

Міністерство освіти і науки України  
Чернівецький національний університет  
імені Юрія Федьковича

# **Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз**

Навчальний посібник



Чернівці  
„Рута”  
2022

ББК 24.441  
К-456  
ББК 24.441  
К-456  
УДК 543.061

Друкується за ухвалою редакційно-видавничої ради  
Чернівецького національного університету  
імені Юрія Федьковича

К-456. Кобаса І.М., Воробець М.М.

Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Навчальний посібник. –  
Чернівці: Рута, 2022. – 160 с.

Навчальний посібник містить окремі розділи якісного та кількісного аналізу. Розглянуті приклади розрахункових задач, розв'язання яких дозволить глибше засвоїти теоретичні основи предмета. У практичній частині наведено якісні аналітичні реакції та викладено методики виявлення катіонів і аніонів, умови їх осадження, механізм дії групових реагентів, лабораторні роботи з гравіметричного та титриметричного методів аналізу.

**ББК 24.441**

© „Рута”, 2022.

© Кобаса І.М., Воробець М.М., 2022.

## ВСТУП

Аналітична хімія – наука, яка вивчає методи визначення хімічного складу речовин та їх сумішей. Її предметом є теорія й практика аналізу складних речовин хімічними, фізико-хімічними, фізичними та біологічними методами.

Аналітична хімія містить якісний та кількісний аналіз. Завданням якісного аналізу є вивчення методів, за допомогою яких встановлюють, які хімічні елементи або їх сполуки містяться в досліджуваній речовині чи суміші речовин. У кількісному аналізі вивчають методи визначення кількісного складу всіх або окремих компонентів аналізованого матеріалу.

Аналітична хімія має велике значення для науки та виробництва. Всі знання про стан оточуючих нас тіл, в тому числі й організмів, одержані за допомогою методів аналітичної хімії.

Методи аналітичної хімії широко використовують у хімічних, фізико-хімічних, фізіологічних і біохімічних лабораторіях – для визначення хімічного складу аналізуючої суміші, окремих органів і тканин, а також при вивченні процесів обміну речовин в організмах; у санітарно-гігієнічних лабораторіях для аналізу повітря промислових підприємств, питних і стічних вод, продуктів харчування; в клінічних лабораторіях – для аналізу крові, сечі, шлункового соку з метою діагностики захворювань. Не менше значення аналітична хімія має в промисловості та сільському господарстві.

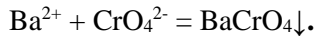
На сьогоднішній день жодний із матеріалів не надходить у виробництво й не випускається без результатів хімічного аналізу, які характеризують його якість і придатність для використання.

У багатьох випадках успішне виконання низки наукових і практичних завдань залежить від вдалого вибору необхідних для цього методів хімічного аналізу.

## ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Якісний аналіз неорганічних речовин зводиться в більшості випадків до аналізу водних розчинів електролітів, в яких останні частково або повністю йонізовані. Тому завданням якісного аналізу є знаходження катіонів і аніонів.

Для відкриття йонів використовують реакції, в результаті яких утворюється осад, що має особливу структуру, розчинність і забарвлення, або змінюється забарвлення розчину, виділяється газ із певними властивостями. Такі реакції та реактиви, які при цьому використовують, називають *характерними* для даного виду йонів. Наприклад, йони Барію можуть бути виявлені внаслідок утворення жовтого осаду з хромат-йонами:



Характерним реактивом ці йони можуть бути виявлені тільки при відсутності в розчині інших йонів, які також реагують з ним.

Велике значення в якісному аналізі мають *специфічні* реакції, які дозволяють виявляти досліджувані йони в присутності інших. Реактиви, які викликають ці реакції, називають *специфічними*. Наприклад, специфічними реактивами на йони амонію є луги NaOH або KOH. При їх дії на амонійні солі виділяється амоніак  $\text{NH}_3$ , наявність якого визначають за запахом або за посинінням вологого лакмусового папірця. За допомогою цієї реакції йони амонію можуть бути відкриті в присутності інших йонів.

Для аналізу складних сумішей йонів в якісному аналізі використовують *дробовий* і *систематичний* методи. Суть дробового методу, який вперше запропонував Н.А.Тананаєв, полягає в тому, що, використовуючи *специфічні* реакції, можна визначити необхідні йони безпосередньо в окремих невеликих порціях досліджуваного розчину, не беручи до уваги інші йони, присутні в ньому. При цьому не має значення порядок виявлення окремих йонів. Дробовий метод простіший і менш трудомісткий, ніж систематичний. Та не завжди дробовий метод можна використати на практиці, оскільки не на всі йони відомі специфічні реакції.

У тому випадку, коли ж такі реакції відсутні та не можна підвищити їх специфічність якимось іншим шляхом, виявлення досліджуваних йонів ускладнюється. В таких випадках доводиться дотримуватися певної послідовності реакцій відкриття окремих йонів, тобто проводити *систематичний* хід аналізу. До виявлення досліджуваного йону приступають тільки після того, коли всі інші

йони, які заважають його знаходженню, будуть попередньо визначені й вилучені з розчину. Наприклад, при виявленні йону  $K^+$  будь-яким із реагентів необхідно спочатку переконатися в тому, що в досліджуваному розчині відсутні йони  $NH_4^+$ , які утворюють подібні осадки. Якщо присутність йонів амонію встановлена, їх необхідно повністю вилучити з розчину й тільки після цього приступати до знаходження йонів Калію. В систематичному ході аналізу йони вилучають із складної суміші не по одному, а цілими групами, користуючись однаковим відношенням їх до дії деяких реагентів, які називають *груповими*. Якщо в межах однієї групи йони заважають відкриттю один одного, то їх відокремлюють за допомогою відповідних реакцій, а потім відкривають кожний вид йонів характерними реакціями. Наприклад, йони  $Ba^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  відокремлюють від інших дією розчину  $(NH_4)_2CO_3$  в присутності амонійно-буферної суміші  $NH_4OH+NH_4Cl$  ( $pH \approx 9,0$ ) і температурі  $70-80^\circ C$ . Йони  $Ba^{2+}$  відкривають калій дихроматом в ацетатно-кислому середовищі й відокремлюють від йонів  $Ca^{2+}$ , а потім відкривають йони Кальцію характерною реакцією з амоній оксалатом. Виявити йони  $Ca^{2+}$  за допомогою розчину  $(NH_4)_2C_2O_4$  в присутності йонів  $Ba^{2+}$  не можна, оскільки обидва йони однаково реагують на амоній оксалат.

