гідроксиду і натрій карбонату при їх спільній присутності	133
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10. Йодометричне визначення вмісту натрій сульфату в розчині	140
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №11. Визначення вмісту магній сульфату у розчині комплексометричним методом	151
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №12. Гравіметричне визначення вмісту барію в барій хлориді	165
ДОДАТКИ	171
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	173

ВСТУП

Аналітична хімія – одна із загальноосвітніх дисциплін, яка закладає теоретичні основи вивчення спеціальних дисциплін, найважливіших в системі освіти фахівця природничо-наукового профілю.

Це не просто дисципліна, що накопичує і систематизує знання; ця наука має величезне практичне значення в житті суспільства. Вона відшукує і створює засоби для хімічного аналізу та забезпечує його здійснення. Без ефективних хімічних аналізів неможливе функціонування основних галузей народного господарства, неможливий розвиток багатьох суміжних областей знань.

Аналітичну хімію поділяють на дві частини: якісний та кількісний аналіз.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які йони, функціональні групи або молекули входять до її складу. **Кількісний аналіз** визначає, скільки вказаних структурних частин речовин міститься у досліджуваній пробі. При дослідженні невідомих речовин якісний аналіз завжди передує кількісному.

Мета викладання дисципліни полягає в навчанні студентів теоретичних основ аналітичної хімії та набуття ними навичок практичного застосування методів якісного і кількісного аналізу для визначення сполук неорганічної та органічної природи, правильній оцінці отриманих результатів. Відповідно до навчального плану аналітичну хімію студенти напряму підготовки 6.040101 “хімія” вивчають впродовж третього та четвертого семестрів.

Вивчення курсу “Аналітична хімія” ґрунтується на знаннях з таких дисциплін як “Загальна та неорганічна хімія” “Будова речовини”, “Фізика”. Передбачається, що студент вміє виконувати окремі реакції відкриття катіонів та аніонів, може розрахувати концентрації H^+ , OH^- йонів, має уявлення про гідроліз солей різного типу, про комплексні та малорозчинні сполуки, і може на підставі ДР обчислити концентрації йонів в розчині (і навпаки), вміє урівнювати окисно-відновні реакції і т. д.

Методичні вказівки включають роботи з якісного аналізу йонів та кількісного визначення речовин хімічними титриметричними і гравіметричними методами аналізу. Зміст і об’єм кожної лабораторної

роботи проводиться згідно методичних вказівок, які укладено відповідно до робочої програми з аналітичної хімії для студентів напряму підготовки 6.040101 “хімія”.

Зміст методичних вказівок з **якісного** аналізу полягає в попередньому ознайомленні студентів з груповими, загальними і характерними реакціями йонів I-V аналітичних груп. Після ознайомлення з реакціями на дану групу йонів, студенти проводять самостійне дослідження з кожної теми, виконуючи аналіз невідомої їм суміші йонів цієї групи або декількох груп. Завершується вивчення якісного аналізу контрольним завданням на виявлення катіона та аніона в невідомій сухій солі.

Методичні вказівки з **кількісного хімічного** аналізу включають гравіметричний і титриметричний методи аналізу (роботи з кислотно-основного, окисно-відновного, комплексометричного титрування). Студенти самостійно готують робочі розчини, стандартизують їх, виконують індивідуальні навчальні і контрольні експериментальні задачі.

У процесі вивчення аналітичної хімії повинні бути поставлені і успішно вирішені конкретні завдання для засвоєння студентами якісного і кількісного хімічного аналізу.

При вивченні **якісного та кількісного хімічного** аналізу студенти повинні **знати**:

1. Предмет і завдання аналітичної хімії, перспективи її розвитку. Значення аналітичної хімії для практичної діяльності фахівців-хіміків.
2. Теоретичні основи якісного аналізу. Хіміко-аналітичні властивості йонів в залежності від положення відповідних елементів у періодичній системі Д.І. Менделєєва.
3. Основні положення теорії сильних та слабких електролітів.
4. Закон діючих мас та його використання для інтерпретації рівноваги в системі осад-насичений розчин, кислотно-основної рівноваги, рівноваги процесів комплексоутворення, протікання окисаційно-відновних процесів.
5. Основні поняття та види якісного хімічного аналізу; хімічні реактиви та посуд. Методи якісного визначення неорганічних речовин.
6. Кислотно-основний метод аналізу катіонів, поняття про сульфідний та аміачно-фосфатний методи аналізу.
7. Оснащення та техніку лабораторних робіт.

8. Систематичний хід аналізу катіонів кислотно-основним методом.
9. Характерні реакції катіонів та аніонів.
10. Теоретичні основи титриметричного та гравіметричного аналізу.
11. Основи теорії помилок і способи статистичної обробки результатів проведеного аналізу.
12. Загальні правила роботи і техніки безпеки в хімічній лабораторії, надання першої допомоги при нещасних випадках.

Студенти повинні **вміти**:

1. Самостійно працювати з навчальною, довідковою та методичною літературою з аналітичної хімії.
2. Правильно вибирати метод аналізу відповідно до поставленого аналітичного завдання і заданої точності визначення.
3. Виконувати основні прийоми роботи в хіміко-аналітичній лабораторії: мити хімічний посуд, працювати з нагрівальними приладами, центрифугою, мікроскопом. Проводити нагрівання, випаровування, прожарювання, осадження, декантацію, промивання.
4. Працювати з концентрованими кислотами та лугами, з органічними розчинниками та отруйними речовинами.
5. Виконувати пробіркові, крапельні, мікрокристалоскопічні реакції, реакції сухим і мокрим способом.
6. Складати схему аналізу катіонів та аніонів. Проводити аналіз катіонів, аніонів у водному розчині і в суміші твердих речовин систематичним та дробним методами. Виконувати аналіз сумішей сухих солей.
7. Володіти технікою виконання аналізу три гравіметричних і титриметричних визначеннях.
8. Правильно виконувати розрахунки результатів аналізу та оцінювати їх за допомогою методів математичної обробки.
9. Оформляти результати лабораторної роботи у вигляді протоколу, використовуючи при цьому необхідну довідкову та навчальну літературу.
10. Розв'язувати розрахункові та ситуаційні задачі з відповідних розділів якісного та кількісного хімічного аналізу.
11. Дотримуватися правил техніки безпеки та надавати першу допомогу при нещасних випадках в лабораторії аналітичної хімії.

РОЗДІЛ 1.

ОСНОВНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ І ТЕХНІКА ВИКОНАННЯ АНАЛІЗУ

1.1. Загальні методичні вказівки з підготовки до лабораторних занять

Приступаючи до лабораторної роботи, студент повинен пам'ятати, що успішне виконання аналізу залежить від:

- розуміння мети роботи і ознайомлення з теорією питання;
- ретельного і уважного виконання всіх операцій та точного дотримання умов проведення реакцій;
- дотримання чистоти і порядку та чіткого виконання правил техніки безпеки. Навіть невеликі забруднення посуду або реактивів можуть значно спотворити отримані дані.

Робоче місце хіміка-аналітика – лабораторний стіл, обладнаний полицями і ящиками для зберігання реактивів і посуду та оснащений підведенням електрики, газу, води, витяжною шафою.

Лабораторні роботи виконуються студентами індивідуально і самостійно під контролем викладача.

Для самостійного виконання студентами лабораторних робіт розроблені алгоритми, що описують послідовність хімічних експериментів, які необхідно провести.

Приступаючи до виконання роботи, студент повинен уважно прочитати її опис і відповідно до нього підготувати необхідний посуд та реактиви, розташувавши їх так, щоб зручно було ними користуватися.

Студент повинен провести дослідження, написати рівняння хімічних реакцій, описати спостереження в ході реакцій, обміркувати їх та написати висновки. Необхідно знати принципи методів аналізу і писати рівняння хімічних реакцій, які лежать в основі цих принципів. Якщо рівняння реакцій відсутні в методичних посібниках, їх потрібно знайти в підручниках.

У кінці кожного заняття проводиться захист лабораторної роботи, після того як студент виконав передбачений об'єм практичних робіт, набув практичних навиків з даної теми, відповів на теоретичні питання теми, оформив протокол з результатами виконаної роботи.

1.1.1. Самостійна робота на занятті:

- 1) аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань;
- 2) виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);
- 3) виконання лабораторної роботи;
- 4) обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- 5) обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

1.1.2. Порядок виконання лабораторних робіт:

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику обладнання, приладів, методику виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методику її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання апаратури, хімізму процесу і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд. Все зайве слід прибрати на полиці або в ящики стола.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту – використані розчини і реактиви, що стали непотрібними, виливають за вказівкою лаборанта, посуд миють і прибирають на місце, де він повинен зберігатися.
7. Скласти після виконання лабораторної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, навести графіки на міліметровому папері, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

1.1.3. Запитання для допуску до лабораторної роботи:

- 1) назвати тему і мету лабораторної роботи, пояснити зміст роботи;
- 2) назвати групові і специфічні реагенти на кожен досліджуваний катіон;
- 3) знати перебіг аналітичних реакцій (специфічних і групових); назвати аналітичний сигнал цих реакцій;
- 4) викласти послідовність операцій при проведенні аналітичних вимірів, зокрема при проведенні систематичного аналізу катіонів.
- 5) знати правила роботи в лабораторії і техніку безпеки.

1.1.4. Оформлення протоколів лабораторних занять

При підготовці до лабораторного заняття студентові необхідно вивчити теоретичний матеріал та заповнити протокол, в який вносяться результати виконання завдань.

Для оформлення протоколів лабораторних робіт використовують папір формату А-4 і відповідну папку, титульну сторінку оформляють за зразком:

Звіти
з лабораторних занять
студента (ки) II-го курсу групи _____
Інституту природничих наук

(Прізвище, ім'я, по батькові)

Кожна лабораторна робота оформляється згідно методичних вказівок і містить результати виконаної роботи.

Для закріплення вивченого матеріалу з якісного аналізу необхідно після виконання лабораторної роботи додатково створити таблиці за нижченаведеним зразком, які надалі можна використовувати як зручний довідковий матеріал для підготовки до контрольної роботи:

Групові і характерні реакції катіонів I аналітичної групи

Катіон	Реагент	Умови виконання реакції	Характеристика і властивості одержаних сполук	Рівняння хімічних реакцій
NH ₄ ⁺	NaOH	Слабке нагрівання	Характерний запах NH ₃ . Універсальний індикаторний папірець синіє	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

1.2. Основні правила техніки безпеки в лабораторії аналітичної хімії

1.2.1. Загальні правила

1. Перед початком кожного заняття в лабораторії аналітичної хімії необхідно засвоїти мету роботи, її теоретичну основу й приступити до виконання практичного завдання лише після складення продуманого плану роботи.

2. Під час роботи в лабораторії необхідно дотримуватись чистоти й порядку, а також правил техніки безпеки. Безпорядок і неакуратність при виконанні практичного заняття часто призводить до необхідності повторення виконаної роботи. Випадково розлиту на стіл речовину потрібно негайно прибрати, а стіл добре вимити.

3. Робота в лабораторії повинна бути організована таким чином, щоб при виконанні аналітичної операції, яка вимагає багато часу (осаджування, декантація, кип'ятіння, прожарювання тощо), одночасно можна виконувати й інші операції лабораторного заняття.

4. **Не можна нагрівати** пробірки з розчинами реагуючих речовин **безпосередньо на відкритому полум'ї пальника**, оскільки при цьому рідина може розбризкуватися з пробірки, що приводить до втрати досліджуваних розчинів, а іноді до нещасних випадків. У зв'язку з цим, пробірки слід нагрівати на водяній ванні. При нагріванні розчинів у пробірках не можна спрямовувати отвір пробірки на себе або на працюючих поряд студентів. Не можна дивитися зверху в пробірку з рідиною, що нагрівається, а також піднімати пробірку вгору і дивитися на вміст пробірки знизу.

5. У тих випадках, коли виникає необхідність перевірити запах речовини у пробірках або в колбах чи склянках, в яких зберігається речовина, необхідно легким помахом руки направити струмінь повітря від отвору посудини до себе і обережно понюхати.

6. Особливої обережності вимагає робота з центрифугою, яка може розвивати високу швидкість обертання. З метою безпеки при роботі з центрифугою необхідно:

а) в гніздах центрифуги встановити однакового об'єму і маси пробірки з досліджуваними речовинами і водою;

- б) не вмикати в електричну мережу центрифугу при відкритій кришці. Перед центрифугуванням її необхідно закрити кришкою;
- в) збільшувати кількість обертів плавно, користуючись реостатом;
- г) після закінчення центрифугування (на яке потрібно декілька хвилин), вимкнути струм і дати можливість диску центрифуги зупинитись без стороннього втручання;
- д) категорично забороняється працювати з несправною центрифугою.

7. Реактиви, дистильовану воду, газ, електроенергію в лабораторії необхідно витрачати економно.

8. Всі роботи з речовинами, при взаємодії яких утворюються шкідливі для організму або сполуки з неприємним запахом, необхідно проводити в спеціально призначеному для цього приміщенні (т.зв. сірководнева кімната) з посиленою вентиляцією, або у витяжній шафі. Категорично забороняється працювати з названими речовинами на робочому місці.

9. Щоб попередити псування каналізаційної системи в лабораторії, розчини сірководню, кислот, лугів тощо, слід зливати в спеціально відведений посуд. Розчини йодидів, солей Аргентуму і Меркурію необхідно зливати в окремі посудини з метою наступної їх регенерації.

10. Не допускати забруднення реактивів у лабораторії. Для цього:

- а) невикористані реактиви забороняється виливати чи висипати назад у посудину, в якій зберігались відповідні реактиви;
- б) тверді речовини необхідно брати шпателем або ложечкою, якими не дозволяється брати декілька різних реактивів без спеціального їхнього очищення;
- в) корки від посуду з реактивами необхідно класти на робоче місце стола так, щоб вони не торкалися стола своєю внутрішньою поверхнею. Категорично забороняється закривати посуд корками від іншого посуду без попереднього їхнього очищення;
- г) забороняється класти піпетки на поверхню робочого столу, їх слід класти в спеціальні штативи.

11. Слід виконувати всі реакції з невеликою кількістю досліджуваних речовин і реактивів. Для виконання більшості реакцій треба брати від декількох краплин до 1 см^3 досліджуваного розчину:

- а) необхідно пам'ятати, що більшість реакцій відбувається лише при створенні певних умов. У зв'язку з цим, як правило, реактив необхідно

додавати лише тоді, коли для цього підготовлений досліджуваний розчин (створене відповідне середовище, температура тощо);

б) якщо реакція повинна протікати в кислому чи лужному середовищі, то не слід додавати довільний об'єм розчину кислоти або лугу до досліджуваного розчину. Після додавання до розчину декількох крапель кислоти чи лугу, розчин слід збовтати, а потім спеціальною паличкою перенести на кусок індикаторного папірця краплю суміші і визначити таким чином рН середовища.

12. Якщо необхідно провести реакцію осадження, то в пробірку вносять невеликий об'єм досліджуваної речовини (від декількох крапель до $0,5 \text{ см}^3$ розчину), додають реактив і перевіряють утворення осаду. Якщо результат негативний, подальше додавання реактиву буде недоцільним.

13. Для проведення повного осадження після додавання реактиву та утворення осаду, потрібно перевірити повноту осадження в невеликому об'ємі фільтрату, додаючи до нього декілька крапель реактиву. Якщо при цьому утворюється осад, то необхідно додавати реактив до всього об'єму досліджуваного розчину. Коли ж досягнута повнота осадження, то фільтрат не повинен утворювати осад чи помутніння з реактивом.

14. Якщо осадження проводиться при нагріванні, то осад утворюється крупнозернистим і легко відділяється від розчину при фільтруванні чи центрифугуванні. В тому випадку, коли методичні вказівки чи підручники не рекомендують нагрівання, осадження проводять при кімнатній температурі.

1.2.2. Робота з кислотами і лугами

1. При роботі з концентрованими кислотами й лугами необхідно обережно поводитися з ними і слідкувати за тим, щоб вони не попали на шкіру чи одяг.

2. При розбавленні концентрованої сульфатної кислоти необхідно обережно доливати кислоту до води, а не навпаки.

3. При переливанні великих кількостей концентрованих кислот і розчинів лугів необхідно:

а) одягнути гумові рукавиці, фартух і захисні окуляри або захисний щиток;

- б) поміщені в кошики балони з рідинами необхідно встановити на підставку, а потім повільно нахилити і переливати ці розчини через лійки у відповідний посуд;
- в) категорично забороняється втягувати ротом через піпетки розчини кислот і лугів;
- г) тверді луги слід набирати пінцетом (великі куски) або шпателем при захищеному окулярами чи щитками обличчі.

1.2.3. Робота зі шкідливими та токсичними речовинами

При роботі зі шкідливими чи токсичними речовинами (ціаніди, солі Барію, Меркурію, Плюмбуму, Арсену, Купруму, металічна ртуть, гідроген сульфід тощо) необхідно дотримуватись наступних правил:

- а) слідкувати за тим, щоб шкідливі чи отруйні речовини не попали в організм через шлунково-кишковий тракт, тому забороняється їсти в лабораторії. Після роботи в лабораторії з названими речовинами необхідно добре помити руки;
- б) посуд з ртуттю або заповнені нею прилади необхідно встановити на спеціальні підставки, щоб під час пошкодження приладів основна маса отрути попадала на підставку, а не на робочий стіл чи підлогу.

Пролиту ртуть слід швидко і акуратно зібрати за допомогою мідної лопатки або вакуум-шлангу. Робота з ртуттю дозволяється лише в спеціальних приміщеннях. Особи, які працюють з ртуттю, повинні познайомитися з відповідними інструкціями.

1.2.4. Робота з горючими речовинами і речовинами, які легко спалахують

1. При роботі з диетиловим етером, спиртами, бензолом, ацетоном та іншими горючими речовинами, нагрівати їх необхідно у водяній ванні в колбах зі зворотними холодильниками.

2. При роботі з цими речовинами не можна доливати їх до суміші реагуючих речовин з балонів великих розмірів. Необхідну кількість цих речовин або їхніх розчинів слід наливати в чисту пробірку або невелику колбочку, а потім з них рідини доливати до досліджуваного розчину. Цьоговимагають правила безпечної роботи з горючими речовинами, що знаходяться в балонах великих розмірів.

3. Перед початком роботи з горючими речовинами необхідно загасити пальники, які знаходяться близько до приладів, де містяться (або містилися) легкозаймисті речовини.

4. Не можна зберігати горючі, легкоспалахуючі та леткі речовини, працювати з ними, близько до вогню або сильно нагрітих електричних приладів (термостати, електроплитки тощо).

6. Лужні та лужноземельні метали (крім Магнію) слід зберігати під шаром вільного від вологи гасу. При роботі з металічними Калієм або Натрієм необхідно не допускати їхнього контакту з водою. Після роботи з ними залишки цих металів необхідно перенести в спеціально відведені для цього посудини. Не можна викидати Натрій і Калій у раковину або посуд, призначений для інших рідин.

1.2.5. Надання першої допомоги при нещасних випадках

1. При попаданні на шкіру кислот, це місце слід промити великою кількістю проточної води, а потім розчином натрій гідрокарбонату (харчової соди).

2. При попаданні на шкіру концентрованих розчинів лугів, це місце слід промити великою кількістю протічної води, а потім розчином ацетатної кислоти.

3. При попаданні в очі кислот, лугів чи інших хімічних речовин, необхідно промити очі великою кількістю протічної води, а потім закапати розчином натрій гідрокарбонату або відповідно борної кислоти.

4. При отруєннях парами хлору, бромю, оксидами нітрогену потерпілому необхідно дати вдихати пари розбавленого розчину аміаку, випити молоко і викликати швидку допомогу.

5. При опіках тіла слід негайно промити місце опіку 10%-им розчином калій перманганату і покласти на пошкоджене місце компрес зі спиртового розчину таніну або змазати його маззю проти опіків.

6. При порізах, рану слід обробити спиртовим розчином йоду і перев'язати.

7. Після надання першої допомоги потерпілому, його необхідно негайно відправити до лікарні.

1.3. Статистична обробка результатів аналізу

Мета всіх аналітичних досліджень – знаходження результатів, найбільш близьких до істинного вмісту речовини у пробі.

Будь-яке вимірювання має свою певну похибку, зв'язану з точністю вимірювальної апаратури і особливостями методу. Крім того, при виконанні аналізу виникають похибки, зв'язані з окремими операціями (розчинення, розбавлення до певного об'єму, перенесення речовини тощо). Все це призводить до того, що одержаний експериментально кількісний результат відрізняється від істинного значення на деяку величину, звану похибкою аналізу.

Загальну похибку методу можна оцінити з допомогою статистичної обробки результатів.

При проведенні кількісного аналізу важливе місце належить його відтворюваності і правильності (достовірності), які тісно пов'язані з метрологічними параметрами хімічних реакцій, аналітичних приладів і вимірювачів.

Відтворюваність аналізу – це якість аналізу, яка відображає близькість один до одного одержаних результатів аналіз, зумовлюється випадковими похибками.

Правильність визначення відображає ступінь близькості одержаного результату аналізу до дійсного значення, наприклад, істинного вмісту речовини в аналізованому зразку, зумовлюється систематичними похибками.

Для статистичної обробки необхідно визначити ряд метрологічних характеристик:

- **середнє арифметичне** x_c ;
- **стандартне відхилення результатів** S – цей критерій найчастіше використовують для оцінки відтворюваності методу аналізу, характеризує розсіювання результатів відносно середнього

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}},$$

де $d_i = x_c - x_i$;

- **інтервал надійності** значень визначуваної величини або довірчий інтервал – інтервал, в якому з заданою довірчою ймовірністю α знаходиться істинне значення визначуваної величини – знаходять як

$$x_c \pm \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{\alpha} \cdot (n-1)$$

ε – похибка середнього результату аналізу;

$t_{\alpha} \cdot (n-1)$ – критерій Стюдента, який знаходять за таблицями для вибраних значень α і $(n-1)$;

α – довірна ймовірність, відповідність експериментального значення істинній величині. В аналітичній практиці зазвичай її приймають за 0,95;

$(n-1)$ – число ступенів свободи експерименту (число паралельних вимірювань мінус одиниця).

- **відносна похибка середнього результату** (правильність результатів аналізу):

$$\delta_c = \frac{\varepsilon}{x_c} \cdot 100\%$$

1.4. Аналітичний посуд

Для хімічних аналізів застосовується спеціальний хімічний посуд. Найчастіше користуються скляним посудом, іноді також застосовують посуд з порцеляни, кварцу, платини, поліетилену, рідше – з інших матеріалів.

До посуду висуваються особливі вимоги. Головні з них такі:

1. Посуд повинен бути **термічно стійким**, тобто повинен витримувати різні коливання температури і не тріскати при швидкому нагріванні і охолодженні.

2. Посуд повинен бути **хімічно стійким**.

1.4.1. Сорти хімічного скла

Раніше існували такі марки: **Б-2** – містить 73% силіцію оксиду (SiO_2) і оксиди Al, Fe, Ca і Na; **№ 846** – містить менше оксидів Ca і Na, а замість них введено 3-4% бор оксиду (B_2O_3) і магній оксиду (MgO) (так зване борне скло); **№ 23** – входить біля 3% бор оксиду (B_2O_3) і 7-8% калій оксиду (K_2O), а вміст SiO_2 і Na_2O нижчий в порівнянні з Б-2.

Термостійке скло містить 12-13% бор оксиду (B_2O_3) і 80-81% силіцій оксиду SiO_2 .

Скляний посуд із скла перших двох марок витримує зміну температур від 120-140⁰С до кімнатної температури. Вироби з

термостійкого скла витримують охолодження від 220-240⁰С до кімнатної t⁰.

У хімічному аналізі використовують такі скляні вироби: склянки, колби, піпетки, бюретки, пробірки, годинникове скло, лійки, ексікатори.

Вироби із кварцового скла володіють дуже високою термостійкістю (від 800⁰С до кімнатної температури). Вони стійкі до дії кислот, але малостійкі до лугів. Різновидністю кварцу є агат, з якого виготовляють ступки і пестики, що характеризуються високою твердістю.

Із фарфору виробляють тиглі, чашки, лійки Бюхнера, ступки, шпателі.

1.4.2. Підготовка посуду

Чистота посуду, особливо мірного, має дуже велике значення в аналізі. Посуд можна вважати чистим в тому випадку, якщо при виливанні з нього води на внутрішніх стінках не залишається крапель (абсолютнестікання). Миття хімічного посуду зводиться не тільки до видалення забруднень, але і до знежирення його внутрішніх стінок.

Для миття скляного і фарфорового посуду відомо кілька рецептів миючих сумішей.

Хромова суміш – розчин калій дихромату в концентрованій сульфатній кислоті – є одним з найкращих миючих засобів. Хромова суміш є засобом багаторазового використання. Непридатною для роботи її слід вважати лише тоді, коли вона змінить свій колір з оранжево-червоного на зелений внаслідок відновлення Cr (VI) до Cr (III). Забруднений посуд заповнюють хромової сумішшю на 1/3-1/4 об'єму і, обертаючи посудину, обережно змочують її внутрішні стінки, після чого суміш зливають в той посуд, в якому вона зберігається. Посудину залишають на 1-2 хв, потім промивають не менше десяти разів свіжими порціями водопровідної води, а після цього два-три рази споліскують дистильованою водою.

Натрійкарбонат (соду) Na₂CO₃ застосовують у вигляді підігрітого до 70° С концентрованого (30-40%-го) розчину. Це засіб безпечніший при роботі, але має меншу ефективність. Після соди теж необхідно багаторазово сполоснути посуд водопровідною водою, а потім два-три рази – дистильованою.

Для очищення тиглів – як фарфорових, так і платинових – використовують зазвичай гарячу хлоридну або нітратну кислоти (1:1) (але

не суміш їх!). Якщо таке очищення неефективне, то в тиглі розплавляють калій піросульфат і тримають його в розплавленому стані 5-10 хв, після цього розплав виливають на камінь або металеву пластинку, а тигель обробляють хлоридною кислотою.

Новий або малозабруднений посуд іноді достатньо вимити водою з додаванням мила, не застосовуючи спеціальних сумішей. Сушать посуд після миття не завжди. Вимитий посуд треба перевернути догори дном, дати стекти воді, а потім витерти зовні чистим рушником (але не зсередини!). Якщо ж посуд необхідно висушити, використовують сушильну шафу. Користуватися посудом після цього можна лише тоді, коли він охолоне і матиме температуру робочого приміщення.

Перед використанням посуд слід маркувати. На скляному посуді роблять написи спеціальним восковим олівцем по сухій поверхні скла. На фарфорових тиглях, які піддають прожарюванню, роблять мітки насиченим розчином ферум хлориду (III), та тиглі відразу ж обпалюють в полум'ї пальника або в муфельній печі: після випалу виходить глазурована постійна мітка, яка не витирається при роботі. Всі позначки треба робити до початку експерименту, особливо на тому посуді, який необхідно зважувати.

1.4.3. Мірний посуд і прийоми роботи з ним

Кожен хімічний аналіз пов'язаний з точними вимірами маси або об'єму. Вимірювання маси виконується за допомогою аналітичних ваг. Для точного виміру об'ємів служить **мірний посуд**– піпетки, бюретки й мірні колби.

1. Мірні колби – це круглі плоскодонні колби з довгою вузькою шийкою із міткою ємністю на 25, 50, 100, 250, 500, 1000 і 2000 см³. На колбі вказують ємність і температуру, при якій ця ємність вимірювалась. Мірні колби призначені для відмірювання точного об'єму на вливання. Термін “на вливання” означає, що якщо наповнити мірну посудину рідиною точно до мітки, то об'ємрідини при кімнатній температурі буде відповідати місткості, що вказана на стінці посудини.

Техніка роботи з мірною колбою

Мірні колби застосовують для приготування стандартних розчинів, а також для розбавлення аналізованих проб перед взяттям аліквоти (точно відміряної кратної частини загального об'єму) розчину для

аналізу. Розчин, що знаходиться в колбі, доводять до мітки в кілька прийомів. Спочатку наливають розчинник до 1/3 або 1/2 місткості колби і, не закриваючи пробкою, колоподібними рухами перемішують вміст колби. Потім додають розчинник до горла колби, після чого доливають його тонкою цівкою з промивалки, трохи не доводячи до мітки. Останні порції розчинника доливають в колбу з крапельниці або з промивалки доти, поки увігнутий меніск своєю нижньою частиною не зіллється з лінією мітки (рис. 1.).

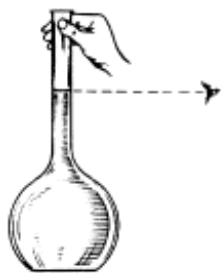


Рис. 1. Спостереження за правильністю встановлення меніску в мірній колбі

При цьому після додавання кожної краплі колбу піднімають перед собою за верхню частину шийки (вище мітки) так, щоб мітка перебувала на рівні очей. Не можна тримати мірну колбу за її нижню частину, інакше може статися спотворення об'єму за рахунок тепла, що передається рукою. Слід також пам'ятати, що розчинник, як і розчин в колбі, повинен мати температуру робочого приміщення. Після доведення рівня рідини до мітки колбу закривають пробкою і добре перемішують отриманий розчин, перевертаючи колбу вгору-вниз.

2. Піпетки – довгі тонкі трубки з відтягненим кінцем, на верхній вузькій частині трубки піпетки нанесена риска, що обмежує певний об'єм.

Піпетки призначені для точного вимірювання об'ємів розчинів на виливання. Це означає, що якщо заповнити піпетку до мітки, а потім вилити рідину, її об'єм буде відповідати місткості, вказаній на піпетці. Піпетки бувають двох типів: градуйовані (диференціальні) і прості. Місткість їх – зазвичай від 1 до 100 мл – вказується виробником у верхній або середній їх частині. Піпетки місткістю менше 1 мл називаються мікропіпетками; з їх допомогою можна відбирати десяті і соті частки мілілітра.

Техніка роботи з піпеткою

1. Відповідно до правил миття посуду, добре промивають піпетку однією з миючих сумішей, а потім водою. Після цього двічі споліскують її тим розчином, точний об'єм якого відбирають для аналізу. Для цього беруть піпетку правою рукою, тримаючи верхній кінець (вище мітки) великим і середнім пальцями, занурюють нижній кінець піпетки в розчин і засмоктують його за допомогою груші доти, поки рівень рідини не підніметься до розширеної частини піпетки. Потім закривають верхній кінець вказівним пальцем і виймають піпетку з колби. Тримаючи її над склянкою або над раковиною, надають їй горизонтальне положення і, обертаючи і трохи нахилиючи піпетку (рис. 2, а), змочують внутрішню поверхню від нижнього кінця до мітки і трохи вище. Після цього рідину зливають через нижній кінець піпетки в раковину або стакан і повторюють споліскування. Не можна зливати розчин через верхній кінець піпетки, інакше він потрапить в грушу.

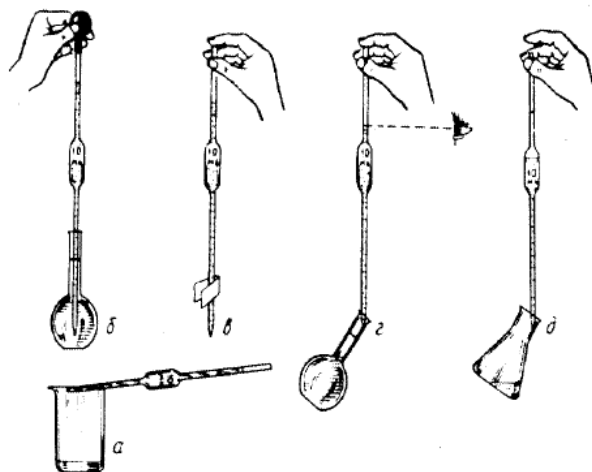


Рис. 2. Прийоми роботи з піпеткою.

2. Для відбору аліквоти розчину використовують ті ж прийоми, але зтягують рідину до рівня, що трохи перевищує мітку (рис. 2, б). Закривають верхній кінець піпетки вказівним пальцем і виймають піпетку з рідиною з розчину. Лівою рукою обтирають зовні нижню частину піпетки смужкою фільтрувального паперу (рис. 2, в).

3. Лівою рукою беруть мірну колбу з розчином і тримають її в похилому положенні, а правою рукою приставляють нижній кінець піпетки до внутрішньої стінки колби. При цьому піпетка повинна знаходитися в строго вертикальному положенні, а мітка – на рівні очей

(рис. 2, г). Злегка відкривають вказівний палець, що утримує рідину в піпетці, і дають розчину плавно стекти доти, поки нижній край меніска не буде на рівні мітки. Знову швидко притискають палець до верхнього краю піпетки і переносять відібрану порцію рідини в іншу посудину.

4. Тримаючи посудину в лівій руці в похилому положенні, а піпетку вертикально – в правій, притуляють нижній кінець піпетки до стінки посудини і відкривають її верхній кінець (рис. 2, д). Після того як весь розчин витече, чекають ще 10-15 с. Невелику частину розчину, яка залишається в піпетці, не можна видувати або струшувати: при строгому дотриманні правил роботи з піпеткою частина розчину, що залишилася завжди буде однією і тією ж та врахована при калібруванні.

3. Бюретки – основний вимірювальний інструмент при титруванні – довгі скляні циліндричні трубки з градуванням, до звуженого кінця яких за допомогою гумового шланга приєднують відтягнутий скляний капіляр (рис. 1.4). За їх допомогою вимірюють точний об'єм розчину, що витратили на титрування.

Щоб змусити витікати рідину з бюретки, потрібно злегка стиснути гумову трубку збоку в тому місці, де поміщається кулька. Для титрування речовин, які руйнують гуму (сильні окиснювачі, концентровані кислоти і луги, органічні розчинники), користуються бюреткою зі скляним краном. Місткість звичайних бюреток – 25 і 50 мл, рідше використовують бюретки на 100 мл. Об'єм визначається за нижнім рівнем меніска, якщо розчин в бюретці прозорий; при цьому очі спостерігача повинні знаходитися на рівні меніска.

Техніка роботи з бюреткою

1. Перед початком роботи ретельно промивають бюретку відповідно до вказівок, наведених раніше, після чого її витирають зовні рушником. З добре вимитої бюретки рідина повинна стікати, не залишаючи крапель на внутрішній поверхні.

2. Двічі споліскують бюретку розчином, який в ній буде знаходитися; при цьому розчин відкидають, зливаючи його частково через верхній кінець бюретки, частково – через кран або капіляр, що знаходиться внизу.

3. Підготовлену до роботи бюретку закріплюють вертикально в штативі, і через верхню її частину наливають розчин так, щоб його рівень був вище нульової позначки.

4. Видаляють пухирці повітря з нижнього відтягнутого кінця бюретки. Для цього відгинають його догори і випускають рідину до тих пір, поки все повітря не буде витіснене. Потім опускають капіляр бюретки вертикально вниз і тільки після цього припиняють подачу розчину.

5. Встановлюють рівень рідини в бюретці на нульову поділку.

6. Для титрування опускають відтягнутий кінець бюретки (капіляр) в конічну колбу з аналізованим розчином так, щоб він був направлений в центр колби і майже весь знаходився в горлі колби по висоті.

7. Проводять титрування, для чого, натискаючи лівою рукою на гумову трубку збоку від кульки, зливають рідину з бюретки в колбу, обертаючи останню правою рукою. Спочатку титрант, що знаходиться в бюретці, зливають тонкою цівкою. Коли забарвлення індикатора в місці падіння крапель титранта почне змінюватися, розчин доливають обережно, по краплях, стежачи за тим, щоб вони потрапляли в розчин, а не залишалися на стінках колби. Титрування припиняють, коли настає різка зміна забарвлення індикатора від доливання однієї краплі титранту, і записують об'єм витраченого розчину.

8. Після закінчення роботи титрант з бюретки зливають, а бюретку промивають дистильованою водою і закривають верхній отвір ковпачком для захисту від пилу.

РОЗДІЛ 2.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

2.1. Характеристика аналітичних реакцій

Якісний аналіз – це процес ідентифікації речовини, що дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які йони, функціональні групи або молекули входять до її складу.

В **якісному аналізі** використовуються тільки **тіреакції**, які супроводжуються **зовнішніми ефектами**, за якими можна зробити висновки про наявність або відсутність певного елемента (йона) або сполуки в досліджуваному зразку.

Зовнішній ефект перебігу хімічної реакції в якісному аналізі називають **аналітичним сигналом**. Такими аналітичними сигналами є:

- а) зміна забарвлення розчину;
- б) утворення або розчинення малорозчинних сполук (осадів);
- в) виділення газу;
- г) утворення кристалів характерної форми.

Можливість зафіксувати аналітичний сигнал залежить від концентрації або кількості досліджуваної речовини, тому кожна аналітична реакція характеризується **чутливістю**. Кількісно чутливість реакцій виражається кількома взаємопов'язаними показниками – **відкриваним мінімумом, граничною концентрацією та граничним розбавленням**.

Відкриваний мінімум (m) – найменша маса речовини (йона), яка може бути надійно виявлена даною реакцією за певних умов і виражається в мікрограмах або гаммах ($1 \text{ гамма } (\gamma) = 1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

Гранична концентрація ($C_{\text{гр.}}$) – це найменша концентрація розчину (г/мл), у якому виявлення досліджуваної речовини за допомогою даної реакції ще є можливим.

Граничне розбавлення ($V_{\text{гр.}}$) – величина, обернена граничній концентрації, показує, в якому найбільшому об'ємі водного розчину (мл або см^3) міститься речовина (йон), яка визначається, масою 1 г.

Чим менші величини m або $C_{\text{гр.}}$, тим чутливіша реакція. Для водних розчинів величини $m, C_{\text{гр.}}$ і $V_{\text{гр.}}$ зв'язані наступною формулою:

$$m = (1/C_{\text{сп.}}) \cdot V \cdot 10^6 = V_{\text{сп.}} \cdot V \cdot 10^6,$$

де V – об'єм досліджуваного розчину, який беруть для виконання реакції, мл; 10^6 – коефіцієнт для перерахунку маси в грамах [г] в мікрограми [мкг]. Об'єм досліджуваного розчину за величиною практично дорівнює масі води (густина води – 1 г/см^3), яка в даному випадку є розчинником.

У практиці якісного аналізу мокрим способом використовують такі **види** реакцій: 1) характерні; 2) специфічні; 3) селективні або вибіркові; 4) загальні; 5) групові.

Характерні реакції – це такі реакції, в результаті яких з даним видом йонів утворюються продукти з особливо яскраво вираженими зовнішніми ознаками.

Специфічною реакцією на дану сполуку (йон) називається така реакція, яка дає аналітичний сигнал тільки з цією сполукою і дозволяє виявити її (його) в умовах досліду в суміші з іншими речовинами (йонами). Реакція вважається специфічною, якщо принаймі 10-кратний надлишок інших йонів не заважає виявленню даної сполуки (йона). **Специфічність** є важливою характеристикою аналітичних реакцій.

Специфічних реакцій є не так багато. Частіше зустрічаються реакції, які дають однаковий або подібний ефект з декількома речовинами (йонами). Такі реакції називаються **вибірковими** або **селективними**. Розрізняють також **загальні** реагенти, які реагують з широким колом йонів.

Селективність реакції є тим більшою, чим з меншою кількістю речовин (йонів) реагент дає подібний аналітичний сигнал. Використання селективних реакцій для виявлення одного певного йона можливе при відсутності інших йонів, які дають з даним реактивом подібний ефект. Якщо такі заважаючі йони присутні, то їх слід відокремити.

Реакції, аналітичним сигналом яких є утворення малорозчинних сполук (осадів) з певною групою йонів, називаються **груповими**, а реактив, який використовується при цьому, називають **груповим реагентом**.

Груповий реагент повинен відповідати певним вимогам:

- а) утворювати малорозчинні сполуки з якомога меншою розчинністю;
- б) одержаний осад повинен легко розчинятися для проведення подальшого дробного аналізу;

в) надлишок реагенту не повинен заважати виявленню йонів, які залишилися в розчині.

Переведення певної частини йонів в осад дозволяє розділити складну суміш на дві простіших суміші (осад і розчин). Наявність чи відсутність аналітичного сигналу групової реакції дає можливість виявити наявність або відсутність цілої групи йонів в об'єкті аналізу.

Слід звернути увагу на **різницю** між **селективними** реакціями та **груповими**, яка полягає в тому, що в реакції з груповим реагентом аналітичним сигналом є обов'язково осад, а не будь-який зовнішній ефект. Тобто селективний реагент призначений для виявлення певної групи йонів, а груповий реагент повинен виконувати як функцію виявлення, так і функцію відокремлення з розчину цілої групи йонів.

2.2. Дробний та систематичний аналіз

Здебільшого при аналізі катіонів присутність одних йонів заважає визначенню інших. Тому у випадку наявності складної суміші йонів та відсутності достатньої кількості специфічних реакцій для виявлення цих йонів використовують **систематичний** аналіз. **Систематичний** хід аналізу полягає в тому, що досліджувану суміш йонів розділяють на певні групи за допомогою групових реагентів, а потім в межах кожної з цих груп **в строгій послідовності**, обгрунтованій на основі фізико-хімічних властивостей утворюваних сполук, виявляють окремі йони специфічними або селективними реакціями.

Якщо в пробі, що аналізується, знаходиться невелика кількість катіонів і усунути їх заважаючий взаємний вплив порівняно нескладно, застосовують **дробний аналіз**, коли виявлення певних йонів проводять в окремих порціях досліджуваного розчину без їх відокремлення з використанням специфічних реакцій. Послідовність проведення специфічних реакцій не має значення.

2.3. Аналітична класифікація катіонів

Існує декілька схем класифікації катіонів за аналітичними групами. В основу класифікацій покладена відмінність в розчинності утворюваних катіонами сполук, що дозволяє відокремлювати одні групи катіонів від інших. Відповідно використовують декілька методів систематичного ходу

аналізу катіонів: сульфідний, амоніачно-фосфатний, кислотно-основний (табл. 1).

Таблиця 1

Класифікація катіонів за кислотно-основним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+	Не має	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді
II	Ag^+ , Pb^+ , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	H_2SO_4 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфати не розчиняються у воді
IV	Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn (II) , Sn (IV) , As (III) , As (V)	Надлишок конц. NaOH + 3 %-вий H_2O_2	Гідроксиди не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку лугу
V	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb (III) , Sb (V)	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу і розчину амоніаку
VI	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку

За **кислотно-основною** класифікацією катіони поділяють на шість аналітичних груп. Кислотно-основний метод ґрунтується на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених катіонами і сильними кислотами.

Груповими реагентами кислотно-основного методу є хлоридна та сульфатна кислоти, луги та гідроксид амонію.

2.4.Методика проведення якісного аналізу

Більшість неорганічних сполук є електролітами і у водних розчинах знаходяться у вигляді йонів. У зв'язку з цим якісний аналіз неорганічних сполук поділяють на аналіз катіонів і аніонів. Для проведення якісних реакцій з метою їх вивчення досліджуванним розчином є розчин солі, який містить необхідний йон (наприклад, для реакцій з йоном K^+ беруть розчин KNO_3).

Перед безпосереднім проведенням аналізу невідомої речовини необхідно теоретично ознайомитися з перебігом аналітичних реакцій (специфічних і групових), які використовуються для виявлення катіонів і аніонів та їх груп, і одержати навички техніки проведення реакцій напівмікрометодом.

При проведенні аналітичних реакцій звертають увагу на зовнішні ефекти перебігу цих реакцій, тому що при аналізі невідомої речовини спостереження за змінами в розчині від дії того чи іншого реагента дадуть можливість зробити висновки про наявність або відсутність певного йона в складі досліджуваної речовини.

Ознайомившись з реактивами, які знаходяться в штативі, приступають до вивчення реакцій катіонів та аніонів. Більшість аналітичних реакцій проводиться **мокрим способом**, тобто реакції між речовинами проводять в розчинах. Реакції "мокрим" способом виконують в пробірках, на предметному склі (мікрористалоскопічні реакції), на крапельних пластинках чи на папері (крапельні реакції). При виконанні реакцій в пробірці в неї поміщають 2-3 краплі досліджуваного розчину і створюють необхідне рН. Після цього по краплях додають реагент, перемішуючи розчин скляною паличкою. Якщо реакція вимагає нагрівання, то пробірку ставлять у водяну баню або нагрівають у полум'ї. Спостерігають аналітичний сигнал (утворення осаду, зміна кольору розчину, виділення газу і т.д.).

Якщо реакція проводиться з метою розділення йонів, то беруть дещо більше досліджуваного розчину (приблизно 0,5 мл) і додають по краплях потрібний реагент. Після відстоювання осаду до прозорого розчину додають ще 1-2 краплі реагенту (обережно по стінках пробірки, щоб не скаламутити розчин). Це робиться з метою перевірки повноти осадження. Якщо осад більше не утворюється (відсутнє скаламучування розчину), то вважається, що повнота осадження досягнута. Якщо ж з'являється каламуть, додають ще декілька крапель реагенту і після центрифугування знову перевіряють на повноту осадження.

2.5. Напівмікрометод якісного аналізу

2.5.1. Характеристика методу

В залежності від кількості аналізованої речовини, методи аналізу поділяються на макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометоди (табл.2). В останні роки в лабораторій практиці широко використовують напівмікрометод, вперше запропонований в 1944 році А.П. Алімариним.

Метод напівмікроаналізу має ряд суттєвих переваг перед макроаналізом: дозволяє зменшити витрату реактивів в 1,5 раза при відносно простій техніці виконання реакцій, прискорити виконання

визначень, знизити забруднення повітря в лабораторії шкідливими газами, а стічні води – хімічними реактивами.

Таблиця 2

Класифікація методів аналізу за кількістю речовини

М е т о д	Кількість аналізованої речовини, мг	Об'єм розчину, мл
Макроаналіз	100-1000	5-100
Напівмікроаналіз	1,0-10	0,5-5
Мікроаналіз	0,1-1,0	0,01-0,5
Ультрамікроаналіз	до 0,01	0,001-0,01

2.5.2. Лабораторне обладнання і посуд, які застосовуються в напівмікрометоді

Робота з малими кількостями речовин вимагає особливої апаратури і техніки виконання окремих операцій, тому посуд, який використовується, має малу місткість, а способи аналізу повинні забезпечити достатньо надійне виявлення невеликих кількостей йонів.

Склянки з реактивами розташовуються в певному порядку. Розчини зі склянок беруть виключно з допомогою піпеток. Щоб розчини в реактивних склянках не забруднювались в процесі роботи, при користуванні піпеткою не можна торкатися її кінчиком до стінки тієї посудини, в яку наливають реактив. Якщо це станеться, необхідно ретельно обмити піпетку дистильованою водою перед тим, як поставити її знову в склянку.

Пробірки. Для проведення більшості аналітичних операцій використовують конічні чи циліндричні пробірки місткістю до 10 мл. Пробірки розміщують у спеціальних малих штативах.

Хімічні склянки. Осадження йонів у вигляді малорозчинних сполук для порівняно великих об'ємів розчинів іноді проводять в малих хімічних склянках місткістю 50 мл.

Крапельні піпетки. Крапельні піпетки – це скляні трубки діаметром 4-5мм і довжиною 125-140 мм. Кінець трубки, відтягнутий у вигляді капіляра, повинен бути рівним і оплавленим. Крапельні піпетки застосовують для взяття проб розчину, для відокремлення розчину від осаду, для промивання осадів і т.д. Перед кожним вживанням і після

закінчення роботи крапельні піпетки ретельно промивають водопровідною і споліскують дистильованою водою. В процесі роботи їх не слід класти на стіл, а необхідно після промивання помістити в пробірку, заповнену дистильованою водою, тому що капіляри важко відмиваються при висиханні в них залишків розчинів.

Скляні палички призначені для перемішування розчинів. Кінці їх мають бути гладко оплавлені.

Фарфоровий посуд. Фарфорові чашки і тиглі використовують для концентрування розчинів випаровуванням, прожарювання осадів, розплавлення твердих речовин і т.д.

2.6. Перелік знань та навиків з якісного аналізу

У результаті проведення лабораторних занять з якісного аналізу студенти повинні:

знати

- теоретичні основи якісного аналізу; класифікацію катіонів та аніонів; методику проведення якісного аналізу;
- методи визначення та розділення катіонів I-VI аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією у розчинах;
- хімічні взаємодії, які відбуваються при проведенні відповідних аналітичних реакцій; аналітичні сигнали цих реакцій;
- техніку роботи напівмікрометодом;
- лабораторне обладнання і посуд, які застосовуються в напівмікрометоді;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

вміти

- самостійно працювати з навчальною і довідковою літературою;
- працювати з лабораторним обладнанням, лабораторним посудом та реактивами;
- провести дослідження розчинів: визначити наявність чи відсутність катіонів I-VI аналітичної групи у досліджуваних розчинах;
- провести систематичний аналіз катіонів I-VI групи;
- написати хімічну реакцію, на якій ґрунтується відповідне аналітичне дослідження;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1.

Реакції катіонів I аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією

1. ТЕМА РОБОТИ. Правила роботи в лабораторії аналітичної хімії. Техніка безпеки. Основи якісного аналізу. Кисотно-основний метод систематичного аналізу катіонів. Характерні реакції катіонів I аналітичної групи.

2. МЕТА РОБОТИ. Вивчення основних правил роботи та техніки безпеки в лабораторії аналітичної хімії. Вивчення дії групових реактивів на катіони I аналітичної групи. Вивчення характерних і специфічних реакцій на катіони. Систематичний хід аналізу катіонів I аналітичної групи.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Основні правила техніки безпеки в лабораторії аналітичної хімії.
2. Перша допомога при попаданні на шкіру і в очі кислот та лугів.
3. Перша допомога при порізах та опіках.
4. Вимоги до хімічного посуду.
5. Реагенти, які найчастіше використовуються при митті хімічного посуду.
6. Правила роботи з центрифугою.
7. Макро-, мікро-, напівмікро-, ультрамікроаналіз.
8. Чутливість аналітичних реакцій, способи її вираження.
9. Групові реагенти. Групові і характерні реакції. Специфічність і селективність реакцій.
10. Дробний і систематичний хід аналізу.
11. Поділ катіонів на аналітичні групи за кислотно-основною класифікацією.
12. Характерні реакції на катіони I аналітичної групи.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

До I аналітичної групи належать катіони лужних металів калію і натрію – хімічних елементів першої групи головної підгрупи періодичної таблиці хімічних елементів, а також комплексний йон амонію NH_4^+ ,

оскільки розчинність його солей є подібною до розчинності солей лужних металів.

Na і K – це s-елементи, типові елементи-метали, атоми яких мають великий радіус, тому поляризаційна здатність відповідних йонів мала. Конфігурація їх зовнішнього енергетичного рівня стійка, тому для Na⁺, K⁺-катионів характерні стехіометрична валентність I, ступінь окиснення (+1) і заряд йонів (1+).

Na⁺, K⁺ і NH₄⁺-катиони утворюють сполуки з йонним типом хімічного зв'язку, і більшість із них добре розчиняються у воді.

Гідратовані йони Na⁺, K⁺ і NH₄⁺ безбарвні, солі цих йонів мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони, наприклад, Na₂CrO₄ – жовтий, KMnO₄ – фіолетовий.

NH₄⁺-катион у розчинах – відновник на відміну від Na⁺, K⁺-катионів, яким не характерні окисно-відновні властивості. Також NH₄⁺-катион має властивості комплексоутворення, а Na⁺, K⁺-катионам такі реакції нехарактерні.

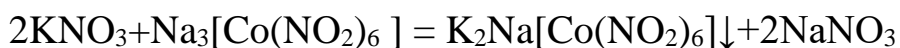
5.3 МІСТ РОБОТИ

5.1. Вивчення характерних реакцій на катіони I аналітичної групи (K⁺, Na⁺, Cs⁺, Rb⁺, NH₄⁺)

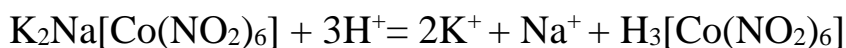
I аналітична група катионів **не має** групового реагенту, за допомогою якого можна було б перевести всі катіони в осад за кислотно-основною класифікацією, оскільки майже всі сполуки Na⁺, K⁺ і NH₄⁺-катионів розчинні у воді.

5.1.1. Характерні реакції на йони K⁺

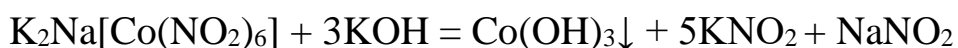
5.1.1.1. Натрій гексанітрокобальтат (натрій кобальтинітрил) Na₃[Co(NO₂)₆] утворює з йонами калію жовтий осад, нерозчинний в ацетатній кислоті:



Сильні кислоти розкладають K₂Na[Co(NO₂)₆] (при pH < 4) – утворюється нестійка кислота H₃[Co(NO₂)₆], яка розкладається в момент виділення:



Луги розкладають реагент з утворенням бурого осаду Co(OH)₃:





Враховуючи властивості осаду $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, реакцію проводять у нейтральному або ацетатнокислому середовищі при $\text{pH}=4-7$.

Виконання реакції

До розчину солі K^+ об'ємом 1 мл, в якому немає йонів NH_4^+ , долити розчину 2 М ацетатної кислоти до слабокислої реакції (оптимальне значення $\text{pH}=5-7$) і додати 2-3 краплини $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Через 1-2 хвилини утвориться жовтий кристалічний осад подвійної солі калію-натрію гексанітрокобальтату(III) $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Якщо осад не випадає, то вносять центри кристалізації шляхом потирання склянкою паличкою внутрішньої поверхні пробірки. Перемішати осад у пробірці і відлити в іншу пробірку. В першу пробірку додати декілька крапель сильної кислоти, в другу – лугу. Що спостерігається?

Це найбільш чутлива реакція на йони калію. Користуючись нею, можна виявити в розчині йони K^+ при граничному розведенні $50000 \text{ см}^3/\text{г}$.

Реакції заважають йони NH_4^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} та всі інші катіони, які теж утворюють осади з гексанітрокобальтат(III)-йонами.

5.1.1.2. Забарвлення полум'я

Леткі сполуки калію забарвлюють полум'я в блідо-фіолетовий колір.

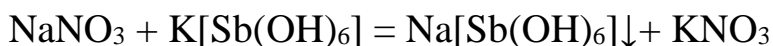
Виконання реакції

Ніхромову дротину змочити розчином хлоридної кислоти (об'ємом 1 мл) та прожарити у полум'ї до зникнення забарвлення. На чисту прожарену дротину помістити кілька кристаликів сухої солі і внести у безбарвне полум'я. За наявності калію полум'я забарвлюється в блідо-фіолетовий колір.

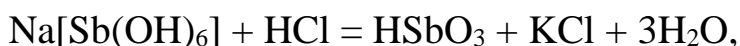
Виявленню йонів K^+ заважають йони натрію, але їх можна розрізнити при розгляді через синій фільтр (кобальтове скло) – в таких умовах видно тільки пурпурово-червоні промені калію. Межа виявлення калію – $0,0001 \text{ мкг}$.

5.1.2. Характерні реакції на йони Na^+

5.1.2.1. Калій гексагідроксостибат (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ утворює в нейтральному чи слаболужному середовищі ($\text{pH}\approx 7$) з йонами натрію білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибату (V) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, помітно розчинний у воді при кімнатній температурі та при нагріванні:



У кислому середовищі, створеному сильними кислотами, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ переходить у білий аморфний осад метастибатної (V) кислоти:



У сильнолужному середовищі осад $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ розчиняється.

В лужному середовищі осад натрій гексагідроксостибату (V) не утворюється зовсім. Тому кислі розчини перед реакцією потрібно нейтралізувати розчином KOH , а лужні – ацетатною кислотою до нейтральної реакції.

Чутливість реакції – 50 мкг, граничне розбавлення – 1:1000. Катіони NH_4^+ перешкоджають визначенню, тому їх усувають шляхом прожарювання проби.

5.1.2.2. Забарвлення полум'я

Леткі сполуки натрію забарвлюють полум'я у жовтий колір.

Виконання реакції

Ніхромову дротину змочити розчином хлоридної кислоти (об'ємом 1 мл) та прожарити у полум'ї до зникнення забарвлення. На чисту прожарену дротину помістити кілька кристаликів сухої солі внести у безбарвне полум'я. За наявності натрію полум'я забарвлюється в жовтий колір, який має зберігатись впродовж 25-30 секунд.

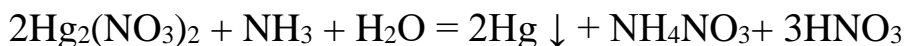
5.1.3. Характерні реакції на іони NH_4^+

5.1.3.1. Луги (KOH або NaOH) при нагріванні з розчинами летких солей амонію виділяють амоніак:



Амоніак можна виявити:

- а) за специфічним запахом;
- б) якщо колір універсального індикаторного папірця, змоченого дистильованою водою, змінюється на синій (індикаторний папірець не повинен торкатися стінок пробірки для уникнення попадання на нього лугу);
- в) фільтрувальний папір, змочений розчином гідраргіум (I) нітрату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, чорніє. Почорніння фільтрувального паперу зумовлюється виділенням вільної ртуті у вигляді дрібнодисперсного чорного осаду:



Виконання реакції

До 0,5-1,0 мл досліджуваного розчину додати 1-2 мл 2М розчину NaOH і обережно нагріти майже до кипіння. Виділяється газоподібний амоніак. До отвору пробірки піднести вологий універсальний індикаторний папір, не торкаючись стінки пробірки. У присутності йонів NH_4^+ індикаторний папір стає синім.

Ця реакція чутлива і специфічна. Інші катіони не заважають виявленню NH_4^+ .

5.1.3.2. Реактив Неслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) з йонами NH_4^+ утворює червоно-бурий осад дийододимеркурамоній йодиду $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$:



Виконання реакції

Реакцію виконують крапельним методом. До 1-2 краплин досліджуваного розчину додати 3-4 краплини розчину реактиву Неслера. З'являється осад коричневого (червоно-бурого, при малих концентраціях йону – жовтого) кольору.

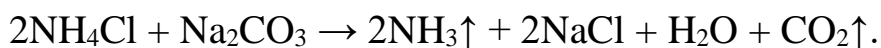
Ця реакція проводиться в нейтральному або лужному середовищі, оскільки в кислому середовищі реактив Неслера руйнується з утворенням червоного осаду HgI_2 . При дуже малих концентраціях йонів NH_4^+ осад не утворюється, а розчин забарвлюється в жовтий колір.

Реакції заважають катіони важких металів, які в лужному середовищі утворюють кольорові гідроксиди ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ та ін.), а також йони Sn^{2+} , Sb^{3+} , які руйнують реактив Неслера.

Катіони Na^+ і K^+ не заважають проведенню цієї реакції.

5.1.3.3. Кип'ятіння солей амонію з натрію карбонатом

Під дією натрію карбонату солі амонію розкладаються з утворенням газоподібного амоніаку. Нагрівання прискорює дану реакцію:



Виконання реакції

У фарфорову чашку до 0,5 мл досліджуваного розчину додають 0,5 мл розчину натрій карбонату, ставлять на піщану ванну і нагрівають. Амоніак, який виділяється, виявляють за посинінням змоченого водою і піднесеного до чашки універсального папірця.

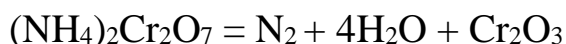
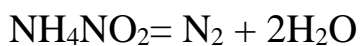
5.1.3.4. Видалення йонів NH_4^+

Йони NH_4^+ заважають виявленню йонів K^+ , тому перед виявленням калію треба повністю вилучити з розчину йони амонію. При

прожарюванні будь-якої солі амонію вона розкладається. Солі амонію, утворені кислотами-неокисниками, розкладаються з виділенням амоніаку:



Солі амонію з аніонами-окисниками розкладаються з утворенням сполук нітрогену, в яких він має різний ступінь окиснення:



5.2. Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

5.3.1. У першу чергу виявляють присутність йонів амонію NH_4^+ . Для цього в окрему пробірку наливають досліджуваний розчин об'ємом 1-2 мл і проводять реакцію з NaOH , характерну для йонів NH_4^+ .

5.3.2. Якщо виявлено йони NH_4^+ , то перед тим, як виявити катіони калію, катіони амонію потрібно видалити. Для цього досліджуваний розчин об'ємом 2-3 мл відливають у фарфорову чашку, випарюють з нього воду, а сухий залишок прожарюють доти, поки не перестане виділятися білий дим (солі амонію).

Щоб перевірити, що солі амонію видалено повністю, скляною паличкою беруть трохи солі, переносять у чисту суху пробірку, додають 0,5 мл дистильованої води і розчиняють. На скляній пластинці проводять реакцію з реактивом Неслера, яка повинна бути негативною.

Якщо амоній-йон виявлено, то, охолодивши чашку з прожареною сіллю, добре змивають стінки чашки близько 10 мл дистильованої води, бо при випарюванні розчину і при прожарюванні суміш розбризкується і на стінках залишаються солі амонію. Одержаний розчин випарюють і прожарюють.

Після повного видалення солей амонію і прожарювання чашку охолоджують, доливають дистильованої води об'ємом 1-2 мл, розчиняють твердий залишок і фільтрують. Фільтрат розливають у дві пробірки. В одній виявляють катіони K^+ (краще це зробити за допомогою натрій гексанітро –

III – кобальтату), а в другій – катіони Na^+ (за допомогою калійгексагідроксотибату).

5.3.3. Якщо в досліджуваному розчині йонів NH_4^+ не виявлено, то катіони K^+ і Na^+ виявляють за їх характерними реакціями безпосередньо в окремих порціях розчину.

Після проведення систематичного аналізу роблять висновки про присутність тих чи інших катіонів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Як і де необхідно працювати з речовинами, при взаємодії яких утворюються отруйні для організму газу?
2. Як слід брати сухі речовини та рідини зі склянок?
3. Яким чином треба працювати з концентрованими кислотами і лугами?
4. Яким чином слід нагрівати розчини в пробірках?
5. Як треба перевіряти запах рідини в пробірках?
6. Які вимоги до реакцій, що використовуються для ідентифікації йонів?
7. Поняття про мікрокристалоскопічні реакції.
8. Як виявити йони Калію в розчині, що містить йони Амонію?
9. Чому катіони I-ї аналітичної групи не мають групового реагенту?
10. Умови виявлення йонів Натрію реакцією з калію гексагідроксотибатом (V). Відповідь обґрунтуйте.
11. Обчислити межу виявлення, граничну концентрацію і граничне розведення катіонів амонію, якщо зовнішній ефект чітко видно при виконанні реакції з $0,05 \text{ см}^3$ розчину амонію хлориду з концентрацією $3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Дробний і систематичний хід аналізу. Чим вони відрізняються один від одного?
2. Назвіть види якісних аналітичних реакцій.
3. Поясніть, чому при аналізі катіонів першої аналітичної групи йон амонію виявляють методом попередніх досліджень.
4. Як виявити йони Калію і Натрію за забарвленням полум'я?
5. Які йони заважають виявленню йонів амонію при взаємодії з реактивом Неслера?
6. Чому в кислому середовищі не можна відкрити йони Калію дією натрію гексанітрокобальтату (III)?

7. Яка з реакцій виявлення катіонів Амонію більш специфічна? Відповідь обґрунтуйте і запишіть.
8. Обчислити величини граничного розведення і відкриваний мінімум йонів натрію цинкураніацетатом, якщо реакція йде з 0,05 см³ розчину з граничною концентрацією 1:4000.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2.

Реакції катіонів II аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією

1. ТЕМА РОБОТИ. Кислотно-основний метод систематичного аналізу катіонів. Характерні реакції катіонів II аналітичної групи.

2. МЕТА РОБОТИ. Вивчення дії групових реактивів на катіони II аналітичної групи. Вивчення характерних і специфічних реакцій на катіони. Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Специфічність і чутливість реакцій.
2. Умови осадження катіонів другої аналітичної групи груповим реактивом.
3. Амфотерність солей Плюмбуму та їх вплив на результати аналізу.
4. Диспропорціонування солей Меркурію (I).
5. Написати реакції ідентифікації кожного катіону другої аналітичної групи.
6. Методика виконання систематичного ходу аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

До II аналітичної групи належать катіони р-елемента Pb²⁺ і d-елементів Ag⁺ та Hg₂²⁺ – це елементи різних груп періодичної таблиці. Це елементи-метали, близькі за властивостями, слабкі відновники.

Всі катіони мають вільні АО (d- і р-АО), і є комплексоутворювачами з неорганічними та органічними лігандами.

Катіони II аналітичної групи утворюють нерозчинні сульфати, сульфіді, фосфати, карбонати, хромати, арсеніти та арсенати, гідроксиди,

що пояснюється високою поляризаційною дією цих катіонів. З аніонами, які важко поляризуються (наприклад, F^- , NO_3^-) катіони II аналітичної групи утворюють розчинні солі.

Ag^+ -, Hg_2^{2+} - та Pb^{2+} -йони у водних розчинах безбарвні, але утворюють забарвлені сполуки, що зумовлено наявністю забарвлення аніонів, які є у складі сполук.

Ag^+ - і Hg_2^{2+} -йони – сильні окисники і відновлюються до елементарного стану. Для Hg_2^{2+} -йонів особливо характерні реакції дисмутації (диспропорціонування).

У $AgOH$ і $Hg_2(OH)_2$ **основні** властивості виражені сильніше, ніж кислотні. $AgOH$ і $Hg_2(OH)_2$ нестійкі і розпадаються зразу ж в момент їх утворення, $Pb(OH)_2$ стійкий за звичайних умов.

5.ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Вивчення характерних реакцій на катіони II аналітичної групи (Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+).

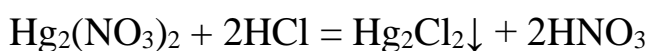
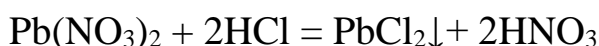
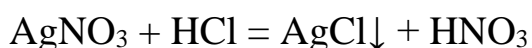
До катіонів II аналітичної групи належать Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Для виявлення і розділення катіонів II аналітичної групи широко **використовують** реакції утворення і розчинення осадів, окиснення-відновлення та комплексоутворення. Реакції комплексоутворення з амоніаком використовуються в систематичному ході аналізу для розділення $AgCl$ і Hg_2Cl_2 та одночасного виявлення йонів Hg_2^{2+} .

Груповим реагентом є 2 М розчин HCl , під дією якого катіони II групи осаджуються у вигляді хлоридів. Оптимальні умови осадження – $pH=2$.

5.1.1. Дія групового реагенту HCl .

Йони Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ при взаємодії з груповим реагентом – 2М розчином HCl утворюють білі осад:



а) $AgCl$ – аморфний сирнистий осад білого кольору, при збовтуванні та нагріванні збирається у пластівці, під дією світла поступово розкладається і стає фіолетовим, а згодом темним;

б) PbCl_2 – білий кристалічний осад, стійкий на повітрі, при охолодженні гарячих розчинів виділяється у вигляді голок або листочків;

в) Hg_2Cl_2 (каломель) – білий порошкоподібний осад, при довготривалому кип'ятінні з водою сіріє внаслідок виділення вільної ртуті (“живого срібла”):



Осади погано розчиняються у воді та розведених мінеральних кислотах.

Виконання реакцій

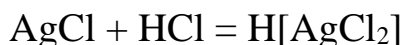
До 0,5-1 мл розчинів Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ (в окремих пробірках) додати по 3-4 краплини (0,4 мл) розведеної HCl . Випадають білі осади:

1) утворений осад AgCl перемішати і розділити на дві пробірки. Дослідити відношення цих осадів до:

а) розчину амоніаку (у пробірку з осадом AgCl додати надлишок розчину амоніаку);

б) розчину 2М HCl (у пробірку з осадом AgCl додати надлишок 2М розчину HCl (0,5 мл)).

AgCl розчиняється в концентрованій HCl , NH_4OH , KCN та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (концентрованому) з утворенням комплексних сполук:



Безбарвний комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ руйнується при дії HNO_3 або KI , внаслідок чого випадають осади AgCl та AgI відповідно.

Розчинення AgCl в аміаку з наступним виділенням осаду при дії HNO_3 або KI використовується в аналізі для відокремлення Ag^+ від Hg_2^{2+} і виявлення його в розчині.

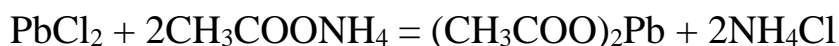
2) утворений осад PbCl_2 перемішати і розділити на дві пробірки. Дослідити відношення цих осадів до:

а) гарячої води (у пробірку з осадом PbCl_2 додати гарячої води);

б) розчину 2М HCl (у пробірки з осадом PbCl_2 додати надлишок 2М розчину HCl (0,5 мл)).

PbCl_2 осаджується не повністю внаслідок того, що він частково розчиняється у воді при кімнатній температурі. PbCl_2 добре розчиняється в гарячій воді, це використовують для відокремлення іонів Pb^{2+} від Ag^+ та Hg_2^{2+} .

PbCl₂ добре розчиняється у концентрований HCl, CH₃COONH₄ і в розчині NaOH з утворенням добре розчинних комплексних сполук:



3) утворений осад **Hg₂Cl₂** перемішати і розділити на три пробірки. Дослідити відношення цих осадів до:

а) розчину амоніаку (у пробірку з осадом Hg₂Cl₂ додати надлишок розчину амоніаку);

б) розчину 2М HCl (у пробірку з осадом Hg₂Cl₂ додати надлишок 2М розчину HCl (0,5 мл));

в) концентрованої HNO₃ (Hg₂Cl₂ розчиняється в концентрований HNO₃ при нагріванні).

При дії NH₄OH на осад Hg₂Cl₂ утворюється суміш білого осаду меркурамоній хлориду та дрібнодисперсної металевої ртуті (дисмутація одновалентного меркурію на Hg²⁺ та Hg⁰), внаслідок чого осад забарвлюється в чорний колір:



Цю реакцію застосовують для виявлення йонів Hg₂²⁺ у присутності Ag⁺ та Pb²⁺.

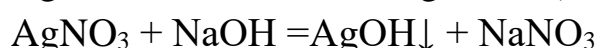
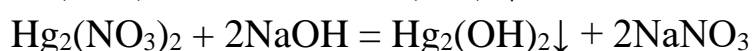
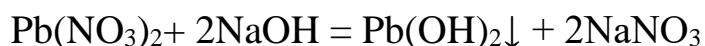
5.1.2. Дія загальних реагентів

Виконання реакцій

Всі реакції з загальними реагентами виконують таким чином: в ряд пробірок поміщають по 0,5 см³ розчинів солей і додають по 3-4 краплі відповідного реагенту.

5.1.2.1. Дія лугів

Луги NaOH або KOH в еквівалентних кількостях утворюють з Hg₂²⁺, Ag⁺, Pb²⁺ нерозчинні у воді осаді гідроксидів:



Осади Hg₂(OH)₂ і AgOH відразу розкладаються, утворюючи осаді Hg₂O – чорного та Ag₂O – бурого кольору.

При дії надлишку NaOH розчиняється тільки осад Pb(OH)₂ з утворенням комплексу:

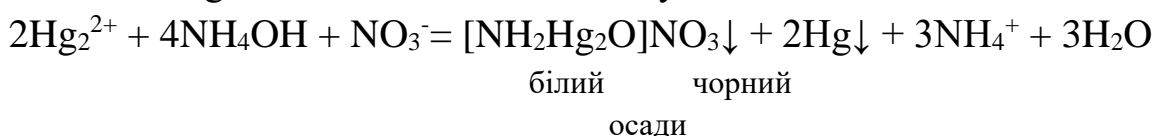


5.1.2.2. Дія амоній гідроксиду

Амоній гідроксид в еквівалентних кількостях утворює з йонами Pb^{2+} та Ag^+ осади: $\text{Pb}(\text{OH})_2$ і AgOH . В надлишку NH_4OH повністю розчиняється тільки AgOH :



З йонами Hg_2^{2+} взаємодія NH_4OH відбувається за схемою:



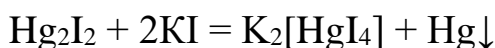
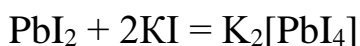
Утворюється білий осад меркурамоній нітрату, який маскується чорним осадом дрібнодисперсної металічної ртуті. Осад незначно розчиняється в NH_4OH .

5.1.2.3. Дія калій йодиду

Калій йодид в еквівалентних кількостях утворює з йонами: Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} осади йодидів: PbI_2 – жовтого, Hg_2I_2 – світло-зеленого, AgI – світло-жовтого кольорів.

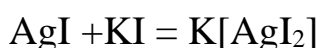
Всі осади погано розчинні у воді при нагріванні, в розбавлених мінеральних кислотах і не розчинні у розчині амоній гідроксиду. PbI_2 розчинний у воді при нагріванні, після охолодження осад PbI_2 виділяється у формі блискучих пластинок (“золотий дощ”).

Осади Hg_2I_2 , PbI_2 розчиняються в надлишку KI , утворюючи майже безбарвні комплексні сполуки:



(розчинення осаду супроводжується утворенням комплексної сполуки, яка називається реактивом Неслера, та виділенням металічної ртуті).

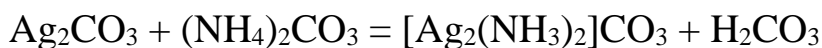
Аргентум йодид розчиняється в надлишку KI лише частково:



5.1.2.4. Дія натрій карбонату і амоній карбонату

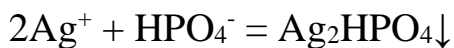
Реактиви утворюють з йонами Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} білі осади аргентум карбонату (Ag_2CO_3), плюмбум дигідроксикарбонату ($\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) і жовтий осад меркурій(I) карбонату Hg_2CO_3 .

Ці осади розчиняються в кислотах. Ag_2CO_3 розчиняється також у надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



5.1.2.5. Дія натрій гідрофосфату

Реактив утворює з Pb^{2+} і Hg_2^{2+} білі осад фосфату $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ та гідрофосфату Hg_2HPO_4 відповідно. З Ag^+ утворюється жовтуватий осад Ag_3PO_4 або Ag_2HPO_4 . Осад розчинні в мінеральних кислотах. $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиняється також у надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.



5.1.2.6. Дія калій хромату та калій дихромату

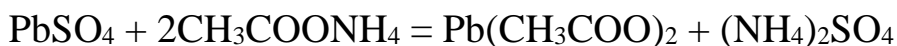
Дані сполуки з йонами Pb^{2+} , Ag^+ , і Hg_2^{2+} утворюють осад хроматів відповідно жовтого, червоного і цегляно-червоного кольорів.



PbCrO_4 слабо розчинний у розбавленій HNO_3 , але добре розчинний у NaOH і $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Hg_2CrO_4 нерозчинний у розбавленій HNO_3 , Ag_2CrO_4 добре розчинний у розбавленій HNO_3 та NH_4OH .

5.1.2.7. Дія сульфатної кислоти та сульфатів лужних металів

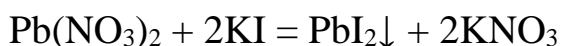
Реактиви утворюють з Pb^{2+} білий осад PbSO_4 , який розчинний в розчинах NaOH , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, а також у концентрованій H_2SO_4 з утворенням кислоти солі:



З йонами Hg_2^{2+} і Ag^+ білі осад Hg_2SO_4 і Ag_2SO_4 утворюються тільки з концентрованих розчинів.

5.1.3. Характерні реакції на катіони Pb^{2+}

5.1.3.1. Калій йодид KI утворює з йонами Pb^{2+} жовтий осад (реакція "золотого дощу"):



Реакцію проводять у нейтральному або слабкокислому середовищі ($\text{pH}=5$).

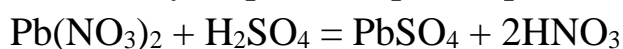
Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину солі свинцю в пробірці додати 2-3 краплини розчину калій йодиду. Утворюється жовтий порошкоподібний осад. Долити в пробірку 4-5 мл дистильованої води і 3-4 краплини ацетатної

кислоти. Суміш нагріти до повного розчинення осаду і швидко охолодити під струменем водопровідної води. Після охолодження випадає жовтий осад PbI_2 у вигляді блискучих золотистих кристаликів.

Ag^+ , Hg_2^{2+} та інші йони, які утворюють осад з калію йодидом, заважають виявленню Pb^{2+} .

5.1.3.2. Сульфатна кислота H_2SO_4 або натрійсульфат Na_2SO_4 з йонами Pb^{2+} утворюють дрібнокристалічний осад:



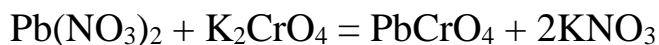
Реакцію проводять у нейтральному або слабкокислому середовищі.

Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину солі плюмбуму додати 3-4 краплини (0,4 мл) розведеної сульфатної кислоти (або натрій сульфату). Утворюється білий осад.

Йони Ag^+ і Hg_2^{2+} , якщо їх концентрація в розчині не дуже велика, не заважають виявленню Pb^{2+} . Заважають йони III аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), які утворюють при взаємодії із сульфатною кислотою аналогічні осад.

5.1.3.3. Калій хромат K_2CrO_4 з йонами Pb^{2+} утворює жовтий порошкоподібний осад:



Реакцію проводять у нейтральному або ацетатнокислому середовищі.

Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину солі плюмбуму додати 3-4 краплини розчину калійхромату. Випадає жовтий осад, який нерозчинний в ацетатній кислоті, водному розчині амоніаку, але розчиняється в лугах:



Ag^+ , Hg_2^{2+} та інші йони, що утворюють осад з K_2CrO_4 , заважають виявленню Pb^{2+} .

5.1.4. Характерні реакції на катіони Hg^{2+}

(Увага! Всі розчини сполук Меркурію(II) дуже отруйні! Їх відпрацьовані розчини необхідно зливати в окрему склянку.)

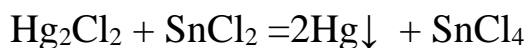
5.1.4.1. Амоній гідроксид NH_4OH за наявності йонів Hg_2^{2+} утворює чорний осад:



Виконання реакції

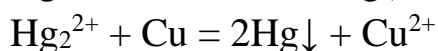
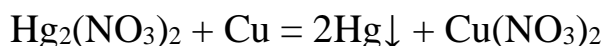
На смужку фільтрувального паперу нанести краплину розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ і додати 1-2 краплини розчину NH_4OH . За наявності Hg_2^{2+} випадає чорний осад. Йони Ag^+ у великих кількостях та деякі йони V і IV аналітичних груп заважають виявленню Hg_2^{2+} за допомогою цієї реакції.

5.1.4.2. Свіжоприготовлений розчин SnCl_2 з Hg_2^{2+} утворює білий осад Hg_2Cl_2 , який при наступному доливанні реактиву темніє внаслідок виділення металевої ртуті чорного кольору:



Реакцію проводять у розчині хлоридної кислоти.

5.1.4.3. Металічна мідь (відновлює йони Hg_2^{2+} до металевої ртуті):



Ртуть, що виділяється на поверхні мідної пластинки, утворює блискучу амальгаму.

Реакцію проводять у слабкокислому середовищі (розведена нітратна кислота).

Виконання реакції

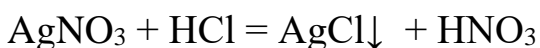
На мідну пластинку поміщають 1-2 краплини досліджуваного розчину. Через 2-3 хв пластинку промивають протічною водою і насухо витирають фільтрувальним папером. У присутності Hg_2^{2+} утворюється біла з металічним блиском пляма.

Йони Hg_2^{2+} і Ag^+ перешкоджають виявленню Hg_2^{2+} .

5.1.5. Характерні реакції на катіони Ag^+

5.1.5.1. Хлоридною кислотою Ag^+ у розчині виявляють трьома послідовними реакціями:

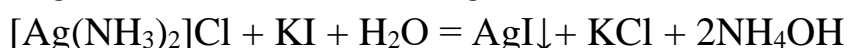
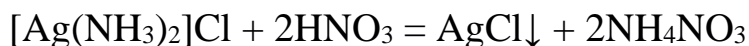
1. При дії хлоридної кислоти утворюється білий осад:



2. Осад AgCl розчиняється у надлишку амоніаку з утворенням безбарвного комплексу діаміноаргентум (I) хлориду:



3. При дії на комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ нітратної кислоти або калій йодиду знову утворюється білий осад AgCl або жовтий осад AgI :



Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину солі аргентуму додати 1-2 мл розведеної хлоридної кислоти для осадження AgCl (перевірити на повноту осадження), осад відфільтрувати, промити 3-4 рази розведеною HCl (об'єм HCl для кожного промивання – 1 мл) і обробити його на фільтрі розчином амоніаку. Фільтрат зібрати в чисту пробірку. Додати до фільтрату розчин HNO₃ до кислої реакції середовища (перевірити індикаторним папірцем) або розчин калій йодиду. Утворення білого або жовтого осаду свідчить про наявність йонів аргентуму в досліджуваному розчині.

5.1.5.2. Реакція "срібного дзеркала". Під дією відновників (формальдегіду, мангану(II), стануму(II)) йони аргентуму легко відновлюються до вільного аргентуму.

Виконання реакції

У чисту пробірку, попередньо добре вимиту хромовою сумішшю і водою, поміщують декілька крапель розчину AgNO₃ і кілька крапель NH₄OH до розчинення утвореного осаду, уникаючи надлишку амоніаку. Додають декілька крапель розчину формальдегіду (формаліну) або розчину глюкози і занурюють пробірку в теплу воду. На стінках пробірки утворюється блискуче дзеркало металічного срібла:



5.2. Систематичний хід аналізу суміші катіонів II аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

1. Органолептичний аналіз(рН, колір, наявність осаду).

2. Попередні випробування: проба на мідній пластинці, реакція "срібного дзеркала".

3. Систематичний хід аналізу. Дія групового реагенту.

У пробірку переносять 3 мл досліджуваного розчинута краплями додають 2 М розчин HCl (3 мл) до припинення виділення осаду. Через 1-2 хв. розчин з осадом центрифугують і перевіряють повноту осадження катіонів наступним способом: до 1-2 крапель центрифугату додають одну краплю 2 М розчину HCl. Відсутність муті вказує на повноту осадження.

При неповному осадженні катіонів другої аналітичної групи проводять додаткове осадження їх HCl. В осад випадають хлориди Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , а розчин над осадом – не досліджують.

4. Відокремлення та виявлення іонів Pb^{2+} . У центрифужну пробірку до осаду хлоридів катіонів вносять 1,5 мл дистильованої води, суміш добре перемішують паличкою і переносять у скляну пробірку, після чого кип'ятять. При цьому PbCl_2 розчиняється і переходить у розчин, який відділяють від хлоридів Ag^+ та Hg_2^{2+} декантацією. У цьому водному розчині виявляють йони Pb^{2+} реакціями з KI та K_2CrO_4 .

Якщо плюмбум присутній, його повністю усувають з осаду. Для цього повторюють обробку осаду гарячою водою до повного видалення PbCl_2 з осаду.

1. Відокремлення йонів Ag^+ і виявлення йонів Hg_2^{2+} . До осаду, що залишився після повного усунення PbCl_2 , додають 1 мл 2 М розчину амоніаку і перемішують. При цьому AgCl розчиняється з утворенням амоніакату, який відділяють від осаду декантацією. В розчині є аргентум амонікат, а Hg_2Cl_2 перетворюється в суміш білого осаду меркурамоній хлориду та дрібнодисперсної металевої ртуті (осад сірого кольору).

Осад відокремлюють центрифугуванням і переносять у склянку для відходів. Центрифугат аналізують на присутність йонів аргентуму.

6. Виявлення йонів Ag^+ . Для відкриття йонів Ag^+ до 0,5 мл розчину аргентум амоніакату додають 0,5 мл 2 М розчину нітратної кислоти. При цьому амонікат руйнується і випадає білий осад AgCl .

Після проведення систематичного аналізу роблять висновки про присутність тих чи інших катіонів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Групові реагенти на катіони II аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією.
2. Характерні реакції на катіони II аналітичної груп.
3. Чому меркурію (I) хлорид (каломель) менш токсичний, ніж меркурію (II) хлорид (сулема)?
4. Наведіть реакції “золотого дощу” і “срібного дзеркала”.
5. Яким реагентом можна розділити аргентуму хлорид і одночасно виявити катіони меркурію (I)? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

6. Реакції диспропорціонування сполук меркурію (I). Напишіть рівняння відповідних реакцій.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Груповий реагент на катіони II-ї аналітичної групи і умови його застосування.
2. Які властивості хлоридів катіонів II аналітичної групи?
3. Як розчинність хлоридів катіонів II аналітичної групи і взаємодія їх з амоній гідроксидом дозволяє відокремити і виявити одні катіони II аналітичної групи у присутності інших катіонів?
4. Поясніть, як якісно виявити Pb^{2+} -катіон у концентрованій сульфатній кислоті?
5. Поясніть, чому при довготривалому кип'ятінні з водою каломель чорніє?
6. Дією яких реагентів можна підтвердити амфотерні властивості плюмбуму гідроксиду? Напишіть рівняння реакцій.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.

Реакції катіонів III аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією

1. ТЕМА РОБОТИ. Кисотно-основний метод систематичного аналізу катіонів. Характерні реакції катіонів III аналітичної групи.

2. МЕТА РОБОТИ. Вивчення дії групового реактиву на катіони III аналітичної групи. Вивчення характерних і специфічних реакцій на катіони. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Груповий реагент, що застосовується для осадження катіонів III-ї аналітичної групи.
2. Розчинність сполук, що містять катіони III-ї аналітичної групи.
3. Як впливає концентрація йонів H^+ на протікання реакцій в аналітичній хімії? Навести і записати приклади цього впливу при аналізі суміші катіонів I-III-ї аналітичних груп.