## Класифікація катіонів

В основі поділу катіонів на аналітичні групи лежить різна розчинність деяких солей, утворених цими катіонами. Відомі різні способи класифікації катіонів. Найбільш розповсюдженою є класифікація, запропонована Н.А.Меншуткіним (1871 р.), яка безпосередньо пов'язана з природною класифікацією елементів Д.І.Менделєєва й періодичним законом.

Назву систематичного методу аналізу визначають назвою групових реагентів. Найчастіше використовують кислотно-лужний (грунтується на відношенні катіонів до дії розведених хлоридної ( $HCl$ ) і сульфатної ( $H_2SO_4$ ) кислот та сильних основ – лугів ( $NaOH$ ,  $KOH$ ), а також на амфотерності й здатності катіонів до комплексоутворення (табл. 1)); гідрогенсульфідний (в основі лежить відношення катіонів до дії карбонат-, сульфід- і хлорид-йонів); амонійно-фосфатний (базується на відношенні катіонів до дії діамоній гідрогенфосфату –  $(NH_4)_2HPO_4$  і розчинності фосфатів у ацетатній кислоті та амоніаку, а також на відношенні катіонів до нітратної та хлоридної кислот).

Зі зміною реагента змінюється й склад груп катіонів. Тому

кожний із систематичних методів аналізу має свою групову класифікацію та поділ на аналітичні групи.

Таблиця 1

### Кислотно-лужний метод якісного аналізу катіонів

Номер групи	Катіони	Груповий реактив
1	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Відсутній
2	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}_2, \text{Pb}^{2+}$	HCl (розведена)
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (розведена)
4	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+},$ $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	KOH або NaOH (надвишок)
5	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+},$ $\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	KOH або NaOH
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (надвишок)

При використанні групових реагентів складне завдання аналізу спрощується. Якщо яка-небудь група повністю відсутня, то груповий реагент не утворює з аналізованим розчином ніякого осаду. В цьому випадку недоцільно проводити реакції на окремі йони даної групи. Отже, не витрачається значна кількість часу й реактивів. Важливо пам'ятати, що використовувати групові реагенти необхідно в чіткій послідовності.

При проведенні аналізу складних сумішей йонів не достатньо володіти практичними навиками роботи в аналітичній лабораторії. Важливо також мати чітке уявлення про кислотність розчину, добуток розчинності, буферну дію, вміти проводити прості розрахунки, пов'язані з цими поняттями. У зв'язку з цим розгляд теоретичних питань, наведених нижче, є корисним і актуальним.

### Властивості слабких електролітів у розчині

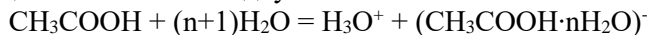
Для пояснення особливостей водних розчинів електролітів шведським ученим С. Арреніусом у 1887 р. запропонована теорія електролітичної дисоціації. В подальшому вона була розвинута багатьма дослідниками на основі вчення про будову атомів і хімічного зв'язку. За цією теорією електроліти поділяють на сильні та слабкі. Сильні електроліти в розчинах повністю дисоціюють на йони. До них відносяться майже всі солі, багато мінеральних кислот, основи лужних та лужноземельних металів. Слабкі електроліти при розчиненні у воді

тільки частково дисоціюють (слабкі кислоти й основи, вода, комплексні йони). За здатністю до дисоціації Арреніус розділив усі електроліти на 3 групи:

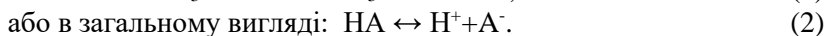
- сильні електроліти ( $\alpha > 30\%$ );
- електроліти середньої сили ( $\alpha = 5\text{--}30\%$ );
- слабкі електроліти ( $\alpha < 5\%$ ).

Теорія Арреніуса достатньо правильно пояснювала велику кількість явищ у розчинах, але вона не враховувала взаємодію між йонами в розчині, викликану їх електричними зарядами.

Дисоціацію електролітів у розчинах необхідно розглядати не як чисто фізичний процес, а як хімічну взаємодію розчиненої речовини з розчинником, що призводить до утворення гідратів (сольватів). Цю думку вперше висловив у 1887 році Д.І. Менделєєв. Наприклад, дисоціація ацетатної кислоти відбувається за схемою:



В результаті дисоціації утворюються не йони, а їх сполуки з молекулами розчинника. Здатність слабких електролітів до дисоціації характеризується константою дисоціації ( $K$ ) і ступенем дисоціації ( $\alpha$ ). Не враховуючи процес гідратації, дисоціацію слабкої кислоти або іншого бінарного електроліту можна зобразити таким спрощеним рівнянням:



Як і всякий зворотний процес, дисоціація призводить до хімічної рівноваги й повинна підкорятися закону діючих мас. Отже, можна записати:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad (3)$$

де:  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{A}^-]$  – відповідно концентрація катіона й аніона, а  $[\text{HA}]$  – концентрація недисоційованих молекул даного електроліту в моль/дм<sup>3</sup>. Величину  $K$  називають константою дисоціації електроліту. Вона являє собою відношення добутку рівноважних концентрацій йонів, піднесених до відповідних ступенів, до рівноважної концентрації недисоційованих молекул. Показники ступенів йонів дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам.

У відповідності з законом діючих мас константа дисоціації при незмінній температурі для даного електроліту є величиною постійною, яка не залежить від концентрації розчину. Чим більше числове значення константи дисоціації, тим у більшій мірі електроліт дисоціює на йони та

навпаки. Тому, константа дисоціації може бути кількісною характеристикою здатності електроліту дисоціювати на йони; в цьому відношенні вона має перевагу порівняно зі ступенем дисоціації, оскільки останній залежить від концентрації розчину. Ступінь дисоціації слабого електроліту збільшується з розведенням. Ступінь і константа дисоціації взаємозв'язані. З рівняння (2) видно, що в момент рівноваги для бінарного електроліту концентрація катіона дорівнює концентрації аніона:

$$[H^+] = [A^-] = C\alpha \quad (4)$$

де:  $C$  – загальна концентрація слабого електроліту. Рівноважна концентрація молекул, які залишилися непродисоційованими, дорівнює:

$$[HA] = C - C\alpha. \quad (5)$$

Підставивши концентрацію кожного із компонентів рівноваги (4) і (5) в (3), отримаємо:

$$K_{HA} = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (6)$$

Якщо електроліт  $HA$  дуже слабкий, то  $\alpha$  мала величина й  $1-\alpha$  практично рівна одиниці, а вираз (6) спрощується, набуваючи вигляду:

$$K = C\alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{K/C} \quad (7)$$

Рівняння (7) є математичним виразом закону розведення Оствальда, згідно з яким константа дисоціації електроліту не залежить від розведення розчину, тобто від об'єму розчину в  $dm^3$ , в якому міститься 1 моль розчиненої речовини. Користуючись формулою (7), можна розрахувати  $\alpha$  для будь-якої концентрації слабого електроліту, якщо відома величина  $K$ . Експериментальна перевірка закону розведення Оствальда показала, що він справедливий тільки для слабких електролітів.