4. В якій послідовності будуть осаджуватись сульфати катіонів III-ї аналітичної групи при дії групового реагенту? Відповідь обґрунтувати і записати.
5. Якою реакцією і при яких умовах виявляють катіони Ba^{2+} в присутності катіонів Sr^{2+} та Ca^{2+} ? Відповідь записати.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

До III аналітичної групи відносяться катіони лужноземельних металів: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , які належать до головної підгрупи другої групи періодичної системи хімічних елементів.

Катіони цієї аналітичної групи не мають забарвлення, більшість їх солей безбарвні і малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Забарвлені сполуки катіони III аналітичної групи утворюють лише із забарвленими аніонами, наприклад: жовтий колір BaCrO_4 обумовлений відповідним забарвленням йонів CrO_4^{2-} .

Для катіонів III аналітичної групи реакції окиснення-відновлення не характерні, вони мають постійні ступені окиснення.

5.ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Вивчення характерних реакцій на катіони III аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})

Ці катіони виявляють за допомогою загальноаналітичних реакцій, специфічних реакцій вони не мають.

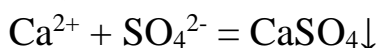
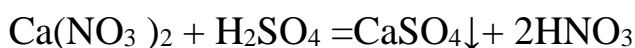
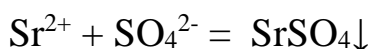
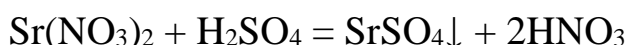
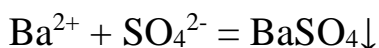
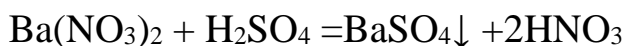
Груповим реагентом є розведена сульфатна кислота (1 моль/дм³). систематичний аналіз катіонів III аналітичної групи базується на переведенні осадів сульфатів катіонів цієї групи в карбонати, розчиненні цих осадів у розчині ацетатної кислоти і використанні різних реакцій осадження для визначення Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -йонів.

Сполуки Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -йонів, які утворюються в результаті загальноаналітичних реакцій, є малорозчинними, за зовнішнім виглядом візуально їх важко відрізнити одну від одної. За хімічними властивостями вони теж схожі між собою. Проте більшість з цих сполук дуже сильно відрізняються своєю розчинністю у воді, а деякі з них – в органічних розчинниках.

На різних значеннях добутку розчинності малорозчинних сполук Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -катіонів і ґрунтується відокремлення їх одна від одної і наступне виявлення з розчинів.

5.1.1. Дія групового реагенту H_2SO_4

Катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} утворюють з груповим реагентом $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$ білі дрібнокристалічні осадки сульфатів. При осадженні з гарячих розчинів утворюються більш крупнозернисті осадки.



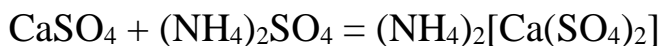
Розчинність осадів зростає в ряду BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 :

Формула солі	BaSO_4	SrSO_4	CaSO_4
Добуток розчинності, ДР	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Розчинність CaSO_4 досить велика і для повного видалення його з розчину застосовують етиловий спирт як висолювач.

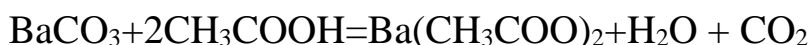
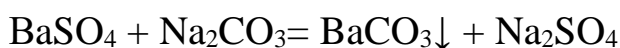
Осади ці не розчиняються в розбавлених розчинах сильних кислот і в лугах, але помітно розчиняються в концентрованій сульфатній кислоті внаслідок утворення розчинних гідрогенсульфатів: $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$. Тому не слід осаджувати ці катіони концентрованими розчинами сульфатної кислоти.

Кальційсульфат, на відміну від барій та стронційсульфатів, розчиняється в концентрованому розчині амоній сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з утворенням розчинної безбарвної комплексної сполуки:



Цю реакцію використовують за систематичним ходом аналізу для відокремлення Ca^{2+} від Ba^{2+} та Sr^{2+} .

Перевести в розчин осадки барій, стронцій і кальційсульфатів можна шляхом багаторазової обробки (5-6 разів) насиченим розчином амонійкарбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при нагріванні та наступним розчиненням карбонатів BaCO_3 , SrCO_3 і CaCO_3 , що утворилися в ацетатній кислоті CH_3COOH :



Виконання реакції

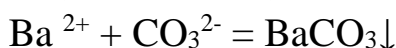
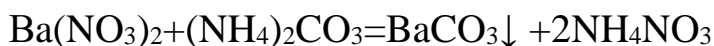
До 2-3 крапель розчину солей барію, стронцію та кальцію (в окремих пробірках) додати 1-2 краплини (0,2 мл) розведеної сульфатної кислоти, перемішати і нагріти на водяній бані. Утворюються білі осадки. Після охолодження пробірки з осадом кальцій сульфату до неї додають рівний об'єм етанолу.

Перевірити розчинність сульфатів у розбавленій нітратній кислоті та в концентрованому розчині амоній сульфату(VI). Для цього осадки відокремити від розчину центрифугуванням, поділити на 2 частини і до осадів додати при перемішуванні кілька крапель відповідних реагентів.

5.1.2. Дія загальних реагентів

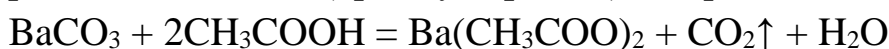
5.1.2.1. Лузи (NaOH або KOH) та амонійгидроксид NH₄OH, незабруднені карбонатами (внаслідок поглинання CO₂ з повітря), **не осаджують** катіони III аналітичної групи, тому що їхні гідроксиди є сильними основами і досить добре розчиняються у воді.

5.1.2.2. Натрійта амонійкарбонати Na₂CO₃ і (NH₄)₂CO₃ утворюють з йонами барію, стронцію та кальцію білі аморфні (на холоді) або кристалічні (при нагріванні) осадки карбонатів, наприклад:



Формула солі	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃
Добуток розчинності, ДР	5,1·10 ⁻⁹	1,1·10 ⁻¹⁰	3,02·10 ⁻⁹	2,1·10 ⁻⁵
Граничне розведення, см ³ /г	20000	50000	60000	-

Осадження проводять у нейтральному або слаболужному середовищі при нагріванні. Осади легко розчиняються в розведених ацетатній та мінеральних кислотах (крім сульфатної), наприклад:

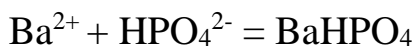
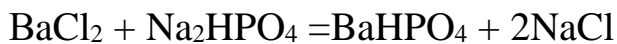


Виконання реакції

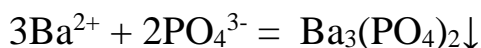
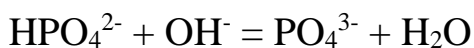
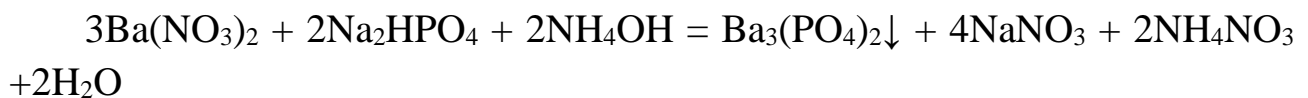
До 2-3 крапель розчинів солей барію, стронцію та кальцію (в окремих пробірках) додати 2-3 краплини розчину натрій карбонату (0,25 моль/л) і

нагріти на водяній бані. Утворюються безколірні осаді барій, стронцій та кальційкарбонатів. Випробувати осаді на розчинність в кислотах. Для цього осаді карбонатів відокремити від розчину центрифугуванням, поділити на 2 частини і по черзі до осадів додати при нагріванні і перемішуванні по кілька крапель розчинів ацетатної та нітратної кислот (2 моль/л). При цьому спостерігають швидке розчинення осадів з виділенням пухирців CO₂.

5.1.2.3. Натрій гідрофосфат Na₂HPO₄ у нейтральному середовищі утворює з йонами барію, стронцію та кальцію білі аморфні осаді гідрофосфатів, наприклад



У лужному середовищі (навіть у слаболужному) утворюються білі кристалічні осаді середніх солей, наприклад

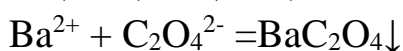
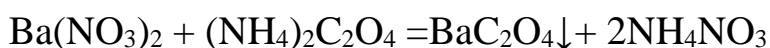


Усі осаді фосфатів та гідрофосфатів (крім BaHPO₄) розчиняються в ацетатній, а також у розведених хлоридній та нітратній кислотах.

Виконання реакції

До 2-3 крапель розчинів солей катіонів III групи (кожен в окремій пробірці) при рН=6-7 додати 2-3 краплі розчину Na₂HPO₄, добре перемішати. Спостерігають утворення білих аморфних осадів. Їх відокремити центрифугуванням, розділити на дві пробірки і при нагріванні розчинити у декількох краплях розчинів (2 моль/л) нітратної та ацетатної кислот.

5.1.2.4. Амоній оксалат (NH₄)₂C₂O₄ у нейтральному або слабо лужному середовищі утворює з йонами барію, стронцію та кальцію білі дрібнокристалічні осаді оксалатів, які помітно відрізняються за розчинністю:



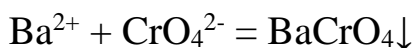
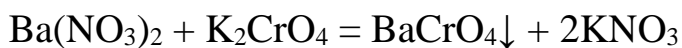
Усі осаді добре розчиняються в розведених HCl і HNO₃. В ацетатній кислоті при кип'ятінні частково розчиняються BaC₂O₄ і SrC₂O₄, а CaC₂O₄ в цих умовах не розчиняється.

Реакцію з амонію оксалатом використовують при аналізі для виявлення іонів кальцію в розчині, але тільки після відокремлення барію і стронцію

Виконання реакції

До 2-3 крапель розчинів солей катіонів III групи (кожен в окремій пробірці) додати 2-3 краплі розчину амоній оксалату, добре перемішати. Спостерігають утворення білих кристалічних осадів. Осади відокремити від розчинів центрифугуванням, розділити на дві пробірки і розчинити при нагріванні в 2-3 краплях (0,3 мл) розчинів (2 моль/л) хлоридної і ацетатної кислот. Відзначити відмінності в швидкості розчинення осадів.

5.1.2.4. Калій хромат K_2CrO_4 у нейтральному середовищі утворює з йонами кальцію, барію та стронцію жовті порошкоподібні осаді, наприклад:



Осад $CaCrO_4$ і $SrCrO_4$ утворюється лише при досить великій концентрації іонів Ca^{2+} і Sr^{2+} в розчині.

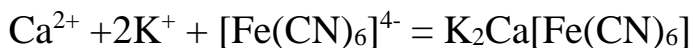
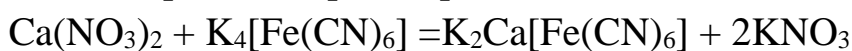
Всі осаді добре розчинні у розбавлених HCl і HNO_3 . Кальцій хромат порівняно добре розчиняється у воді ($DP = 7,1 \cdot 10^{-4}$).

Осад $BaCrO_4$ не розчиняється в CH_3COOH . Цю властивість використовують в аналізі для виявлення іонів Ba^{2+} в присутності Ca^{2+} і Sr^{2+} , а також для відокремлення іонів Ba^{2+} . При дії на суміш катіонів Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} розчину K_2CrO_4 при наявності ацетатної кислоти утворюється осад $BaCrO_4$, а йони Ca^{2+} і Sr^{2+} залишаються в розчині.

Виконання реакції

До 2-3 крапель розчинів солей катіонів III групи (кожен в окремій пробірці) при $pH=6-7$ додати 2-3 краплі розчину K_2CrO_4 , добре перемішати. Спостерігають утворення жовтих осадів. Їх відокремити центрифугуванням, розділити на дві пробірки і при нагріванні розчинити у декількох краплях розчинів (2 моль/л) нітратної та ацетатної кислот.

5.1.2.5. Калійгексаціаноферат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ утворює з йонами кальцію та барію білі дрібнокристалічні осаді:

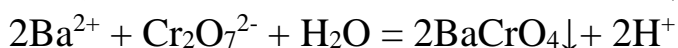
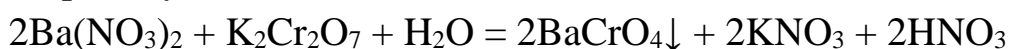


Осади нерозчинні в ацетатній кислоті.

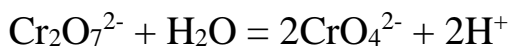
Реакція з $K_4[Fe(CN)_6]$ дає можливість виявити йон Ca^{2+} в присутності йона Sr^{2+} , але тільки після відділення Ba^{2+} , які утворюють аналогічний осад, і тому заважають проведенню цієї реакції.

5.1.3. Характерні реакції на йони Ba^{2+}

5.1.3.1. Калій дихромат $K_2Cr_2O_7$ утворює з йонами барію жовтий осад барію хромату $BaCrO_4$:

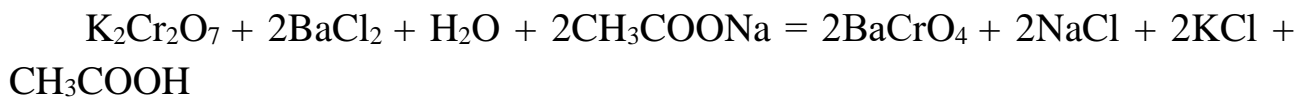


Утворення осаду $BaCrO_4$ зумовлюється тим, що внаслідок гідролізу (взаємодія дихромат - йонів з водою) у розчині, крім йонів $Cr_2O_7^{2-}$, наявні також іони CrO_4^{2-} і встановлюється рівновага:



Хромат барію менш розчинний, ніж дихромат. Саме тому і випадає в осад $BaCrO_4$.

Хромат барію добре розчиняється в розведених хлоридній та нітратній кислотах. Тому реакцію виявлення Ba^{2+} проводять за наявності ацетату натрію CH_3COONa . При цьому сильна кислота замінюється слабкою – ацетатною, в якій барійхромат не розчиняється:



Межа виявлення – 0,15 мг барію. Йони стронцію та кальцію не заважають виявленню йонів барію, бо при $pH < 7$ з $K_2Cr_2O_7$ осадів не утворюють. Заважають йони металів, які утворюють нерозчинні в оцтовій кислоті забарвлені хромати (наприклад, Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+}).

Цю реакцію використовують і для відділення барію від стронцію і кальцію за ходом аналізу.

Виконання реакції

До 2-3 крапель розчину солі барію додати 1-2 краплини розчину калійдихромату і 2-3 краплини розчину натрійацетату CH_3COONa (до $pH=4-5$), нагріти на водяній бані. Утворюється жовтий осад.

5.1.3.2. Забарвлення полум'я

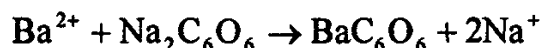
Леткі солі барію (хлориди, нітрати) забарвлюють безбарвне полум'я пальника у жовто-зелений колір.

Виконання реакції

Ніхромову дротину змочити розчином хлоридної кислоти (об'ємом 1 мл) та прожарити у полум'ї до зникнення забарвлення. На чисту прожарену дротину помістити кілька кристаликів сухої солі і внести у безбарвне полум'я.

Заважають іони Ca^{2+} , Na^+ та деякі інші.

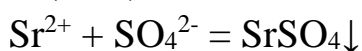
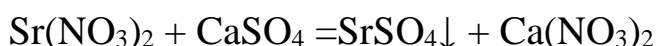
5.1.3.3. Натрійродизонат $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ утворює з йонами барію червоний осад барій родизонату. Реакцію проводять усередовищі 2М НСІ. Осад не розчиняється в ацетатній і розведеній хлоридній кислотах.



Реакція є специфічною для йонів барію. У цих умовах йони стронцію та кальцію **не заважають** виявленню йонів барію.

5.1.4. Характерні реакції на йони Sr^{2+}

5.1.4.1. Гіпсова вода – насичений розчин CaSO_4 – при нагріванні майже до кипіння утворює з йонами Sr^{2+} білий дрібнокристалічний осад (каламуть) сульфату стронцію:



Осад утворюється повільно і в невеликій кількості.

SrSO_4 утворюється також за кімнатної температури при тривалому стоянні, тоді як йони барію і плюмбуму осаджуються гіпсовою водою при кімнатній температурі відразу ж після її додавання.

Виконання реакції

До 0,5-1 см³ розчину солі стронцію у пробірці додати 0,5-1 см³ розчину гіпсової води. Після нагрівання суміші при постійному перемішуванні впродовж 5-10 хвилин за наявності стронцію з'являється біла каламуть.

5.1.4.2. Забарвлення полум'я

Леткі солі стронцію (хлориди, нітрати) забарвлюють безбарвне полум'я пальника у карміново-червоний колір.

Виконання реакції

Ніхромову дротину змочити розчином хлоридної кислоти (об'ємом 1 мл) та прожарити у полум'ї до зникнення забарвлення. На чисту прожарену дротину помістити кілька кристаликів сухої солі і внести у безбарвне полум'я. Заважають іони Ca^{2+} та деякі інші.

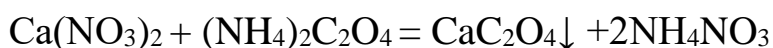
5.1.4.3. Натрій родизонат $Na_2C_6O_6$ утворює з йонами стронцію червоно-бурий осад стронцій родизонату. Осад розчиняється в розведеній хлоридній кислоті.

Реакцію проводять у нейтральному середовищі.

Йони кальцію і лужних металів не заважають цій реакції. Йони барію заважають виявленню йонів стронцію.

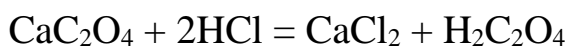
5.1.5. Характерні реакції на йони Ca^{2+}

5.1.5.1. Амоній оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$ йонами кальцію утворює білий дрібнокристалічний осад оксалату кальцію CaC_2O_4 :



Реакцію проводять у слабнокислому (pH=6-6,5) середовищі в присутності ацетатної кислоти, в якій оксалат кальцію не розчиняється.

Оксалат кальцію розчиняється в сильних мінеральних кислотах з утворенням щавелевої кислоти:

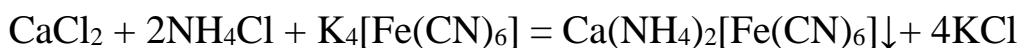


Проведенню реакції заважають катіони стронцію та барію, які попередньо усувають з розчину.

Виконання реакції

До 1-2 крапель розчину солі кальцію додати 1-2 краплі ацетатної кислоти (2 моль/л) і при перемішуванні – 1-2 краплі розчину амоній оксалату. При цьому спостерігають утворення білого дрібнокристалічного осаду.

5.1.5.2. Калій гексаціаноферат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ (“жовта кров’яна сіль”) утворює з йонами кальцію в присутності амонійхлориду NH_4Cl з концентрованих розчинів або в присутності етанолу білий дрібнокристалічний осад солі кальцій-амоній гексаціаноферату(II):



Реакцію проводять у нейтральному середовищі.

Ця реакція дає можливість виявити йон Ca^{2+} в присутності йона Sr^{2+} . Йони барію і катіони d-елементів, які осаджуються гексаціанофератами, заважають виявленню йонів кальцію.

Виконання реакції

До 1-2 крапель розчину солі кальцію додати 2 краплі водного розчину амоніаку і 3 краплі розчину амоній хлориду. Суміш перемішують і

нагрівають до кипіння, а потім додають 4-6 крапель насиченого розчину калійгексаціаноферату (II). Утворюється білий осад.

5.1.5.3. Реакція із сірчаною кислотою і сульфатами.

Сірчана кислота і розчинні сульфати (наприклад, Na_2SO_4) при взаємодії з йонами Ca^{2+} утворюють безбарвний кристалічний осад кальційсульфату, який помітно відрізняється від інших осадів. Кальцію сульфат кристалізується з розбавлених розчинів у вигляді характерних голчастих кристалів гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у вигляді пучків або зірочок:



Виконання реакції.

На предметне скло наносять 1 краплю розчину CaCl_2 і 1 краплю (0,1 мл) розчину сульфатної кислоти (1 моль/л), суміш обережно нагрівають на спиртівці до утворення білої кайми по краях краплі. Розглядають утворені кристали під мікроскопом.

Проведенню реакції заважають йони барію, стронцію, свинцю.

5.1.5.4. Забарвлення полум'я

Леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у цегляно-червоний колір.

Виконання реакції

Ніхромову дротину змочити розчином хлоридної кислоти (об'ємом 1 мл) та прожарити у полум'ї до зникнення забарвлення. На чисту прожарену дротину помістити кілька кристаликів сухої солі і внести у безбарвне полум'я.

Заважають йони Sr^{2+} та деякі інші.

5.1.5.5. Натрій родизонат $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ утворює з йонами кальцію в лужному середовищі фіолетовий осад кальцій родизонату.

Цією реакцією йони кальцію можуть бути виявленими у присутності йонів стронцію та барію, які не реагують з родизонатом у лужному середовищі.

5.2. Систематичний хід аналізу суміші катіонів III аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

1. Попередні спостереження і дослідження

Проба, яку аналізують, може бути сухою (у вигляді основ, солей та суміші солей) або у вигляді розчину. Її уважно розглядають і описують зовнішній вигляд (колір, форма кристалів, запах тощо). У випадку аналізу сухої проби випробовують її розчинність у воді.

В отриманому або у вихідному розчині визначають рН середовища за допомогою індикаторного паперу. Це дає цінні відомості про досліджувану речовину. Наприклад, кисла реакція – досліджувана речовина може бути: кислотний гідроксид, кислотний оксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроген-катіонів, або гідроген-сіль. Лужна реакція – досліджувана речовина – основний оксид, основний гідроксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроксид-йона, або основна сіль. Нейтральна реакція – досліджувана речовина не гідролізує або гідролізує з утворенням кислотного і основного гідроксидів, однакових за силою.

Якщо проба добре розчинна у воді і має кислу реакцію середовища, то можлива присутність амоній-катіонів.

Проводять реакцію забарвлення полум'я. Очищеною в 1 мл 2М HCl розжареною ніхромовою петлею підхоплюють частину проби і вносять у безбарвну частину полум'я пальника. Якщо проба у вигляді розчину, його попередньо випаровують досуха.

2. Дія групового реагенту

До 30-40 крапель досліджуваного розчину додають послідовно по 10-15 крапель (1,5 мл) 1М сульфатної кислоти та етилового спирту і перемішують.

Суміш нагрівають на водяній бані, охолоджують і центрифугують. Перевіряють повноту осадження.

Після досягнення повноти осадження центрифугат відкидають, осад промивають дистильованою водою, до якої додають декілька крапель (0,5 мл) HCl.

3. Переведення сульфатів катіонів III аналітичної групи в карбонати

Осад сульфатів катіонів III групи, який одержано за п.2, вміщують у фарфорову чашку, додають 15-20 крапель насиченого розчину натрій карбонату та нагрівають на киплячій водяній бані впродовж 10-15 хв при безперервному перемішуванні.

Охолоджену суміш переносять у пробірку та центрифугують. Центрифугат відкидають. Цю операцію повторюють не менше трьох разів.

Для контролю повноти перетворення сульфатів у карбонати до невеликої частини осаду додають декілька крапель розчину 2 М хлоридної кислоти. Розчинення осаду вказує на повне перетворення сульфатів катіонів III аналітичної групи в карбонати.

Осад карбонатів промивають холодною дистильованою водою та центрифугують. Центрифугат відкидають.

4. Розчинення осадів карбонатів

Осад, одержаний за п.3, розчиняють у 15-20 краплях розчину 2М ацетатної кислоти при нагріванні на водяній бані.

5. Виявлення і відокремлення барій(II)-катіонів

До 2-3 крапель розчину, одержаного за п.4, додають 2 краплі розчину дикалій хромату $K_2Cr_2O_7$ і стільки ж крапель натрій ацетату. Утворення жовтого осаду вказує на присутність барій-йонів. Якщо вони присутні, то до всього розчину додають розчин дикалій хромату в такій кількості, щоб рідина над осадом була забарвлена в жовтий колір. Це свідчить про надлишок дихромат-йонів у розчині і, відповідно, про повноту осадження йонів барію. Повноту осадження барій хромату $BaCrO_4$ можна перевірити: не повинно спостерігатися помутніння при додаванням чергової краплі розчину дикалій хромату.

Осад відокремлюють центрифугуванням і відкидають.

6. Виявлення і відокремлення стронцій(II)-катіонів

До 3-4 крапель центрифугату, одержаного за п.5, додають 3-4 краплі гіпсової води, кип'ятять на водяній бані впродовж 1-2 хв і залишають на 5-7 хвилин. Поява білої каламуті вказує на присутність стронцій(II)-катіонів.

Якщо стронцій(II)-катіони присутні, то до центрифугату додають 1,5 об'єми насиченого розчину амоній сульфату і нагрівають на водяній бані впродовж 10-15 хв. Суміш центрифугують і осад не аналізують.

7. Визначення кальцій(II)-катиона

До 2-3 крапель центрифугату, одержаного за п.6, додають 2-3 краплі розчину 2М ацетатної кислоти і 4-5 крапель розчину амоній оксалату, нагрівають 1-2 хв. Утворення осаду вказує на присутність Ca^{2+} -катионів.

Після проведення систематичного аналізу роблять висновки про присутність тих чи інших катионів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. В якій послідовності будуть осаджуватись сульфати катионів III-ї аналітичної групи при дії групового реагенту? Відповідь обґрунтувати.
2. Як проводиться проба на повноту осадження?
3. Як збільшити повноту осадження CaSO_4 при дії групового реагенту?
4. Яким чином важкорозчинні сульфати катионів третьої аналітичної групи переводять у розчинні сполуки?

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Груповий реагент на катіони III аналітичної групи. Умови осадження катионів цієї групи.
2. Чому при виконанні аналізу суміші катионів III-ї аналітичної групи CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 розчиняють в оцтовій кислоті, а не в мінеральних кислотах? Відповідь обґрунтуйте.
3. Якою реакцією і за яких умов виявляють катіони Ba^{2+} в присутності катионів Sr^{2+} та Ca^{2+} ? Відповідь записати.
4. Який реактив застосовується для відділення йонів Ba^{2+} від йонів Ca^{2+} ?
5. Як можна визначити кальцій(II)-катиони в розчині у присутності стронцій(II)-катионів?
6. Як осадити барій хромат, не осаджуючи стронцій хромат?
7. Чому для виявлення йонів Ba^{2+} калій дихроматом додають амоній ацетат?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4.

Реакції катионів IV аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією

1. ТЕМА: Характерні реакції катионів четвертої аналітичної групи і умови їх виконання. Аналіз суміші катионів четвертої аналітичної групи.

2. МЕТА: Вивчення дії групового реактиву на катіони IV аналітичної групи. Вивчення характерних реакцій на катіони. Систематичний хід аналізу катіонів IV аналітичної групи.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Груповий реагент на катіони IV-ї аналітичної групи.
2. Відношення осадів гідроксидів катіонів цієї групи до надлишку реактиву.
3. Амфотерні сполуки. Використання явища амфотерності в аналізі катіонів IV-ї аналітичної групи.
4. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів четвертої аналітичної групи.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

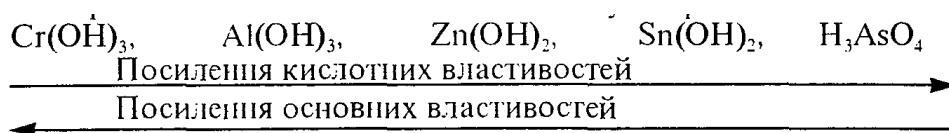
До IV аналітичної групи належать катіони, які утворюють хімічні елементи різних груп і підгруп періодичної системи: d-елементи перехідних металів (вставних декад – Cr, Zn) і p-елементи малих (Al) і великих періодів (Sn, As).

Йони IV аналітичної групи і атоми, які їх утворюють, мають вакантні p- і d-АО, здатні заповнюватися електронами. Зазвичай заповнення відбувається за рахунок утворення ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, в результаті чого одержуються стійкі аква- і гідроксокомплекси з утворенням координаційно насиченого стану атома.

Катіони **p-елементів**(Sn, As) мають сильну поляризуючу дію, що сприяє утворенню багатьох малорозчинних сполук (сульфідів, фосфатів, карбонатів, гідроксидів, та ін.). Катіони безбарвні, але утворюють забарвлені сполуки, наприклад, станум(II) або арсен(III) чи (V) сульфідів.

Катіони **d-елементів** у водних розчинах забарвлені і утворюють забарвлені сполуки, деякі з них теж нерозчинні у воді, наприклад, фосфати, оксалати, гідроксиди.

Катіони IV аналітичної групи – це типові **амфотерні** елементи, які займають практично середні місця в періодичній системі. Кислотні і основні властивості гідроксидів катіонів четвертої аналітичної групи виражені слабо і змінюються в такому напрямку:



Арсен, як елемент побічної підгрупи V групи періодичної системи, має чітко виражені неметалічні властивості. Залежно від рН середовища арсен (III) і арсен (V) можуть перебувати в розчинах у різних формах – у вигляді катіонів і аніонів. У розчинах, що мають сильноокислу реакцію середовища (насамперед, у концентрованих розчинах хлоридної кислоти), арсен(III) існує в основному у вигляді катіонів. У слабокислому, нейтральному або лужному середовищі **арсен виявляють у вигляді аніонів**.

5.ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Вивчення характерних реакцій на катіони IV аналітичної групи Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

Для виявлення і розділення катіонів IV аналітичної групи широко використовують реакції утворення і розчинення осадів, одержання комплексних сполук. Важливими є реакції гідролізу гідросокомплексів катіонів, утворених при дії надлишку натрій гідроксиду, які відбуваються за різних умов: нагрівання, додавання певних реагентів.

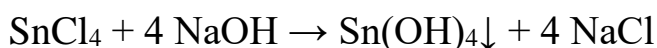
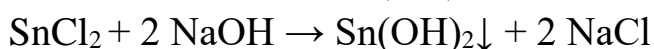
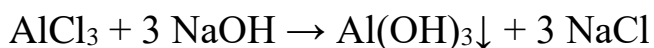
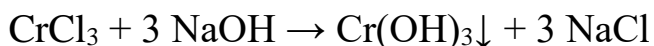
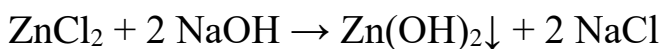
Для йонів (Sn(II), Sn(IV), As(III), As(V)) і Cr(III) з незавершеним електронним шаром характерні **змінні** стехіометричні валентність, ступінь окиснення і заряд йонів. Вони легко вступають в окисно-відновні реакції, що застосовується в аналізі для виявлення та відокремлення цих йонів.

Груповим реагентом є 2М розчин NaOH або KOH (в надлишку) з 3%-вим розчином H_2O_2 . Гідроген пероксид H_2O_2 в лужному середовищі окиснює гідроксо- та оксо-аніони до вищих ступенів окиснення.

5.1.1. Дія групового реагенту – 2М розчину NaOH з 3%-вим розчином H_2O_2 .

Гідрогенпероксид H_2O_2 , який входить до складу групового реагенту, в лужному середовищі окиснює гідроксо- та оксо-аніони хрому, стануму і арсену до вищих ступенів окиснення.

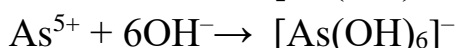
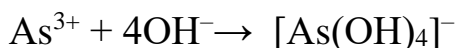
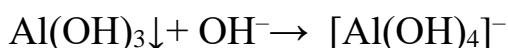
З еквівалентною кількістю лугу (NaOH або KOH) іони IV групи утворюють аморфні осаді гідроксидів, за винятком As(III) і As(V): білі осаді гідроксидів Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Sn(OH)₂ і Sn(OH)₄ та сіро-зелений осад Cr(OH)₃:



Арсен, як елемент побічної підгрупи V групи періодичної системи, має чітко виражені неметалічні властивості. В розчинах лугів As³⁺ та As⁵⁺ знаходяться у вигляді гідроксо- та оксо-аніонів [As(OH)₄]⁻, AsO₂⁻, AsO₃³⁻ та [As(OH)₆]⁻, AsO₃⁻, AsO₄³⁻, і не утворюють осадів при дії лугу.

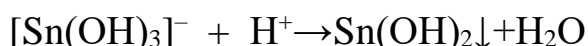
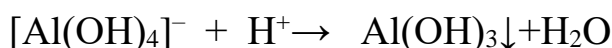
Всі гідроксиди мають **амфотерний** характер.

При дії **надлишку лугу** (у сильнолужному середовищі) всі катіони IV групи утворюють розчинні гідроксокомплекси: осаді гідроксидів елементів, за винятком As(III) і As(V), які їх не утворюють, розчиняються:

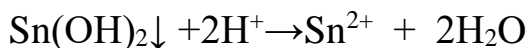
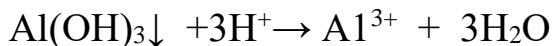


При розчиненні Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Sn(OH)₂ та Sn(OH)₄ утворюються безбарвні розчини, при розчиненні Cr(OH)₃ розчин набуває темно-зеленого кольору.

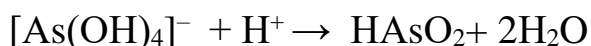
Гідроксокомплекси катіонів стійкі тільки в сильнолужних середовищах. При **зниженні рН** розчинів, наприклад, при підкисленні хлоридною кислотою, спочатку утворюються осаді відповідних гідроксидів. Наприклад:



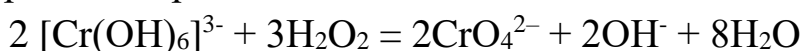
При **подальшому підкисленні** осаді розчиняються:



Інакше руйнуються $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$ і $[\text{As}(\text{OH})_6]^-$ -йони у присутності надлишку кислоти, особливо хлоридної:



Гідроген пероксид H_2O_2 в лужному середовищі окиснює гідроксо- та оксо-аніони до вищих ступенів окиснення, зокрема, зелене забарвлення розчину гідроксокомплексу $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ змінюється в цих умовах на жовте забарвлення хромат-йонів CrO_4^{2-} :

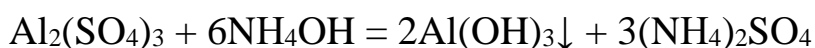


Виконання реакції

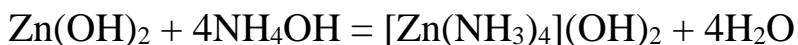
В ряд пробірок вносять по 2-3 краплі розчинів солей алюмінію, цинку, хрому, стануму, потім в кожную з пробірок обережно додають рівний об'єм натрій гідроксиду (2 моль/л), спостерігають утворення осадів гідроксидів. Далі в кожную пробірку додають при перемішуванні і нагріванні кілька крапель розчину натрій гідроксиду (6 моль/л) і кілька крапель 3%-го гідроген пероксиду та спостерігають розчинення осадів і появу жовтого забарвлення розчину, що містить йони хрому.

5.1.2. Дія загальних реагентів

5.1.2.1. Реакція з розчином NH_3 . В еквівалентних кількостях амоній гідроксид теж утворює з йонами IV групи осаді гідроксидів, за виключенням AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , які не утворюють осадів, наприклад:



У надлишку NH_4OH повністю розчиняється тільки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ з утворенням безбарвного комплексного тетраамінцинк гідроксиду $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:



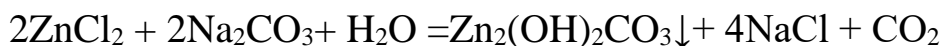
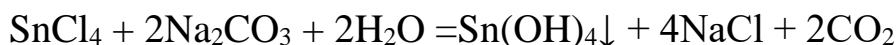
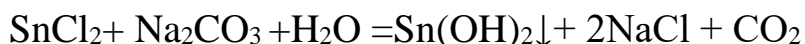
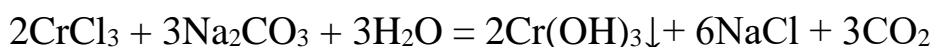
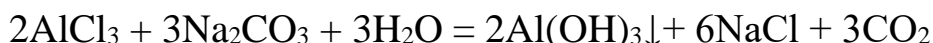
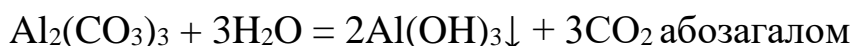
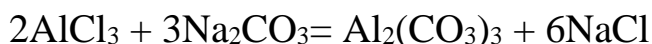
Всі осаді гідроксидів розчинні в ацетатній та розбавлених мінеральних кислотах.

Виконання реакції

В ряд пробірок для центрифугування вносять по 2-3 краплі розчинів солей алюмінію, цинку, хрому(III), стануму(II і IV), в кожную з пробірок додають при перемішуванні по 2-3 краплі концентрованого розчину амоніаку та спостерігають випадання осадів алюміній, хром, станум

гідроксидів. Їх необхідно відокремити центрифугуванням, розділити на дві пробірки і при нагріванні розчинити у декількох краплях розчинів (2 моль/л) нітратної та ацетатної кислот. Перевірити розчинність цинк гідроксиду в надлишку амоніаку.

5.1.2.2. Натрій карбонат Na_2CO_3 , калій карбонат K_2CO_3 та амоній карбонат $(NH_4)_2CO_3$ осаджують йони Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} та Sn^{4+} у вигляді відповідних гідроксидів – карбонати цих елементів повністю гідролізують у водних розчинах –, а з Zn^{2+} утворюють основні солі:



Осад $Zn_2(OH)_2CO_3$ розчиняється в надлишку $(NH_4)_2CO_3$, воцтовій та розбавлених мінеральних кислотах.

Йони AsO_3^{3-} та AsO_4^{3-} з карбонатами осадів не утворюють.

5.1.2.3. Натрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з йонами Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} та Sn^{4+} білі, а з Cr^{3+} – зеленуватий осад середніх фосфатів:

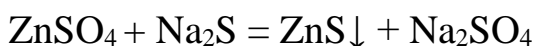


Йони AsO_3^{3-} та AsO_4^{3-} з Na_2HPO_4 осадів не утворюють.

Осади $AlPO_4$ та $CrPO_4$ нерозчинні в ацетатній кислоті, однак добре розчинні в розбавлених мінеральних кислотах та розчинах лугів. Осад $Zn_3(PO_4)_2$ розчинний в ацетатній та мінеральних кислотах, а також у розчинах лугів та амоній гідроксиду.

5.1.3. Характерні реакції на йони Zn^{2+}

5.1.3.1. Натрій сульфід Na_2S утворює з йонами Zn^{2+} білий драглистий осад цинк сульфиду ZnS :

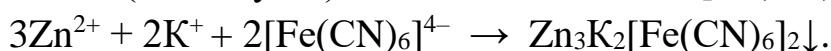


Реакцію часто проводять у середовищі ацетатної кислоти, оскільки осад розчинний у сильних мінеральних кислотах, але нерозчинний в оцтовій кислоті. У цих умовах катіони IV аналітичної групи не заважають виявленню цинку.

Виконання реакції

У пробірку набрати 2-3 краплі розчину солі цинку та 1-2 краплини розчину Na_2S . Утворюється осад білого кольору. Перевірити відношення осаду до мінеральних та оцтової кислот.

5.1.3.2. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з іонами Zn^{2+} білий осад ("каламуть") подвійної солі $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



Реакцію проводять у нейтральному або ацетатнокислому середовищі. Осад розчинний у лугах, NH_4OH і нерозчинний у розведених мінеральних кислотах.

Виконання реакції

До 5-6 крапель розчину солі цинку додати такий же об'єм розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Утворений осад розділити на 2 пробірки: у першу прилити декілька крапель мінеральної кислоти, а в другу – декілька крапель розчину лугу.

Реакція може використовуватися для виявлення Zn^{2+} -іонів у присутності Al^{3+} -іонів, які з цим реагентом не утворюють осад. Заважають йони кадмію(II), кобальту(II), купруму(II) і феруму(II).

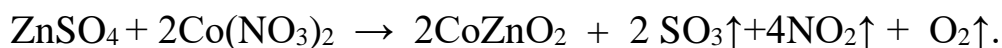
5.1.3.3. Дитизон (дифенілтіокарбазон, H_2Dz), розчинений у CH_3Cl або CCl_4 , в лужному середовищі з Zn^{2+} -катіоном утворює внутрішньокомплексну сполуку червоного кольору, добре розчинну у органічних розчинниках. Ця сполука на відміну від дитизонатів інших катіонів у лужному середовищі забарвлює не тільки органічну, але й водну фазу у червоний колір.

Виконання реакції

У пробірку набрати 2 краплі водного розчину солі цинку, додати краплями 2М розчину NaOH до повного розчинення утвореного осаду і 1-2 краплі хлороформного розчину дитизону. Вміст пробірки перемішати струшуванням впродовж 0,5-1 хв. Органічний шар дитизонату і водний лужний розчин забарвлюються в червоний колір, але хлороформний шар забарвлений інтенсивніше.

Реакція чутлива, дозволяє виявляти катіони цинку при дуже низьких концентраціях, межа виявлення 0,025 мкг. Заважають катіони, які також утворюють дитизонатні комплекси (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} і ін).

5.1.3.4. Утворення "Рінманової зелені". Розбавлений розчин $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ дає з йонами Zn^{2+} при прожарюванні кобальт(II) цинкат зеленого кольору ("Рінманова зелень"):



Виконання реакції

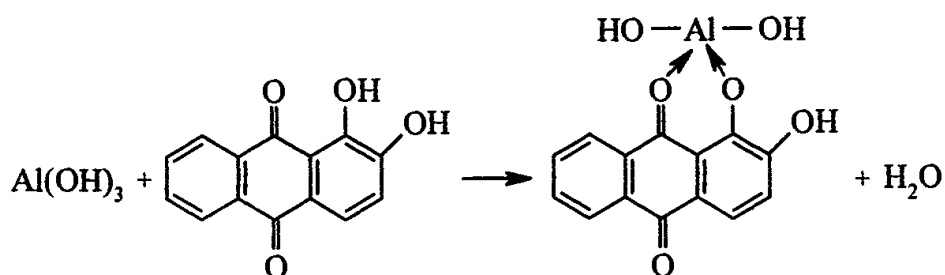
На смужку фільтрувального паперу нанести 1-2 краплі водного розчину цинк сульфату і стільки ж крапель розчину кобальт (II) нітрату $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, висушити і спалити папір в фарфоровій чашці. Зола має темно-зелене забарвлення.

Реакції заважають йони Al^{3+} , які при аналогічній реакції дають „тенарову синь”, і йони Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , що маскують своїм забарвленням колір золи.

5.1.4. Характерні реакції на йони Al^{3+}

5.1.4.1. Дія алізарину

Алізарин (1,2-диоксиантрахінон) у лужному середовищі утворює з катіоном Al^{3+} малорозчинну сіль яскраво-червоного кольору ("алюмінієвий лак"), розчинну в розбавлених неорганічних кислотах, але нерозчинну в ацетатній кислоті:



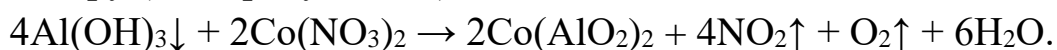
Виконання реакції

До 3-5 крапель розчину солі алюмінію додати 2М розчин натрій гідроксиду до сильнолужної реакції (перевірити індикаторним папірцем) і 2-3 краплини 0,1% розчину алізарину. Розчин забарвлюється у фіолетовий колір. До цього розчину додати краплями розчин 2М ацетатної кислоти до зникнення фіолетового забарвлення. У присутності алюмінію, залежно від концентрації, випадає червоний осад або розчин забарвлюється в червоний колір.

Реакція високочутлива, дозволяє виявляти катіони цинку при дуже низьких концентраціях, межа виявлення 0,5 мкг.

Заважають катіони, які також утворюють комплекси з алізарином (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} та ін). Для їхнього маскуванню використовують $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, з яким йони, що заважають, утворюють нерозчинні у воді гексаціаноферати.

5.1.4.2. Утворення "тенарової сині". Розбавлений розчин $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ дає з йонами Al^{3+} при прожарюванні кобальт(II) алюмінат синього кольору ("тенарову синь"):

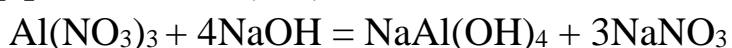


Виконання реакції

На смужку фільтрувального паперу нанести 2-3 краплі розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і 2-3 краплі розбавленого розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та спалити. Якщо присутній Al^{3+} -катіон, то зола, яка утворюється при спалюванні смужки, має темно-синє забарвлення.

5.1.4.3. Гідроліз гідроксоалюмінатів (III) у присутності амоній хлориду

При дії на йони Al^{3+} надлишку NaOH утворюється безбарвний розчинний натрій гідроксоалюмінат $\text{NaAl}(\text{OH})_4$. Гідроксоалюмінати гідролізують за нагрівання лише у присутності катіонів слабких основ. Натрій гідроксоалюмінат $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ руйнується при додаванні сухого NH_4Cl (для зв'язування йонів OH^-). При цьому утворюється білий аморфний осад $\text{Al}(\text{OH})_3$:



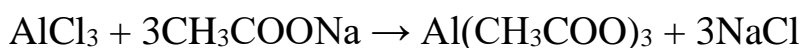
Реакцію гідролізу у присутності NH_4Cl використовують для **відділення і виявлення йонів алюмінію** у присутності йонів цинку(II), хрому(III), феруму(III), феруму(II), мангану(II) та інших катіонів, додаючи до розчину надлишок натрій гідроксиду. При цьому гідроксиди, нерозчинні у NaOH , випадають у осад, а у розчин переходять алюмінати, хромати, цинкати.

При **нагріванні** розчину відбувається **гідроліз хроматів і цинкатів** з утворенням осадів гідроксидів. Додаючи до фільтрату NH_4Cl і нагріваючи розчин, отримують осад $\text{Al}(\text{OH})_3$, утворення якого свідчить про присутність у розчині катіонів Al^{3+} .

Виконання реакцій

До 6 крапель розчину солі алюмінію у пробірці додавати краплями розчин NaOH до утворення і далі повного розчинення утвореного пластівчастого осаду алюміній гідроксиду. Розчин поділити на 2 частини. До однієї частини додати кілька кристаликів NH₄Cl і 2-3 мл води, до другої частини додати лише стільки ж води. Обидві пробірки нагріти і кип'ятити. У першій пробірці утворюється осад. Пробірку нагрівають до тих пір, поки не перестане виділятися амоніак.

5.1.4.4. Реакція з натрій ацетатом CH₃COONa. Натрій ацетат з розчинами солей алюмінію на холоді не утворює осаду, бо алюміній ацетат розчиняється у воді. Проте як сіль слабкої основи і слабкої кислоти гідролізує і при кип'ятінні розчину утворюється білий пластівчастий осад основної солі:



Виконання досліду

До 2-3 крапель розчину солі алюмінію додають 2-3 краплі розчину натрій ацетату і нагрівають.

5.1.5. Характерні реакції на йони Cr³⁺

5.1.5.1. Окиснення Cr(III) до Cr(VI) різними окисниками.

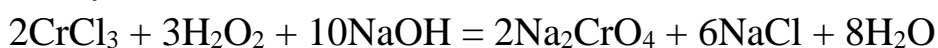
Найчастіше для виявлення йонів Cr³⁺ використовуються реакції окиснення, які можна проводити як в лужному, так і в кислому середовищах.

В лужному середовищі для йона Cr³⁺ характерні реакції окиснення до хромат (VI)-йона CrO₄²⁻ жовтого кольору, в кислому середовищі – до дихромат (VI)-йона Cr₂O₇²⁻ оранжевого кольору.

5.1.5.1.1. Окиснення йонів Cr³⁺ в лужному середовищі

Для окиснення Cr³⁺ у лужному середовищі використовують гідроген пероксид H₂O₂, натрій пероксид Na₂O₂, бромну воду (розчин Br₂ у воді), хлорну воду (розчин Cl₂ у воді), PbO₂.

Найчастіше окиснення йонів Cr³⁺ до хромат-йонів CrO₄²⁻ у лужному середовищі проводять за допомогою гідроген пероксиду. Гідроген пероксид H₂O₂ в лужному середовищі окиснює гідроксо- та оксо-аніони до вищих ступенів окиснення:



Реакцію проводять за надлишку NaOH у розчині.

Виконання реакції

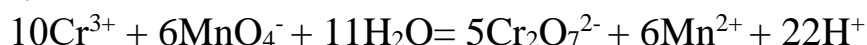
До 2-3 крапель розчину солі хрому(III) додати краплями 2М розчин NaOH до повного розчинення хром (III) гідроксиду та утворення гідроксокомплексу $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ зеленого кольору, вміст пробірки добре перемішати, потім додати 2-3 краплі 3%-го розчину H_2O_2 і обережно нагріти на водяній бані до утворення хромат-іонів CrO_4^{2-} жовтого кольору. Додавання H_2O_2 і нагрівання повторюють до переходу темно-зеленого кольору розчину в жовтий.

Розчин зберегти для реакції утворення надхромової кислоти!

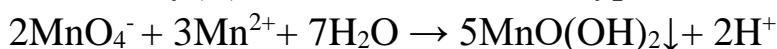
5.1.5.1.2. Окиснення іонів Cr^{3+} в кислому середовищі

Для окиснення Cr^{3+} до дихромат -іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі треба використовувати **сильні окиснювачі** – амоній персульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, калій перманганат KMnO_4 , калій хлорат KClO_3 (бертолетова сіль), натрій вісмутат NaBiO_3 :

а) окисник – KMnO_4 :



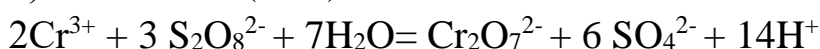
При додаванні надлишку розчину калій перманганату окиснюється катіон мангану(II) Mn^{2+} і виділяється бурій осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Виконання реакції

У пробірку внести 3-4 краплі розчину солі хрому (III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 3-4 краплі (0,1 мл) 1М розчину H_2SO_4 , суміш нагріти і додати краплями розчин KMnO_4 до забарвлення розчину у жовто-оранжевий колір. При подальшому додаванні розчину KMnO_4 випадає бурій осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

б) окисник – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ або $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:

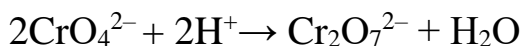


Виконання реакції

У пробірку внести 1 краплю 2М розчину HNO_3 , 2 краплі розчину AgNO_3 , 2-3 краплі 50%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, додають 2 краплі розчину солі хрому(III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (не хлориду, бо хлорид-іони також окиснюються) і нагрівають до забарвлення розчину у жовто-оранжевий колір.

Реакція утворення надхромової кислоти. Наявність іонів CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ підтверджують реакцією одержання надхромової кислоти H_2CrO_6 (утворюється при розчиненні CrO_5 у воді).

В сульфатнокислому середовищі аніони CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ окиснюються, наприклад, гідроген пероксидом H_2O_2 , до сполуки CrO_5 – хром(VI) монооксид-дипероксиду ($\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}$), яка має інтенсивно-синє забарвлення:



В органічних розчинниках CrO_5 більш стійкий, ніж у водних розчинах. Для підвищення стійкості CrO_5 екстрагують в органічний розчинник, який забарвлюється у інтенсивний синій колір.

Виявлення хром(III)-катиона з використанням органічного розчинника є **специфічною** реакцією для сполук хрому і високочутливою.

Виконання реакції

Жовтий розчин, отриманий при окисненні хрому(III) гідроген пероксидом, нагрівають до кипіння, охолоджують під струменем холодної води, додають 5 крапель H_2O_2 , та 0,5 мл амілового спирту, ретельно перемішують і додають краплями до кислої реакції розчин сульфатної кислоти (0,4 мл). Вміст пробірки злегка струсити. За наявності йонів CrO_4^{2-} верхній органічний шар забарвлюється в синій колір внаслідок утворення хром пероксиду CrO_5 .

5.1.5.2. Співосадження хром(III) і цинк(II) гідроксидів

Явище співосадження хром(III) і цинк(II) гідроксидів у формі нерозчинного в надлишку NaOH хром(III) діоксоцинкату $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ використовують в аналізі. Якщо при доливанні до аналізованого розчину надлишку лугу осад повністю не розчиняється, то це вказує на присутність у розчині хром(III)- і цин(II)-катионів.

Виконання реакції

У пробірці змішують по 3 краплі розчинів хром хлориду і цинк сульфату та доливають 2М розчину NaOH в надлишку. Утворені гідроксиди неповністю розчиняються.

5.1.6. Характерні реакції на Sn(II)-катион

Відкриття Sn^{2+} -йона ґрунтується на специфічних реакціях, в основі яких лежать сильні відновні властивості станум(II)-катиона.

5.1.6.1. Солі Bi(III) легко відновлюються до оксамитово-чорного металічного бісмуту солями стануму(II) в лужному середовищі:



Виконання реакції

У пробірку взяти 2-3 краплі розчину SnCl_2 , додати краплями 6М розчин NaOH до повного розчинення утвореного на початку реакції осаду $\text{Sn}(\text{OH})_2$ і 2-3 краплі розчину солі $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$, перемішати і нагрівати на водяній бані. Спостерігають утворення чорного осаду металічного вісмуту.

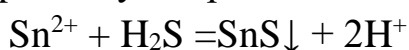
Виявленню олова заважають іони Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ .

Відкриттю Sn^{2+} -йона у присутності **аніліну** не заважають катіони всіх аналітичних груп.

Виконання реакції

На смужку фільтрувального паперу нанести краплю солі Bi^{3+} , додати краплю досліджуваного розчину, а потім краплю аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Через деякий час спостерігають появу темної плями.

5.1.6.2. Гідроген сульфід H_2S або натрій сульфід Na_2S осаджують станум(II) у вигляді малорозчинного осаду бурого кольору SnS , який не розчиняється в надлишку реактиву. Реакція відбувається при наявності 2М розчину хлоридної кислоти і протікає за рівнянням:



Сульфід розчинний в концентрованій HCl , але не розчиняється в лугах і розчині натрій сульфіду.

Виконання реакції

До 2-3 крапель розчину SnCl_2 додати 2-3 краплі (0,3 мл) 2М розчину HCl і пропустити свіжоутворений H_2S або додати 2-3 краплини Na_2S . Реакція краще проходить при нагріванні. Утворюється осад темно-коричневого кольору.

5.1.6.3 Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) (скорочено позначають H_2Dm) утворює з іонами Sn^{2+} за наявності Fe^{3+} забарвлену в червоний колір сполуку, до складу якої входять Sn^{2+} , Fe^{2+} та H_2Dm . Йони Fe^{3+} відновлюються $\text{Sn}(\text{II})$ до Fe^{2+} .

Виконання реакції

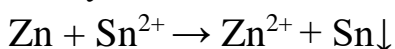
До 3-5 краплин досліджуваного розчину солі Sn^{2+} додають 3-5 краплин розчину FeCl_3 , 1 мл 2н розчину винної кислоти, 5 краплин розчину диметилгліоксиму і розчину амоніаку до лужної реакції середовища. Винну кислоту додають для того, щоб запобігти реакції між ферумом і амоніаком. Розчин перемішують і спостерігають забарвлення його у червоний колір.

5.1.6.4. Амонійфосфоромолібдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ відновлюється йонами стануму(II) до молібденової сині (суміші оксидів і гідроксидів Mo(V) змінного складу).

Виконання реакції

До 1 краплини розчину Na_2HPO_4 додати 2-4 краплини розчину молібденової рідини (суміш амоній молібдату $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ та HNO_3) і нагріти. При цьому випадає жовтий осад амоній фосфоромолібдату. Осад після охолодження розбавити дистильованою водою до об'єму 3 мл і додати краплями розчин стануму(II) до появи синього забарвлення.

5.1.6.5. Металічний цинк відновлює Sn^{2+} -катіон до вільного олова у вигляді губчастої маси:



При виконанні цієї реакції розчин не повинен бути надто кислим, бо станум розчиняється в хлоридній кислоті.

5.1.7. Характерні реакції на As(III)-катіон

УВАГА! Всі сполуки Арсену отруйні!

Арсен, як елемент побічної підгрупи V групи періодичної системи, має чітко виражені неметалічні властивості. У розчинах, що мають сильноокислу реакцію середовища (насамперед, у концентрованих розчинах хлоридної кислоти), арсен(III) існує в основному у вигляді катіонів.

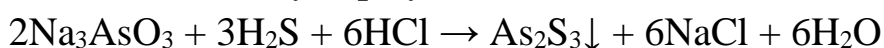
У слабокислому, нейтральному або лужному середовищі **арсен виявляють у вигляді аніонів**.

В розчинах лугів As^{3+} знаходиться у вигляді гідроксоаніону $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$. У водних розчинах та слабокислих розчинах – у вигляді оксоаніонів – арсеніт-йонів AsO_2^- та AsO_3^{3-} .

Всі сполуки арсен(III)-катіона – відновники.

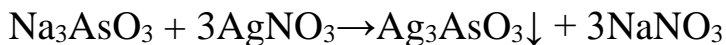
В основі виявлення сполук арсену (III) лежать реакції обміну, зокрема осадження та окиснення-відновлення.

5.1.7.1. Гідроген сульфід H_2S з йоном AsO_3^{3-} утворює пластівчастий світло-жовтий осад сульфіду As_2S_3 :



Реакцію проводять у середовищі 6М НСІ при нагріванні. Сульфід розчинний в NaOH, концентрованої HNO₃ (при нагріванні), NH₄OH, проте нерозчинний в НСІ.

5.1.7.2. Аргентум нітрат AgNO₃ утворює з іоном AsO₃³⁻ осад Ag₃AsO₃ жовтого кольору:



Осад нерозчинний в CH₃COOH, проте розчинний в HNO₃ та NH₄OH.

Реакцію проводять у нейтральному або оцтовокислому середовищі.

5.1.7.3. Розчин йоду I₂ знебарвлюється, якщо його додавати до розчину, що містить йони AsO₃³⁻. Це відбувається внаслідок окиснення арсеніт-йонів AsO₃³⁻ до арсенат-йонів AsO₄³⁻:



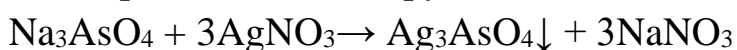
Реакцію проводять у слаболужному середовищі (створюють за допомогою натрій гідрокарбонату NaHCO₃).

5.1.8. Характерні реакції на As(V)-катіон

Ступінь окиснення (+5) для Арсену менш характерний. Арсен (V) перебуває в розчині виключно у вигляді аніонів: [As(OH)₆]⁻, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, арсенат-йонів AsO₄³⁻ та AsO₃⁻. Сполуки арсену (V) – окисники.

В основі виявлення сполук арсену (V) лежать реакції осадження та окиснення-відновлення.

5.1.8.1. Аргентум нітрат AgNO₃ утворює з йонами AsO₄³⁻ осад Ag₃AsO₄ коричневого кольору:



Осади нерозчинні в CH₃COOH, проте розчинні в HNO₃ та NH₄OH.

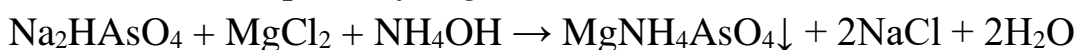
Реакцію проводять у нейтральному або оцтовокислому середовищі.

Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину солі арсену додати 3-4 краплини розчину AgNO₃. Утворюється коричневий осад Ag₃AsO₄.

Виявленню арсену заважають йони, які утворюють забарвлені осад з AgNO₃.

5.1.8.2. Магнезіальна суміш (суміш MgCl₂, NH₄OH та NH₄Cl) утворює з йонами AsO₄³⁻ білий дрібнокристалічний осад ("каламуть") подвійної солі магній-амоній арсенату MgNH₄AsO₄:



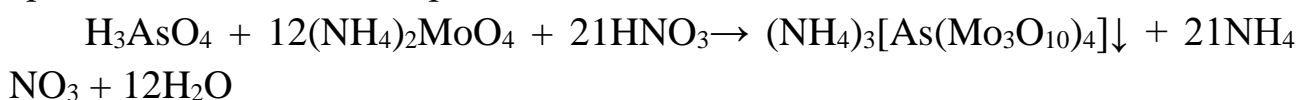
Крім порядку злиття розчинів реактивів істотною умовою утворення осаду є повна нейтралізація кислоти дією розчину амоніаку. Осад розчиняється в CH_3COOH та в мінеральних кислотах.

Виконання реакції

До краплі розчину MgCl_2 додати 1-2 краплі розчину NH_4Cl і краплю розчину NH_4OH , перемішати і одержану магнезіальну суміш долити до 2-3 крапель розчину, який містить AsO_4^{3-} -йон. При цьому утворюється білий кристалічний осад $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$.

Усі йони, які утворюють малорозчинні сполуки з Mg^{2+} та AsO_4^{3-} , заважають виявленню арсену.

5.1.8.3. Молібденова рідина при нагріванні утворює з йонами AsO_4^{3-} дрібнокристалічний яскраво-жовтий осад амонійної солі арсеномолібденової гетерополікислоти:



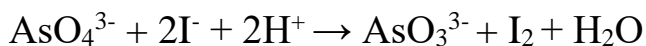
Реакцію проводять за наявності надлишку HNO_3 . Осад нерозчинний у HNO_3 , проте розчинний у NaOH .

Виконання реакції

2-3 краплі розчину Na_3AsO_4 внести у пробірку, додати 3-5 крапель нітратної кислоти, близько 1 мл молібденової рідини і кілька кристаликів NH_4NO_3 . Суміш кип'ятити 5-7 хв. Утворюється кристалічний осад яскраво-жовтого кольору, який розчиняється в лугах і амоніаку.

Виявленню AsO_4^{3-} заважають йони PO_4^{3-} .

5.1.8.4. Калій йодид окиснюється йонами AsO_4^{3-} до вільного йоду, внаслідок чого розчин буріє. Йони AsO_4^{3-} відновлюються до AsO_3^{3-} . Реакція відбувається в кислому середовищі за рівнянням:



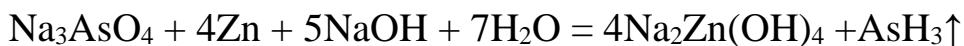
Виконання реакції

До 3-5 крапель розчину Na_3AsO_4 додати 3-5 краплин свіжоприготовленого розчину KI , краплями 2М розчин CH_3COOH до $\text{pH}=2-3$, 2-3 краплини 1%-го розчину крохмалю і збовтати суміш. Забарвлення розчину в синій колір вказує на присутність йонів AsO_3^{3-} в розчині.

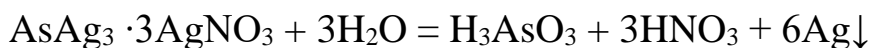
5.1.8.5. Відновлення сполук As (V) в лужному середовищі.

Увага! Арсин – отруйний газ! Необхідно працювати під витяжкою!

Металевий цинк відновлює AsO_4^{3-} -йон до газоподібного арсину AsH_3 :



AsH_3 , що виділяється, виявляють за допомогою почорніння смужки фільтрувального паперу, змоченого розчином AgNO_3 (**реакція Гутцайта**). AsH_3 з аргентум нітратом утворює сполуку $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$, яка розкладається водою з виділенням металічного срібла за реакціями:



Виконання реакції

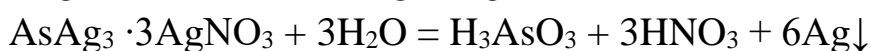
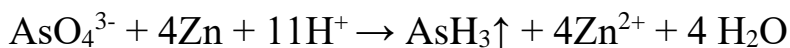
До 2 мл 2М розчину NaOH додати 0,1 г порошку металевого цинку або алюмінієвих ошурків. Вміст пробірки нагріти до кипіння. Коли почнеться реакція розчинення, нагрівання припинити та додати 3-4 краплини розчину солі арсену. Якщо потрібно, вміст пробірки знову нагріти, поки не почнеться реакція. У верхню частину пробірки вставити тампон з вати, змочений розчином плюмбум ацетату $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (для поглинання можливої домішки сірководню). Зверху пробірку закрити фільтрувальним папером, змоченим 0,01 М розчином AgNO_3 . За наявності арсену на папері через декілька хвилин з'являється темна пляма.

Ця реакція **специфічна** на сполуки As і досить чутлива на сполуки $\text{As}(\text{III})$, сполуки $\text{As}(\text{V})$ в лужному середовищі взаємодіють досить повільно, тому їх краще відновлювати в кислому середовищі.

5.1.8.6. Відновлення сполук $\text{As}(\text{V})$ в кислому середовищі цинком (реакція Марша) .

Малі кількості арсену визначають в кислому середовищі (1М H_2SO_4 або 10%-вої HCl) відновленням сполук $\text{As}(\text{V})$ і $\text{As}(\text{III})$ гранульованим металічним цинком (точніше, воднем, який утворюється при розчиненні металічного цинку в кислотах) до газоподібного арсину AsH_3 .

AsH_3 , що виділяється, виявляють за допомогою смужки фільтрувального паперу, змоченого розчином AgNO_3 ; смужка чорніє внаслідок виділення металічного срібла:



Йони Sb^{3+} і Sb^{5+} перешкоджають досліді.

Виконання реакції

В чисту пробірку вносять 1 мл 10%-вої HCl (або 1М H₂SO₄), 1-2 гранули металічного цинку і додають 3-4 краплі розведеного розчину солі As(V). У верхню частину пробірки вставити тампон з вати, змочений розчином плюмбум ацетату Pb(CH₃COO)₂ (для поглинання можливої домішки сірководню з утворенням чорного плюмбум сульфід). Зверху пробірку закрити фільтрувальним папером, змоченим 0,01 М розчином AgNO₃. За наявності арсену на папері через декілька хвилин з'являється темна пляма (виділення металічного Ag).

5.2. Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

При систематичному ході аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи As(III)- і As(V)-катіони виявляють дробним методом в окремій пробі. Їх відновлюють до AsH₃ металічним цинком у хлоридному розчині.

Після цього на розчин діють груповим реагентом – розчином 2М NaOH та 3%-вим розчином гідроген пероксиду, при цьому катіони IV аналітичної групи залишаються в розчині у вигляді гідроксо- та оксоаніонів у вищих ступенях окиснення. Надлишок H₂O₂ видаляють кип'ятінням досліджуваного розчину до припинення виділення бульбашок діоксигену. Жовте забарвлення розчину свідчить про присутність CrO₄²⁻ аніона. Інші аніони – AsO₄³⁻, [Al(OH)₄]⁻, [Sn(OH)₆]²⁻, [Zn(OH)₄]²⁻ – безбарвні.

Використовують здатність [Al(OH)₄]⁻ та [Sn(OH)₆]²⁻-йонів до гідролізу і відокремлюють їх у вигляді осадів відповідних гідроксидів. Для цього до розчину додають невелику кількість кристалів NH₄Cl, нагрівають і центрифугують.

У центрифугаті відкривають цинк(II)-катіони дією розчину дитизону або розчину K₄[Fe(CN)₆]. Осад, що складається з Al(OH)₃ та Sn(OH)₄, розчиняють у 1 мл 2М HCl. В окремій порції відкривають алюміній(III)-катіони дією алізарину або натрій ацетату. Станум-йони знаходяться у вищому ступені окиснення, перед виявленням їх відновлюють до

станум(II)-катіонів кип'ятінням із залізними ошурками в середовищі HCl, а потім виявляють дією розчину солі Bi (III)-йонів.

1. Попередні спостереження і дослідження

Проба, яку аналізують, може бути сухою (у вигляді основ, солей та суміші солей) або у вигляді розчину. Її уважно розглядають і описують зовнішній вигляд (колір, форма кристалів, запах тощо). У випадку аналізу сухої проби випробовують її розчинність у воді.

В отриманому або у вихідному розчині визначають рН середовища за допомогою індикаторного паперу. Це дає цінні відомості про досліджувану речовину. Наприклад, кисла реакція – досліджувана речовина може бути: кислотний гідроксид, кислотний оксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроген-катіонів, або кисла сіль. Лужна реакція – досліджувана речовина – основний оксид, основний гідроксид, середня сіль, яка гідролізує з утворенням гідроксид-йона, або основна сіль. Нейтральна реакція – досліджувана речовина не гідролізує або гідролізує з утворенням кислотного і основного гідроксидів, однакових за силою.

Якщо проба добре розчинна у воді і має кислу реакцію середовища, то можлива присутність амоній-катіонів.

Проводять реакцію забарвлення полум'я. Очищеною в 1 мл 2М HCl розжареною ніхромовою петлею підхоплюють частину проби і вносять у безбарвну частину полум'я пальника. Якщо проба у вигляді розчину, його попередньо випаровують досуха.

2. Виявлення арсену(III) і арсену(V) в окремій пробі

3. Дія групового реагенту

У пробірку відбирають 20-2 крапель вихідного розчину, додають краплями 2М натрій гідроксид до утворення осаду, а потім – до повного його розчинення. До цього розчину додають 5 крапель 3%-вого розчину гідроген пероксиду, перемішують і нагрівають на водяній бані до повного руйнування гідроген пероксиду (припинення виділення бульбашок діоксигену з розчину).

4. Видалення алюміній(III)- та станум(IV)-іонів у вигляді гідроксидів

До розчину, який одержано за п.3, додають декілька кристаликів амоній хлориду і нагрівають. Осад, що містить $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$, відокремлюють центрифугуванням і промивають дистильованою водою.

5. Розчинення осадів $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$ у хлоридній кислоті

Осад, який одержано за п.4, розчиняють у 1 мл 2М хлоридної кислоти.

6. Виявлення алюміній(III)-катиона

В окремих порціях розчину, одержаного за п.5, виявляють алюміній(III)-йони дією розчинів алізарину або натрій ацетату і виконують реакцію утворення тенорової сині.

7. Виявлення станум(II)-катионів

До частини розчину, одержаного за п.5, додають 3-4 краплі (0,4 мл) 2М хлоридної кислоти, залізні ошурки, кип'ятять 3 хв, центрифугують. У центрифугаті виявляють станум(II)-йони взаємодією з солями $\text{Vi}(\text{III})$.

8. Виявлення цинк(II)-катионів

У центрифугаті, одержаному за п.4, виявляють цинк(II)-йони реакцією з розчинами дитизону або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Після проведення систематичного аналізу роблять висновки про присутність тих чи інших катионів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Амфотерні сполуки. Використання явища амфотерності в аналізі катионів IV-ї аналітичної групи.
2. Які характерні реакції можна використати для виявлення катионів IV-ї аналітичної групи у попередніх пробах? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
3. Чи можна використати для відділення катионів IV-ї аналітичної групи амонію гідроксид? Відповідь обґрунтувати і записати.
4. Запишіть реакції виявлення йонів Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} .

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. З якою метою в систематичному ході аналізу катионів IV аналітичної групи поряд з груповим реагентом додають гідроген пероксид?
2. На яких властивостях ґрунтується відокремлення $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ та $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -йонів від інших йонів?

3. Чи обов'язково при проведенні систематичного аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи застосовувати гідроген пероксид?
4. Чи можна катіони четвертої аналітичної групи виявляти у лужному середовищі?
5. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів четвертої аналітичної групи.
6. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони четвертої аналітичної групи з різним ступенем окиснення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5.

Реакції катіонів V аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією

1. ТЕМА РОБОТИ. Кислотно-основний метод систематичного аналізу катіонів. Характерні реакції катіонів V аналітичної групи і умови їх виконання.

2. МЕТА РОБОТИ. Вивчення дії групового реактиву на катіони V аналітичної групи. Вивчення характерних і специфічних реакцій на катіони V аналітичної групи.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Характеристика катіонів V-ї аналітичної групи і зв'язок їх властивостей з положенням відповідних елементів в періодичній системі Д.І. Менделєєва.
2. Чи можна використати для відділення катіонів V-ї аналітичної групи натрію гідроксид?
3. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів V-ї аналітичної групи.
4. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів V-ї аналітичної групи у попередніх пробах? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

До V аналітичної групи належать катіони s-елементів – Mg^{2+} , p-елементів – Bi^{3+} , $Sb(III \text{ і } V)$, та d-елементів – Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Катіони V аналітичної групи утворюють атоми металічних (Mg, Mn, Fe) і амфотерних елементів (Sb) та елементів, у яких переважають металічні властивості (Bi).

Гідроксиди катіонів V аналітичної групи, за винятком $Sb(OH)_3$, не проявляють добре виражених амфотерних властивостей.

Для катіонів у зв'язку з їх електронною конфігурацією властиві **змінні** стехіометрична валентність, ступінь окиснення і заряд йонів, за винятком Mg^{2+} -катіона, реакції окиснення-відновлення, здатність утворювати координаційні сполуки, парамагнітні сполуки.

Сполуки Fe^{3+} -катіона – жовто-бурого кольору, а Fe^{2+} -катіона – світло-зеленого; інші катіони безбарвні, але утворюють забарвлені сполуки, особливо катіони p- і d-елементів.

Внаслідок сильної поляризуючої дії катіонів V аналітичної групи багато їх сполук (гідроксиди, сульфідів, фосфатів) не розчиняються у воді. У воді розчиняються хлориди, бромідів, нітритів, нітратів, ацетатів, сульфатів. У водних розчинах катіони **s- і d-елементів** існують у вигляді **аквакомплексів**.

5.ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Вивчення характерних реакцій на катіони V аналітичної групи Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}).

Для виявлення і розділення катіонів V аналітичної групи широко використовують різну розчинність гідроксидів цих катіонів у концентрованих солях амонію, кислотах, а також окисно-відновні реакції та реакції осадження цих катіонів.

Виражені окиснювально-відновні властивості у водних розчинах проявляють йони марганцю, заліза і стибію. Так, манган(II)-, стибій (III)- і ферум(II)-катіони – **відновники**, а вісмут (III)-, стибій (V)- і ферум(III)-катіони – **окисники**.

Груповим реагентом є 2М розчин NaOH або KOH. Утворені гідроксиди не розчиняються у:

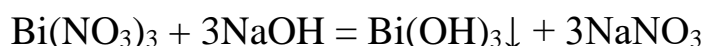
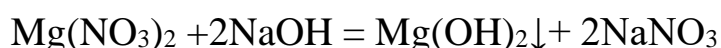
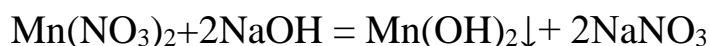
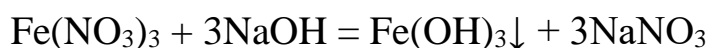
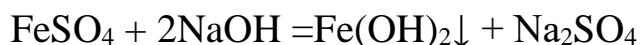
- воді;
- надлишку групового реагенту (за винятком гідроксидів Sb(III і V));
- розчині амоніаку,

але **розчинні** в кислотах.

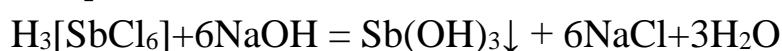
У присутності **гідрогенпероксиду** йони змінного ступеня окиснення утворюють гідроксиди в вищому ступені окиснення (Mn(IV), Fe(III) і Sb(V)).

5.1.1. Дія групового реагенту – 2М розчину NaOH.

Йони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} утворюють з груповим реагентом аморфні осаді гідроксидів:



При вивченні реакцій на Sb(III і V), як правило, використовують солянокислі розчини, в яких стибій знаходиться у вигляді сполук $H_3[SbCl_6]$ та $H[SbCl_6]$:



$Sb(OH)_3$ можна також представити як кислоту H_3SbO_3 або $HSbO_2 \cdot H_2O$, а $SbO(OH)_3$ – як кислоту H_3SbO_4 .

Усі осаді, крім $Fe(OH)_2$ та $Fe(OH)_3$, білого кольору. Осад $Fe(OH)_3$ має червоно-буре забарвлення, $Fe(OH)_2$ – блідо-зелене.

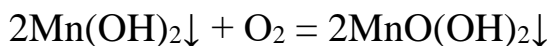
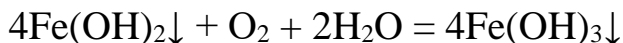
Осаді $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Bi(OH)_3$ нерозчинні в надлишку NaOH. Щойно осаджені H_3SbO_3 та H_3SbO_4 добре розчинні в надлишку NaOH.

При дії сильних основ на розчини ферум(II)-, манган(II)-, стибій (III)-катіонів в присутності гідроген пероксиду відразу утворюються ферум(III), манган(IV), стибій (V) гідроксиди.

Усі осаді добре розчинні в хлоридній кислоті; стибій гідроксиди(III і V) розчиняються в хлоридній кислоті з утворенням комплексних аніонів $[SbCl_6]^{3-}$ і $[SbCl_6]^-$. В нітратній кислоті всі осаді також розчинні, окрім

H_3SbO_3 та H_3SbO_4 . Гідроксид мангану (IV) розчиняється в кислотах в присутності відновника (гідроген пероксиду).

Осади $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окиснюються киснем повітря і набувають з часом бурого забарвлення в результаті переходу в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{O}$, що зручно спостерігати, відфільтрувавши їх:



Виконання реакції

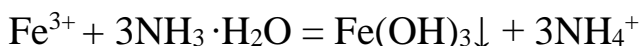
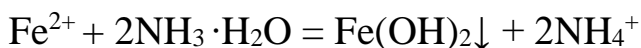
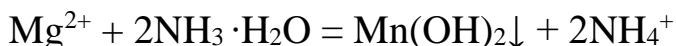
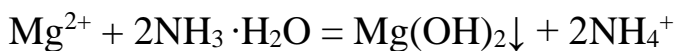
а) до 2-3 крапель розчинів солей Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ та $[\text{SbCl}_6]^-$ (в окремих пробірках) додати по 1-2 краплини 2М розчину NaOH (у випадку $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ та $[\text{SbCl}_6]^-$ додати по 3-4 краплини NaOH). Осади відділити центрифугуванням і перевірити розчинність одержаних гідроксидів у кислотах і лугах;

б) до 2-3 крапель розчинів солей Fe^{2+} , Mn^{2+} , $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ (кожен в окремій пробірці) додати при перемішуванні 1-2 краплі розчину натрій гідроксиду (до лужної реакції середовища) і 2-3 краплі 3%-ного розчину гідроген пероксиду. Осади відділити центрифугуванням і розчинити:

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – у декількох краплях 2М нітратної кислоти;
- гідроксид мангану (IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ – в 0,5 мл розведеної сульфатної кислоти і 2-3 краплях гідроген пероксиду (3%-ний розчин) при нагріванні;
- стибій (V) гідроксид – у декількох краплях розчину HCl і надлишку 2М розчину NaOH .

5.1.2. Дія загальних реагентів

5.1.2.1. Реакція з розчином NH_3 . При дії концентрованого розчину амоніаку на розчини катіонів V аналітичної групи також утворюються осади гідроксидів:



Гідроксиди не утворюють розчинних координаційних сполук з амоніаком, їх осади не розчиняються в надлишку NH_4OH .

$Mn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ та $Fe(OH)_2$ розчиняються в амонійних солях (NH_4Cl , NH_4NO_3), тому з водних розчинів їх солей осаджуються розчином NH_4OH не повністю.

Виконання реакції

а) до 2-3 крапель розчинів солей Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $[SbCl_6]^{3-}$ та $[SbCl_6]^-$ (в окремих пробірках) додати рівний об'єм 2М розчину NH_4OH . Осади відділити центрифугуванням і при перемішуванні додати надлишок розчину NH_4OH ;

б) до 2-3 крапель розчинів солей Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} (кожен в окремій пробірці) додати 4-5 крапель насиченого розчину NH_4Cl , а потім 2-3 краплі 2М розчину NH_4OH , перемішати.

Записати отримані ефекти.

5.1.2.2. Натрій карбонат Na_2CO_3 утворює з усіма катіонами аморфні осади білого кольору, за винятком Fe^{3+} .

Білий осад ферум (II) карбонату ($FeCO_3$) зразу окиснюється на повітрі до червоно-бурого осаду основної солі $Fe(OH)CO_3$.

$Sb(III)$ та $Sb(V)$ утворюють осади H_3SbO_3 та H_3SbO_4 відповідно.

Mg^{2+} утворює білий осад основної солі $Mg_2(OH)_2CO_3$, розчинної в мінеральних кислотах і солях амонію, тоді як H_3SbO_3 , H_3SbO_4 , $Bi(OH)CO_3$ і $MnCO_3$ розчиняються лише в мінеральних кислотах. Ця властивість $Mg_2(OH)_2CO_3$ дозволяє **відокремлювати Mg^{2+} -катіон** від решти катіонів V аналітичної групи.

Виконання реакції

До 2-3 крапель розчинів солей Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $[SbCl_6]^{3-}$ та $[SbCl_6]^-$ (в окремих пробірках) додати по 2-3 краплі розчину Na_2CO_3 . Осади відділити центрифугуванням і перевірити їх розчинність у 2М нітратній кислоті і розчині амоній хлориду.

Записати отримані ефекти.

5.1.2.3. Натрій гідрофосфат Na_2HPO_4 утворює з йонами Fe^{2+} та Mg^{2+} білі осади гідрофосфатів $FeHPO_4$ та $MgHPO_4$ відповідно. Йони Mn^{2+} , Fe^{3+} та Bi^{3+} утворюють осади середніх фосфатів: білі – $Mn_3(PO_4)_2$ та $BiPO_4$, жовтий – $FePO_4$.

Усі осади, за винятком $FePO_4$ та $BiPO_4$, розчинні в ацетатній кислоті CH_3COOH .

5.1.2.4. Калій гексаціаноферат(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ та калій гексаціаноферат(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ утворюють з йонами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} та

Bi^{3+} осаді різного складу та забарвлення. Йони Mg^{2+} , Sb^{3+} та Sb^{5+} з цими реагентами не взаємодіють.

Осади $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ та $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ забарвлені настільки інтенсивно, що можуть бути використані для **виявлення іонів Fe^{2+} та Fe^{3+}** за наявності багатьох інших іонів у розчині.

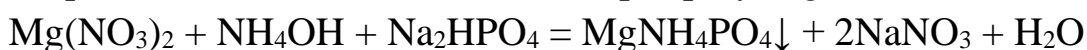
5.1.2.5. Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ у нейтральному або слаболужному середовищі утворює з йонами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} та Bi^{3+} осаді сульфідів: чорні – FeS , Fe_2S_3 , Bi_2S_3 та тілесний – MnS .

Йони Mg^{2+} , Sb^{3+} та Sb^{5+} осадів не утворюють.

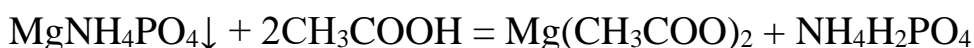
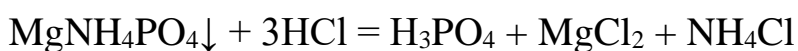
5.1.3. Характерні реакції на йони Mg^{2+}

Загальнодоступні **специфічні реакції** магній-катиона **відсутні**.

5.1.3.1. Натрій гідрофосфат Na_2HPO_4 за наявності амоній гідроксиду NH_4OH та амоній хлориду NH_4Cl при $\text{pH} \approx 9$ утворює з йонами Mg^{2+} білий дрібнокристалічний осад магній амонійфосфату MgNH_4PO_4 :



Осад розчинний в ацетатній кислоті та розбавлених мінеральних кислотах:



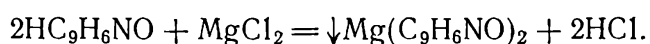
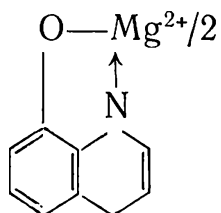
Виконання реакції

До $0,5 \text{ см}^3$ розчину солі магнію додати 1-2 краплі амонію гідроксиду. Після невеликого помутніння додати кристалики амоній хлориду до зникнення помутніння. Після цього до прозорого розчину додавати по одній краплині розчину Na_2HPO_4 , кожний раз енергійно взбовтуючи вміст пробірки. Утворюється білий кристалічний осад. Перевірити його на розчинність у кислотах.

Якщо отримати кристалічний осад не вдається, утворений аморфний осад або каламуть розчинити в декількох краплях нітратної кислоти, після чого краплями додавати розчин амоніаку (до $\text{pH} \approx 9$ або чіткого запаху амоніаку) для утворення осаду. Із розведених розчинів осад випадає не зразу, вміст пробірки має трохи постояти.

Виявленню Mg^{2+} заважають більшість катіонів II, III, IV, V та VI аналітичних груп

5.1.3.2.8-оксихінолін C_9H_6NO утворює в амоніачному розчині солі магнію при рН=9-12 зеленувато-жовтий кристалічний осад магній оксихіноляту



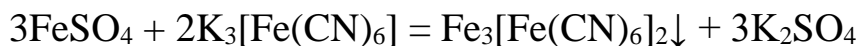
Виконання реакції

До 2 крапель розчину солі магнію додати краплю розчину NH_4Cl , 2 краплі спиртового розчину 8-оксихіноліну (5%-го) і 2 краплі 2М розчину NH_4OH .

5.1.4. Характерні реакції на катіони Fe^{2+}

Із загальноаналітичних реакцій характерними є реакції комплексоутворення та **специфічні** реакції окиснення ферум(II)-катіона.