**Приклад 1.** Ступінь дисоціації ацетатної кислоти в 0,1 М розчині дорівнює  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Знайти константу дисоціації кислоти й значення  $pK$ .

**Розв'язання:** Підставляємо дані задачі в рівняння закону розведення:

$$K = \alpha^2 C_M / (1 - \alpha) = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 / (1 - 0,0132) = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Звідси: } pK = -\lg(1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75.$$

Розрахунок за наближеною формулою  $K = \alpha^2 C_M$  призводить до близького значення константи:

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,77 \cdot 10^{-5},$$

$$pK = 4,76.$$



**Приклад 2.** Розрахувати концентрацію йонів гідрогену в 0,1 М розчині хлорноватистої кислоти  $\text{HOCl}$  ( $K = 5 \cdot 10^{-8}$ ).

**Розв'язання:** Знаходимо ступінь дисоціації  $\text{HOCl}$ :

$$\alpha = \sqrt{K/C_M} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} / 0,1} = 7,0 \cdot 10^{-4}.$$

Звідси:  $[\text{H}^+] = \alpha^2 C_M = 7,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Приклад 3\*.** Розрахувати ступінь дисоціації метанової кислоти в 1,5%-ному розчині.  $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

**Розв'язання:**  $C_{\text{HCOOH}} = \frac{1,5 \cdot 1000}{100 \cdot 46} = 3,26 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Метанат-йон та йон гідрогену утворюються тільки в результаті дисоціації метанової кислоти, отже, їх концентрації рівні між собою:

$$[\text{H}^+] = [\text{COOH}^-] = X \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{HCOOH}]_{\text{недис.}} = 3,26 \cdot 10^{-1} - X \text{ моль/дм}^3.$$

Звідси:  $1,77 \cdot 10^{-4} = X^2 / 3,26 \cdot 10^{-1} - X$ .

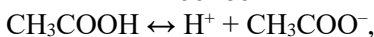
Якщо величина дисоційованої частини мала порівняно з загальною концентрацією, то нею в знаменнику можна знехтувати. Тоді:

$$X = [\text{H}^+] = [\text{COOH}^-] = \frac{\sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 3,26 \cdot 10^{-1}}}{100 - \alpha} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\alpha = \frac{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{3,26 \cdot 10^{-1}} = 2,33\%.$$

**Приклад 4.** Ацетатна кислота в 3%-ному розчині дисоціює на 0,6%. Знайти константу дисоціації.

**Розв'язання:**  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{3 \cdot 1000}{100 \cdot 60} = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup>.



$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]},$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,6 / 100 \cdot 0,5 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(3 \cdot 10^{-3})^2}{0,5 - 0,003} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

## Теорія сильних електролітів. Активність, коефіцієнт активності. Йонна сила розчину

Експериментальна перевірка закону розведення Оствальда показала, що слабкі електроліти підкоряються йому в межах концентрації 0,0001–0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Якщо концентрація слабого електроліту більша від величини 0,05 моль/дм<sup>3</sup> або в розчині є сторонні електроліти у великих концентраціях, то спостерігаються відхилення від закону діючих мас. З'ясування причин такого обмеження закону розведення для слабких електролітів і непідкорення його для сильних електролітів призвело до розробки основних положень теорії сильних електролітів.

Сильні електроліти в розчинах повністю дисоціюють на йони. Це підтверджується тим, що при дослідженні розчинів сильних електролітів оптичними методами в них не вдалося виявити недисоційованих молекул.

На відміну від теорії Арреніуса, яка не враховувала взаємний вплив іонів, сучасна теорія сильних електролітів вказує на електростатичну взаємодію між йонами. Йони, які мають однакові за знаком заряди, наприклад Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, відштовхуються в розчині, а протилежно заряджені йони, наприклад K<sup>+</sup> і Cl<sup>-</sup>, Zn<sup>2+</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> притягуються. Завдяки міжйонним силам навколо кожного йона створюється „атмосфера” з протилежно заряджених іонів. Вона утримує і сповільнює рух іонів у розчині, понижуючи його електропровідність. У зв'язку з цим, сильні електроліти в розчинах поведуть себе так, ніби вони не повністю дисоційовані, а володіють певною величиною ступеня дисоціації, який залежить від концентрації розчину.

Міжйонні сили в концентрованих розчинах електролітів зменшують не тільки електропровідність, але й здатність іонів до хімічних взаємодій. Для оцінки цієї здатності введений термін активність, який вперше запропонував датський учений Н. Б'ерум у 1918 році.

Під **активністю йона (*a*)** розуміють ту ефективну його концентрацію, відповідно до якої він діє в хімічних рівновагах. Між активністю даного виду іонів і їх дійсною концентрацією існує співвідношення:

$$a = f \cdot C, \quad (1)$$

де: *f* – коефіцієнт активності, який є мірою взаємного притягання катіонів і аніонів у розчині електроліту (безрозмірна величина).

Коефіцієнт активності зазвичай менший від одиниці й тільки в дуже розведених розчинах, коли сили взаємного притягання між протилежно зарядженими йонами наближаються до нуля,  $f$  дорівнює одиниці. В цьому випадку  $a = C$ . Коефіцієнт активності конкретного йона залежить від концентрацій і валентностей усіх йонів, які знаходяться в розчині.

Отже, активність має ту ж розмірність, що й концентрація (моль/дм<sup>3</sup>), але вона може бути рівною їй або меншою від неї.

Подальшим розвитком теорії сильних електролітів став закон йонної сили розчину, відкритий Ж.Н. Льюїсом і М. Рендалом у 1921 році, який характеризує залежність активності йона від концентрації всіх йонів, що знаходяться в розчині.

Коефіцієнт активності йона має одне й те ж числове значення для розведених розчинів, які володіють однаковою йонною силою. **Йонна сила розчину ( $\mu$ )** – це міра електростатичної взаємодії всіх присутніх йонів у даному розчині. Йонна сила розчину дорівнює півсумі добутку концентрацій всіх наявних йонів на квадрат заряду даного йона:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2), \quad (2)$$

де:  $C_1, C_2, C_n$  – концентрація кожного з йонів (моль/дм<sup>3</sup>);  $Z_1, Z_2, Z_n$  – їх заряди.