5.1.4.1. Калій гексаціаноферат(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ утворює з іонами Fe^{2+} координаційну сполуку темно-синього кольору, нерозчинну у воді – осад “турнбулевої сині”:

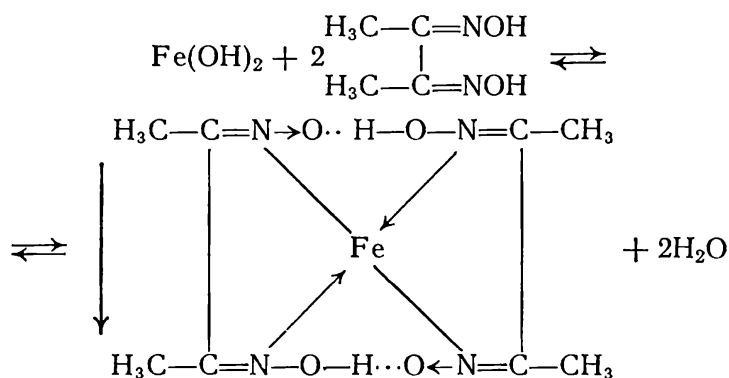


Реакцію проводять у нейтральному середовищі або в середовищі розбавленої HCl (рН=3). Осад нерозчинний у кислотах, але розкладається лугами.

Виконання реакції

У пробірку вміщують одну краплину розчину солі Fe^{2+} і додають 3-4 краплини розчину $K_3[Fe(CN)_6]$. Утворюється темно-синій осад. Реакція є **специфічною**, характеризується дуже високою чутливістю (0,02 мкг).

5.1.4.2. Диметилгліоксим (H_2Dm , реактив Чугаєва) в амоніачному середовищі з йонами Fe^{2+} утворює внутрішньокмлексну сіль карміново-червоного кольору:

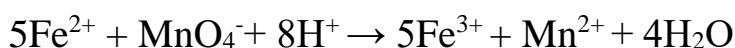


Виконання реакції

В пробірку внести 1 краплину розчину солі Fe^{2+} , краплину H_2Dm і краплину розчину амоніаку. Розчин забарвлюється в карміново-червоний колір.

Визначенню заважають йони ніколу.

5.1.4.3. Окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} будь-яким окисником – H_2O_2 , хлорною водою, бромною водою, нітратною кислотою, калій перманганатом:



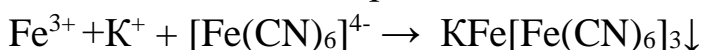
Виконання реакції

У пробірку вміщують 2 краплини розчину солі Fe^{2+} , 2 краплини (0,2 мл) сульфатної кислоти і додають 2 краплини (0,2 мл) 0,1н розчину калій перманганату. Розчин KMnO_4 знебарвлюється.

5.1.5. Характерні реакції на катіони Fe^{3+}

Із загальноаналітичних реакцій характерними є реакції комплексоутворення та **специфічні** реакції відновлення ферум(III)-катіона до ферум(II)-катіона.

5.1.5.1. Калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з йонами Fe^{3+} темно-синій осад “берлінської блакиті”:



Реакцію проводять в середовищі розбавленої HCl . Осад нерозчинний у кислотах, але розкладається лугами.

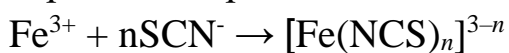
Виконання реакції

На скляну пластинку помістити 1 краплину розчину солі Fe^{3+} і додати 3-4 краплини розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Утворюється темно-синій осад.

Реакція є **специфічною** і високочутливою. Межа виявлення - 0,05 мкг феруму, граничне розведення - 10^6 мл/г.

Проведенню реакції заважають окисники, які окиснюють реагент, як і при одержанні “турнбулевої сині”, відновники, які відновлюють Fe^{3+} до Fe^{2+} , а також оксалати та флуориди, які утворюють стійкі комплекси з ферумом(III).

5.1.5.2. Роданід амонію NH_4SCN утворює з йонами Fe^{3+} розчинну суміш комплексних сполук складу $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ ($n = 1-6$), яка має насичене червоне забарвлення:



Реакцію проводять у кислому середовищі (рН=3).

Виконання реакції

До 1-2 крапель розчину, що містить йони Fe^{3+} , додати 2-3 краплі розчину NH_4SCN . Розчин забарвлюється в насичено-червоний колір.

Реакція високочутлива, межа виявлення – 0,25 мкг.

За наявності йонів Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} та деяких інших необхідно додавати великий надлишок NH_4SCN . Червоне забарвлення комплексу не з'являється за наявності натрій фториду NaF , який зв'язує йони Fe^{3+} у більш стійкий, але безбарвний комплекс:



5.1.5.3. Реакція з сульфосаліциловою кислотою. Сульфосаліцилова кислота (2-оксі-5-сульфобензойна кислота) утворює з йонами Fe^{3+} ряд комплексів різного забарвлення, будова яких залежить від концентрації йонів гідрогену: в слабокислому середовищі при рН $\approx 2-2,5$ – малиново-фіолетового кольору, в нейтральному середовищі при рН = 6-8 – бурого кольору, а в лужному середовищі при рН ≥ 9 – жовтого кольору (найстійкіший комплекс).

При рН=9-11 утворюється забарвлена комплексна сполука ферум (III) трисульфосаліцилат жовтого кольору:



Виконання реакції

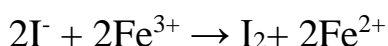
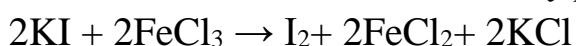
До 2-3 крапель розчину солі ферум (III) при рН ≈ 2 , створеному 0,2-0,4 мл хлоридної кислоти, додати 1-2 краплі розчину сульфосаліцилової

кислоти. Спостерігають фіолетово-малинове забарвлення розчину. Довести 2М розчином амоніаку до $\text{pH} \approx 9$ – спостерігається перехід забарвлення в жовте.

Реакція високочутлива, гранична концентрація складає 0,05мкг/мл. В кислому середовищі при $\text{pH} \approx 2-2,5$ реакція є **специфічною** для феруму(III).

Заважають флуориди, фосфати і органічні кислоти, які зв'язують ферум(III) у комплекси.

5.1.5.4. Окиснення калій йодиду ферум(III)-катіоном:



Виконання реакції

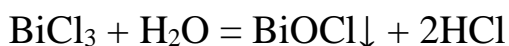
До 1-2 крапель розчину калій йодиду додати 1-2 краплі розчину, що містить іони Fe^{3+} . Розчин забарвлюється в бурий колір, який синіє від доданої краплі розчину крохмалю.

5.1.6. Характерні реакції на йони Bi^{3+}

Із загальноаналітичних реакцій найбільш характерною на вісмут (III)-катіон є реакція гідролізу його солей. Специфічними найхарактернішими і такими, що часто використовуються, реакціями є: відновлення бісмут (III)-катіона до металічного бісмуту, взаємодія бісмут (III)-катіона з калій йодидом і калій або амоній тіоціанатом.

5.1.6.1. Гідроліз

При розведенні водою розчини солей бісмуту, особливо бісмут хлорид, легкогідролізують з утворенням білих осадів основних солей, які містять катіон вісмуту BiO^+ , наприклад:



Осади основних солей бісмуту розчинні в мінеральних кислотах (найкраще нітратній кислоті), **нерозчинні** у винній кислоті.

Виконання реакції

1-2 краплі розчину Bi^{3+} сильно розбавити водою (приблизно 4-5 крапель). При цьому спостерігають утворення білого осаду, до якого додають по краплях розчин HCl до повного розчинення.

Перевірити розчинність осаду в винній кислоті.

Виявленню Bi^{3+} заважають йони Sb(III, V) та S(II, IV) .

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

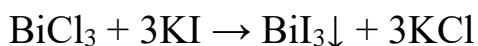


Виконання реакції

У окрему пробірку внести 2-3 краплі свіжоприготовленого розчину станум(II) хлориду, додати до нього 2М розчин NaOH , поки не розчиниться утворений спочатку білий осад $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Реакція розчину має бути сильнолужною (перевіряють індикаторним папірцем). До отриманого таким чином прозорого розчину додати 1-2 краплини розчину, що містить йони Bi^{3+} і нагрівати. Утворюється чорний осад металічного бісмуту.

Виявленню Bi^{3+} заважають йони Hg_2^{2+} , Hg^{2+} і Ag^+ (частково Pb^{2+}), які відновлюються до елементного стану.

5.1.6.3. Калій йодид KI утворює з йонами Bi^{3+} чорний осад бісмут йодиду BiI_3 , який легко розчиняється в надлишку KI з утворенням помаранчевого розчинного комплексу KBiI_4 :



Реакцію проводять у кислому середовищі.

При незначному розбавленні водою із розчину знову випадає чорний осад BiI_3 , а при сильному розбавленні – помаранчевий осад основної солі:

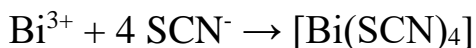


Виконання реакції

До 2-3 крапель розчину солі бісмуту додають обережно по краплях еквівалентну кількість розчину калій йодиду до утворення чорного осаду бісмут йодиду. До утвореного чорного осаду додати надлишок розчину KI (1-2 краплини). Осад розчиняється і розчин набуває помаранчевого кольору. Отриманий розчин сильно розбавити дистильованою водою до отримання чорного, а потім помаранчевого осаду.

Проведенню реакції заважають йони феруму(III) і купрум(II), які в кислому середовищі окиснюють йодид-йони до елементарного йоду та інші окисники.

5.1.6.4. Тіоціанат-йон утворює забарвлену комплексну сполуку з бісмут (III)-катіоном:



Виконання реакції

На скляну пластинку нанести краплю досліджуваного розчину, підкисленого хлоридною кислотою (0,1 мл), внести кристалик амоній тіоціанату. Пляма набуває червоно-жовтого забарвлення.

Виявленню Bi^{3+} заважають іони Fe^{3+} , Hg_2^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та Sb(V) , які з тіоціанат-йоном утворюють забарвлені сполуки.

5.1.6.5. Тіокарбамід $\text{SC(NH}_2)_2$ утворює з йонами Bi^{3+} розчинну комплексну сполуку, забарвлену в червоно-помаранчевий колір $\text{Bi[SC(NH}_2)_2]_9\text{Cl}_3$. Реакцію проводять у солянокислому середовищі.

Виявленню Bi^{3+} заважають йони Fe^{3+} , Hg_2^{2+} та Sb(V) . Негативну дію стибію можна усунути, якщо додати виннокислий натрій $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, який утворює зі стибієм стійкий безбарвний комплекс.

5.1.6.6. Забарвлення полум'я

Леткі солі бісмуту забарвлюють безбарвне полум'я пальника в брудний зелено-білий колір.

Виконання реакції

Ніхромову дротину змочити розчином хлоридної кислоти (об'ємом 1 мл) та прожарити у полум'ї до зникнення забарвлення. На чисту прожарену дротину помістити кілька кристаликів сухої солі і внести у безбарвне полум'я.

5.1.7. Характерні реакції на йони Mn^{2+}

Характерними і специфічними реакціями на цей катіон є реакції окиснення його різними окисниками, потенціал окиснення яких більший, ніж 1,52 В).

Як окисники для реакції використовують калію дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , Na_2O_2 , хлорну воду (розчин Cl_2 у воді), бромну воду (розчин Br_2 у воді). Всі ці окисники окиснюють Mn^{2+} до Mn^{4+} .

5.1.7.1. Натрій гіоброміт NaBrO в присутності каталізатора (розчин CuSO_4) і при нагріванні окиснює Mn^{2+} до перманганат-йонів MnO_4^- (де **Mn(VII)**), забарвлених у рожево-фіолетовий колір.

Цю реакцію проводять у сильнолужному середовищі, використовуючи дуже розбавлений розчин солі Mn^{2+} :

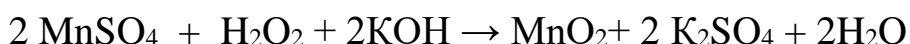


Виконання реакції

У пробірку помістити 2-3 краплину розчину, що містить йони Mn^{2+} , додати 1 краплину розчину $CuSO_4$ і 5-6 мл щойно приготовленого розчину $NaBrO$. Вміст пробірки добре перемішати, нагріти до кипіння (обережно!), прокип'ятити 1 хвилину і залишити на деякий час. Розчин над осадом набуває рожево-фіолетового забарвлення.

Реакція **специфічна** і може використовуватись для дробного відкриття йона Mn^{2+} .

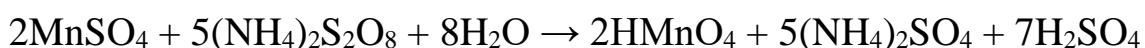
5.1.7.2. Гідроген пероксид H_2O_2 окиснює манган(II)-катіон до MnO_2 :



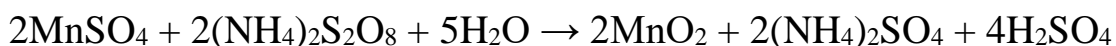
Виконання реакції

До краплі розчину манган сульфату додати 2 краплі розчину гідроген пероксиду, $NaOH$ і нагрівають до кипіння. При наявності манган(II)-катіона випадає темно-бурий осад MnO_2 .

5.1.7.3. Амоній пероксидисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ в кислому середовищі в присутності каталізатора (солі аргентуму) взаємодіє з манган сульфатом за реакцією:



У відсутності каталізатора та при надлишку солі $Mn(II)$ окиснення йде до мангану(IV), при цьому випадає чорно-коричневий осад манган (IV) оксиду:



Виконання реакції

У пробірку помістити 5-6 крапель свіжоприготовленого з сухої солі 50%-вого розчину $(NH_4)_2S_2O_8$, 5-6 крапель 2М розчину HNO_3 , 1 краплю 1%-вого розчину аргентум нітрату і нагрівати на водяній бані. У гарячу суміш додати скляною паличкою 1 краплю дуже розведеного (до $\omega=1\%$) розчину $MnSO_4$ і продовжувати нагрівати, поки не спостерігатиметься поява червоно-фіолетового забарвлення розчину і невеликої кількості осаду MnO_2 .

5.1.7.4. Бензидин $C_{12}H_8(NH_2)_2$ манган(II)-катіоном у лужному середовищі утворює синє забарвлення.

Виконання реакції

На смужку фільтрувального паперу нанести краплю розчину соліманган(II)-катіону, краплю 6М розчину натрій гідроксиду, почекати 1-2 хв і додати краплю ацетатного розчину бензидину. Утворюється синя пляма.

5.1.8. Характерні реакції на катіони Sb (III, V)

УВАГА! Всі препарати стибію є отруйними і вимагають особливої обережності при роботі з ними!

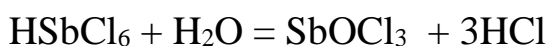
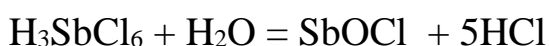
Стибій, як і арсен, утворює два ряди сполук: в одному з них стибій трьохвалентний, в іншому – п'ятивалентний. Розчини солей стибію безколірні.

Солі стибію легко гідролізуються у водних розчинах з утворенням основних солей. В нітратній кислоті солі стибію не розчиняються, але переходять в малорозчинну кислоту HSbO_3 .

Специфічними реакціями, які найчастіше використовують для відкриття стибій (III)-катіона, є відновлення катіона до металічного стибію чи стибіну та окиснення стибій (III)-катіона до стибій(V)-катіона.

Специфічними реакціями, які найчастіше використовують для відкриття стибій (V)-катіона, є відновлення сильним відновниками (метали) та взаємодія стибій(V)-катіона з родаміном Б або метилфіолетовим барвником.

5.1.8.1. Гідроліз солей. При розведенні водою кислі розчини, що містять сполуки стибію, легко гідролізують з утворенням малорозчинних білих осадів основних солей, що розчиняються в надлишку HCl і в винній кислоті:



Виявленню стибію заважають йони Bi^{3+} , Sn^{2+} та Sn^{4+} . Bi дає подібну реакцію з водою; відмінність SbOCl від BiOCl полягає в тому, що SbOCl розчинний у винній кислоті, тоді як BiOCl – нерозчинний.

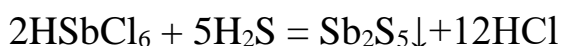
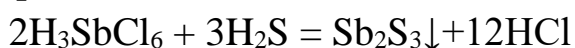
5.1.8.2. Активні метали (Al , Zn , Sn , Fe) відновлюють Sb(III) і Sb(V) із його сполук до вільного металу, який має в цьому разі вигляд чорних пухнастих пластівців:



Реакцію проводять у середовищі HCl .

Виявленню стибію заважають усі метали, які в ряді напруги стоять праворуч від заліза.

5.1.8.3. H_2S із розчинів, що містять $Sb(III \text{ і } V)$, осаджує оранжеві осадки сульфідів Sb_2S_3 та Sb_2S_5 :



Реакцію проводять у середовищі 3М HCl . Обидва сульфідні розчинні в концентрованій HCl та в $NaOH$. При взаємодії з концентрованою HNO_3 обидва сульфідні перетворюються на білий осад малорозчинної стибієвої кислоти $HSbO_3$.

5.1.8.4. *Сечовина* $CO(NH_2)_2$ (органічний реагент) з йонами $SbCl_6^-$ утворює йонний асоціат фіолетового кольору, який екстрагується органічними розчинниками, толуеном або бенzenом. Реакцію проводять у середовищі 2М HCl . У реакцію з метиловим фіолетовим вступає лише щойно окиснений стихій (V).

Інші катіони не заважають виявленню стибію цією реакцією.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які катіони V аналітичної групи можна виявити дробним методом? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
2. Як залежить склад і забарвлення комплексів феруму (III) з сульфосаліциловою кислотою від рН середовища?
3. Для виявлення яких катіонів п'ятої аналітичної групи використовуються окисно-відновні реакції?
4. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони п'ятої аналітичної групи з різним ступенем окиснення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6.

Реакції аніонів I-III аналітичних груп

1. ТЕМА РОБОТИ. Визначення аналітичних груп аніонів.

2. МЕТА РОБОТИ. Вивчення дії групових реактивів на аніони. Вивчення характерних і специфічних реакцій. Аналіз розчинних у воді солей.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Принцип класифікації аніонів по групах.
2. Відношення аніонів нестійких і летких кислот до дії мінеральних кислот. Напишіть відповідні рівняння реакцій.
3. Оксидаційно-відновні реакції в систематичному аналізі аніонів I-ї аналітичної групи.
4. Умови осадження аніонів першої аналітичної групи груповим реактивом. Напишіть відповідні рівняння реакцій.
5. Групові реагенти на аніони I–III аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією.
6. Характерні реакції на аніони I–III аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Якісний аналіз аніонів

Аніони є прості (Cl^- , Br^-) і складні (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. На аніони є загальноаналітичні і специфічні реакції та реактиви. Але для відкриття аніонів не використовують систематичний хід аналізу. Для виявлення всіх аніонів використовують окремі (дрібні реакції) в будь-якій послідовності. Розділяють аніони лише тоді, коли виявленню одного з них заважає інший.

Аніони, як і катіони, поділяються на групи. **Особливість** використання групових реактивів у аналізі аніонів у тому, що їх використовують лише для виявлення присутності чи відсутності тієї чи іншої групи аніонів, а не для розділення груп, тобто для попередньої перевірки наявності тієї чи іншої групи аніонів, що значно скорочує і спрощує аналіз.

4.2. Класифікація аніонів I-III аналітичних груп

Класифікація аніонів, яка рекомендується Алексеєвим В.М., ґрунтується на різній розчинності солей, утворених катіонами барію і аргентуму та відповідними аніонами. За розчинністю цих солей аніони поділяються на три групи:

Група	Аніони	Груповий реагент	Властивості сполук
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , (SiO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,	BaCl_2 в нейтральному чи	Соли барію малорозчинні у воді

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , F^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} та інші)	слабколужному розчині	
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , $(\text{SCN})^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CN^- , ClO^- , BrO_3^- , IO_3^- та інші)	AgNO_3 в присутності розбавленої HNO_3	Солі аргентуму малорозчинні у воді і розбавленій HNO_3
III	NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^- , $(\text{ClO}_3^- \text{ MnO}_4^- \text{ та інші})$	Груповий реагент відсутній	Солі барію та аргентуму розчинні у воді

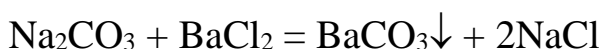
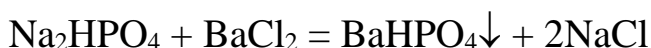
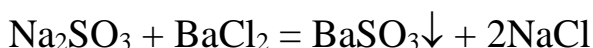
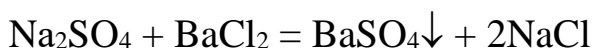
5.ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Вивчення реакцій на аніони I аналітичної групи.

До I групи належать аніони, солі барію яких погано розчиняються у воді, зокрема, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} (HPO_4^{2-});

5.1.1. Дія групового реагенту.

Груповим реагентом на аніони I аналітичної групи є BaCl_2 у нейтральному або слабколужному середовищі – $\text{pH}=7-9$. Йони Ba^{2+} з аніонами I групи утворюють малорозчинні у воді солі білого кольору – сульфат, сульфід, гідрогенфосфат, карбонат:



Відношення цих осадів до дії сильних кислот дозволяє ідентифікувати кожний з цих аніонів:

- 1) BaSO_4 нерозчинний в мінеральних кислотах (HCl і HNO_3) навіть при нагріванні;
- 2) BaSO_3 легко розчинний в хлоридній кислоті і розведеної холодній азотній кислоті (при розчиненні в концентрованій азотній кислоті або при нагріванні BaSO_3 може окиснитися до BaSO_4);
- 3) всі фосфати розчинні в мінеральних кислотах, а середні фосфати – і в ацетатній;
- 4) всі карбонати, зокрема і BaCO_3 , легко розкладаються не тільки

мінеральними, але і ацетатною кислотою.

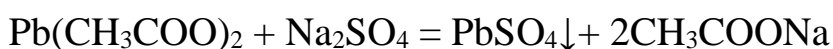
Виконання реакцій

У 4 пробірки вносять по 2 краплі розчинів: у першу – Na_2SO_4 , у другу – Na_2SO_3 , у третю – Na_2HPO_4 , у четверту – Na_2CO_3 . У кожен пробірку додають по 2 краплі розчину BaCl_2 , кілька крапель амоній гідроксиду і дають пробі деякий час постояти. Утворення білого осаду свідчить про наявність аніонів I групи.

5.1.1.1. Виявлення SO_4^{2-} :

а) до першої пробірки з осадом BaSO_4 додають 2 краплі (0,2 мл) 2 М розчину HCl . Нерозчинність осаду свідчить про наявність аніона SO_4^{2-} у досліджуваному розчині, яку підтверджують додатковою реакцією згідно пункту б):

б) до 3-4 крапель розчину солі півоніум ацетату додати 1-2 краплини натрій сульфату. Утворюється білий осад PbSO_4 , який розчиняється в концентрованих розчинах калій гідроксиду, сульфатній кислоті, амоній ацетаті:



Утворення BaSO_4 в **кислому** середовищі є найважливішою реакцією для виявлення йона SO_4^{2-} .

5.1.1.2. Виявлення SO_3^{2-} :

а) до другої пробірки з осадом BaSO_3 додають 2 краплі (0,2 мл) 2М розчину HCl . Спостерігають виділення дрібних бульбашок безбарвного газу з різким запахом:



Наявність аніонів SO_3^{2-} у досліджуваному розчині підтверджують додатковою реакцією згідно пункту б):

б) до 5-6 крапель розчину Na_2SO_3 додати 5-8 крапель (0,8 мл) 1М розчину H_2SO_4 і по краплях – 0,5 мл розчину розведеного розчину KMnO_4 .

Перманганат калію KMnO_4 знебарвлюється при взаємодії в кислому середовищі з розчином, що містить йони SO_3^{2-} , оскільки Mn(VII) у MnO_4^- відновлюється до Mn(II) у катіонах Mn^{2+} , а SO_3^{2-} окиснюється при цьому

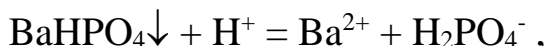
до SO_4^{2-} . Забарвлення перманганату послаблюється, згодом розчин знебарвлюється:



Виявленню SO_3^{2-} заважають йони S^{2-} , I^- , Br^- та NO_2^- .

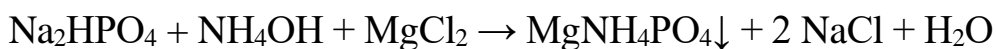
5.1.1.3. Виявлення PO_4^{3-} (HPO_4^{2-}):

а) до третьої пробірки з осадом BaHPO_4 додають 2 краплі (0,2 мл) 2М розчину HCl . Повне розчинення осаду без виділення бульбашок газу свідчить про наявність аніонів PO_4^{3-} або HPO_4^{2-} у досліджуваному розчині:



яку підтверджують додатковою реакцією з магnezіальною сумішшю згідно пункту б):

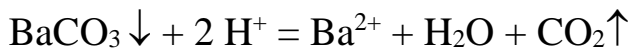
б) у пробірці змішують 2-3 краплі розчину Na_2HPO_4 з 2 краплями (0,2 мл) розчинів MgCl_2 та 2М HCl . Після цього у пробірку додають по краплях 2М розчин NH_4OH , перемішуючи скляною паличкою після кожної краплі, до появи чіткого запаху амоніаку або до досягнення $\text{pH} \approx 9$ за універсальним індикаторним папером. Потирання скляною паличкою стінок пробірки зсередини прискорює появу осаду. Випадання білого кристалічного осаду MgNH_4PO_4 вказує на присутність йонів HPO_4^{2-} .



Необхідно пам'ятати, що подібний кристалічний осад магnezіальна суміш дає також в присутності аніонів AsO_4^{3-} .

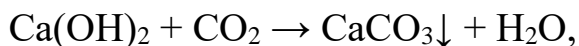
5.1.1.4. Виявлення CO_3^{2-} .

а) у четверту пробірку з осадом BaCO_3 додати 2 краплі 2М розчину HCl – спостерігається розчинення осаду BaCO_3 і енергійне, з шипінням, виділення бульбашок безбарвного газу (CO_2), що вказує на присутність йонів CO_3^{2-} :



Наявність аніонів CO_3^{2-} у досліджуваному розчині підтверджують додатковою реакцією згідно пункту б):

б) у пробірку наливають близько 1 мл вапняної або баритової води. У другу пробірку беруть 1 мл розчину Na_2CO_3 , додають 1 мл 2М розчину HCl , швидко закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у пробірку з вапняною водою. Вміст другої пробірки обережно нагрівають і спостерігають помутніння вмісту у першій пробірці з вапняною водою – утворюється білий осад кальцій карбонату:



який при надлишковому пропусканні вуглекислого газу може розчинятися – переходити у гідрогенкарбонати:



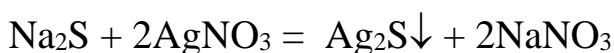
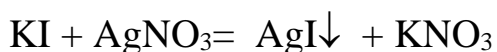
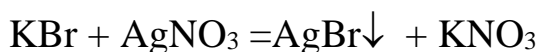
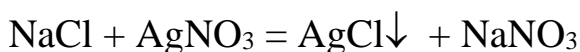
Після кип'ятіння цього розчину знову випадає білий осад кальцій карбонату.

5.2. Вивчення реакцій на аніони II аналітичної групи.

До II групи належать аніони, солі аргентуму яких погано розчиняються у воді й розведеної нітратній кислоті, зокрема Cl^- , Br^- , I^- та S^{2-} .

5.2.1. Дія групового реагенту.

Груповим реагентом є AgNO_3 в присутності 2М розчину HNO_3 , тому що аніони II групи (Cl^- , Br^- , I^- тощо) утворюють з іонами аргентуму солі, які є нерозчинні в розбавленій HNO_3 :



Усі реакції проводять у середовищі розведеної HNO_3 .

Білий “сироподібний” осад аргентум хлориду AgCl нерозчинний у концентрованій нітратній кислоті навіть при нагріванні, проте розчинний у NH_4OH та в 10-12% розчині амоній карбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Випадання білого “сироподібного” осаду AgCl , що стає сіро-фіолетовим на світлі, вказує на присутність йонів Cl^- .

Жовтуватий осад аргентум бромиду AgBr нерозчинний у нітратній кислоті та в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Розчинний у NH_4OH , але гірше, ніж AgCl , потребує більшої кількості розчинника.

Світло-жовтий осад аргентум йодиду AgI нерозчинний у жодному з перелічених реагентів.

Чорний осад аргентум сульфиду Ag_2S нерозчинний у жодному з перелічених реагентів, проте при нагріванні розчиняється в 2М HNO_3 при кип'ятінні.

Виконання реакції

У 4 пробірки вносять по 2 краплі розчинів: у першу – NaCl , у другу – KBr , у третю – KI , у четверту – Na_2S . У кожен пробірочку додають по 2-3

краплі 2 М розчину HNO_3 і 1 краплю розчину AgNO_3 . Випадання білого, чорного або світло-жовтого осаду свідчить про наявність аніонів II групи. Перевірити всі осади на розчинність в нітратній кислоті і амоній гідроксиді.

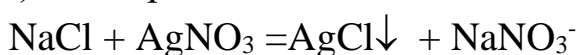
5.2.2. Характерні реакції на аніон Cl^- .

5.2.2.1. Розчинення AgCl в амоній карбонаті $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

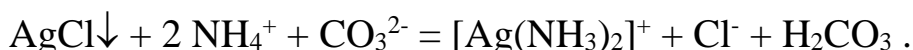
Розчинність AgCl у $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ використовують для відокремлення Cl^- від йонів Br^- та I^- і подальшого його виявлення. Розчинність AgCl в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ пояснюється тим, що розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ внаслідок гідролізу містить невелику кількість амоній гідроксиду, в якому AgCl добре розчинний.

Виконання реакції.

До 1-2 мл досліджуваного розчину додати 10-12 краплин HNO_3 та 2 мл розчину нітрату срібла AgNO_3 (до припинення реакції утворення осаду AgCl). Утворюється білий осад:



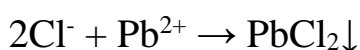
Білий осад AgCl центрифугують, відкидають центрифугат, промивають осад дистильованою водою і знову центрифугують. До осаду додають 5-7 крапель 12%-ного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і ретельно перемішують вміст пробірки скляною паличкою декілька хвилин. Хлорид срібла розчиняється у надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ згідно рівняння реакції:



До 2-3 крапель одержаного розчину додають по краплях 2М розчин HNO_3 до $\text{pH} < 7$. Утворення білої каламуті чи випадання білого осаду підтверджує наявність у досліджуваному розчині йонів Cl^- . Реакція протікає згідно рівняння:



5.2.2.2. *Соли плюмбуму* із досить концентрованих холодних розчинів хлоридів утворюють білий осад PbCl_2 , легко розчинний при нагріванні в киплячій водянній бані:



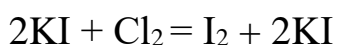
При охолодженні гарячого розчину PbCl_2 випадає у вигляді блискучих голок.

Виконання реакції.

До 3-4 крапель розчину солі плюмбум ацетату додати 1-2 краплини натрій хлориду. Утворюється білий осад, який розчинити при нагріванні в киплячій водянній бані. Охолодити гарячий розчин і спостерігати випадання осаду $PbCl_2$ у вигляді блискучих голок.

5.2.3. Характерні реакції на аніон I^- .

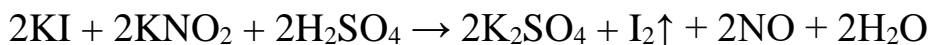
5.2.3.1. Окиснення I^- -аніона до вільного йоду різними окисниками (наприклад, хлорною водою, калій нітритом(III) у кислому середовищі, купрум(II) сульфатом, ферум(III) хлоридом, калій перманганатом у середовищі сульфатної кислоти):



Реакції окиснення I^- -аніона NO_2^- -аніоном, купрум(II)-катионом і ферум(III)-катионами є **специфічними**.

Виділений вільний йод виявляють за забарвленням шару бензену у фіолетовий колір або за допомогою свіжоприготовленого водного розчину крохмалю.

5.3.2.1.1. Калій нітрит або **натрій нітрит** в кислому середовищі окиснюють йодид-йони до вільного йоду:



Молекулярний йод часто відкривають реакцією з **крохмалем**, який утворює з йодом (точніше з I_3^- -йонами) комплекс синього кольору. Цю високочутливу реакцію (гранична концентрація 10^{-5} г/мл) здавна використовують для відкриття йоду.

Виконання реакції

В пробірку вносять 3-4 краплі розчину KI, краплю розчину HCl, 2-3 краплі розчину окисника – KNO_2 або $NaNO_2$ і додають краплю свіжоприготовленого водного розчину крохмалю. Суміш набуває синього забарвлення.

5.3.2.1.2. Купрум сульфат $CuSO_4$ виділяє з розчинів, що містять йони I^- , вільний I_2 у бензен:



Реакцію проводять у слабкокислому середовищі.

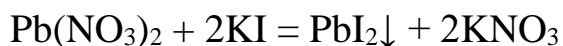
Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину, що містить йони I^- , додати 1-1,5 мл бензену та 3-4 краплини розчину $CuSO_4$. Збовтати вміст пробірки. Забарвлення

органічного шару у рожево-фіолетовий колір служить доказом присутності йоду.

Виявленню Γ заважає наявність відновників (S^{2-} , SO_3^{2-}) у досліджуваному розчині, які теж взаємодіють з окисниками.

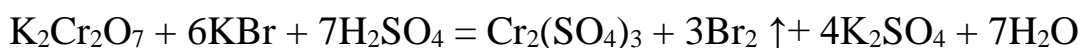
5.2.3.2. Солі плюмбуму утворюють з йонами Γ жовтий осад, який розчиняється при нагріванні у воді і випадає при охолодженні розчину у вигляді золотистих лусочок (реакція "золотого дощу"):



Реакцію проводять у нейтральному або слабнокислому середовищі (рН=5).

5.2.4. Характерні реакції на аніон Br^- .

5.2.4.1. Окиснення бромід-аніона. Сильні окисники (хлорна вода, калій перманганат, калій дихромат, натрій гіпохлорит, манган(IV) оксид, хлорамін) в кислому середовищі окиснюють бромід-йони до вільного броду:



Виділення вільного броду можна виявити такими способами:

- у присутності броду розчини буріють;
- органічні розчинники (хлороформ, бензен) забарвлюються вільним бродом у жовто-коричневий колір;
- під впливом вільного броду на фуксинсірчисту кислоту утворюється бромпохідна сполука фуксинсірчистої кислоти червоно-фіолетового кольору.

5.2.4.1.1. Манган (IV) оксид (MnO_2) при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою окиснює всі броміди, виділяючи вільний брод Br_2 у вигляді червоно-бурої пари:



Для реакції використовують кристалічний бромід.

Якщо сульфатної кислоти взято в надлишку, то вона відновлюється до сульфитної кислоти і утворює сульфур (IV) оксид SO_2 :



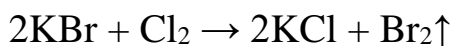
Для підтвердження виділення вільного броду використовують **реакцію Гвареші**, яка ґрунтується на тому, що фуксин, знебарвлений

сульфітною кислотою, від дії вільного броду набуває свого попереднього забарвлення.

Виконання реакції

До кристалічної суміші манган (IV) оксиду MnO_2 і калій броміду KBr в пробірці додають краплину (0,1 мл) концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають на водяній бані. В пробірку над сумішшю вносять фільтрувальний папір, змочений фуксиновим розчином, стараючись не доторкатись папірцем до стінок пробірки. Спостерігають виділення червоно-бурого газу. Під дією пари броду папірець через деякий час забарвлюється в червоно-фіолетовий колір.

5.2.4.1.2. Хлор (хлорна вода) без нагрівання витісняє із розчинів бромідів вільний бром, наприклад:



Виконання реакції

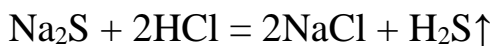
До 0,5 мл розчину, що містить йони Br^- , додати 0,5 мл 1М сульфатної кислоти, 0,5 мл бензену, добре змішати і краплинами додавати хлорної води (розчин Cl_2 у воді). Після збовтування органічний розчинник забарвлюється виділеним вільним бромом у коричневий колір. При надлишку хлорної води червоно-бурий колір переходить у винно-жовтий внаслідок утворення сполуки хлору з бромом $BrCl$.

Одержання хлорної води.

Хлорну воду одержують у витяжній шафі. У зібрану на штативі колбу або пробірку з отвором і крапельною лійкою вносять 4 г калій перманганату. У лійку наливають 25 мл хлоридної кислоти (густиною 1,17 г/мл). Кінець газовідвідної трубки занурюють у темну склянку з 50 мл води і насичують воду хлором до її забарвлення в слабо-зеленуватий колір.

5.2.5. Характерні реакції на аніоні S^{2-}

5.2.5.1. Розведені кислоти (хлоридна, сульфатна) виділяють з розчинів, що містять сульфід-йони S^{2-} , гідроген сульфід у H_2S :



Увага! H_2S досить отруйний! Працювати необхідно під ввімкненою витяжкою!

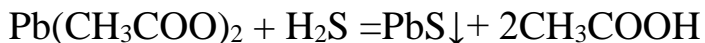
Виконання реакції

До 1-2 мл розчину, що містить йони S^{2-} , додати (по одній!) 3-4 (0,4 мл) краплини 2 М HCl . Після додавання кожної краплини HCl вміст

пробірки необхідно струшувати. Виділення газу сірководню H_2S можна виявити:

а) за характерним запахом;

б) за почорнінням фільтрувального папірця, змоченого ацетатом свинцю $Pb(CH_3COO)_2$:



Внаслідок реакції утворюється чорний осад плюмбум сульфід PbS .

Інші аніони не заважають виявленню S^{2-} за цією реакцією.

5.2.5.2. Нітрат кадмію $Cd(NO_3)_2$ утворює з сульфід-йонами (S^{2-}) жовтий осад кадмій сульфід, малорозчинний у CH_3COOH та розведеної HCl . Реакцію проводять у середовищі CH_3COOH або розведеної HCl .

Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину, що містить йони S^{2-} , додати 1-2 краплини (0,2 мл) 2 М HCl та 5-6 краплин розчину $Cd(NO_3)_2$. З'являється жовтий осад.

Інші аніони не заважають виявленню S^{2-} . Заважають катіони, які утворюють з S^{2-} йоном забарвлені сульфід.

5.3. Вивчення реакцій на аніони III аналітичної групи.

До III групи належать аніони, які не утворюють важкорозчинних солей з іонами барію і аргентуму. Аніони III аналітичної групи групового реагента не мають і визначаються специфічними реакціями.

5.3.1. Характерні реакції на аніон NO_3^- .

5.3.1.1. Відновлення нітрат-аніона вільними металами. Металічна мідь у присутності **концентрованої!** сульфатної кислоти відновлює нітрат-аніон до нітроген монооксиду NO , який окиснюється киснем повітря до нітроген(IV) оксиду NO_2 :



Виконання реакції.

У пробірку з кількома кристаликами KNO_3 додати 2-3 (0,3 мл) краплі концентрованої H_2SO_4 (**обережно: концентрована кислота!!!**) та шматочок металічної міді (дротинка, стружка). Цю суміш нагрівати на водяній бані (під тягою). Виділення безбарвного, який потім буріє, газу з

різким запахом (NO_2) і забарвлення розчину в блакитний колір (йони Cu^{2+}) підтверджують присутність в розчині йонів NO_3^- .

5.3.1.2. Розчин дифеніламіну в сульфатній кислоті дає з аніоном NO_3^- синє забарвлення.

Виконання реакції.

У нахилену пробірку по стінці вливають одну краплю досліджуваного розчину і додають по тій самій стінці пробірки 1 краплю розчину дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. Одержання на стінці пробірки темносинього або синьо-фіолетового забарвлення, зумовленого продуктами окиснення дифеніламіну йонами NO_3^- , свідчить про присутність у розчині йонів NO_3^- .

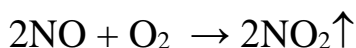
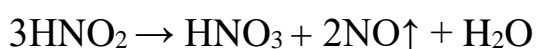
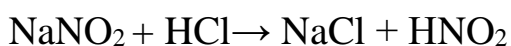
Ця реакція є **спільною** для нітрат- і нітрит-йонів, тому відкривати один з них в присутності іншого не можна.

5.3.2. Характерні реакції на аніон NO_2^- . *Увага!* *Нітрити токсичні!*

5.3.2.1. Кислоти розкладають всі нітрити з утворенням NO – безбарвного газу, який при взаємодії з киснем повітря перетворюється на нітроген (IV) оксид NO_2 – бурий газ, що має різкий запах.

Виконання реакції

До кількох кристаликів солі, що містить йони NO_2^- , додавати (по одній!) 3-4 краплини (0,4 мл) 2М HCl . Після додавання кожної краплини вміст пробірки необхідно струшувати, спостерігаючи при цьому виділення бурого газу, що має різкий запах.



Інші аніони не заважають виявленню NO_2^- .

5.3.2.2. Відновлення йодидами нітрит-аніона (нітрит-йон – окисник). Калій йодид (KI) в кислому середовищі окиснюється йонами NO_2^- з виділенням вільного йоду I_2 :



Виконання реакції

До 0,5-1 мл розчину, що містить йони NO_2^- (приготовленому з кількох кристаликів сухої солі), додати 3-4 краплини розчину KI , 1-1,5 мл бензену

та 2-3 краплини CH_3COOH . Вміст пробірки струсити. Органічний шар набуває рожево-фіолетового забарвлення.

Нітрат-аніони не заважають проведенню реакції, тому йони NO_2^- можна відкрити з допомогою цієї реакції у їх присутності. Виявленню NO_2^- заважає наявність окисників (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і деякі інші).

5.3.2.3. Окиснення калій перманганату нітрит-йонами (нітрит-йон – відновник). Розчин калій перманганату знебарвлюється нітрит-йонами у кислому середовищі (**на відміну** від нітрат-йонів):



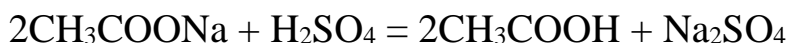
Виконання реакції

До 4-5 крапель розведеного розчину калію перманганату, підкисленого 4-5 краплями 1М розчину сульфатної кислоти, додають при струшуванні 5-7 крапель розчину калій нітриту і спостерігають знебарвлення розчину.

Заважають реакції інші відновники (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , I^- та ін.), які також реагують з перманганат-йонами.

5.3.3. Характерні реакції на аніон CH_3COO^-

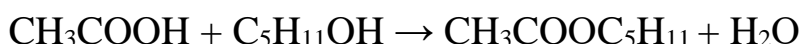
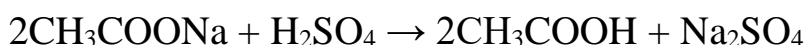
5.3.3.1. Концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 із сухих ацетатних солей виділяє вільну ацетатну кислоту, яку за нагрівання можна розпізнати за специфічним запахом:



Виконання реакції

3-5 крапель розчину, що містить йон CH_3COO^- , внести до порцелянової чашки і випарювати досуха. До сухого залишку додати 2 (0,2 мл) краплини концентрованої H_2SO_4 . Поява характерного запаху ацетатної кислоти свідчить про наявність йонів CH_3COO^- у досліджуваному розчині.

5.3.3.2. Аміловий спирт з ацетатною кислотою утворює леткий естер, який розпізнають за запахом:

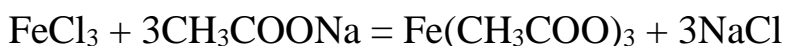


Виконання реакції

До кількох кристаликів солі, що містить йони CH_3COO^- , додати 5-6 (0,6 мл) краплин концентрованої H_2SO_4 і стільки ж амілового спирту. Суміш нагріти на водяній бані впродовж 1-2 хв і вилити вміст пробірки у

склянку з холодною водою об'ємом 20-30 мл. Амілацетет розпізнають за приємним запахом грушевих плодів.

5.3.3.3. Ферум хлорид (III) $FeCl_3$ утворює з йонами CH_3COO^- ферум(III) ацетат, забарвлений у темно-червоний колір:



Реакцію проводять у нейтральному або слаболужному середовищі. При розбавлянні водою і нагріванні ферум ацетат гідролізує і перетворюється в червоно-бурий осад основної солі:



Виконання реакції. До кількох кристаликів солі, що містить йони CH_3COO^- , додати 0,5 мл води, 2-4 краплини розчину $FeCl_3$, перемішати і підігріти вміст пробірки. Спочатку з'являється темно-червоне забарвлення, а після розбавляння розчину водою у 2-3 рази і подальшого нагрівання – червоно-бурий осад.

Реакції заважають аніони NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , які також виділяють в середовищі концентрованої сульфатної кислоти газоподібні продукти з характерними запахами.

5.4. Аналіз на аніони солей, розчинених у воді.

Досліджувану речовину 0,5-1 г розчиняють у дистильованій воді об'ємом 20 мл, якщо потрібно, при нагріванні. Аналіз суміші аніонів починають після того, як провели аналіз катіонів. Перед тим, як провести повний аналіз на присутність катіонів, роблять попередні висновки про наявність або відсутність тих чи інших іонів.

5.4.1. Виявлення аніонів I групи.

До окремої проби нейтрального або слаболужного досліджуваного розчину додають розчин барій хлориду. Якщо досліджуваний розчин має кислу реакцію, то його спочатку нейтралізують. Нейтралізувати найкраще розчином барій гідроксиду.

Утворення осаду після додавання **барій хлориду** свідчить про присутність аніонів I групи. Якщо осад не утворюється, це означає, що аніони I групи відсутні. Слід пам'ятати, що борат-аніони і тіосульфат-аніони осаджуються у вигляді барієвих солей лише з досить концентрованих розчинів. Отже, коли навіть після додавання барій

хлориду осад не з'явиться, треба проробити окремі реакції на борат-аніони і тиосульфат-аніони.

Осад, що утворився при дії барій хлориду, перемішують з розчином і частину суміші переносять у чисту пробірку. До цієї проби додають 2 М хлоридної кислоти до кислої реакції і 1 мл надлишку кислоти. Якщо осад повністю розчиниться, це свідчить про відсутність сульфату, а коли осад не розчиниться в хлоридній кислоті, це означає, що в досліджуваному розчині є сульфат-йони.

До другої проби з осадом барієвих солей додають ацетатної кислоти. Якщо осад розчиниться повністю, це означає, що в досліджуваному розчині відсутні сульфат-аніони, також аніони: CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} і F^- (ці аніони утворюють солі барію, які не розчиняються в ацетатній кислоті). Коли ж осад не розчиняється в ацетатній кислоті, це свідчить про наявність одного або кількох із цих аніонів. Після такого попереднього дослідження проробляють окремі реакції на кожний аніон, відсутність якого не доведено.

5.4.2. Виявлення аніонів II групи.

До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають розчин **аргентум нітрату** і спостерігають за утворенням осаду. За кольором можна визначити, який іон присутній. В цю саму пробірку додають нітратної кислоти: якщо осад не розчиняється, це означає, що в досліджуваному розчині є аніони II групи, коли осад повністю розчиняється в нітратній кислоті, аніонів II групи немає.

Якщо в розчині є сульфід-йони, проводять другу пробу: 3-5 крапель досліджуваного розчину підкислюють нітратною кислотою і підігрівають, щоб виділився водень сульфід. Потім додають розчин аргентум нітрату до повного осадження аніонів II групи (невеликий надлишок йонів аргентуму). Утворений осад відфільтровують і обробляють розчином амоній карбонату. Фільтрують частину розчину, додають калій бромід і підкислюють нітратною кислотою. Якщо при цьому утворюється осад, то це означає, що в досліджуваному розчині є хлорид-йони. Після цього проробляють реакції на окремі йони, як описано при розгляді реакцій на відповідні аніони. Усі інші аніони, відсутність яких не доведено попередніми дослідженнями, виявляють за допомогою окремих реакцій, як описано при розгляді реакцій на окремі аніони.

5.4.3. Дослідження на аніони III аналітичної групи.

Якщо від дії барій хлориду та аргентум нітрату осади не випали, то, можливо, присутні аніони третьої групи, які виявляють характерними реакціями.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які аніони належать до I-ї аналітичної групи?
2. Який груповий реагент I-ї аналітичної групи аніонів?
3. Напишіть характерні реакції для виявлення окремих аніонів I-ї аналітичної групи.
4. Залежність хіміко-аналітичних властивостей аніонів від електронної структури елементів, що їх утворюють.
5. Які аніони і чому не можуть бути присутніми в сильноокислих розчинах?
6. Які аніони належать до II-ї та III-ї аналітичних груп?
7. Який груповий реагент для II-ї аналітичної групи? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чим відрізняється аналіз аніонів від аналізу катіонів? Яку роль відіграють групові реагенти?
2. Які аніони проявляють властивості відновників та окисників? Умови проведення цих реакцій.
3. Чи можна при випаданні осаду від дії аргентуму нітрату на нейтральний розчин зробити висновок про присутність в ньому аніонів II-ї аналітичної групи?
4. Які аніони заважають виявленню карбонат-йонів? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
5. Напишіть формули гетеросполук, які утворюються при виявленні фосфат-йонів за допомогою амонію молібдату.
6. Виявлення нітрит- та нітрат-йонів при їх спільній присутності. Які аніони заважають відкриттю цих йонів і чому? Наведіть приклади відповідних рівнянь реакцій.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7.

Аналіз сухої солі, розчинної у воді

1. ТЕМА РОБОТИ. Аналіз сухих солей, розчинних у воді.

2. МЕТА РОБОТИ. На основі хіміко-аналітичних властивостей катіонів та аніонів, використовуючи прийоми напівмікрометоду аналізу, визначити якісний склад невідомої солі.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Принцип класифікації катіонів та аніонів по групах. Групові реагенти та умови їх використання.
2. Які класифікації катіонів та аніонів відомі і в чому суть аналізу йонів згідно цих класифікацій?
3. З якою метою проводять органолептичний контроль і попередні випробування?
4. Проби на аніони-оксидники та аніони-відновники. Напишіть відповідні рівняння реакцій.
5. Перерахувати аніони, які дають з амоніаком забарвлені сполуки. Напишіть відповідні рівняння реакцій.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Підготовлений зразок ділять на три частини: одну частину використовують для попередніх досліджень, другу – для проведення аналізу, третю – для повторних досліджень, якщо потрібно.

Аналіз сухої речовини завжди починають з **попередніх досліджень**, оскільки вони часто дозволяють скоротити весь хід досліджень, а іноді навіть роблять зайвими подальші дослідження.

Якщо речовина розчинна у воді, то відсутні хлориди II групи, сульфати II групи аргентум (I) сульфат та плюмбум (II) сульфат, карбонати і фосфати катіонів II-VI аналітичних груп катіонів.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Органолептичні дослідження.

Сушу речовину уважно розглядають неозброєним оком, а потім за допомогою лупи або мікроскопа, на основі чого роблять висновки.

1. Стан речовини – твердий (кристалічний, аморфний, порошок).

2. Забарвлення: рожеве – сполука мангану (II), зелене – сполука ніколу (II) або хрому (III), синьо-блакитне – сполука купруму (II), червоне – сполука кобальту (II), жовто-зелене – сполука феруму (II).

3. Запах (наприклад, запах амоніаку мають амонійні солі, запах йоду – йодиди, запах гідроген сульфіді – сульфіді тощо).

4. Проба на забарвлення полум'я.

Жовте забарвлення полум'я свідчить про наявність у пробі натрію, фіолетове – про наявність калію, цегляно-червоне – кальцію, карміново-червоне – стронцію, жовто-зелене – барію, зелене вказує на присутність міді. Якщо полум'я не забарвлюється, пробу на дротинці змочують хлоридною кислотою і повторюють дослід, пам'ятаючи, що полум'я забарвлюється тільки при нагріванні летких сполук металів, наприклад, хлоридів.

5. Відношення до води.

Досліджувану пробу, відділену для проведення попередніх досліджень, подрібнюють у фарфоровій ступці і розчиняють у дистильованій воді за звичайних умов (або за нагрівання, якщо речовина не розчиняється за звичайних умов). Для розчинення беруть 8-10 см³ дистильованої води.

Якщо досліджувана речовина повністю розчиняється у воді за звичайних умов з утворенням прозорого (без осаду) розчину, то це свідчення того, що в розчині немає станум(II)-, бісмут(III)-, бісмут(III)-, меркурій(II)- і меркурій(I)-катіонів, оскільки останні гідролізують з утворенням осадів.

6. Забарвлення та випробування реакції водного розчину досліджуваної речовини.

Жовтий колір розчину вказує на присутність катіонів феруму (III), червоний – на присутність катіонів кобальту(II), зелений – катіонів ніколу(II), блакитний – катіонів купруму(II), зелений і фіолетовий свідчать про наявність хрому(III) тощо.

Реакція водного розчину дає цінні відомості про досліджувану речовину. Наприклад, **кисла** реакція – досліджувана речовина може бути: кислотний гідроксид, кислотний оксид, середня сіль слабких основ і сильних кислот, яка гідролізує з утворенням гідроген-катіонів (наприклад, AlCl_3), або гідроген-сіль (NaH_2PO_4). В досліджуваній речовині не можуть бути аніони слабких кислот, а також у розчині немає аніонів, солі яких розкладаються кислотами: NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} .

Лужна реакція – досліджувана речовина – основний оксид, основний гідроксид, середня сіль слабких кислот і сильних основ, яка гідролізує з утворенням гідроксид-йона (наприклад Na_2CO_3 , Na_3PO_4), або основна сіль.

Нейтральна реакція – досліджувана речовина не гідролізує або гідролізує з утворенням кислотного і основного гідроксидів, однакових за силою.

7. Відношення досліджуваної речовини до **кислот**.

Якщо при доливанні розведеної хлоридної або сульфатної кислот до досліджуваної речовини виділяються гази, то за їх характером роблять попередні висновки про аніон, який входить до складу досліджуваної речовини.

У пробірку вносять кілька краплин досліджуваного розчину, додають 0,5 мл 2 М розчину сульфатної кислоти і старанно перемішують. Якщо при цьому не спостерігається ніяких змін, то підігрівають розчин і спостерігають за змінами, які можуть відбуватися у пробірці (утворення бульбашок газу, зміна забарвлення):

1) виділення газу свідчить про наявність одного або кількох аніонів: NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ тощо. За запахом і кольором газів, які виділяються виявляють наявність окремих аніонів:

а) запах тухлих яєць (H_2S) свідчить про наявність сульфід-аніонів;

б) запах сірчастого газу (SO_2) (як при запалюванні сірників) свідчить про наявність сульфит-аніонів і тиосульфат-аніонів або одного з них;

в) бурий колір газу (NO_2) вказує на присутність нітрит-аніонів;

г) коли немає ніяких летких кислот з різким запахом, то від дії сірчаної кислоти може з'явитися запах оцту, що свідчить про наявність ацетат-аніонів.

2) якщо при додаванні сульфатної кислоти гази не виділяються, то це свідчить про відсутність усіх зазначених вище аніонів.

5.2. Хід аналізу розчину досліджуваної речовини

5.2.1. Відкриття катіонів

Виявлення катіонів I аналітичної групи.

До 2-5 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж розчину натрій карбонату або динатрій гідроген фосфату. Якщо осад не випадає, то у розчині присутні тільки катіони **I аналітичної** групи. Даний катіон аналізують за схемою ходу аналізу суміші катіонів I аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією.

Виявлення і відділення катіонів II аналітичної групи.

Якщо осад катіонів важких металів випав, то до 0,5 см³ нової порції досліджуваного розчину додають 2-3 краплі 2М розчину хлоридної кислоти. Утворення осаду засвідчує присутність катіонів **II аналітичної** групи. Тому до цієї ж порції досліджуваного розчину додають розчину хлоридної кислоти до повного осадження катіонів II групи. Осад відфільтровують і аналізують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів II аналітичної групи.

Виявлення і відділення катіонів III аналітичної групи.

Якщо катіони II групи не виявлені, то до нової порції розчину досліджуваної речовини додають 3-4 краплі 1М розчину сульфатної кислоти. Утворення осаду вказує на присутність катіонів **III аналітичної** групи. Тому до цієї ж порції досліджуваного розчину додають 1М розчин сульфатної кислоти до повного осадження катіонів третьої групи. Осад відокремлюють і аналізують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Виявлення катіонів IV аналітичної групи.

Якщо катіони III групи відсутні, то до 0,5 см³ досліджуваного розчину додають краплями 2М розчин лугу (NaOH чи KOH). Утворення осаду і його забарвлення свідчить про присутність у розчині катіонів **IV-VI аналітичних** груп.

Якщо осад розчинився повністю в надлишку лугу, то присутні лише катіони **IV групи**. Утворений розчин гідросококомплексів катіонів IV групи аналізують за ходом аналізу катіонів IV аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією.

Виявлення катіонів V аналітичної групи.

Якщо осад від надлишку лугу не розчинився, то досліджуваний розчин містить катіони V або VI груп. Тому на осад діють розчином амоній гідроксиду. Якщо осад повністю розчинився, то це підтверджує присутність катіонів VI аналітичної групи. Якщо осад не розчиняється в розчині амоній гідроксиду або розчиняється не повністю, то в розчині присутні катіони V аналітичної групи. Осад аналізують за ходом аналізу суміші катіонів V аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією.

Одержані дані при присутність катіонів чи катіона в розчині досліджуваної речовини полегшують відкриття аніонів, оскільки часто відкриті катіони виключають деякі аніони, а іноді навіть цілі групи їх. Наприклад, якщо водний розчин містить кальцій-катіони, то відсутні фосфат-, карбонат- та інші аніони цієї групи. Якщо в розчині знайдені катіони барію, стронцію або свинцю, то в ньому не може бути аніонів SO_4^{2-} . Наявність у розчині, що аналізується, катіонів Ag^+ або Hg_2^{2+} є ознакою того, що у цьому розчині не може бути тих аніонів, які з катіонами Ag^+ чи Hg_2^{2+} утворюють нерозчинні солі (хлор-, бром-, йод-аніонів тощо).

Проте кінцевий висновок про склад досліджуваної речовини робиться на основі всіх одержаних даних аналізу.

5.2.1.1. Аналіз суміші катіонів I аналітичної групи кислотно-основним методом

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

1. Органолептичний аналіз (рН, колір, наявність осаду): якщо проба добре розчинна у воді і має кислу реакцію середовища, то можлива присутність амоній-катіонів.

2. Відкриття і видалення NH_4 -катіонів.

Відкриттю Na^+ - і K^+ -катіонів заважають NH_4^+ -катіони, тому спочатку відкривають NH_4^+ -катіони, а після їх видалення відкривають Na^+ - і K^+ -катіони.

Для виявлення NH_4^+ -катіонів в окрему пробірку наливають досліджуваний розчин об'ємом 1-2 мл і проводять реакцію з NaOH ,

характерну для іонів NH_4^+ . Для цього до 0,5-1,0 мл досліджуваного розчину додають 1-2 мл 2М розчину NaOH і обережно нагрівають майже до кипіння. Виділяється газоподібний амоніак. До отвору пробірки підносять вологий універсальний індикаторний папір, не торкаючись стінки пробірки. У присутності іонів NH_4^+ індикаторний папір стає синім.

Якщо виявлено іони NH_4^+ , то перед тим, як виявити катіони калію, катіони амонію потрібно **видалити**. Для цього досліджуваний розчин об'ємом 2-3 мл відливають у фарфорову чашку, випарюють з нього воду, а сухий залишок прожарюють доти, поки не перестане виділятися білий дим (солі амонію).

Щоб перевірити, що солі амонію видалено повністю, скляною паличкою беруть трохи солі, переносять у чисту суху пробірку, додають 0,5 мл дистильованої води і розчиняють. На скляній пластинці проводять реакцію з реактивом Неслера, яка повинна бути негативною.

Якщо амоній-іон виявлено, то, охолодивши чашку з прожареною сіллю, добре змивають стінки чашки близько 10 мл дистильованої води, бо при випарюванні розчину і при прожарюванні суміш розбризкується і на стінках залишаються солі амонію. Одержаний розчин випарюють і прожарюють.

Після повного видалення солей амонію і прожарювання чашку охолоджують, доливають дистильованої води об'ємом 1-2 мл, розчиняють твердий залишок і фільтрують. Фільтрат розливають у дві пробірки.

Якщо в досліджуваному розчині іонів NH_4^+ не виявлено, то катіони K^+ і Na^+ виявляють за їх характерними реакціями безпосередньо в окремих порціях розчину.

3.Виявлення іонів K^+ і Na^+ -йонів. В одній виявляють катіони K^+ (краще це зробити за допомогою натрій гексанітрокобальтату(III)), а в другій – катіони Na^+ (реакцією забарвлення полум'я).

5.2.1.2.Аналіз суміші катіонів II аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

1. Органолептичний аналіз(рН, колір, наявність осаду).

2. Попередні випробовування: проба на мідній пластинці, реакція “срібного дзеркала”.

3. Систематичний хід аналізу. Дія групового реагенту.

У пробірку переносять 3 мл досліджуваного розчину та краплями додають 2 М розчин HCl до припинення виділення осаду. Через 1-2 хв розчин з осадом центрифугують і перевіряють повноту осадження катіонів наступним способом: до 1-2 крапель центрифугату додають одну краплю 2 М розчину HCl . Відсутність муті вказує на повноту осадження.

При неповному осадженні катіонів другої аналітичної групи проводять додаткове осадження їх HCl . В осад випадають хлориди Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , а розчин над осадом – не досліджують.

4. Відокремлення та виявлення іонів Pb^{2+} . У центрифужну пробірку до осаду хлоридів катіонів вносять 1,5 мл дистильованої води, суміш добре перемішують паличкою і переносять у скляну пробірку, після чого кип'ятять. При цьому PbCl_2 розчиняється і переходить в розчин, який відділяють від хлоридів Ag^+ та Hg_2^{2+} декантацією. У цьому водному розчині виявляють іони Pb^{2+} реакціями з KI та K_2CrO_4 .

Якщо плюмбум присутній, його повністю усувають з осаду. Для цього повторюють обробку осаду гарячою водою до повного усунення PbCl_2 з осаду.

2. Відокремлення іонів Ag^+ і виявлення іонів Hg_2^{2+} . До осаду, що залишився після повного усунення PbCl_2 , додають 1 мл 2 М розчину амоніаку і перемішують. При цьому AgCl розчиняється з утворенням амоніаку, який відділяють від осаду декантацією. В розчині є аргентум амоніакат, а Hg_2Cl_2 перетворюється в суміш білого осаду меркурамоній хлориду та дрібнодисперсної металевої ртуті (осад сірого кольору).

Осад відокремлюють центрифугуванням і переносять у склянку для відходів. Центрифугат аналізують на присутність іонів аргентуму.

6. Виявлення іонів Ag^+ . Для відкриття іонів Ag^+ до 0,5 мл розчину аргентум амоніаку додають 0,5 мл 2 М розчину нітратної кислоти. При цьому амоніакат руйнується і випадає білий осад AgCl .

5.2.1.3. Аналіз суміші катіонів III аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

1. Органолептичний аналіз(наявність осаду, рН розчину, запах).

2. Попередні проби.Проба з калію дихроматом (в присутності натрію ацетату): в пробірку вносять 2-3 краплі досліджуваного розчину додають 2-3 краплі розчину натрію ацетату і 4-5 крапель розчину калію дихромату. Якщо випаде жовтий осад, то це свідчить про присутність в розчині іонів барію.

3. Систематичний хід аналізу. Дія групового реагенту

До 30-40 крапель досліджуваного розчину додають послідовно по 10-15 крапель (1,5 мл) 1М сульфатної кислоти та етилового спирту і перемішують.

Суміш нагрівають на водяній бані, охолоджують і центрифугують. Перевіряють повноту осадження.

Після досягнення повноти осадження центрифугат відкидають, осад промивають дистильованою водою, до якої додають декілька крапель (0,5 мл) HCl.

1. Переведення сульфатів катіонів III аналітичної групи в карбонати

Осад сульфатів катіонів III групи, який одержано за п.3, вміщують у фарфорову чашку, додають 15-20 крапель насиченого розчину натрій карбонату та нагрівають на киплячій водяній бані впродовж 10-15 хв при безперервному перемішуванні.

Охолоджену суміш переносять у пробірку та центрифугують. Центрифугат відкидають. Цю операцію повторюють не менше трьох разів.

Для контролю повноти перетворення сульфатів у карбонати до невеликої частини осаду додають декілька крапель розчину 2 М хлоридної кислоти. Розчинення осаду вказує на повне перетворення сульфатів катіонів III аналітичної групи в карбонати.

Осад карбонатів промивають холодною дистильованою водою та центрифугують. Центрифугат відкидають.

2. Розчинення осадів карбонатів

Осад, одержаний за п.4, розчиняють у 15-20 краплях розчину 2М ацетатної кислоти при нагріванні на водяній бані.

3. Виявлення і відокремлення барій(II)-катіонів

До 2-3 крапель розчину, одержаного за п.5, додають 2 краплі розчину дикалій хромату $K_2Cr_2O_7$ і стільки ж крапель натрій ацетату. Утворення

жовтого осаду вказує на присутність барій-іонів. Якщо вони присутні, то до всього розчину додають розчин дикалій хромату в такій кількості, щоб рідина над осадом була забарвлена в жовтий колір. Це свідчить про надлишок дихромат-іонів в розчині і, відповідно, про повноту осадження іонів барію. Повноту осадження барій хромату BaCrO_4 можна перевірити: не повинно спостерігатися помутніння при додаванням чергової краплі розчину дикалій хромату. Суміш нагрівають при перемішуванні протягом 2-3 хв.

Осад відокремлюють центрифугуванням і відкидають. Осад барію хромату не досліджують, а в розчині знаходяться іони стронцію, кальцію та дихромат-іони.

4. Виявлення і відокремлення стронцій(II)-катіонів

До 3-4 крапель центрифугату, одержаного за п.6, додають 3-4 краплі гіпсової води, кип'ятять на водяній бані впродовж 1-2 хв і залишають на 5-7 хвилин. Поява білої каламуті вказує на присутність стронцій(II)-катіонів.

Якщо стронцій(II)-катіони присутні, то до центрифугату додають 1,5 об'єми насиченого розчину амоній сульфату і нагрівають на водяній бані впродовж 10-15 хв. Суміш центрифугують і осад не аналізують.

5. Визначення кальцій(II)-катіона

До 2-3 крапель центрифугату, одержаного за п.7, додають 2-3 краплі розчину 2М ацетатної кислоти і 4-5 крапель розчину амоній оксалату, нагрівають 1-2 хв. Утворення осаду вказує на присутність Ca^{2+} -катіонів. Іони кальцію можна виявити також за допомогою інших характерних реакцій.

5.2.1.4. Аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

1. Органолептичний аналіз. Якщо досліджуваний розчин має синє забарвлення, це свідчить про присутність у розчині солей **хрому(III)**.

2. Попередні проби. Реакція утворення надхромових кислот дозволяє виявити **катіони хрому** безпосередньо у досліджуваній суміші.

Виявлення **арсену(III)** і **арсену(V)** в окремій пробі можна провести відновленням до арсину в лужному середовищі.

3. Дія групового реагенту.

У пробірку відбирають 20-2 крапель вихідного розчину, додають краплями 2М натрій гідроксид до утворення осаду, а потім – до повного його розчинення. До цього розчину додають 5 крапель 3%-вого розчину гідроген пероксиду, перемішують і нагрівають на водяній бані до повного руйнування гідроген пероксиду (припинення виділення бульбашок діоксигену з розчину).

4. Видалення алюміній(III)- та станум(IV)-іонів у вигляді гідроксидів.

До розчину, який одержано за п.2, додають декілька кристаликів амоній хлориду і нагрівають. Осад, що містить $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$, відокремлюють центрифугуванням і промивають дистильованою водою. Центрифугат вміщує катіони четвертої аналітичної групи у вищому ступені окиснення (хромат-, цинкат- та арсенат-іони).

5. Розчинення осадів $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$ у хлоридній кислоті.

Осад, який одержано за п.3, розчиняють у 1 мл 2М хлоридної кислоти.

6. Виявлення алюміній(III)-катіона.

В окремих порціях розчину, одержаного за п.4, виявляють алюміній(III)-йони дією розчинів алізарину або натрій ацетату і виконують реакцію утворення тенорової сині.

7. Виявлення станум(II)-катіонів.

До частини розчину, одержаного за п.4, додають 3-4 краплі (0,4 мл) 2М хлоридної кислоти, залізни ошурки, кип'ятять 3 хв, центрифугують. У центрифугаті виявляють станум(II)-йони взаємодією з солями $\text{Bi}(\text{III})$.

8. Виявлення і виділення цинк(II)-катіонів.

Центрифугат, одержаний за п.3, підкислюють 2 М розчином ацетатної кислоти (до кислої реакції за універсальним індикатором). Надлишок кислоти усувають нагріванням. До одержаного розчину додають насичений розчин натрію карбонату до початку осадження іонів цинку і суміш нагрівають до повного видалення амоніаку. При цьому випадає білий осад основного цинк карбонату, який відділяють центрифугуванням від розчину.

Осад розчиняють у 2 М розчині хлоридної кислоти і виявляють у цьому розчині цинк(II)-іони реакцією з розчинами дитизону або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

5.2.1.5. Аналіз суміші катіонів V аналітичної групи

Досліджуваний розчин суміші катіонів розділяють на три рівні частини. Для аналізу беруть одну частину, другу використовують, щоб перевірити правильність результатів, а третю залишають контрольною.

Під час систематичного ходу аналізу катіонів п'ятої групи слід враховувати такі властивості їхніх сполук: здатність до гідролізу солей стибію та вісмуту, розчинність магнію гідроксиду у розчині амонію хлориду.

1. Органолептичний аналіз. Якщо досліджуваний розчин має забарвлення (зелене або жовто-коричнєве), це свідчить про присутність у розчині солей **феруму(II і III)**.

Наявність осаду у досліджуваному розчині свідчить про присутність у досліджуваному розчині продуктів гідролізу солей вісмуту і стибію(III і V).

2. Попередні проби. Проба з $K_4[Fe(CN)_6]$: поява синього осаду свідчить про присутність у досліджуваному розчині катіонів **Fe³⁺**.

Проба з $K_3[Fe(CN)_6]$: поява синього осаду свідчить про присутність у досліджуваному розчині катіонів **Fe²⁺**.

3. Систематичний хід аналізу. Виявлення і відділення стибію.

Дією розчину 2М нітратної кислоти при нагріванні відділяють стибій у вигляді кислоти $HSbO_3$. Осад відділяють, розчиняють в концентрованому розчині хлоридної кислоти і відкривають стибій реакцією з металічним залізом – виділяються чорні пластівці вільного стибію.

4. Виявлення і відділення мангану.

Розчин, що залишився, і містить катіони Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} і Bi^{3+} , обробляють сумішшю розчинів 2М натрій гідроксиду та 3%-го гідроген пероксиду і кип'ятять для видалення надлишку гідроген пероксиду. Отримують осад гідроксидів $Mg(OH)_2$, $MnO(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ і $Bi(OH)_3$, які відділяють і обробляють розчином 2М нітратної кислоти. В розчин переходять катіони Mg^{2+} , Fe^{3+} і Bi^{3+} , а $MnO(OH)_2$ залишається в осаді.

$MnO(OH)_2$ відділяють центрифугуванням, розчиняють в суміші нітратної кислоти з гідроген пероксидом при нагріванні і в отриманому

розчині відкривають манган реакцією з NaBrO – розчин забарвлюється в малиновий колір внаслідок утворення перманганат-йонів MnO_4^{2-} .

5. Виявлення і відділення магнію.

Розчин, отриманий після відділення осаду $\text{MnO}(\text{OH})_2$, обробляють 2М розчином амоній гідроксиду до лужної реакції середовища і додають кристалічний амоній хлорид. Випадають осаді гідроксидів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$, а катіони Mg^{2+} залишаються в розчині, в пробі якого їх відкривають у вигляді магній амонійфосфату MgNH_4PO_4 .

6. Виявлення бісмуту.

Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ відділяють центрифугуванням, розчиняють в 2М нітратній кислоті, і в пробі отриманого розчину відкривають бісмут реакцією з станум(II) хлоридом SnCl_2 – виділяється чорний осад металічного бісмуту.

5.2.2.1. Виявлення аніонів I групи.

До окремої пробі нейтрального або слаболужного досліджуваного розчину додають розчин барій хлориду. Якщо досліджуваний розчин має кислу реакцію, то його спочатку нейтралізують. Нейтралізувати найкраще розчином барій гідроксиду.

Утворення осаду після додавання **барій хлориду** свідчить про присутність аніонів I групи. Якщо осад не утворюється, це означає, що аніони I групи відсутні.

Осад, що утворився при дії барій хлориду, перемішують з розчином і частину суміші переносять у чисту пробірку. До цієї пробі додають 2 М **хлоридної** кислоти до кислої реакції і 1 мл надлишку кислоти. Якщо осад повністю розчиниться, це свідчить про відсутність сульфату, а коли осад не розчиниться в хлоридній кислоті, це означає, що в досліджуваному розчині є сульфат-іони.

До другої пробі з осадом барієвих солей додають **оцтової** кислоти. Якщо осад розчиниться повністю, це означає, що в досліджуваному розчині відсутні сульфат-аніони, також аніони: CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} і F^- (ці аніони утворюють солі барію, які не розчиняються в оцтовій кислоті). Коли ж осад не розчиняється в оцтовій кислоті, це свідчить про наявність одного або кількох із цих аніонів.

5.2.2.2. Виявлення аніонів II групи.

До 3-5 крапель досліджуваного розчину додають розчин **аргентум нітрату** і спостерігають за утворенням осаду. За кольором можна визначити, який іон присутній. В цю саму пробірку додають нітратної кислоти: якщо осад не розчиняється, це означає, що в досліджуваному розчині є аніони II групи, коли осад повністю розчиняється в нітратній кислоті, аніонів II групи немає.

Якщо в розчині є **сульфід-іони**, проводять другу пробу: 3-5 крапель досліджуваного розчину підкислюють нітратною кислотою і підігривають, щоб виділився сірководень. Потім додають розчин аргентум нітрату до повного осадження аніонів II групи (невеликий надлишок іонів срібла). Утворений осад відфільтровують і обробляють розчином амоній карбонату. Фільтрують частину розчину, додають калій бромід і підкислюють нітратною кислотою. Якщо при цьому утворюється осад, то це означає, що в досліджуваному розчині є хлорид-іони.

5.2.2.3. Дослідження на аніони III аналітичної групи.

Якщо від дії барій хлориду та аргентум нітрату осади не випали, то, можливо, присутні аніони третьої групи, які виявляють характерними реакціями.

5.2.2.4. Проба на присутність аніонів-окисників.

Наявність в розчині аніонів-окисників ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , BrO_3^- , NO_2^- , NO_3^-) встановлюють в окремій пробі реакцією з калій йодидом в сульфатному середовищі ($\text{pH} \approx 1$) в присутності розчину крохмалю (або органічного реагента). Окисники переводять I^- у I_2 , при утворенні якого крохмальний розчин забарвлюється в синій колір (або органічний шар екстрагента приймає фіолетове забарвлення).

До 5-6 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі розведеної сульфатної кислоти, 1-2 краплі свіжоприготовленого розчину крохмалю і 2-3 краплі розчину KI . Якщо розчин забарвився в синій колір – в ньому містяться аніони-окисники.

5.2.2.5. Проба на присутність аніонів-відновників.

Наявність в розчині аніонів-відновників встановлюється в окремій пробі реакціями з йодом (розчин знебарвлюється, оскільки йод в нейтральному або слабокислому середовищі окислює аніони-відновники S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, крім AsO_3^{3-} – його йод окиснює в слаболужному середовищі) і з розчином калій перманганату в сульфатному середовищі (розчин знебарвлюється

внаслідок відновлення аніонами-відновниками S^{2-} , SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , Cl^- , I^- , NO_2^- , SCN^-).

До 4-5 крапель досліджуваного розчину додають 1-2 краплі розведеної сульфатної кислоти, 2-3 краплі розведеного розчину калій перманганату і при необхідності обережно нагрівають суміш. Якщо розчин знебарвився, то в ньому присутні аніони-відновники, вказані вище.

До 3-4 крапель досліджуваного розчину додають 1 краплю розведеної сульфатної кислоти і 2-3 краплі розчину йоду. Знебарвлення розчину вказує на присутність в ньому аніонів S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$. Для визначення присутності AsO_3^{3-} до 4-5 крапель досліджуваного розчину додають 3-4 краплі насиченого розчину натрію гідрокарбонату та по краплях розведений розчин йоду. Знебарвлення розчину свідчить про наявність арсеніт-іонів.

Після такого попереднього дослідження проробляють реакції на окремі іони, як описано при розгляді реакцій на відповідні аніони. Усі інші аніони, відсутність яких не доведено попередніми дослідженнями, виявляють за допомогою окремих реакцій, як описано при розгляді реакцій на окремі аніони.

Виявивши у розчині катіоні і аніон, встановлюють склад досліджуваної речовини.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Назвіть попередні дослідження при аналізі невідомої солі, розчинної у воді.
2. Яку інформацію про речовину можуть дати візуальні спостереження речовини?
3. Яку інформацію про речовину може дати нагрівання її в полум'ї?
4. Як характеризує речовину величина рН її водного розчину?
5. Як характеризує речовину відношення її до кислот?
6. Запропонуйте хід аналізу розчину, що містить такі іони: K^+ , Na^+ , NH_4^+ .
7. Запропонуйте хід аналізу розчину, що містить такі іони: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

8. Запропонуйте хід аналізу розчину, що містить такі іони: Zn^{2+} , $Sn(II)$, Cr^{3+} .
9. Запропонуйте хід аналізу розчину, що містить такі іони: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} .
10. Запропонуйте хід аналізу розчину, що містить такі іони: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .
11. Запропонуйте хід аналізу розчину, що містить такі іони: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} .
12. Запропонуйте хід аналізу розчину, що містить такі іони: Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} .

РОЗДІЛ 3. КІЛЬКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Кількісний аналіз – розділ аналітичної хімії, завданням якого є визначення кількісного вмісту елементів, йонів або хімічних сполук, що входять до складу речовин і матеріалів, які вивчаються. У наш час все більшого поширення набувають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу, засновані на вимірюванні величини певної фізичної властивості (густини, температури кипіння, температури плавлення, тощо), але значення хімічних методів залишається вагомим.

Це пов'язано з тим що, **по-перше**, хімічні методи аналізу дуже прості у виконанні і мають високу точність.

По-друге, застосування фізико-хімічних та фізичних методів аналізу потребує калібрування вимірювальної апаратури, для чого використовуються стандартні речовини, точний склад яких визначається хімічними методами.

По-третє, в процесі виконання лабораторних робіт з кількісного аналізу студенти повинні дістати практичні навички, головним чином, з титриметричних і гравіметричних методів аналізу.

Найбільш поширеними методами кількіснохімічного аналізу є гравіметричний (ваговий) і титриметричний (об'ємний) аналіз.

3.1. Титриметричний метод кількісного аналізу

3.1.1. Загальна характеристика титриметричного методу аналізу

Титриметричний аналіз є розділом кількісного аналізу, в якому вимірюють об'єм робочого розчину (розчину реактиву відомої концентрації), який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу речовини, яку визначають.

Речовину, яку визначають, називають **аналітом**, а розчин реактиву **відомої** концентрації, який використовують для титрування, називається **робочим, стандартним, титрованим** розчином або **титрантом**. Процес додавання робочого розчину до розчину визначуваної речовини називається **титруванням**. Титрують до того моменту, поки буде досягнута точка еквівалентності (кінець реакції).

Точку еквівалентності звичайно встановлюють, вводячи в розчин відповідний індикатор.

В титриметричному аналізі застосовуються такі типи хімічних реакцій: реакції нейтралізації, реакції окислення-відновлення, реакції комплексоутворення.

Залежно від типу хімічної реакції методи титриметричного аналізу поділяються на такі групи:

- методи нейтралізації (кисотно-основного титрування);
- методи осаджувального титрування;
- методи комплексоутворення;
- методи окиснення-відновлення.

Використання різноманітних типів хімічних реакцій є великою перевагою титриметричного методу аналізу. Титриметричний аналіз є досить універсальним методом, він дає можливість аналізувати значно більше число об'єктів. Крім того, визначення титриметричними методами займають значно менше часу, ніж, наприклад, при гравіметричному аналізі.

Швидкість та універсальність методів титриметричного аналізу є причинами їх широкого застосування при аналізі різноманітних матеріалів. Проте, не всі хімічні реакції можна використати для титриметричних методів.

Хімічні реакції в титриметрії мають відповідати певним **вимогам**, а саме:

1. Реакції повинні проходити стехіометрично, тобто згідно з рівнянням реакції.

2. Робочий розчин реактиву повинен реагувати тільки з тією речовиною, яку треба визначити (не повинно бути побічних реакцій).

3. Реакція між робочим розчином і розчином визначуваної речовини повинна проходити швидко. Ця умова в більшості випадків виконується, тому що в титриметричному аналізі використовуються головним чином йонні реакції, швидкість яких досить значна. Іноді все-таки трапляється, що певна речовина повільно реагує з робочим розчином. Якщо ж є потреба у визначенні з використанням повільної реакції, то застосовують зворотне титрування.

3.3.2. Одиниці концентрації у титриметричному аналізі

У титриметричному аналізі для робочих розчинів використовують такі одиниці концентрації:

- молярна концентрація $c(X)$, C_M ;
- молярна концентрація еквівалента $c(f(X))$, C_N ;
- титр T .

Молярна концентрація у багатьох підручниках називається "молярність" і позначається літерою M , наприклад, $0,1M$ розчин або децимолярний розчин.

Молярна концентрація еквівалента у багатьох підручниках називається "нормальність" або нормальна концентрація і позначається літерою N або n , наприклад, $0,1n$ розчин або децинормальний розчин.

На перших етапах розвитку титриметричного аналізу як одиницю концентрації робочих розчинів використовували титр, тобто кількість грамів речовини в 1мл розчину. Тепер титр рідко застосовують для позначення концентрації робочих розчинів, тому що вести розрахунки через молярну концентрацію еквівалента (нормальну концентрація) простіше.

3.3.3. Визначення точки еквівалентності

Процес титрування полягає в тому, що робочий розчин реактиву поступово добавляють до розчину визначуваної речовини, поки буде досягнуто еквівалентне співвідношення реагуючих речовин. Цей момент титрування називають **точкою еквівалентності**.

Точне визначення точки еквівалентності має вирішальне значення для правильності результатів аналізу. Треба відразу застерегти проти неправильного розуміння точки еквівалентності, як такого моменту титрування, коли концентрація визначуваної речовини дорівнює нулю. Усі реакції, що застосовуються в титриметричному аналізі, є оборотними реакціями, тобто такими, що відбуваються як у прямому, так і у зворотному напрямі. Тому концентрація визначуваної речовини в жодний момент титрування не дорівнює нулю; це стосується і концентрації реагенту. Продукт реакції, внаслідок протікання зворотної реакції, утворює знову вихідні речовини.

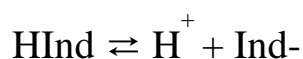
Точку еквівалентності не можна також характеризувати як такий момент титрування, коли закінчилась реакція визначуваної речовини з реагентом. Навіть тоді, коли між кількостями визначуваної речовини і реагенту існує еквівалентне співвідношення, реакція весь час відбувається в обох напрямках. У точці еквівалентності, як і в кожний інший момент титрування, між компонентами реакції існує динамічна рівновага і реакція продовжує іти в обох напрямках.

На практиці майже неможливо закінчити титрування в точці еквівалентності. Тому, крім поняття "точка еквівалентності", у титриметричному аналізі використовують поняття, що називається "кінцева точка титрування" або "точка кінця титрування".

Кінцева точка титрування досить часто відрізняється від точки еквівалентності. Чим більше ці точки різняться між собою, тим більша помилка титрування. Практично майже неможливо підібрати індикатор, який показав би кінець титрування в точці еквівалентності.

Для встановлення точки еквівалентності застосовують **індикатори**. Колір **індикатора** залежить від концентрації у розчині йонів гідрогену. Індикатори методу нейтралізації є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж йонна.

Спрощено молекулу індикатора можна позначити так: HInd. У розчині індикатор дисоціює:



Молекулярна форма індикатора має забарвлення, яке відрізняється від йонної форми індикатора. З рівняння дисоціації індикатора видно, що стан рівноваги між молекулярною та йонною формами індикатора залежить від концентрації йонів H^+ у розчині:

а) при зменшенні концентрації йонів H^+ рівновага зміщується так, що зростає концентрація йонів індикатора і зменшується концентрація молекул індикатора;

б) при збільшенні концентрації йонів H^+ зростає концентрація молекул індикатора і зменшується концентрація йонів індикатора.

Індикатори методу нейтралізації бувають одноколірні і двоколірні. При титруванні сильної кислоти сильною основою можна використовувати індикатори, що мають межі інтервалу стрибка титрування від 4 до 10, наприклад, метиловий червоний чи фенолфталеїн.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8.

Встановлення нормальної концентрації і титру розчину NaOH за оксалатною кислотою.

1. ТЕМА РОБОТИ. Титриметричний метод кількісного аналізу.

2. МЕТА РОБОТИ. Приготувати 0,1 н розчин натрій гідроксиду та встановити його титр і точну нормальну концентрацію. Практично освоїти методику приготування стандартного розчину оксалатної кислоти.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Предмет та задачі, принципи та методи кількісного аналізу.
2. Поняття про титриметричні методи аналізу, їх класифікація.
3. Стандартні речовини і вимоги до них. Стандартні розчини, їх приготування і стандартизація.
4. Оцінка вірності результатів, абсолютна та відносна помилки. Вираження результатів вимірів у значущих числах.
5. Який об'єм хлоридної кислоти з молярною концентрацією 10,97 моль/дм³ необхідно взяти для приготування 100 см³ розчину з молярною концентрацією 0,5 моль/дм³?