**Наприклад**, йонна сила розчину, що містить 0,05 моль/дм<sup>3</sup> HCl і 0,1 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>, дорівнює:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,35.$$

Математичну залежність між йонною силою ( $\mu$ ) та коефіцієнтом активності ( $f$ ) знайшли П.Дебай і Е.Гюккель в 1923 році. Для розведених розчинів, йонна сила яких не перевищує значення 0,01, формула має досить простий вигляд:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu} \quad (3)$$

$$\text{При } \mu \leq 0,1 \quad \lg f = -0,5 Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (4)$$

Зі збільшенням йонної сили розчину коефіцієнт активності зменшується. Якщо йонна сила менше 10<sup>-4</sup>, то коефіцієнт активності йонів близький до одиниці.

В розчинах слабких електролітів, при умові, що вони не дуже концентровані, коефіцієнти активності йонів близькі до одиниці й властивості їх визначаються істинними або дійсними концентраціями йонів, які знаходяться в розчині. В присутності сторонніх сильних

електролітів коефіцієнти активностей йонів слабого електроліту менші одиниці й поведінка цих йонів визначається їх активностями.

При розв'язанні багатьох проблем аналітичної хімії, в яких не потрібно особливої точності кількісних даних, з метою спрощення розрахунків можна замість активностей користуватися концентраціями.

**Приклад 1.** Розрахувати активність йонів гідрогену ( $a_{H^+}$ ) в розчині, що містить в 1 дм<sup>3</sup> 0,01 моль HCl.

**Розв'язання:**  $[H^+] = C_{HCl} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

$$\lg f_{H^+} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,01} = -0,05; f_{H^+} = 0,89.$$

Отже,  $a_{H^+} = [H^+] \cdot f_{H^+} = 0,01 \cdot 0,89 = 0,0089$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Приклад 2.** Розрахувати йонну силу й активність йонів у розчині, що містить 0,01 моль/дм<sup>3</sup> MgSO<sub>4</sub> і 0,01 моль/дм<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub>.

**Розв'язання:**  $\mu = \frac{1}{2} (C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) =$

$$= 0,5 (0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07.$$

Коефіцієнт активності йонів Mg<sup>2+</sup> (і рівний йому коефіцієнт активності йону SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) знаходимо за формулою:

$$\lg f = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,07} = -0,53; f = 0,30.$$

Аналогічно знаходимо коефіцієнт активності йона Cl<sup>-</sup>:

$$\lg f = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,07} = -0,13; f = 0,74.$$

Користуючись співвідношенням  $a = f \cdot C_M$ , знаходимо активність кожного йона:

$$a_{Mg^{2+}} = 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ моль/дм}^3,$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ моль/дм}^3,$$

$$a_{Cl^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/дм}^3.$$

**Приклад 3.** Розрахувати активність йонів гідрогену в розчині, що містить в 1 дм<sup>3</sup> 0,1 моль ацетатної кислоти та 0,2 моль натрій ацетату, якщо термодинамічна константа йонізації ацетатної кислоти  $K_{a_{CH_3COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .

**Розв'язання:** Із рівняння термодинамічної константи йонізації ацетатної кислоти

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}$$

знаходимо активність йонів гідрогену:

$$a_{\text{H}^+} = K_a \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot f_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

Коефіцієнт активності недисоційованих молекул (у даному випадку  $f_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ) вважають рівним одиниці, а концентрацію – практично рівною загальній концентрації, тобто 0,1 М. Концентрацію аніонів  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  можна вважати рівною концентрації солі  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2$  М, оскільки утворення аніонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , у результаті дисоціації ацетатної кислоти, проходить у незначній мірі. Для знаходження коефіцієнта активності  $f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  необхідно знайти йонну силу розчину, яка буде зумовлена присутністю йонів солі:

$$\mu = \frac{1}{2}([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,2 \cdot 1 + 0,2 \cdot 1) = 0,2.$$

За довідниковою таблицею знаходимо, що для йонної сили рівної 0,2 коефіцієнт активності йонів гідрогену дорівнює 0,76. Отже,

$$a_{\text{H}^+} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 \cdot 1}{0,2 \cdot 0,76} = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

### **Рівновага в водних розчинах кислот і основ.**

#### **Йонний добуток води. рН розчинів**

Реакції, які використовують в аналітичній хімії, відбуваються найчастіше у водних розчинах. У таких розчинах має місце рівновага:



або в спрощеній формі:



Вода також частково дисоціює на йони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ :



При вимірюванні електропровідності води встановлено, що в  $1 \text{ дм}^3$  її (при  $25^\circ\text{C}$ ) дисоціює на йони тільки одна десятимільйонна частина грам-молекули ( $1 \cdot 10^{-7}$ ). Один  $\text{дм}^3$  води важить 1000 г (при  $4^\circ\text{C}$ ); оскільки грам-молекула води має масу 18 г, то молярна концентрація води дорівнює:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,6 \text{ моль/дм}^3 \quad (3)$$

При дисоціації утворюється однакова кількість йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ .  
Отже,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3. \quad (4)$$

Можна розрахувати значення константи дисоціації води:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{55,6} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{55,6} = 2 \cdot 10^{-16} \quad (5)$$

У водних розчинах маса води в більшості випадків дуже велика порівняно з масою розчиненої речовини, і кількість її в  $1 \text{ дм}^3$  розчину можна вважати постійною. Тоді вираз для константи можна зобразити:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (6)$$

Із рівняння (6) випливає, що йонний добуток є величиною постійною при сталій температурі. Цю константу називають **йонним добутком води**, суть якого полягає в тому, що як би не змінювалася концентрація йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , їх добуток у будь-якому розчині зберігається постійним і дорівнює  $10^{-14}$  (при  $25^\circ\text{C}$ ).

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (7)$$

$$\text{Звідси:} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} \text{ моль/дм}^3, \quad (8)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \text{ моль/дм}^3. \quad (9)$$

Концентрацію водневих йонів переважно знаходять для характеристики середовища. При концентрації  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  – середовище нейтральне, при  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  – кисле, а при  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  – лужне.

У більшості розрахунків, щодо кислотно-основної рівноваги, концентрацію (а також інші величини) зручно виражати логарифмічно – у вигляді від'ємних логарифмів цих величин, які позначаються знаком „р”:

$$\text{Звідси:} \quad -\lg[\text{H}^+] = \text{pH}, \quad (10)$$

$$-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}. \quad (11)$$

Йонний добуток води також можна виразити в логарифмічному вигляді:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14 \quad (12)$$

**Приклад 1.** Розрахувати *pH* розчину, концентрація водневих йонів у якому дорівнює  $0,02 \text{ моль/дм}^3$ .

**Розв'язання:**  $pH = -\lg[H^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,30 = 1,70$ .

Розв'язуючи зворотню задачу, за відомим значенням  $pH$ , легко знайти концентрацію водневих та гідроксильних іонів.

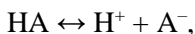
**Приклад 2.** Знайти  $[H^+]$  і  $[OH^-]$  розчину,  $pH$  якого дорівнює 10,33.

**Розв'язання:**  $[H^+] = 10^{-10,33} = 1 \cdot 10^{0,67} \cdot 10^{-11} = 4,7 \cdot 10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup>,

$$pOH = 14 - 10,33 = 3,67,$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-3,67} = 1 \cdot 10^{0,33} \cdot 10^{-4} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$
 моль/дм<sup>3</sup>.

Сильні кислоти (НА) й сильні основи (МеОН) у водних розчинах практично повністю дисоціюють на йони:



і концентрації  $H^+$  і  $OH^-$  в них наближено можна вважати рівними загальній концентрації кислоти ( $C_{HA}$ ) і, відповідно, основи ( $C_{MeOH}$ ).

Отже, в цих розчинах

$$pH = -\lg C_{HA},$$

$$pOH = -\lg C_{MeOH}.$$

**Приклад 3.** Знайти  $pH$  0,28%-ного розчину HCl.

**Розв'язання:**  $C_{HCl} = \frac{0,28 \cdot 1000}{100 \cdot 36,5} = 7,7 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,

$$pH = -\lg 7,7 \cdot 10^{-2} = -\lg 7,7 - \lg 10^{-2} = 2 - \lg 7,7 = 1,11.$$

**Приклад 4.** В 250 см<sup>3</sup> розчину міститься 0,1 г натрій гідроксиду. Знайти  $pH$  розчину.

**Розв'язання:**

$$C_{NaOH} = \frac{0,1 \cdot 1000}{250 \cdot 40} = 1,0 \cdot 10^{-2}$$
 моль/дм<sup>3</sup>,

$$pOH = -\lg 1,0 \cdot 10^{-2} = 2; \quad pH = 14 - 2 = 12.$$

У випадку слабких кислот константа рівноваги ( $K_p$ ) реакції (1а) може бути виражена рівнянням:

$$K_p = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_{HA}. \quad (13)$$

Якщо прийняти, що загальна концентрація кислоти НА дорівнює  $C_{HA}$ , рівноважна  $-[HA]$ , то

$$[HA] = C_{HA} - [H^+]. \quad (14)$$

Із рівняння (1а) випливає, що  $[H^+] = [A^-]$ . Тоді вираз для константи йонізації слабкої кислоти можна записати:

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}. \quad (15)$$

Звідси легко знайти концентрацію  $H^+$ :

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot (C_{HA} - [H^+])}. \quad (16)$$

Якщо кислота дисоціює дуже слабо ( $[H^+] \ll C_{HA}$ ), то наближено можна вважати, що

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}}. \quad (17)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} \lg C_{HA}. \quad (18)$$

Слабка основа, як і слабка кислота, у водних розчинах дисоціює частково:



Як і у випадку зі слабкою кислотою,

$$[MeOH] = C_{MeOH} - [OH^-].$$

Оскільки  $[Me^+] = [OH^-]$ , рівняння константи йонізації слабкої основи можна записати:

$$K_{MeOH} = \frac{[Me^+] \cdot [OH^-]}{[MeOH]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{MeOH} - [OH^-]}. \quad (19)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{MeOH} \cdot (C_{MeOH} - [OH^-])}. \quad (20)$$

У випадку неповної дисоціації  $[OH^-] \ll C_{MeOH}$ . Тоді:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{MeOH} \cdot C_{MeOH}}. \quad (21)$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{MeOH} - \frac{1}{2} \lg C_{MeOH}. \quad (22)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{MeOH} - \frac{1}{2} \lg C_{MeOH}. \quad (23)$$

**Приклад 5.** Знайти  $pH$  0,017 М розчину метанової кислоти ( $K_{HCOOH} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ).

**Розв'язання:**  $HCOOH \leftrightarrow H^+ + COOH^-$ .

$$C_{HCOOH} = 0,017 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

$$K_{HCOOH} = \frac{[H^+] \cdot [COOH^-]}{[HCOOH]} = \frac{[H^+]^2}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-4}.$$



$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 1,77 \cdot 10^{-4}} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

$$pH = -\lg 1,73 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,73 = 3 - 0,24 = 2,76.$$

**Приклад 6.** Розрахувати  $pH$  0,06 М розчину амоніаку ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Розв'язання:**  $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ .

$$C_{\text{NH}_3} = 0,06 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{6 \cdot 10^{-2}}.$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6 \cdot 10^{-2}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pOH = 3 - \lg 1,04 = 2,98,$$

$$pH = 14 - 2,98 = 11,02.$$

Багатоосновні кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та інші) у водних розчинах дисоціюють ступінчасто:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad (25)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (27)$$

Константа дисоціації за першим ступенем завжди більша, ніж за другим:  $K_1 > K_2$ . Якщо  $K_1$  значно більше від  $K_2$ , то концентрацію йонів гідрогену визначають в основному за першим ступенем і

$$pH = \frac{1}{2} K_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}} \quad (28)$$

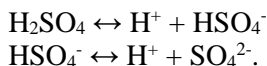
Для розчину багатокислотної слабкої основи  $\text{Me}(\text{OH})_n$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{1\text{осн.}} - \lg C_{\text{осн.}} \quad (29)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_{1\text{осн.}} + \lg C_{\text{осн.}} \quad (30)$$

**Приклад 7.** Знайти концентрацію  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,1 М розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Розв'язання:** Дисоціацію  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можна зобразити рівняннями:



За першим ступенем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дисоціює повністю. Константа дисоціації за другим ступенем дорівнює  $1,2 \cdot 10^{-2}$ .

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (31)$$

Позначимо концентрацію  $\text{SO}_4^{2-}$  через  $X$ . Загальна концентрація  $\text{H}^+$  може бути виражена як сума початкової концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (у відповідності з дисоціацією за першим ступенем) і концентрації йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ , які утворюються за другим ступенем:

$$[\text{H}^+] = 0,1 + X.$$

Концентрація  $\text{HSO}_4^-$  буде дорівнювати різниці між початковою концентрацією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та концентрацією  $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,1 - X.$$

Підставивши ці дані в рівняння (31), отримаємо:

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

$$X^2 + 0,112 \cdot X - 1,2 \cdot 10^{-3} = 0.$$

$$X = -0,112/2 \pm \sqrt{0,112^2 / 4 + 1,2 \cdot 10^{-3}} = 6,48 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,065 \text{ моль/дм}^3$ ;  $[\text{H}^+] = 0,165 \text{ моль/дм}^3$ ;

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,035 \text{ моль/дм}^3.$$

### Гідроліз солей

При дослідженні суміші катіонів доводиться стикатися з явищем гідролізу солей. Останній призводить до зміни кислотності середовища, а також утворення важкорозчинних основних солей, що ускладнює проведення аналізу. В зв'язку з цим розгляд питання гідролізу солей, розрахунок величини  $pH$  і ступеня гідролізу є надзвичайно важливим.