6. Яку масу наважки бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необхідно взяти для приготування 250 cm^3 розчину з молярною концентрацією еквівалента $0,5 \text{ моль/дм}^3$?

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Метод кислотно-основного титрування (метод нейтралізації)

У методі нейтралізації для титрування використовують робочі розчини сильних кислот або сильних основ. Найпростіше було б приготувати робочий титрований розчин зважуванням точної наважки чистого препарату на аналітичних терезах і розчиненням наважки у певному точно відміряному об'ємі розчинника. Речовини, розчини яких точно відомої концентрації можна приготувати з наважки, називаються **вихідними** речовинами (або первинними стандартами).

Вихідні речовини повинні відповідати певним вимогам:

- 1) склад речовини повинен точно відповідати певній хімічній формулі;
- 2) бути хімічно чистими;
- 3) речовина має бути стійкою як у сухому стані, так і в розчині;
- 4) бажано, аби вихідна речовина мала велику молекулярну масу.

Робочими у кислотно-основному титруванні є розчини сильних кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 тощо) та лугів (NaOH , KOH). Найчастіше використовують хлоридну кислоту, тому що нітратна – окиснювач, а сульфатна має, залежно від реакції, змінний еквівалент.

Приготувати розчин кислот і лугів певної концентрації з наважки неможливо. Спочатку готують розчини приблизної концентрації. Точну концентрацію цих розчинів визначають за допомогою розчинів вихідних речовин. Для встановлення точної концентрації робочих розчинів кислот найчастіше застосовують **буру** – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, для лугів – **оксалатну кислоту** - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Концентрацію робочих розчинів можна встановити також за допомогою стандарт-титрів (фіксаналів) або титрованих розчинів, точна концентрація яких уже відома (такий метод менш точний).

4.5. Типи хімічних речовин, що визначаються за методом кислотно-основного титрування

За допомогою методів нейтралізації можливо визначити:

- а) сильні основи (наприклад, NaOH);
- б) слабкі основи (наприклад, NH₄OH);
- в) солі сильних основ і слабких кислот (наприклад, Na₂CO₃). У такому випадку як робочий розчин використовують, як правило, HCl;
- г) сильні кислоти (наприклад, HCl);
- д) слабкі кислоти (наприклад, CH₃COOH);
- е) солі сильних кислот і слабких основ (наприклад, AlCl₃). Ці речовини звичайно титрують розчином NaOH.

В основі усіх згаданих реакцій лежить зміна концентрації йонів гідрогену в розчині (тобто рН розчину).

рН розчину в точці еквівалентності залежить від продуктів реакції.

Наприклад:

1) $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ – середовище було лужним (NaOH), в результаті реакції утворилась сіль сильної кислоти і сильної основи NaCl, тому рН у точці еквівалентності дорівнює 7.

2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ – середовище було слабокислим (CH₃COOH), після титрування утворилась сіль сильної основи і слабкої кислоти; рН в точці еквівалентності > 7.

3) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$ – середовище було лужним (Na₂CO₃), утворилась слабка кислота, рН < 7.

5.ЗМІСТ РОБОТИ.

5.1. Суть титриметричного визначення нормальної концентрації NaOH.

Приготувати розчин NaOH точно заданої концентрації шляхом розчинення наважки твердого луку у воді неможливо. Це пояснюється тим, що луг (навіть марки ч.д.а. або х.ч.) містить домішки, а при зберіганні луг додатково забруднюється карбонатами, так як реагує з вуглекислим газом повітря.

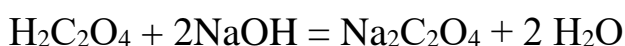
Точну концентрацію луку встановлюють прямим титруванням розчину натрій гідроксиду робочим розчином хлоридної кислотою точної концентрації або за оксалатною кислотою.

Для приготування 0,1н розчину натрій гідроксиду попередньо розраховується наважка луку, необхідна для приготування певного об'єму

розчину приблизно необхідної концентрації. Беручи до уваги наявність домішок в NaOH, розраховану наважку збільшують на 10%.

Для встановлення точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) розчину лугу в даній роботі використовують титрування лугом розчину оксалатної кислоти, приготовленої зі стандарт-титру. Розчин оксалатної кислоти, яка є вихідною речовиною, можна також приготувати з наважки.

При титруванні оксалатної кислоти натрій гідроксидом відбувається реакція:



Молярна маса еквівалента оксалатної кислоти відповідає половині її молекулярної маси.

5.2. Приготування 0,1 н розчину натрій гідроксиду.

Наважку лугу m , необхідну для приготування розчину лугу, розраховують за формулою (1):

$$m = \frac{C_n \cdot V \cdot M_e}{1000}$$

де C_n – нормальна концентрація розчину натрій гідроксиду, моль/л;

V – об'єм розчину натрій гідроксиду заданої концентрації, л;

M_e – молярна маса еквівалента NaOH.

Наважку лугу, розраховану за формулою (1), збільшують на 10% і зважують на технічних терезах з точністю до 0,1 г. Наважку кількісно переносять у склянку і розчиняють в прокип'яченій дистильованій воді. Воду кип'ятять для звільнення від вуглекислого газу. Оскільки розчин лугу містить натрію карбонат, його видаляють, додаючи при перемішуванні 5 мл 10%-ного розчину BaCl₂. Через 10 хв розчин фільтрують через беззольний фільтр “синя стрічка” в мірну колбу. Осад на фільтрі промивають 2-3 рази водою і відкидають. Лійку промивають водою з промивалки і виймають з колби. Вміст колби доводять до мітки дистильованою водою.

5.3. Приготування стандартного розчину оксалатної кислоти.

Точно 0,1н розчин оксалатної кислоти готують зі стандарт-титру (фіксаналу). **Стандарт-титр** – це запаяна у скляну ампулу точна наважка

сухої речовини (або точно відміряний об'єм розчину речовини). Стандарт-титри виготовляють у спеціальних лабораторіях. Існують фіксанали багатьох речовин, наприклад лугу, натрій тіосульфату, йоду, сульфатної кислоти, хлоридної кислоти, трилону Б тощо. Для виготовлення розчину з фіксаналу треба розбити ампулу і кількісно перенести речовину, яка міститься в ній, у мірну колбу місткістю 1 л. Після розчинення речовини розчин у колбі розводять водою точно до 1л. Таким способом, як правило, готують розчини з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л (децинормальні розчини). Ампула звичайно містить 0,1 моль еквівалента речовини.

5.4. Встановлення нормальної концентрації і титру розчину лугу за оксалатною кислотою.

В підготовлену бюретку наливають розчину натрій гідроксиду, заповнюють кінчик бюретки і доведуть розчин лугу до нульової мітки. В конічну колбу для титрування за допомогою піпетки відбирають аліквотну частину приготованого 0,1н розчину оксалатної кислоти – 20 мл, переносять в конічну колбу, додають 2-3 краплі індикатора фенолфталеїну і титрують вміст колби із бюретки 0,1 н розчином натрій гідроксиду до появи слабо-рожевого забарвлення, що не зникає при перемішуванні впродовж 0,5 хв. За бюреткою роблять точний відлік об'єму витраченого розчину.

Титрування повторюють 3-5 разів, за результат вимірювання беруть середнє арифметичне паралельних вимірювань, розходження між якими не перевищує 0,1 мл. Для розрахунків беруть середнє значення об'єму натрій гідроксиду, витраченого на титрування аліквоти оксалатної кислоти.

6.Результати вимірювань.

Отримані і необхідні для розрахунків дані заносяться в таблицю. Вони використовуються для розрахунку нормальної концентрації NaOH, титру (T_{NaOH}) і коефіцієнта поправки (K_{NaOH}) розчину лугу за формулами (2-4):

$$C_{HNaOH} = \frac{C_{HNa_2C_2O_4} \cdot V_{Na_2C_2O_4}}{V_{NaOH}}$$

$$T_{NaOH} = \frac{C_{HNaOH} \cdot M_{eNaOH}}{1000}$$

$$K_{NaOH} = \frac{C_{H_{\text{практ.}}}}{C_{H_{\text{теор.}}}}$$

Величина	Значення
Об'єм розчину лугу V_{NaOH} , який пішов на титрування, мл:	
1-е титрування	
2-е титрування	
3-є титрування	
Середній об'єм р-ну лугу, мл	
Об'єм аліквоти р-ну кислоти $V_{H_2C_2O_4}$, мл	

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які вимоги до реакцій, що можуть використовуватися в титриметричному аналізі? Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
2. Які існують способи вираження концентрації розчинів? Відповідь обґрунтуйте та запишіть формули.
3. Що таке нормальність і коефіцієнт поправки стандартних розчинів?
4. Які існують способи приготування стандартних розчинів?
5. Кислотно-основні індикатори, їх основні представники.
6. Що таке фіксанали, стандартні взірці (нормальні) і для чого їх використовують?
7. Показник титрування та інтервал переходу індикатора, зв'язок між ними.
8. Що таке стандартні або титровані розчини?
9. Як розраховується титр заданої концентрації та титр за досліджуваною речовиною?

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що називається титруванням?
2. Які розчини називаються робочими (стандартними)?
3. Що таке титр розчину?
4. Які робочі (стандартні) розчинизастосовують в методі нейтралізації?
5. Що таке вихідні розчини яким вимогам вони повинні відповідати?

6. На чому ґрунтується метод нейтралізації?
7. Що таке точкаеквівалентності? Як фіксують її в методі кислотно-основного титрування?
8. Розв'яжіть задачі:
 - Наважку оксалатної кислоти розчинили в мірній колбі на 250 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину витрачається 24,30 мл розчину КОН ($K=1,0142$ до $0,05$ н.). Скільки грамів $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в наважці?
 - Скільки грамів $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) треба взяти для приготування 500 мл $\sim 0,2$ н. розчину?
 - Наважка перекристалізованої оксалатної кислоти (х.ч.) 2,6910 г розчинена в мірній колбі на 500 мл. На титрування 25,00 мл $0,09768$ н NaOH пішло 28,60 мл приготовленого розчину. Докажіть, що кристалогідрат оксалатної кислоти кристалізується з двома молекулами води.
 - Наважка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1,6540 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. Скільки мілілітрів розчину КОН ($T(\text{KOH}) = 0,001616\text{г/мл}$) витрачається на титрування 20,00 мл розчину оксалатної кислоти?
 - В мірній колбі ємкістю 250мл приготували розчин зразка, що містить *КОН*. На титрування 50мл цього розчину витрачено 38,46мл $0,0503\text{н}$ розчину сульфатної кислоти. Розрахуйте масу *КОН* в зразку.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9.

Визначення вмісту натрій гідроксиду і натрій карбонату при їх спільній присутності

1. ТЕМА РОБОТИ. Титриметричний метод кількісного аналізу.

2. МЕТА РОБОТИ. Практично освоїти методику визначення вмісту NaOH і Na_2CO_3 при їх спільній присутності.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Що таке пряме титрування, зворотнє титрування (титрування за залишком) та титрування за заміщенням? Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
2. Яким чином визначити кількість натрію карбонату та натрію гідрокарбонату в суміші?

3. У чому суть методу Уордера та методу Вінклера?
4. Чому за методом Уордера застосовують два індикатори при одному титруванні?

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Загальна характеристика методу нейтралізації або кислотно-основної взаємодії

Метод нейтралізації заснований на реакції зв'язування катіонів H^+ кислоти OH^- йонами основи:



При титруванні відбувається зміна рН розчину. Величина рН в точці еквівалентності залежить від природи реагуючих речовин і їх концентрації.

Цим методом визначають вміст кислот, основ, солей слабких кислот і сильних основ, солей сильних кислот та слабких основ.

У методі нейтралізації для титрування використовують робочі розчини сильних кислот або сильних основ. Процес титрування полягає в тому, що робочий розчин реактиву поступово добавляють до розчину визначуваної речовини, поки буде досягнуто еквівалентне співвідношення реагуючих речовин. Цей момент титрування називають **точкою еквівалентності**.

4.2. Індикатори методу кислотно-основного титрування

В процесі нейтралізації не відбувається зміна забарвлення розчину, тому в кислотно-основному методі використовують індикатори, за допомогою яких встановлюють точку еквівалентності. **Кислотно-основні індикатори** – це органічні кислоти чи основи. Вони змінюють своє забарвлення залежно від рН розчину. Молекулярна і йонна форми індикаторів мають різне забарвлення. Найбільше застосування в методі нейтралізації мають індикатори фенолфталеїн і метиловий оранжевий.

Індикатори, що використовуються в реакції нейтралізації, характеризуються інтервалом переходу забарвлення. **Інтервал переходу забарвлення індикатора** – це область значень рН розчину, в межах якої цей індикатор змінює своє забарвлення.

Інтервал переходу забарвлення (ΔpH) розраховують за формулою:

$$\Delta pH = pK_{\text{інд.}} \pm 1,$$

де $pK_{\text{інд.}} = -\lg K_{\text{інд.}}$ ($K_{\text{інд.}}$ – константа іонізації індикатора).

Інтервал переходу забарвлення залежить від природи індикатора і його властивостей. Чим менший інтервал переходу забарвлення, тим цінніший індикатор. Значення рН, при якому закінчується титрування у присутності даного індикатора, називається **показником титрування (рТ)**. Зміна забарвлення відбувається, як правило, при рівних значеннях концентрацій молекулярної та йонної форм індикатора, тому в таких системах $pT = pK_{\text{інд.}}$. Наприклад, інтервал переходу забарвлення фенолфталеїну при рН розчину 8,2-10. Це означає, що в розчинах, рН яких менше 8,2, фенолфталеїн безбарвний, при рН розчину 8,2-10 розчин набуває рожево-фіолетового забарвлення.

Інтервал переходу забарвлення метилового оранжевого при рН розчину 3,1-4,4: якщо рН розчину менше 3,1, то метиловий оранжевий забарвлений у рожевий колір; якщо рН розчину більше 3,1 і менше 4,4, то метиловий оранжевий забарвлюється в оранжево-рожевий колір. При рН розчину більше 4,4 метиловий оранжевий набуває жовтого кольору.

При титруванні сильної кислоти слабкою основою або слабкої основи сильною кислотою, титрування слід закінчити в кислому середовищі. Як індикатор слід застосовувати лакмус, метиловий оранжевий або метиловий червоний, так як вони змінюють забарвлення при рН <7.

При титруванні слабкої кислоти сильною основою і сильної основи слабкою кислотою в якості індикатора слід застосовувати фенолфталеїн, так як він змінює забарвлення в лужному середовищі.

При титруванні сильної кислоти сильною основою або сильної основи сильною кислотою треба застосовувати індикатор, який змінює забарвлення при рН= 7 (наприклад, нейтральний червоний), або будь-який індикатор, що змінює забарвлення в межах рН від 4 до 10, при їх використанні помилка титрування буде порядку 0,125 %, що цілком припустимо.

Для точного вибору індикатора розраховуються **криві титрування**.

5.ЗМІСТ РОБОТИ.

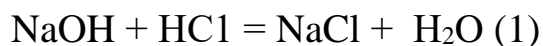
5.1. Суть визначення вмісту у воді лугу і карбонатів лужних металів.

Водний розчин карбонатів лужних металів – це суміш лугу і карбонатів, розчинених у воді. Луг утворюється в результаті гідролізу карбонатів за рівнянням реакції:



При спільній присутності лугу і карбонатів титрування проводять хлоридною кислотою, встановлюючи дві точки еквівалентності за двома індикаторами: фенолфталеїном і метиловим оранжевим. Завершенню першого та другого титрування відповідають значення рН 8,31 і 3,84 відповідно. При рН=8,31 змінює забарвлення фенолфталеїн, а при рН = 3,84 – метиловий оранжевий.

Спочатку кислота нейтралізує луг (реакція 1) і половину карбонату натрію (реакція 2), переводячи його в гідрокарбонат натрію:



У першій точці еквівалентності утворюються натрій хлорид, який не гідролізує, та натрій гідрокарбонат, який частково гідролізує у водному розчині з утворенням слаболужного середовища:



Тому першу точку еквівалентності встановлюють за фенолфталеїном (змінює забарвлення у лужному середовищі), відраховуючи по бюретці об'єм хлоридної кислоти, витрачений на титрування всього лугу і половини карбонатів (V_1). Знебарвлення фенолфталеїну вказує на те, що обидві реакції повністю завершилися, і замість вихідних речовин в розчині є NaCl і NaHCO₃.

Друга точка еквівалентності відповідає нейтралізації кислотою лугу і всього карбонату, так як об'єм хлоридної кислоти за бюреткою відраховується від нульової позначки. При цьому натрій гідрокарбонат нейтралізується до вугільної кислоти:



Розчин у другій точці еквівалентності містить нейтральну сіль і насичений вуглекислим газом, внаслідок чого має слабокислу реакцію. Тому для фіксування другої точки еквівалентності використовується метиловий оранжевий, що змінює забарвлення в кислому середовищі. Зміна жовтого забарвлення на рожево-оранжеве свідчить про те, що реакція повністю закінчилась.

5.2. Проведення визначення вмісту лугу і соди при їх спільній присутності.

Досліджуваний розчин в мірній колбі місткістю 100 мл розбавляють до мітки свіжопрокипаченою і охолодженою під краном дистильованою водою. Ретельно перемішують. Піпетку місткістю 10 мл 2-3 рази споліскують цим розчином і переносять точно відміряний об'єм аналізованого розчину у конічну колбу для титрування. Додають 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і швидко (для запобігання помітному поглинанню CO_2 з повітря) титрують з бюретки 0,1 н розчином хлоридної кислоти до знебарвлення розчину. За бюреткою відраховують точний об'єм (V_1) хлоридної кислоти, витрачений на титрування аналізованого розчину з фенолфталеїном.

Потім в цю ж колбу додають 2-3 краплі метилового оранжевого і продовжують повільно титрувати розчином хлоридної кислотою з тієї ж бюретки до зміни забарвлення розчину в оранжево-рожеве. **Перед титруванням з метиловим оранжевим не можна доводити об'єм кислоти в бюретці до нуля!**

Відраховують за бюреткою об'єм хлоридної кислоти (V_2), витрачений на титрування з індикатором метиловим оранжевим.

Титрування повторюють 3-5 раз. За результат вимірювання приймають середнє арифметичне паралельних вимірювань, які розходяться між собою не більше як на $0,1 \text{ см}^3$.

5.3. Результати вимірювань.

Величини	Значення	
	за фенолфталеїном V_1	за метилоранжем V_2
Об'єм розчину HCl , якій пішов на титрування		
1-е титрування, см^3		
2-е титрування, см^3		
3-є титрування, см^3		
Середній об'єм розчину кислоти, см^3		
Молярна концентрація еквівалент кислоти, моль/л		
Об'єм піпетки, см^3		
Об'єм мірної колби, см^3		

5.4. Обробка результатів вимірювань.

Різниця об'ємів хлоридної кислоти ($V_2 - V_1$), витрачених на титрування суміші з метиловим оранжевим і фенолфталеїном, відповідає половині натрій карбонату, що присутній в розчині. Подвоюючи цю різницю, отримують об'єм кислоти, еквівалентний кількості всього карбонату – $2(V_2 - V_1)$. Вираховуючи вказану різницю ($V_2 - V_1$) із об'єму V_1 , витраченого на титрування суміші Na_2CO_3 і NaOH з фенолфталеїном, знаходять об'єм кислоти, еквівалентний кількості натрій гідроксиду – $(2V_1 - V_2)$.

Розраховують вміст натрій карбонату (m_1) і вільного лугу (m_2) в грамах за формулами:

$$m_1 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot M_{e, \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_k}{1000 \cdot V_a}$$

$$m_2 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M_{e, \text{NaOH}} \cdot V_k}{1000 \cdot V_a}$$

де C_{HCl} – молярна концентрація еквівалент розчину натрій гідроксиду, моль/л;

K_{HCl} – поправка до концентрації робочого розчину хлоридної кислоти;

V_k – об'єм мірної колби з досліджуваним розчином, мл;

V_a – об'єм аліквоти, тобто місткість піпетки, виданої для аналізу, мл;

$M_{e, \text{Na}_2\text{CO}_3}$ – молярна маса еквівалента Na_2CO_3 , г/моль;

$M_{e, \text{NaOH}}$ – молярна маса еквівалента NaOH , г/моль;

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що таке інтервал переходу забарвлення індикатора?
2. Чому у водному розчині натрій карбонату присутній луг?
3. З якою метою для титрування застосовують в даному аналізі два індикатори? В якому середовищі фіксується перша точка еквівалентності? Який індикатор при цьому використовується? В якому середовищі фіксується друга точка еквівалентності?
3. Які хімічні реакції протікають при титруванні аналізованого розчину хлоридною кислотою?
5. За якими формулами розраховують вміст NaOH і Na_2CO_3 ?
6. На титрування розчину Na_2CO_3 витратили 20,20 мл 0,1101 н розчину HCl . Скільки грамів Na_2CO_3 містилося в розчині?
7. Для 0,1122 н розчину HCl визначити молярність, титр і титр за NaOH .
8. Для визначення концентрації розчину HCl узяли наважку 5,206 г натрій

карбонату. Наважку розчинили у воді і довели об'єм розчину до 500 мл. На титрування 25 мл отриманого розчину потрібно 26,2 мл розчину кислоти. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента, титр HCl і титр розчину HCl за NaOH.

9. В мірну колбу на 500 мл поміщено 25,00 мл HCl ($\rho = 1,9 \text{ г/см}^3$). Об'єм доведено водою до мітки. На титрування 20,00 мл розчину витрачається 25,13 мл розчину NaOH ($T=0,01976 \text{ г/мл}$). Яка концентрація вихідного розчину кислоти і масова частка HCl.

10. На титрування розчину, одержаного розчиненням 3,1580 г калій гідроксиду, витрачається 27,45 мл розчину HCl ($T_{\text{HCl/NaOH}} = 0,07862 \text{ г/мл}$). Обчисліть масову частку KOH в зразку.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10.

Йодометричне визначення вмісту натрій сульфату в розчині

1. ТЕМА РОБОТИ. Методи окисно-відновного титрування. Йодометрія.

2. МЕТА РОБОТИ. Практично освоїти методику визначення вмісту відновників і визначити вміст за масою натрій сульфату в розчині.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

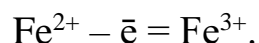
1. Основи окисаційно-відновного титрування.
2. Хімічні властивості йоду та йодид-йонів, використання їх у кількісному аналізі, запишіть основне рівняння методу.
3. В чому суть методу йодиметрії? Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
4. Які окисники та відновники можна титрувати розчином йоду? Напишіть реакції, які лежать в основі йодиметричного визначення натрію тіосульфату, сульфатів, натрію арсеніту.
5. Що таке пряме титрування, зворотнє титрування (титрування за залишком) та титрування за заміщенням?
6. Чому дорівнює молярна маса еквіваленту натрій тіосульфату при його взаємодії з йодом?
7. Умови виготовлення титрованих розчинів натрію тіосульфату та йоду, їх зберігання і стандартизація.
8. Знайти титр, нормальність і титр за йодом розчину, для приготування 1 дм³ якого взяли 5,200 г калію дихромату.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

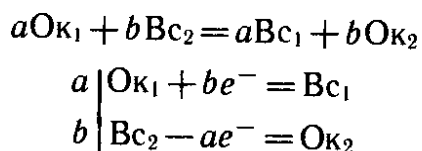
4.1. Загальна характеристика методу окисно-відновного титрування (оксидиметрії).

В окисно-відновному титруванні (оксидиметрії) застосовують окисно-відновні реакції. При його проведенні речовина, що титрується, вступає в окисно-відновну реакцію з титрантом.

Відмінною ознакою окисно-відновних реакцій (**редокс-реакцій**) є перенесення електронів між реагуючими частинками – йонами, атомами, молекулами, комплексами, в результаті чого змінюється ступінь окиснення реагуючих частинок, наприклад:



Оскільки електрони не можуть накопичуватися в розчині, одночасно повинні проходити два процеси – втрати і придбання електронів, тобто, процес **окиснення** одних і **відновлення** інших частинок. Таким чином, будь-яка окисно-відновна реакція завжди може бути представлена в у вигляді двох напівреакцій:



Вихідна частинка і продукт кожної напівреакції складає окисно-відновну пару чи систему. Переміщення електронів при проходженні окисно-відновної реакції приводить до виникнення **потенціалу**, який є функцією активності електронів в розчині. Потенціал, виміряний у В, є мірою окисно-відновної здатності сполуки. Значення потенціалу тим більше, чим більша здатність розчину окиснювати.

Отже, окисно-відновне титрування ґрунтується на тому, що аналізована речовина може існувати у двох формах – відновленій (наприклад, Fe^{2+}) і окисненій (Fe^{3+}). Визначеному співвідношенню цих форм відповідає певний потенціал розчину, який визначається рівнянням Нернста.

У процесі титрування, наприклад, розчином окисника, відновлена форма аналізованої речовини переходить в окиснену форму зі зміною потенціалу системи. **У точці еквівалентності** аналізована речовина повністю переходить в окиснену форму і відбувається різка зміна потенціалу. Такий стрибок потенціалу свідчить про досягнення точки еквівалентності.

Для кількісного аналізу підходять тільки ті **реакції**, які:

- а) протікають швидко і до кінця (є практично необоротними);
- б) утворюють продукти певного складу – реакція протікає стехіометрично;
- в) не вступають у побічні реакції – титрант реагує тільки з визначуваним компонентом розчину;
- г) дозволяють фіксувати точку еквівалентності.

Необхідною умовою придатності реакції є можливість визначення точки еквівалентності. Для цього різниця **електродних**

потенціалі окисника і відновника повинна бути не меншою, ніж 0,4-0,5 В. Інакше реакція не проходить до кінця, або при титруванні відсутній відповідний різкий стрибок потенціалу поблизу точки еквівалентності. Індикація кінця титрування стає практично неможливою.

В окисно-відновному титруванні є **можливості регулювання потенціалів** титранта і речовини, яку визначають. Для цього використовують зміну рН середовища, комплексоутворюючі добавки, збільшення температури тощо. Завдяки великому наборові титрантів і можливості регулювання процесу титрування, методами оксидиметрії аналізують багато різноманітних речовин.

4.2. Класифікація методів окисно-відновного титрування

Титрантами в методах оксидиметрії можуть бути розчини як окисників, так і відновників. Але частіше в якості титрантів використовують окисники у зв'язку з тим, що вони більш стійкі в розчиненому стані, ніж відновники, які легко окиснюються киснем повітря. Так, наприклад, відомий науковий факт, що розчин окисника $K_2Cr_2O_7$ зберігався незмінним 24 роки.

Розроблено понад 50 методів окисно-відновного титрування. Їх називають за типом застосовуваного титранта. Найбільше застосування одержали такі методи окисно-відновного титрування:

- перманганатометричне титрування, титрант – розчин $KMnO_4$;
- йодометричне титрування, титранти – розчини KI , I_2 і $Na_2S_2O_3$;
- броматометричне титрування, титрант – розчин $KBrO_3$;
- дихроматометричне титрування, титрант – розчин $K_2Cr_2O_7$;
- цериметричне титрування, титрант – розчин $Ce(SO_4)_2$.

Рідко застосовують титрування: аскорбінометричне – титрант розчин аскорбінової кислоти; титанометричне – титрант розчин $TiCl_3$; йодхлорометричне – титрант розчин ICl тощо.

Використовують такі способи окисно-відновного титрування:

- пряме титрування,
- зворотне титрування,
- титрування замісником (титрування методом заміщення).

Пряме титрування проводять, якщо різниця електродних потенціалів окисника і відновника перевищує 0,4 В. Це забезпечує

необхідну повноту і швидкість протікання реакції. При прямому титруванні до аналізованого розчину поступово додають робочий розчин.

Зворотнє титрування використовується при окисно-відновних реакціях, що протікають повільно. При цьому до розчину, який титрують, додають надлишок титранта і витримують певний час для того, щоб реакція пройшла практично до кінця. Потім надлишок цього титранта відтитровують іншим титрантом. Такий спосіб застосовують, наприклад, при визначенні сульфідів. До розчину натрій сульфідіду додають надлишок титранта (розчину I_2), залишок I_2 потім титрують іншим титрантом (розчином $Na_2S_2O_3$).

Замісне титрування проводять, титруючи замісник, тобто речовину, яка утворилась в еквівалентній кількості при взаємодії визначуваної речовини з яким-небудь реактивом. Наприклад, при кількісному визначенні активного хлору в хлорному вапні до суспензії хлорного вапна додають надлишок KI, а йод, що виділився, титрують розчином $Na_2S_2O_3$.

4.3. Індикатори методу окисно-відновного титрування

Точку еквівалентності при титруванні окисниками або відновниками встановлюють:

- інструментальними методами;
- за допомогою індикаторів.

З інструментальних методів широке застосування знайшли потенціометричне й амперометричне титрування (фізико-хімічні методи аналізу).

Індикатором іноді може бути сам робочий розчин титранта, що має інтенсивне забарвлення, наприклад, окисник $KMnO_4$. Калій перманганат має червоно-фіолетовий колір, тому при титруванні розчином калій перманганату точку еквівалентності легко встановити за рожевим забарвленням, що виникає в розчині після того, як весь відновник окислений, і в розчин додали одну краплю надлишку калій перманганату. Треба мати на увазі, що розчин змінює колір уже після досягнення точки еквівалентності, тобто тоді, коли розчин трохи перетитрований. Але помилка титрування тут невелика і нею при звичайних визначеннях можна знехтувати. Рожеве забарвлення спостерігається вже досить чітко,

якщо до 25-30 мл розчину додано 0,02 - 0,03мл робочого розчину калій перманганату.

В індикаторних способах використовують:

– специфічні індикатори, які змінюють свій колір тільки у тому випадку, коли у розчині з'явиться титрант, або при зникненні визначуваної речовини;

– окисно-відновні індикатори (редокс-індикатори), що змінюють колір при зміні окисно-відновного потенціалу системи.

Специфічним індикатором може бути сполука, що дає специфічну кольорову реакцію з робочим розчином речовини. Одним із таких індикаторів є **крохмаль**, який утворює з молекулами йоду адсорбційну сполуку інтенсивно-синього кольору. Крохмаль є специфічним індикатором на йод. З іншими окисниками крохмаль не утворює забарвлених сполук. Він є оборотним індикатором; синє забарвлення зникає, якщо в розчині немає молекул I_2 , і знову виникає, якщо в розчині з'явиться вільний йод.

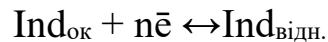
Речовина, що змінює свій колір залежно від величини окисно-відновного потенціалу системи, може бути індикатором. Такі індикатори називаються **окисно-відновними (редокс-індикатори)**. Серед редокс-індикаторів відомі:

- зворотні редокс-індикатори, що зворотньо змінюють свій колір при зміні потенціалу системи;
- незворотні редокс-індикатори, що піддаються незворотному окисненню або відновленню, у результаті чого і колір індикатора змінюється незворотно;
- люмінесцентні індикатори, у розчинах яких при відповідному потенціалі з'являється люмінесценція (світіння розчину).

Існує багато органічних речовин різних класів, які в окисненій формі і відновленій формі мають різний колір, а перехід окисненої форми індикатора у відновлену є зворотним. При додаванні до окисненої форми індикатора сильного відновника індикатор переходить у відновлену форму, змінюючи своє забарвлення. Навпаки, під впливом розчину окисника відновлена форма індикатора знову перетворюється в окиснену форму і відповідно змінюється забарвлення. Редокс-індикатори існують у двох формах:

- в окисненій формі: $\text{Ind}_{\text{ок}}$
- у відновленій формі: $\text{Ind}_{\text{відн}}$

Між ними встановлюється динамічна рівновага:



До *зворотних* редокс-індикаторів, що часто застосовуються, відноситься дифеніламін. Дифеніламін як індикатор застосовують у вигляді розчину в концентрованої сульфатній кислоті. Під впливом концентрованої сульфатної кислоти відбувається необоротне окиснення дифеніламіну (віддача $2\bar{e}$ двома молекулами дифеніламіну) з утворенням безбарвного дифенілбензидину. Потім дифенілбензидин оборотно окиснюється з утворенням продуктів фіолетово-синього кольору – дихінондиаміну. Реакція оборотна в сильноокислому середовищі. Окисно-відновний потенціал системи дифенілбензидин–дихінондиамін дорівнює $+0,77\text{В}$, тобто при цій величині потенціалу системи концентрації окисненої і відновленої форм індикатора однакові.

Незворотним індикатором може бути забарвлена органічна речовина, що руйнується під впливом надлишку введеного окисника. Індикатори цього типу застосовують, головним чином, при титруванні розчином калій бромату; для цього звичайно використовують метилоранж або метиловий червоний. Робота з такими незворотними індикаторами вимагає від аналітика великої уваги і практичного досвіду.

Інтервал переходу редокс-індикаторів дуже невеликий на відміну від інтервалу переходу кислотно-основних індикаторів. Можна підібрати такий індикатор, щоб зміна його забарвлення проходила поблизу точки еквівалентності.

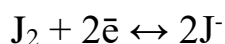
Для точного вибору індикатора розраховуються **криві титрування** – графічне зображення зміни потенціалу системи в залежності від об'єму робочого розчину окисника або відновника.

4.4. Йодометрія

Йодометрія є досить універсальним методом. Йодометрично можна визначити концентрацію окисників, відновників, кислот і речовин, які не володіють окисно-відновними властивостями, але взаємодіють з окисно-відновними системами.

Йодометрія – метод титриметричного аналізу, який використовує окисно-відновні реакції відновників з молекулярним йодом, а також взаємодію окисників з розчином калій йодиду.

Основна реакція методу:



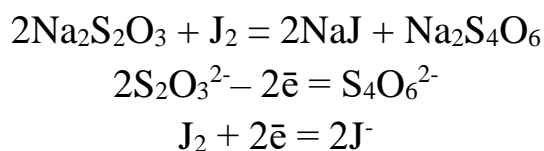
Ця реакція оборотна. У залежності від умов вона може проходити в прямому та у зворотному напрямках.

Йод є окисником середньої сили: електродний потенціал становить +0,54 В. Тому сильні відновники легко і швидко окиснюються вільним йодом. Для визначення сильних відновників **прямим титруванням** застосовують **робочий розчин йоду**. Розчином йоду можна безпосередньо титрувати сполуки As(III), Sb(III), Sn(II), аскорбінову кислоту, сірководень, натрій тіосульфат і деякі інші відновники.

При повільній взаємодії визначуваного відновника з йодом застосовують **зворотнє титрування** – додають фіксований об'єм надлишку робочого розчину йоду до аналіту, і після того, як реакція між йодом і визначуваним відновником пройде до кінця, непрореагований йод титрують розчином натрій тіосульфату.

Йодид-йон є відновником помірної сили. Сильні окисники виділяють вільний йод із розчинів йодидів. В цьому випадку використовують робочий розчин натрій тіосульфату для титрування йоду, який виділився при взаємодії визначуваного окисника з надлишком калій йодиду – **замісне титрування**.

Отже, при зворотньому титруванні і замісному титруванні застосовують **робочий розчин натрій тіосульфату**, що реагує з йодом за таким рівнянням:



З рівнянь видно, що реакції в системі відбуваються без участі йонів гідрогену. Тому окисно-відновний потенціал системи не залежить від концентрації йонів гідрогену в розчині. Йодометричне титрування можна проводити у широкому інтервалі рН. Це дає можливість підбирати в кожному окремому випадку потрібні значення рН для визначення окисників чи відновників.

Йодометричний метод можна застосовувати для визначення більшого числа речовин, ніж в інших методах титриметричного аналізу. Ця особливість йодометричного методу обумовлює його широке застосування при аналізі різноманітних речовин. Існують добре розроблені і точні методи йодометричного визначення багатьох елементів та сполук.

Другою важливою особливістю йодометрії є висока точність визначення точки еквівалентності, що пояснюється наявністю чутливого **специфічного** індикатора. Індикатором у методі йодометрії є **розчин крохмалю**, який утворює навіть з найменшими кількостями молекулярного йоду забарвлену в інтенсивно-синій колір адсорбційну сполуку. Комплекс легко руйнується – розчин знебарвлюється при відновленні J_2 до J^- . При великій концентрації йоду крохмаль також руйнується (окиснюється), тому крохмаль необхідно додавати до розчинів, які містять незначні кількості йоду, на що вказує світло-жовте забарвлення розчину.

5.3 МІСТ РОБОТИ.

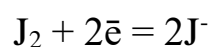
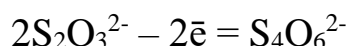
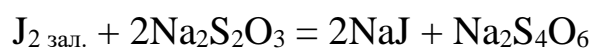
5.1. Суть визначення вмісту натрій сульфїту у кристалогідраті.

В основі визначення лежить реакція:



Реакція між J_2 і сульфїт-йонами протікає порівняно повільно, особливо в кінці титрування, коли концентрація сульфїт-йонів стає незначною, тому в даному випадку застосовують метод зворотнього титрування.

До досліджуваної проби додають надлишок робочого розчину йоду. Після того, як реакція між йодом і сульфїт-йонами пройде до кінця, непрореагований йод титрують в присутності крохмалю робочим розчином натрій тіосульфату до зникнення синього забарвлення розчину.



Крохмаль необхідно додавати при наближенні до точки кінця титрування, на що вказує світло-жовте забарвлення розчину.

В точці еквівалентності кількість еквівалентів речовин (для зворотного титрування) рівні:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

5.2. Проведення визначення вмісту натрій сульфїту.

Досліджуваний розчин в мірній колбі місткістю 100 мл довести до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішати. Піпетку місткістю 10 мл 2-3 рази сполоснути цим розчином і перенести точно відміряний об'єм аналізованого розчину у конічну колбу для титрування. Додати 20 мл відміряного піпеткою робочого розчину йоду, перемішати. Накрити колбу годинниковим склом і дати їй постояти 5-10 хв у темному місці до завершення реакції. Надлишок йоду титрувати розчином натрій тіосульфату до появи солом'яно-жовтого забарвлення розчину. Зміна забарвлення аналіту з червоно-бурого на солом'яно-жовте вказує на те, що потрібно додати індикатор – свіжоприготовлений розчин крохмалю. Додати 2-3 мл розчину крохмалю і продовжувати титрування доти, поки синє забарвлення розчину не зникне від додавання однієї краплі титранту. За бюреткою відрахувати точний об'єм натрій тіосульфату, витрачений на титрування аналізованого розчину.

Титрування повторити 3-5 раз. За результат прийняти середнє арифметичне паралельних вимірювань, які розходяться між собою не більше як на 0,1 см³.

Величина	Значення
Об'єм розчину Na ₂ SO ₃ , який пішов на титрування, мл	
1-е титрування	
2-е титрування	
3-є титрування	
Об'єм розчину мірної колби, мл	
Об'єм піпетки, мл	
Концентрація розчину йоду, моль/л	

5.3. Результати вимірювань.

5.4. Обробка результатів вимірювань.

Вміст за масою в досліджуваному розчині натрій сульфїту обчислюють за формулою:

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{(C_{\text{HJ}_2} \cdot V_{\text{J}_2} - C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot M_{\text{e,Na}_2\text{SO}_3} \cdot V_k}{1000 \cdot V_a}$$

де: $M_{\text{e,Na}_2\text{SO}_3}$ – молярна маса еквіваленту натрій сульфїту Na_2SO_3 , г/моль;

C_{HJ_2} – молярна концентрація еквівалент розчину йоду, моль/л

$C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – молярна концентрація еквівалент розчину натрій тїосульфату, моль/л

V_{J_2} – об'єм доданого робочого розчину йоду, мл

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – об'єм робочого розчину натрій тїосульфату, мл

$V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби з досліджуваним розчином;

V_a – об'єм аликвоти, тобто місткість піпетки для відбору аликвоти, мл.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Можливості йодиметричного методу аналізу.
2. Наведіть приклади йодиметричних визначень, напишіть відповідні реакції.
3. Йодиметричне визначення сильних оксидників. Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
4. Визначення кінцевої точки титрування. Застосування крохмалю, як індикатора, при визначенні відновників, а також при титруванні сильних оксидників.
5. Чи можна передбачити, які речовини у даній реакції будуть оксидниками, а які відновниками, якщо відомі стандартні оксидаційно-відновні потенціали? Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
6. Напишіть рівняння Нернста для розрахунку величини оксидаційно-відновного потенціалу.
7. Наведіть і запишіть приклади прямого і оберненого титрування, а також титрування за заміщенням у редоксиметрії.
8. Як залежить величина оксидаційно-відновного потенціалу від концентрації оксидника і відновника?
9. Індикатори методів редоксиметрії та їх класифікація. Відповідь обґрунтуйте та напишіть у зошиті.

10. Зворотні та незворотні індикатори. Наведіть приклади їх застосування у методах редоксиметрії.
11. Які вимоги до реакцій, що можуть використовуватися в оксидаційно-відновному титруванні?

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чим відрізняється метод окисно-відновного титрування від методу кислотного-основного титрування?
2. При яких умовах проводять йодометричне титрування?
3. В чому суть зворотнього титрування?
4. В чому суть титрування замісником?
5. Види індикаторів в оксидиметрії.
6. Поняття і приклад специфічного індикатора.
7. До наважки масою 0,1508 г $K_2Cr_2O_7$ додали надлишок KI і HCl . На титрування йоду, що виділився в результаті реакції, пішло 22,55 мл розчину $Na_2S_2O_3$. Розрахуйте молярну концентрацію і титр розчину $Na_2S_2O_3$ за йодом.
8. Обчисліть масу наважки хімічно чистого $K_2Cr_2O_7$, яку необхідно узяти для приготування 250 мл розчину з титром розчину $K_2Cr_2O_7$ за Fe 0,0061 г/мл.
9. Наважку руди масою 2,0410 г розчинили у мірній колбі ємністю 200 мл. На титрування 10 мл розчину було витрачено 12,46 мл 0,1041 н розчину $KMnO_4$. Розрахуйте масову частку Феруму в руді.
10. Наважку руди масою 0,5124 г розчинили у відповідному розчиннику. На титрування іонів Fe^{2+} було витрачено 21,3 мл 0,1052 н розчину $K_2Cr_2O_7$. Визначте масову частку Феруму в розчині.
11. Наважка сульфідів натрію 0,0902 г розчинена. Добутий розчин відтитровано розчином йоду, об'єм якого становить 18,20 мл. Обчисліть масову частку Na_2S в зразку, якщо титр розчину йоду 0,01320 г/мл.
12. Наважка йодиду калію 4,3780 г розчинена в мірній колбі на 200 мл. На титрування 20,00 мл цього розчину після обробки окисником пішло 23,16 мл розчину тіосульфату ($T(Na_2S_2O_3/K_2Cr_2O_7) = 0,005148$). Обчисліть масову частку KI в зразку.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11.