Як відомо, всі розчинні солі є сильними електролітами й у водних розчинах повністю дисоціюють на йони. Кожному катіону відповідає основа, а аніону – кислота. Кислоти й основи бувають сильними й слабкими. В залежності від того, якій основі чи кислоті відповідає катіон або аніон, солі можна розділити на такі чотири типи:

1. Сіль, утворена сильною основою й сильною кислотою, наприклад:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
2. Сіль, утворена сильною основою й слабкою кислотою, наприклад:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .
3. Сіль, утворена сильною кислотою й слабкою основою, наприклад:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ .
4. Сіль, утворена слабкою кислотою й слабкою основою, наприклад:  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

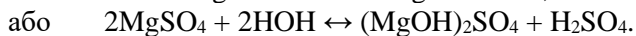
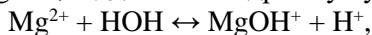
Слабкі основи й кислоти мають низькі значення ступенів дисоціації, тобто катіони слабких основ міцно зв'язують гідроксид-йони, а аніони слабких кислот – йони гідрогену. Внаслідок цього такі катіони та аніони у водному розчині будуть притягувати до себе відповідно йони  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}^+$ , які завжди присутні у водному розчині в результаті дисоціації молекул води. Отже, у водних розчинах солей, які містять катіони та аніони, що відповідають слабкій кислоті або основі, будуть перебігати реакції обмінної взаємодії між солями й водою.

***Взаємодія йонів солі з йонами води, що призводить до утворення слабого електроліту, називають гідролізом солі.***

Гідроліз не можна ототожнювати з гідратацією (взаємодія йонів солі з молекулами води). В результаті гідролізу в розчині можуть утворюватися нові сполуки. Насправді зв'язування йонів гідрогену або гідроксид-йонів води внаслідок гідролізу призводить до зміни величини  $pH$ , тобто утворення в розчині кислоти або луку.

Розглянемо найбільш характерні випадки гідролізу, а також закономірності його перебігу на конкретних прикладах.

1. Сіль, утворена сильною основою й сильною кислотою, гідролізу не піддається.
2. У солі, утвореній сильною основою й слабкою кислотою, наприклад  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , гідроліз буде проходити за аніоном. Рівняння реакції гідролізу можна записати: в йонній формі:  $\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ , у молекулярній формі:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HON} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ . У результаті гідролізу цієї солі в розчині утворюється луг, тому розчини солей такого типу будуть лужними.
3. У солі, утвореній слабкою основою й сильною кислотою, наприклад  $\text{MgSO}_4$ , піддаватися гідролізу буде катіон:



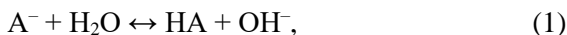
У цьому випадку в розчині утворюється кислота, отже, розчини солей такого типу будуть кислими.

У випадку  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  внаслідок гідролізу утворюється кисла сіль і сильна основа, у  $\text{MgSO}_4$  – основна сіль і сильна кислота. Нагромадження в розчині лугу в першому випадку та сильної кислоти в другому запобігає протіканню гідролізу до кінця, тобто утворенню  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Слабка кислота, що утворилася, буде взаємодіяти в розчині з лугом, що виділяється в результаті реакції, а слабка основа – з сильною кислотою. Отже, гідроліз це зворотний процес і реакцією, зворотною до реакції гідролізу, є процес нейтралізації. В розчині гідролізуючої солі встановлюється рівновага: швидкість реакції гідролізу дорівнює швидкості реакції нейтралізації.

Кількісною характеристикою гідролізу є **ступінь гідролізу ( $h$ )** – відношення кількості солі, яка піддалась гідролізу, до кількості розчиненої солі. Ступінь гідролізу залежить від природи солі й збільшується при підвищенні температури та зменшенні концентрації розчину.

Виведемо формули для визначення  $pH$  розчинів гідролізуючих солей наведених вище типів та їх ступенів гідролізу.

## 2. Сіль, утворена сильною основою й слабкою кислотою



$$K_p = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}. \quad (2)$$

Константа рівноваги цієї реакції називається константою гідролізу й буде дорівнювати:

$$K_h = K_p[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}}. \quad (3)$$

Якщо загальна концентрація солі була  $C$  моль/дм<sup>3</sup>, а гідролізу піддалось  $X$  моль, то рівноважні концентрації дорівнюють:

$$[\text{A}^-] = C - X \text{ моль/дм}^3, \quad [\text{HA}] = X \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{OH}^-] = X \text{ моль/дм}^3.$$

Тоді:

$$K_h = \frac{X^2}{C - X} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}}. \quad (4)$$

Якщо  $K_h$  мала і  $C \gg X$ , тоді значенням  $X$  у знаменнику можна знехтувати.

$$X = [\text{OH}^-] = [\text{HA}] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_{\text{HA}}}}, \quad (5)$$

$$p\text{OH} = \frac{1}{2} pK_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} pK_{\text{HA}} - \frac{1}{2} \lg C, \quad (6)$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} \quad (7)$$

$$p\text{H} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \lg C. \quad (8)$$

Якщо  $K_h$  велика і  $X$  мало відрізняється від  $C$ , рівноважні концентрації  $\text{HA}$  і  $\text{OH}^-$  знаходять розв'язанням повного квадратного рівняння.

Ступінь гідролізу може бути знайдена як відношення:

$$\%h = \frac{[\text{HA}]}{C} \cdot 100 = \frac{[\text{OH}^-]}{C} \cdot 100. \quad (9)$$

$$\%h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}} \cdot C}} \cdot 100. \quad (10)$$

Для солі, утвореної сильною основою та слабкою двохосновною кислотою, для визначення  $p\text{H}$  враховується тільки перший ступінь гідролізу, а саме  $K_2$  кислоти:

$$p\text{H} = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C. \quad (11)$$

**Приклад 1.** Знайти  $h$  і  $p\text{H}$  0,05 М розчину  $\text{KCN}$  ( $K_{\text{HCN}}=7,9 \cdot 10^{-10}$ ).

**Розв'язання:**  $\text{CN}^- + \text{HON} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$ .

$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{0,05 - [\text{HCN}]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

Нехай  $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = X$ . Тоді:

$$\frac{X^2}{0,05} = 1,26 \cdot 10^{-5}; \quad X = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-7}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$p\text{OH} = 4 - \lg 8 = 4 - 0,90 = 3,10; \quad p\text{H} = 14 - 3,10 = 10,90.$$

$$h = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0,05} \cdot 100 = 1,6\%.$$

**Приклад 2.** Знайти  $h$  і  $p\text{H}$  0,01 М розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $K_{2(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 6,31 \cdot 10^{-8}$ ).

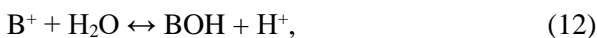
**Розв'язання:**  $\text{SO}_3^{2-} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ .

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-2}}{6,31 \cdot 10^{-8}}} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$p\text{OH} = 4 - \lg 3,9 = 3,4; \quad p\text{H} = 14 - 3,4 = 10,6.$$

$$h = \frac{3,9 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 3,9\%$$

### 1. Сіль, утворена сильною кислотою й слабкою основою



$$K_h = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}}}. \quad (13)$$

$$[\text{B}^+] = C - X, \quad [\text{BOH}] = [\text{OH}^-] = X, \\ \frac{X^2}{C - X} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}}}. \quad (14)$$

Якщо  $X \ll C$ , то

$$X = [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_{\text{BOH}}}}, \quad (15)$$

$$p\text{H} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{BOH}} - \frac{1}{2} \lg C. \quad (16)$$

$$\%h = \frac{[\text{OH}^-]}{C} \cdot 100 = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}} \cdot C}} \cdot 100. \quad (17)$$

**Приклад 3.** Розрахувати  $h$  і  $p\text{H}$  0,01 М розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Розв'язання:**  $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ .

$$p\text{H} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{NH}_4\text{OH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 7 - \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} \lg 1 \cdot 10^{-2} = 5,63$$

$$p\text{H} = -\lg[\text{H}^+]; \quad 5,63 = -\lg[\text{H}^+]; \quad [\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

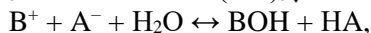
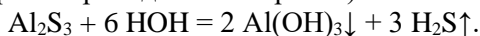
$$h = \frac{2,4 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 0,02\%.$$

#### 4. Сіль, утворена слабкою основою й слабкою кислотою

В цьому випадку піддаватися гідролізу буде катіон і аніон. Якщо катіон відповідає розчинній основі, а аніон – розчинній кислоті, то при досягненні певного ступеня гідролізу встановиться рівновага. Кислотність розчину буде залежати від сили кислоти й основи. Прикладом такої солі може бути амоній ацетат:



Якщо катіон солі відповідає нерозчинній основі, а аніон – леткій кислоті, то така сіль буде піддаватися гідролізу до кінця. Наприклад, при розчиненні у воді алюміній сульфід  $\text{Al}_2\text{S}_3$  проходить повний розклад солі (гідроліз проходить незворотно):



$$K_h = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}} K_{\text{BOH}}}.$$

Позначивши загальну концентрацію солі через  $C$  моль/дм<sup>3</sup>, ступінь гідролізу –  $h$ , знайдемо рівноважні концентрації:

$$[\text{B}^+] = [\text{A}^-] = C - Ch = C(1-h).$$

Якщо  $[\text{BOH}] = [\text{HA}] = Ch$ , тоді:

$$K_h = \frac{C \cdot h \cdot C \cdot h}{C^2(1-h)^2} = \frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}} K_{\text{BOH}}};$$

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{BOH}}}}.$$

**Приклад 4.** Знайти  $h$  0,01 М розчину амоній ацетату ( $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,84 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Розв'язання:**  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{HON} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}.$

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 3,08 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{3,08 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-3}; \quad h = 5,55 \cdot 10^{-3} - 5,55 \cdot 10^{-3} h;$$

$$h \cdot (1 + 5,55 \cdot 10^{-3}) = 5,55 \cdot 10^{-3}; \quad h = \frac{5,55 \cdot 10^{-3}}{1,00555} \cdot 100 = 0,55\%.$$

## Буферні системи та їх значення в аналізі

Концентрація Гідроген-йонів значно впливає на стан хімічної рівноваги у водних розчинах і обумовлює те чи інше протікання хімічних реакцій. Зокрема, це відноситься до більшості аналітичних реакцій, які перебігають при певних, характерних для кожного випадку, значеннях  $pH$ .

Для створення в розчині необхідної концентрації Гідроген- йонів і для підтримання цієї концентрації (незважаючи на можливість зміни її при проходженні відповідної реакції) в певних межах використовують так звані буферні суміші.

**Буферними системами** називають розчини,  $pH$  яких не змінюється при розведенні й мало змінюється при додаванні до них невеликої кількості сильної кислоти або лугу.

Такими властивостями володіють слабкі кислоти й слабкі основи в присутності своїх солей, а також суміші розчинів солей багатоосновних кислот різного ступеня заміщення. Наприклад, ацетатний буфер – розчин ацетатної кислоти й натрій ацетату, амонійний буфер – розчин амоніаку й амоній хлориду, карбонатний буфер –  $NaHCO_3$  і  $Na_2CO_3$ . В останньому випадку роль кислоти виконує перша сіль, точніше – її аніон  $HCO_3^-$ , а друга є сіллю цієї кислоти.

Здатність буферних сумішей підтримувати постійне значення  $pH$  при додаванні до них невеликих кількостей сильної кислоти або сильної основи заснована на тому, що одна складова частина буферної системи може взаємодіяти з йонами  $H^+$  добавленої кислоти, а інша – з йонами  $OH^-$  добавленої основи. Внаслідок цього буферна система може зв'язувати як  $H^+$ , так і  $OH^-$  йони, які додають до певної межі, зберігаючи при цьому постійність  $pH$ .

Буферні розчини мають велике значення в аналітичній хімії. Багато кольорових реакцій з органічними реактивами можуть бути успішно проведені тільки при підтримуванні певної кислотності розчину.