Визначення вмісту магній сульфату у розчині комплексометричним методом

1. ТЕМА РОБОТИ. Комплексометричне титрування.

2. МЕТА РОБОТИ. Практично освоїти методику визначення вмісту сульфату магнію в розчині комплексометричним методом.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Основи комплексометричного титрування.
2. Які сполуки називаються комплексами? Що таке хелати? Напишіть формули внутрішньокмплесних сполук з комплексами.
3. У чому полягає механізм дії металохромних індикаторів при комплексометричних визначеннях?
4. Які речовини можна визначати методом комплексометрії? Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
5. Практичне застосування методу комплексометрії.
6. Які індикатори застосовуються при комплексометричних визначеннях? Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
7. Приготування та умови зберігання титрантів в методі комплексометрії.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Загальна характеристика методу комплексометричного титрування (комплексометрії).

Реакції утворення комплексних і малодисоційованих сполук є основою методів визначення ряду йонів. Велике значення в титриметричному аналізі має комплексоутворення йонів металів із групою поліамінокарбонових кислот, що об'єднуються загальною назвою **“комплексони”**.

Комплексони утворюють із катіонами металів стійкі комплексні сполуки. Застосовують такі комплексони:

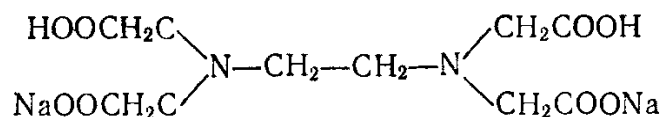
- комплексон I (нітрилотриоцтова кислота);

- комплексон II (етилендіамінтетраоцтова кислота, скорочено – ЕДТА, хелатон II);
- комплексон III (динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, скорочено – Na-ЕДТА, хелатон III).

При титруванні **йони** металу й **аніони** титранта утворюють легкорозчинні комплексні сполуки, які залишаються в розчині. Лише в окремих випадках визначення утворюються малорозчинні сполуки, що випадають в осад.

4.2. Суть трилометричного титрування.

Найбільше з комплексонів використовується динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, що відома також за назвою "трилон Б":



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

Трилон Б та інші комплексони є дуже цінним реактивом для титриметричного аналізу.

Трилон Б реагує в розчинах із катіонами міді, вісмуту, свинцю, кадмію, заліза, нікелю, кобальту, марганцю, цинку, торію, галію, індію, кальцію, стронцію, барію, магнію і деяких інших металів. Утворюються стійкі комплексні сполуки. Стійкість комплексних сполук металів із ЕДТА різна, залежить від зарядності й електронної конфігурації йона металу і змінюється в залежності від рН середовища. Найбільш стійкі комплекси ЕДТА з багатозарядними йонами p- і d- елементів можуть утворюватися навіть у кислому середовищі. До них відносяться комплекси з V^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} тощо. Менш стійкі комплекси з ЕДТА утворюють іони s- елементів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} тощо).

Спроможність трилону Б реагувати з такою великою кількістю катіонів обумовлюється присутністю в його молекулі одночасно декількох солеутворюючих карбоксильних груп, а також атомів нітрогену, які проявляють електродонорні комплексоутворюючі властивості. У трилонатах катіон металу з'єднаний з атомами кисню

карбоксихильних груп, а також утворює координаційні зв'язки з атомами нітрогену.

В усіх випадках не залежно від заряду катіона металу 1 моль трилону Б завжди реагує з 1 молею металу. Отже, при реакції не утворюються ніякі проміжні і побічні продукти, присутність яких ускладнює визначення в інших методах титриметричного аналізу.

Специфічною особливістю трилону Б є також його здатність вступати в реакцію

- з катіонами магнію;
- з катіонами лужноземельних металів – кальцієм, стронцієм, барієм.

Для катіонів цих металів комплексоутворення з іншими лігандами майже не проявляється. Взаємодія трилону Б з йонами лужноземельних металів використовується для їх титриметричного кількісного визначення.

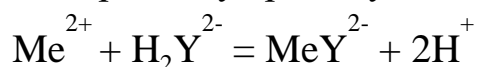
Реакція між трилоном Б і катіонами різних металів протікає в **різних умовах кислотності**. Так, наприклад, повне зв'язування лужноземельних металів відбувається лише в лужному середовищі, тоді як деякі тривалентні метали цілком реагують із трилоном Б в кислому середовищі навіть при досить низьких значеннях рН розчину. Це дає можливість визначати одні метали у присутності інших, змінюючи кислотність розчину.

4.3. Практична реалізація трилонометричного титрування.

Є **два основних варіанти** трилонометричного титрування, які використовують різні способи встановлення точки еквівалентності:

- У першому варіанті кінець титрування встановлюють за допомогою металіндикаторів і речовин, що утворюють із катіонами металів забарвлені комплексні сполуки.

- У другому варіанті трилонометричних визначень точку еквівалентності встановлюють, виходячи зі зміни кислотно-основних властивостей системи під час титрування. До розчину солі металу додають надлишок робочого розчину трилону Б:



Катіони металу витісняють еквівалентну кількість йонів гідрогену (утворюється кислота). Визначення закінчують титруванням кислоти

робочим розчином луку, використовуючи для встановлення точки еквівалентності звичайні кислотно-основні індикатори.

У практиці трилонометричних визначень останній метод має обмежене значення; найбільше поширений спосіб титрування з металіндикаторами.

Робочими розчинами трилонометричного титрування є розчини трилону Б, а при титруванні надлишку трилону Б – розчини сульфату магнію або розчини сульфату цинку. Робочий розчин трилону Б готують за точною наважкою хімічно чистого реактиву на дистильованій воді, вільній від солей Ca^{2+} і Mg^{2+} . Титр розчину трилону Б також можна встановлювати за стандартами металічного цинку, сульфату цинку, сульфату магнію, карбонату кальцію.

В комплексонометрії застосовують такі способи титрування:

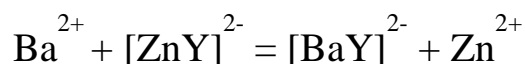
- пряме титрування;
- зворотне титрування;
- титрування замісником.

При **прямому титруванні** розчин солі, аналізованого металу титрують розчином трилону Б у присутності відповідного індикатора. Наприклад, прямим титруванням визначають хлорид кальцію. До аналізованого розчину додають 5 мл амонійного буферного розчину, 0,1 г суміші індикатора еріохрому чорного Т з NaCl (1:500) або 7 крапель розчину індикатора в спирті і титрують розчином трилону Б до синьо-фіолетового забарвлення.

Зворотне титрування застосовують, якщо для солі, що містить визначуваний метал індикатор не підібраний. До розчину аналізованої солі (наприклад, Al^{3+}) додають надлишок 0,05 М розчину трилону Б, а також індикатор еріохром чорний Т. Трилон Б, що не прореагував, титрують другим робочим розчином методу – сульфатом магнію або сульфатом цинку до переходу забарвлення від синього до червоного. Результат розраховують за формулами для зворотного титрування.

Замісне титрування застосовують, наприклад, для визначення солей металів, для котрих важко підібрати індикатор. До розчину аналізованої солі металу (наприклад, Ba^{2+}) додають надлишок іншої комплексної солі трилону Б з меншою константою стійкості (наприклад,

сіль цинку $\text{Na}_2[\text{ZnY}]$). Йони барію утворюють більш міцний комплекс із трилоном Б, ніж цинк, витісняють еквівалентну кількість йонів цинку:



Вільні йони цинку титрують розчином трилону Б.

У процесі титрування йонів металів робочим розчином трилону Б виділяються йони гідогену (змінюється рН). Зміна рН впливає на колір деяких металіндикаторів, а також на міцність комплексів, які утворює трилон Б. Тому для підтримки необхідного значення рН у розчин, що титрується, додають відповідний **буферний розчин**. Буферні суміші зв'язують йони H^+ , які виділяються при титруванні. Часто застосовують такі буферні розчини:

- амонійний буферний розчин ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$, рН = 9,5 – 10)
- боратний буферний розчин ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{HCl}$, рН = 7,6 – 9,2)
- фосфатний буферний розчин ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, рН = 5,4 – 8)

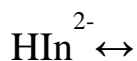
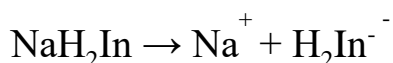
Метод комплексонометричного титрування має високу чутливість (до 10^{-3} моль/л), виконується швидко і просто, має високу вибірність, широко застосовується в практиці хімічного аналізу.

4.4. Індикатори методу комплексонометричного титрування

У комплексонометрії застосовують металіндикатори, які здатні утворювати забарвлені сполуки з катіонами визначуваних металів і не реагують з йонами робочого розчину. Металіндикатори мають своє власне забарвлення, яке відрізняється від забарвлення сполуки з катіонами металу. В точці еквівалентності зникає забарвлення комплексної сполуки індикатора з катіоном металу, і виникає забарвлення чистого індикатора.

Одним із найбільше поширених металіндикаторів є **кислотний хром чорний спеціальний** або **еріохром чорний Т**.

Позначимо схематично формулу еріохрому чорного Т через NaH_2In . Стан рівноваги між різними йонами індикатора в розчині характеризується таким рівнянням:

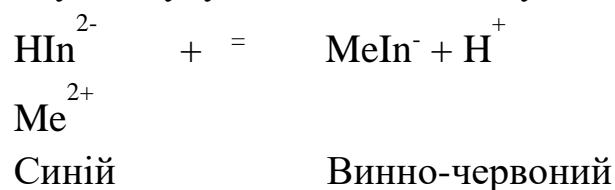


Винно-червоний
рН < 6

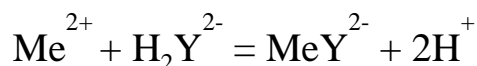
Синій
рН = 6 – 12

Жовтогарячий
рН > 12

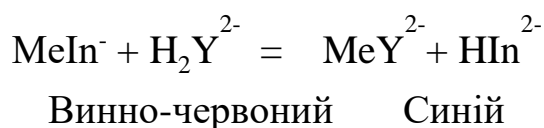
Більшість трилонометричних визначень із цим індикатором проводиться в слаболужних розчинах (рН = 10 – 12), де переважає кількість індикатора, що знаходиться в стані забарвлених у синій колір аніонів HIn^{2-} . При додаванні невеликої кількості індикатора до розчину солі, що містить метал, який визначають, весь індикатор переходить у забарвлену комплексну сполуку з катіоном металу, наприклад:



При титруванні розчином трилону Б відбувається в першу чергу зв'язування вільних йонів металу в комплекс з трилоном:



При цьому колір розчину залишається винно-червоним. Після того, як трилон Б зв'яже в міцну комплексну сполуку усі вільні йони металу, наступна порція доданого розчину трилону Б буде забирати йони металу від забарвленої у винно-червоний колір сполуки MeIn^- . Розчин стає синім:



Отже, **точка еквівалентності** характеризується зміною винно-червоного кольору розчину (забарвлення йонів сполуки індикатора з металом MeIn^-) на синій колір (забарвлення йонів вільного індикатора HIn^{2-}).

У комплексонометрії застосовують й інші металіндикатори. Відомості про деякі із них приведені нижче.

- Ксиленоловий жовтогарячий. Утворює стійкі в кислому і слабокислому середовищі забарвлені комплекси з Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} та іншими йонами. У вільному стані індикатор забарвлений у жовтий колір (при рН < 6,4) або червоний колір (рН > 6,4). Комплексні сполуки з катіонами металів мають червоний колір. Застосовують ксиленоловий жовтогарячий у вигляді 0,1 %-вого спиртового розчину.

- Мурексид (амонійна сіль пурпурової кислоти). Мурексид утворює комплекси з Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , які стійкі в нейтральному та лужному середовищі. У нейтральному середовищі розчини індикатора забарвлені в червоно-фіолетовий колір. При $\text{pH} = 9,2 - 10,3$ індикатор має фіолетове забарвлення, а при $\text{pH} > 10,3$ – синьо-фіолетове. Комплекси мурексиду мають жовтий (Ni^{2+}), жовтогарячий (Cu^{2+}) або червоний колір (Ca^{2+}).

5.3 МІСТ РОБОТИ.

5.1. Приготування і стандартизація розчину трилону Б.

Склад трилона Б відповідає формулі $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Масу трилона Б, необхідну для приготування 200 мл 0,05 н розчину, розраховують за відповідною формулою.

Зважену на аналітичних терезах точну наважку трилону Б розчиняють у дистильованій воді у мірній колбі на 200 мл.

Стандартизацію розчину трилону Б проводять за 0,05 н. розчином MgSO_4 , приготовленим із фіксаналу.

Хід виконання. Піпеткою відбирають в конічну колбу 10 см³ 0,05 н розчину MgSO_4 , додають 90 см³ дистильованої води, 10 см³ аміачної буферної суміші та 2-3 краплі індикатора. Титрують при безперервному перемішуванні розчином трилону Б до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. Під кінець титрування проводять повільно. Титрування проводять не менше трьох разів до отримання відтворюваних результатів.

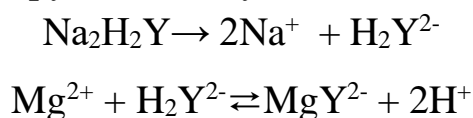
Молярну концентрацію еквівалент трилону Б розраховують з формули:

$$C_{\text{H1}}V_1 = C_{\text{H2}}V_2$$

5.2. Суть визначення вмісту магній сульфату у розчині.

Комплексонометричний метод оснований на утворенні при певних pH міцних комплексних сполук йонів магнію з трилоном Б (двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти). Кінець титрування встановлюють за допомогою індикаторів кислотного хрому чорного спеціального або еріохрому чорного Т.

Індикатор утворює з йонами магнію комплексну сполуку винно-червоного кольору. При титруванні відбуваються такі реакції:



5.3. Проведення визначення вмісту магній сульфату.

Досліджуваний розчин в мірній колбі місткістю 100 см³ розбавити до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішати. Піпетку місткістю 10 см³ 2-3 рази сполоснути цим розчином і перенести точно відміряний об'єм аналізованого розчину у конічну колбу для титрування. Додати 3-5 см³ аміачного буферного розчину і на кінчику шпателя індикатора еріохрому чорного Т. Титрувати стандартним розчином трилону Б до переходу винно-червоного забарвлення в синє.

Титрування повторити 3-5 раз. За результат вимірювання прийняти середнє арифметичне паралельних вимірювань, які розходяться між собою не більше як на 0,1 см³.

5.4. Результати вимірювань.

Величина	Значення
Об'єм трилону Б, який пішов на титрування, см ³	
1-е титрування	
2-е титрування	
3-є титрування	
Середній об'єм трилону Б, см ³	
Об'єм мірної колби, см ³	
Об'єм піпетки, см ³ .	

5.4. Обробка результатів вимірювань.

Вміст магній сульфату в розчині (в г) обчислюють за формулою:

$$m_{\text{MgSO}_4} = \frac{C_{\text{нтр.}} \cdot V_{\text{тр.}} \cdot M_{e, \text{MgSO}_4} \cdot V_k}{1000 \cdot V_a}$$

де: M_{e, MgSO_4} – молярна маса еквіваленту магній сульфату MgSO_4 , г/моль;

$C_{\text{нтр.}}$ – молярна концентрація еквівалент розчину трилону Б, моль/л;

$V_{\text{тр.}}$ – об'єм робочого розчину трилону Б, витрачений на титрування, см³;

3.2. Гравіметричний метод кількісного аналізу

3.2.1. Загальна характеристика гравіметричного методу аналізу

Гравіметричний аналіз ґрунтується на законі збереження маси речовин при хімічних перетвореннях і полягає у точному визначенні маси визначуваного компонента, отриманого у вигляді сполуки відомого складу.

Гравіметричний аналіз має досить високу точність, найбільшу з хімічних методів аналізу – 0,01% і добру відтворюваність. Недолік методу – великі витрати часу.

Гравіметричний аналіз можна розділити на три групи методів:

- 1) метод **осадження** оснований на кількісному осадженні потрібного йона у вигляді малорозчинної сполуки визначеного хімічного складу. Цей метод у гравіметрії найбільш поширений;
- 2) метод **виділення** оснований на вилученні з досліджуваної речовини визначуваного компонента у вільному стані, який потім точно зважують;
- 3) метод **відгонки** має кілька варіантів, один з ґрунтується на повному видаленні визначуваного компонента у вигляді леткої сполуки і зважуванні залишку. Ним часто визначають вологість речовини.

Гравіметричний аналіз застосовують головним чином для аналізу розчинів із концентрацією визначуваного компонента не нижче 10^{-2} – 10^{-3} моль/л. Практично повне виділення визначуваного компонента в осад досягається за умови, коли його концентрація не перевищує 10^{-6} – 10^{-7} моль/л, тобто в осад виділяється більше 99,9% визначуваного компонента. Такі умови забезпечує створення надлишкової концентрації реагенту-осаджувача, яку можна розрахувати, коли відомий добуток розчинності сполуки, що осаджується:

$$DP_{AB} = [A]^m[R]^n,$$

де А – йон, що осаджується, R – реагент-осаджувач.

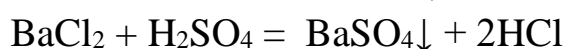
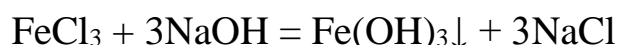
Наприклад, при осадженні SO_4^{2-} у вигляді $BaSO_4$ ($DP BaSO_4 = 1 \cdot 10^{-10}$), при $[SO_4^{2-}] < 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, надлишкова концентрація осаджувача повинна бути не меншою:

$$[Ba^{2+}] > \frac{DP_{BaSO_4}}{1 \cdot 10^{-6}} > \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} > 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Оскільки розчин, що аналізується, має концентрацію не нижче $10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л, введення 2-3 кратного надлишку Ba^{2+} порівняно з кількістю осаджуваного йону SO_4^{2-} забезпечує практично повний перехід останнього в осад.

3.2.2. Основні поняття гравіметричного методу аналізу

Метод осадження – це метод, при якому дією відповідного реагента-осаджувача перетворюють визначуваний компонент у нерозчинну речовину. В основі методу – хімічні реакції утворення малорозчинних сполук, наприклад:



Осад, що утворився, відокремлюють від розчину, промивають, висушують, прожарюють (якщо потрібно) та зважують (звідки і класична назва – ваговий аналіз). За масою осаду визначають масу або кількість визначуваної речовини.

Найважливішою стадією методу осадження є процес утворення осаду. У гравіметричному аналізі розрізняють осаджувану і вагову (гравіметричну) форми.

Осаджувана форма – це хімічний склад осаду, у вигляді якого осаджують визначувані компоненти.

Вагова (гравіметрична) форма – хімічний склад висушеного (прокаленого) осаду.

Якщо осад при прожарюванні не змінює свого хімічного складу, то осаджувана і гравіметрична форми представляють одну й ту саму сполуку.

Основні **вимоги** до осаджуваної форми:

- 1) повинна бути практично нерозчинною, тобто ДР осаду не має перевищувати $1 \cdot 10^{-8}$;
- 2) повинна утворювати досить великі кристали, що сприяє швидкому фільтруванню і легкому відмиванню осаду від домішок;
- 3) повинна повністю перетворюватися на гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна мати певну хімічну формулу і бути хімічно стійкою.

Осадження – це головна операція гравіметричного аналізу. Після осадження осад фільтрують, промивають і переводять у гравіметричну форму одним з трьох методів:

- висушуванням без нагрівання;
- висушуванням при слабкому нагріванні;
- прожарюванням.

Найбільш поширеним способом отримання гравіметричної форми є прожарювання осадів при 600-1100 °С.

Масу визначуваної речовини (g, г) при аналізі за методом осадження розраховують за формулою:

$$g = \square aF,$$

де a – маса гравіметричної форми визначуваної речовини, г;

F – аналітичний множник (фактор перерахунку) гравіметричного аналізу.

Аналітичний множник (фактор перерахунку) (F) – відношення молярної маси визначуваної складової частинки до молярної маси гравіметричної форми з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$F = mM / nM_a$$

де m, n – стехіометричні коефіцієнти;

M – молярна маса визначуваної речовини, г /моль;

M_a – молярна маса гравіметричної форми визначуваної речовини, г /моль.

Величину F знаходять також за довідковими таблицями.

Масову частку визначуваної речовини (W) розраховують за формулою:

$$W = \square aF/a_1,$$

де a – маса гравіметричної форми визначуваної речовини, г;

F – аналітичний множник (фактор перерахунку) вагового аналізу;

a_1 – наважка зразка визначуваної речовини, г.

3.2.3. Основні операції гравіметричного аналізу.

Гравіметричний метод аналізу передбачає послідовне виконання певних операцій.

1. Відбір проби речовини і підготовка її до аналізу – це відбір частини речовини, що характеризує її середній хімічний склад. Способи відбору проби залежать від агрегатного стану речовини. Відбір проби газів і рідин проводять за допомогою спеціальних пробовідбірників. При відборі проби твердих неоднорідних матеріалів спочатку відбирають *первинну* пробу шляхом усереднення великого числа порцій речовини, узятих довільно з різних точок досліджуваної партії. Первинну пробу

подрібнюють і зменшують до розмірів, придатних для отримання лабораторної проби. З лабораторних проб формують *аналітичну* пробу.

2. Взяття наважки – зважування на аналітичних терезах **частини аналітичної проби**, що потім повністю підлягає аналізу. При зважуванні твердої наважки її поміщають в бюкс або на годинникове скло. Леткі речовини зважуються в спеціальних ампулах.

З практичного досвіду гравіметричного аналізу відомо, що **оптимальна маса** гравіметричної форми для кристалічних осадів повинна бути $\approx 0,5$ г, а для аморфних – $\approx 0,1$ г. З цих міркувань і беруть після відповідних розрахунків за рівнянням реакції кількість наважки визначуваної речовини.

Також використовують при виконанні серії однотипних аналізів розрахунок наважки визначуваної речовини за аналітичним фактором: для кристалічних осадів кількість наважки визначуваної речовини $a_1 = 0,5 \cdot F$; для аморфних осадів кількість наважки визначуваної речовини $a_1 = 0,1 \cdot F$.

3. Розчинення наважки. Для переведення наважки в розчин її переносять у хімічний стакан, використовуючи як розчинник воду, кислоту або луг. Щоб прискорити розчинення, вміст склянки підігрівають і перемішують скляною паличкою. Зразки, нерозчинні ні в яких розчинниках, переводять в розчинний стан сплавленням в металевих або фарфорових тиглях з сполуками лужних металів, наприклад содою, при $300-1100^\circ \text{C}$. У будь-якому випадку необхідно досягти повного розчинення наважки речовини.

4. Отримання форми осадження. Осадження проводять з метою переведення визначуваного компонента з розчину в осад. При цьому необхідно, щоб осадження відбувалося кількісно, тобто визначуваний йон повністю переходив у розчин. Для отримання крупнозернистих осадів, які добре фільтруються, необхідно виконувати такі умови: осаджувати з гарячих розведених розчинів при повільному додаванні осаджувача в склянку з розчином аналізованої речовини та енергійному перемішуванні розчину скляною паличкою. Осаджувач беруть з надлишком в 1,5 рази. Великий надлишок осаджувача може викликати розчинення осаду внаслідок утворення комплексів.

Повноту осадження перевіряють після відстоювання осаду і утворення над ним прозорого розчину. До нього обережно додають по стінці стакана декілька крапель розчину осаджувача. Якщо в місці

додавання краплі розчин каламутніє, то це свідчить про те, що осадження неповне і необхідно додати нову порцію осаджувача.

5. Фільтрування і промивання осаду. Кристалічні осади залишають стояти для «визрівання» впродовж 6 – 24 год. При цьому дрібні кристалики збільшуються, і розчин можна фільтрувати. Аморфні осади відфільтровують відразу після осадження.

Фільтрування проводять за допомогою паперових беззольних фільтрів або фільтруючих тиглів. Фільтрування проводять на фільтрах різної пористості, залежно від властивостей одержаного осаду. Беззольні фільтри бувають з різною величиною пор, про що вказує колір стрічки на упаковці фільтра. Фільтри з синьою стрічкою (найбільш щільні) мають найменший розмір пор; фільтри середньої щільності – з білою стрічкою. Найменш щільні, швидко фільтруючі – це фільтри з червоною стрічкою.

Промивання осаду необхідно робити для вилучення з нього сторонніх домішок. Промивні розчини повинні задовольняти такі умови:

- а) не взаємодіяти з осадом;
- б) легко видалятися при висушуванні або прожарюванні осаду;
- в) за можливості зменшувати розчинність осаду;
- г) перешкоджати утворенню колоїдних розчинів.

Промивають осад спочатку у склянці (декантують промивні води), а потім декілька раз на фільтрі.

При декантації в склянку з осадом приливають 15-20 мл промивної рідини, ретельно перемішують, дають осадку осісти і зливають по скляній паличці на фільтр. Коли майже весь розчин зі склянки злитий через фільтр, знову додають промивну рідину, перемішують осад, дають йому відстоятися і знову декантують. Декантацію повторюють 3-4 рази. Потім осад кількісно, без втрат, переносять на фільтр, і промивають на фільтрі невеликими порціями промивної рідини, кожен раз даючи рідині повністю стекти. Осад промивають до повного вимивання домішок. Фільтрати об'єднують.

Для промивання осадів найчастіше використовують холодну або гарячу дистильовану воду, 0,1% -ві розчини солей амонію, розбавлені розчини амоніаку або хлоридної кислоти (якщо вони не взаємодіють з осадом), органічні розчинники (етанол, ацетон).

6. Висушування та прожарювання осаду, тобто отримання вагової форми. Вологий фільтр з осадом перед прожарюванням висушують. Для

цього лійку з фільтром накривають аркушем паперу, проколотим в декількох місцях, і поміщають в сушильну шафу. Висушування осаду здійснюється при 100-120 °С впродовж 5-10 хв.

Перед прожарюванням осаду проводять операцію озолення фільтра – фільтр у тиглі нагрівають на електричній плитці так, щоб він повільно обвуглювався, але не горів, щоб уникнути втрат осаду.

Прожарювання осадів звичайно проводять при 600-1000 °С в тиглях, попередньо доведених до постійної маси. Якщо осад не можна прожарювати, наприклад, при отриманні малорозчинних сполук з органічними реагентами, його фільтрують через скляні фільтри і висушують при 105-110° С до постійної маси. Температура і час прожарювання визначаються властивостями осаду. Якщо хімічний склад осаду не змінюється при переході його у вагову форму, то прожарювання ведуть при порівняно невисокій температурі. Висока температура прожарювання потрібно в тих випадках, коли перетворення осаду в вагову форму пов'язано з зміною хімічного складу осаду. Тигель з осадом прожарюють протягом деякого часу (40-60 хв), а потім переносять у ексикатор, де охолоджують до кімнатної температури. Його зважують і знову ставлять в муфель для прожарювання. Операція прожарювання і охолодження в ексикаторі повторюється до тих пір, поки маса при двох послідовних зважуваннях буде відрізнятися не більш ніж на 0,0002 г.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №12.

Гравіметричне визначення вмісту барію в барій хлориді

1. ТЕМА РОБОТИ. Гравіметричний метод кількісного аналізу.

2. МЕТА РОБОТИ. Освоїти методику гравіметричних визначень методом осадження. Визначити масову частку барію в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОХ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

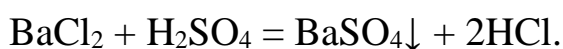
1. Суть методу гравіметричного аналізу.
2. Поняття про гравіметричну та осаджувану форму.
3. Необхідні умови осадження кристалічних осадів.
4. Практичне застосування методу гравіметрії.

5. Які операції вагового аналізу Ви знаєте?
6. Які умови до осадів у ваговому аналізі?
7. Які речовини можна визначати методом гравіметрії?

5.ЗМІСТ РОБОТИ.

5.1. Суть гравіметричного визначення барію у барій хлориді.

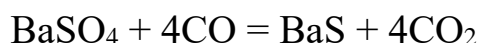
Сульфат барію осаджується при дії надлишку сульфатної кислоти, отриманий осад прожарюється до вагової форми. Визначення барію ґрунтується на реакції:



Утворений барій сульфат (вагова форма) – це малорозчинна кристалічна речовина, ДР (BaSO_4) = $1 \cdot 10^{-10}$.

Після осадження барій сульфату осад фільтрують, використовуючи беззольний щільний фільтр (синя стрічка), тому що навіть в оптимальних умовах осадження утворюється дрібнокристалічний осад BaSO_4 .

Осад необхідно прожарювати у відкритому тиглі, забезпечуючи достатній доступ повітря. При нестачі повітря утворюється оксид карбону (II), який відновлює барію сульфат:



План виконання роботи

1 заняття

1. Підготовка тиглів: миття, висушування.
2. Прожарювання тиглів у муфельній печі.
3. Розрахунок наважки і об'єму осаджувача.
4. Взяття наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
5. Осадження барій сульфату.
6. Охолодження тиглів у ексікаторі
7. Зважування охолоджених тиглів на аналітичних вагах.

2 заняття

1. Повторне прожарювання тиглів у муфельній печі.
2. Підготовка до фільтрування.
3. Фільтрування та промивання осаду.
4. Охолодження тиглів у ексікаторі.
5. Повторне зважування охолоджених тиглів.

6. Озолювання фільтрів з осадами.
7. Прожарювання тиглів з осадами у муфельній печі.
8. Охолодження і зберігання тиглів з осадами в ексікаторі до наступного заняття.

3 заняття

1. Зважування охолоджених тиглів з осадами.
2. Повторне прожарювання тиглів з осадами у муфельній печі.
3. Охолодження і повторне зважування.
4. Повторне прожарювання тиглів з осадами у муфельній печі.
5. Охолодження і повторне зважування.
6. Обробка результатів аналізу.

5.2. Підготовка тиглів.

Вимиті та висушені фарфорові тиглі доводять до постійної маси. Для цього їх нагрівають в муфельній печі впродовж 15-20 хв при температурі 700-750 °С, охолоджують у ексікаторі 30 хв, зважують спочатку на технічних, а потім на аналітичних вагах.

На наступному занятті цю процедуру повторюють, доки результати послідовних зважувань відрізнятимуться не більше, ніж на 0,001 г.

5.3. Розрахунок наважки і об'єму осаджувача.

Виходячи зі стехіометрії кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і рівняння реакції, обчислити масу наважки для отримання оптимальної маси кристалічного осаду $\text{BaSO}_4 \sim 0,5$ г.

Необхідну кількість реагента-осаджувача – 2 н H_2SO_4 – розрахувати за рівнянням реакції, виходячи з величини наважки досліджуваної речовини (3-4 мл). Кількість речовини-осаджувача має бути у надлишку від стехіометричної приблизно у 1,5 рази.

5.4. Взяття наважки.

На техно-хімічних терезах зважують чистий сухий бюкс і вносять в нього $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Потім бюкс з наважкою зважують на аналітичних терезах. В лабораторному журналі записують масу бюкса з наважкою. Переносять (обережно пересипають) наважку в чистий стакан місткістю 250-300 мл. Зважують пустий бюкс, записують його масу і за різницею визначають точно масу наважки.

5.5. Розчинення наважки.

В стакан з наважкою по скляній паличці вливають 100 мл дистильованої води. Для кращого осадження додають 2н розчин хлоридної кислоти об'ємом 3 мл і добре перемішують скляною паличкою.

5.6. Осадження.

Розчин $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагрівають на водяній бані майже до кипіння. В другий стакан вносять розрахований об'єм 2н сульфатної кислоти і 30 мл дистильованої води, нагрівають на водяній бані. Повільно, за допомогою піпетки додають $2/3$ розчину сульфатної кислоти до розчину хлориду барію, безперервно помішуючи скляною паличкою; решту $1/3$ осаджувача можна доливати швидко. Процес осадження забирає 15-20 хв. (Увага! Скляну паличку не можна класти на стіл, тощо! Її місце або в стакані, де осаджено BaSO_4 , або над лійкою. Переносити скляну паличку слід так, щоб не втратити жодної краплі рідини!). Після цього склянку з осадом залишають на водяній бані до повного освітлення рідини над осадом. У цих умовах утворюються крупнозернистий осад BaSO_4 .

5.7. Перевірка повноти осадження.

По стінках стакану додають 2-3 краплі (0,3 мл) розчину сульфатної кислоти. Якщо з'являється помутніння, додають 2-3 мл сульфатної кислоти, перемішують скляною паличкою, знову нагрівають, і після відстоювання знову повторюють перевірку на повноту осадження (0,3 мл сульфатної кислоти). Якщо повноти осадження досягнуто, то, не виймаючи палички зі стакану, його з осадом закривають вологим фільтрувальним папером і залишають до наступного заняття.

5.8. Фільтрування і промивання осаду.

Осад відфільтровують через щільний фільтр з синьою смужкою шляхом декантації. Як промивну рідину використовують воду, підкислену сульфатною кислотою (1 мл 2н H_2SO_4 на 250 мл дистильованої води). Промивання проводять теплим розчином із промивалки. Для перевірки чистоти промивання від Cl^- -йонів в пробірку відбирають 1-2 мл фільтрату, підкислюють нітратною кислотою і додають 2-3 каплі 0,1 н розчину аргентум нітрату. Відсутність

каламуті вказує на чистоту промивання. Потім осад промивають гарячою дистильованою водою, щоб видалити SO_4^{2-} -йони. Промивання закінчують, якщо фільтрат не дає каламуті з розчином BaCl_2 .

5.9. Висушування і прожарювання.

Лійку з промитим осадом закривають вологим фільтрувальним папером (як кришкою) і висушують у сушильній шафі за $105\text{-}110^\circ\text{C}$ впродовж 10-20 хвилин.

Осад разом з фільтром переносять у доведений до постійної маси тигель, озолують на електричній плитці і прожарюють у муфельній печі за температури $700\text{-}650^\circ\text{C}$ протягом 20-25 хвилин. При вищій температурі може відбуватися термічна дисоціація барій сульфату. Охолоджений у ексікаторі тигель зважують на аналітичних терезах. Процедура прожарювання і зважування повторюють до отримання постійної маси (відрізнятися не більш ніж на 0,0002 г). Результати вимірювань заносять у таблицю:

Величина	Значення
Маса наважки, г	
Маса пустого тигля після	
1-го прожарювання, г	
2-го прожарювання, г	
3-го прожарювання, г	
Маса тигля з осадом після	
1-го прожарювання, г	
2-го прожарювання, г	
3-го прожарювання, г	
Маса прожареного осаду BaSO_4 , г	

5.9. Обробка результатів.

Вміст барію ω (%) обчислюють за формулою:

$$\omega = a \cdot F \cdot 100\% / a_1,$$

де a_1 – наважка зразка визначуваної речовини, г;

F – аналітичний множник (фактор перерахунку) гравіметричного аналізу;

a – маса гравіметричної форми визначуваної зразка, г.

Розраховують абсолютну і відносну похибку вимірювань.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Сучасні методи гравіметричного аналізу.
2. Напишіть рівняння реакцій осадження досліджуваного йона та переведення осаджуваної форми в гравіметричну.
3. Які різновидності фільтрів використовуються в гравіметричному аналізі? Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
4. Яким вимогам повинні відповідати хімічні реакції, що використовуються в гравіметричному аналізі?
5. Назвіть основні етапи проведення гравіметричного аналізу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що таке фактор перерахунку? В яких розрахунках його можна використати?
2. Вимоги до реакцій, які лежать в основі методу гравіметрії. Відповідь обґрунтуйте та запишіть.
3. Напишіть потрібної величини наважку і масу гравіметричної форми, якщо вони були зважені на аналітичних терезах. Складіть з цих чисел формулу для обчислення масової частки досліджуваного йону в розчині, що аналізується, та поясніть її.
4. До чого прирівнюють мінімальну масу: до гравіметричної форми чи до наважки? Чому? Обчисліть величину наважки досліджуваної речовини, якщо вона містить 80 % йону, який треба визначити.
5. При визначенні вмісту кристалізаційної води в зразку $BaCl_2$ одержані дані: маса бюкса 25,6874 г; маса бюкса з наважкою 27,2594 г; маса бюкса з наважкою після висушування 27,0269 г. Обчисліть масову частку кристалізаційної води в зразку.
6. Розрахуйте масу наважки сталі, що містить 0,05 % Сульфуру, яку треба взяти для отримання 0,0075 г осаду $BaSO_4$.
7. Визначте вміст хлорид-йонів в зразку, якщо з наважки масою 1,0000 г отримали 0,2040 г гравіметричної форми $AgCl$.

Д О Д А Т К И

Таблиця 1.

Константи дисоціації деяких слабких електролітів при 25°C

Назва електроліту	Константа дисоціації
Нітритна кислота HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Амонію гідроксид NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Форміатна кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сульфатна кислота H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}(\text{K}_2)$
Сульфідна кислота H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}(\text{K}_1)$ $6,3 \cdot 10^{-8}(\text{K}_2)$
Сульфідна кислота H_2S	$6,0 \cdot 10^{-8}(\text{K}_1)$ $1,0 \cdot 10^{-11}(\text{K}_2)$
Карбонатна кислота H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}(\text{K}_1)$ $4,7 \cdot 10^{-11}(\text{K}_2)$
Ацетатна кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гіпохлоритна кислота HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Ортофосфатна кислота H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}(\text{K}_1)$ $6,3 \cdot 10^{-8}(\text{K}_2)$ $1,3 \cdot 10^{-12}(\text{K}_3)$
Фторидна кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Ціанідна кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелева кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,4 \cdot 10^{-2}(\text{K}_1)$ $5,4 \cdot 10^{-5}(\text{K}_2)$
Ортоборатна кислота H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}(\text{K}_1)$
Бензойна кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Тартратна кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$9,1 \cdot 10^{-4}(\text{K}_1)$ $4,3 \cdot 10^{-5}(\text{K}_2)$
Силікатна кислота H_2SiO_3	$2,2 \cdot 10^{-10}(\text{K}_1)$ $1,6 \cdot 10^{-12}(\text{K}_2)$
Амонію гідроксид NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Диетиламін $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Гідразин N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$
Гідроксиламін NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$
Плюмбуму гідроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}(\text{K}_1)$ $3,0 \cdot 10^{-8}(\text{K}_2)$
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Таблиця 2.

Добутки розчинності (ДР) деяких малорозчинних у воді сполук при 25°C

Назва сполуки	ДР	Назва сполуки	ДР
Аргентум бромід	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Кадмій гідроксид	$2,9 \cdot 10^{-15}$
Аргентум хлорид	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Кадмій сульфід	$1,6 \cdot 10^{-28}$
Аргентум йодид	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Купрум (II) гідроксид	$8,3 \cdot 10^{-20}$
Аргентум хромат	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Купрум (II) сульфід	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Аргентум сульфід	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Плюмбум (II) хлорид	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Алюміній гідроксид	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Плюмбум (II) йодид	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Барій карбонат	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Плюмбум (II) сульфат	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Барій оксалат	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Плюмбум (II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Барій хромат	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Плюмбум (II) фосфат	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Барій сульфат	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Плюмбум (II) фторид	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Кальцій фторид	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Ферум (III) гідроксид	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Кальцій фосфат	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Меркурій (II) сульфід	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Кальцій карбонат	$3,8 \cdot 10^{-9}$	Стронцій карбонат	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Кальцій оксалат	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Цинк карбонат	$1,5 \cdot 10^{-11}$
Кальцій сульфат	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Цинк сульфід	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблиця 3.

Стандартні електродні потенціали деяких металів у водних розчинах

Електрод	Стандартний потенціал, В	Електрод	Стандартний потенціал, В
Li/Li ⁺	-3,045	Cd/Cd ²⁺	-0,401
K/K ⁺	-2,925	Tl/Tl ²⁺	-0,336
Ba/Ba ²⁺	-2,905	Co/Co ²⁺	-0,277
Sr/Sr ²⁺	-2,890	Ni/Ni ²⁺	-0,250
Ca/Ca ²⁺	-2,866	Sn/Sn ²⁺	-0,136
Na/Na ⁺	-2,714	Pb/Pb ²⁺	-0,126
La/La ³⁺	-2,520	H ₂ /2H ⁺	0
Mg/Mg ²⁺	-2,363	Bi/Bi ³⁺	+0,215
Th/Th ⁴⁺	-1,900	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Be/Be ²⁺	-1,850	Cu/Cu ⁺	+0,521
Al/Al ³⁺	-1,663	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,789
U/U ⁴⁺	-1,500	Ag/Ag ⁺	+0,799
Mn/Mn ²⁺	-1,179	Pd/Pd ²⁺	+0,830
Zn/Zn ²⁺	-0,763	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Cr/Cr ³⁺	-0,740	Pt/Pt ²⁺	+1,200
Cr/Cr ²⁺	-0,560	Au/Au ³⁺	+1,500
Fe/Fe ²⁺	-0,440	Au/Au ⁺	+1,680

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. - К: ЦУЛ, 2003 р.- 311 с.
2. Сегеда А.С. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ, фітосоціоцентр. 2004. – 280 с.
3. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. - Москва: "Химия",1973. - 584 с.
4. Аналітична хімія: Навчальний посібник/ О.М.Гайдукевич, В.В.Болотов, Ю.В.Сич та ін. –Х.: Основа, Видавництво НФАУ, 2000. –432 с.
5. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. –М.: Высшая школа, 1991. –256с.
6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2-х кн. –М.: Мир, 1979. –Кн.1. –480 с.; Кн.2. –430 с.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2-х кн. –М.: Высшая школа, 1989. –Кн.1. –319 с.; Кн.2. –383 с. Пономарев В.Д. Аналитическая химия: В двух ч. –М.: Высшая школа, 1982. –Ч.1. –304 с; Ч.2. –303 с.
8. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. - М: Химия, 1975, т.1,2.
9. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. - Київ: "Вища школа",1969. - 560 с.
10. Конспект лекцій.
11. Основы аналитической химии: В 2-х кн. Учеб. для вузов/ Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. –М.: Высшая школа, 1996. –Кн.1. –383 с.; Кн.2. –461 с.
12. Пилипенко А.Т., Пятницький И.В. Аналитическая химия: В 2-х кн. – М.: Химия, 1990. –Кн.1. –480 с.; Кн.2. –460 с.
13. Романова Н.В. Основы хімічного аналізу. К.; Ірпінь: ВТФ Перун, 1998. –240 с.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. –М.: Химия, 1989. – 447 с.
15. .
16. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. –К.: Либідь, 1996. –87 с.

17. Полес М.Э., Душечкина И.Н. Аналитическая химия. –М.: Медицина, 1987. –400 с.
18. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. -К.; Ірпінь: ВТФ Перун, 1998. –480 с.
19. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія: Навчальний посібник з теоретичних основ аналітичної хімії. –Львів: Видавн. Центр Львівського національного університету імені Івана Франка. - 2001. -217 с.
20. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.1 – Москва: Химия, 1976. -615 с.