### Визначення $pH$ буферного розчину

Дисоціація слабкої кислоти (НА) і її солі (МА) може бути виражена:



Константа дисоціації кислоти дорівнює (без урахування коефіцієнтів активності):



$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

Концентрація аніонів  $[\text{A}^-]$  складається з концентрації аніонів кислоти й аніонів солі. Оскільки власна дисоціація кислоти під впливом одноіменного йона  $\text{A}^-$  солі  $\text{MA}$  сильно придушена, то концентрацією аніонів кислоти можна знехтувати, а концентрацію аніонів прийняти рівною концентрації солі:  $[\text{A}^-] = C_{\text{MA}}$ . Рівноважну концентрацію недисоційованих молекул слабкої кислоти можна прирівняти до загальної концентрації кислоти:  $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$ . Підставивши ці значення в (1), отримаємо:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{MA}}}{C_{\text{HA}}} \quad (2)$$

Звідси:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HA}} C_{\text{MA}}}{C_{\text{HA}}} \quad (3)$$

Прологарифмувавши й змінивши знаки, отримаємо:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{HA}} - \lg C_{\text{HA}} / C_{\text{MA}} \quad (4)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg C_{\text{MA}} / C_{\text{HA}} \quad (5)$$

Отже, концентрація йонів гідрогену в буферних розчинах залежить від величини константи дисоціації кислоти та від співвідношення концентрацій солі й кислоти, а не від абсолютних їх концентрацій. Якщо концентрації кислоти й солі однакові  $C_{\text{MA}} / C_{\text{HA}} = 1$ , то  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}}$  або  $[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}$ .

Для буферного розчину слабкої основи (МОН) та її солі (МА), аналогічно можна записати:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{МОН}} + \lg C_{\text{МА}} / C_{\text{МОН}}, \quad (6)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{МОН}} - \lg C_{\text{МА}} / C_{\text{МОН}} \quad (7)$$

У випадку, коли  $C_{\text{HA}} = C_{\text{MA}}$ , відношення концентрацій можна замінити відношенням об'ємів ( $V_{\text{MA}}/V_{\text{HA}}$ ).

Якщо буферна суміш складається з середньої солі  $\text{Me}_2\text{A}$  і кислотою солі  $\text{MeHA}$  двохосновної кислоти, то роль кислоти виконує аніон кислоти

солі  $\text{HA}^-$ , роль основи – йони середньої солі  $\text{A}^{2-}$ . Кислотність такого розчину буде дорівнювати:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}^-} + \lg \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}. \quad (8)$$

### Властивості буферних розчинів

1. При розведенні буферних розчинів  $\text{pH}$  не змінюється, оскільки при цьому концентрація обох компонентів суміші зменшується в однаковій мірі, а їх відношення залишається постійним.
2. При додаванні до буферного розчину невеликих кількостей сильної кислоти або лугу  $\text{pH}$  розчину практично залишається незмінним.
3. Всяка буферна суміш зберігає постійну величину  $\text{pH}$  тільки при додаванні певної кількості кислоти або лугу, тобто володіє певною буферною ємністю. **Буферною ємністю** називають ту граничну кількість моль-еквівалентів сильної кислоти або лугу, яку можна додати до 1  $\text{дм}^3$  буферного розчину, щоб значення  $\text{pH}$  його змінилось не більше, ніж на одиницю.
4. Максимальна буферна ємність спостерігається у розчинів, які містять рівні концентрації слабкої кислоти (основи) та її солі.
5. Буферна ємність розчину тим більша, чим вища концентрація компонентів буферної суміші.

Розглянемо декілька прикладів розрахунків за наведеними формулами.

**Приклад 1.** Знайти  $\text{pH}$  суміші  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , в якій концентрація кислоти в два рази більша за концентрацію солі ( $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$ ).

**Розв'язання:**  $\text{pH}$  розчину визначаємо за формулою (5):

$$\text{pH} = 4,75 + \lg 1/2 = 4,75 - 0,3 = 4,45.$$

**Приклад 2.** До 15  $\text{см}^3$  0,03 М розчину метанової кислоти додали 12  $\text{см}^3$  0,15 М розчину калій метанату. Розрахувати  $\text{pH}$  цієї суміші ( $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ).

**Розв'язання:** Знайдемо концентрацію кислоти й солі після змішування двох розчинів:

$$[\text{НСООН}] = C_{\text{НА}} = \frac{15 \cdot 0,03}{27} = 0,017 \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{НСООК}] = C_{\text{МА}} = \frac{12 \cdot 0,15}{27} = 0,066 \text{ моль/дм}^3.$$

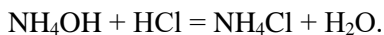
Підставивши ці значення в рівняння (3), знайдемо  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{НА}} C_{\text{МА}}}{C_{\text{НА}}} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}{6,6 \cdot 10^{-2}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pH} = 5 - \lg 4,5 = 5 - 0,65 = 4,35.$$

**Приклад 3.** Змішали  $10 \text{ см}^3$   $0,3\text{M}$  розчину  $\text{HCl}$  і  $20 \text{ см}^3$   $0,2\text{M}$  розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Визначити  $\text{pH}$  одержаного розчину ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Розв'язання:** У наведеному прикладі буферна суміш утворюється в результаті реакції:



Концентрація солі  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дорівнює взятій концентрації  $\text{HCl}$  з урахуванням розведення розчину:

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 10 \cdot 0,3/30 = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрацію  $\text{NH}_4\text{OH}$  знаходимо за різницею між початковою концентрацією  $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$  (з урахування розведення) й концентрацією  $\text{HCl}$ :

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20 \cdot 0,2/30 - 0,1 = 0,03 \text{ моль/дм}^3.$$

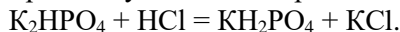
Підставивши розраховані значення концентрації в рівняння (6), знайдемо  $\text{pOH}$ :

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,03} = 5,27.$$

$$\text{pH} = 14 - 5,27 = 8,73.$$

**Приклад 4.** До  $20 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ M}$  розчину калій гідрофосфату додали  $10 \text{ см}^3$   $0,25 \text{ M}$  розчину хлоридної кислоти. Визначити  $\text{pH}$  одержаного розчину ( $\text{p}K_1=2,12$ ;  $\text{p}K_2=7,2$ ;  $\text{p}K_3=11,9$ ).

**Розв'язання:** При змішуванні даних розчинів проходить реакція:



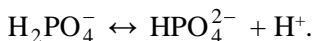
В результаті реакції утворилась буферна суміш, яка складається з

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Роль кислоти виконує сіль  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , а солі –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

$$[\text{KH}_2\text{PO}_4] = [\text{HCl}] = C_{\text{HA}} = 10 \cdot 0,25/30 = 0,083 \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{K}_2\text{HPO}_4] = C_{\text{MA}} = 20 \cdot 0,2/30 - 0,083 = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$$

Рівновага в даній суміші виражається рівнянням:



Тому використовуємо  $pK_2=7,2$ . Підставивши одержані значення у (8), отримаємо:

$$pH = pK_2 + \lg[A^{2-}]/[HA^-] = 7,2 + \lg 0,05/0,083 = 6,99$$

### Рівновага в насичених розчинах малорозчинних електролітів. Добуток розчинності

Сильні електроліти дисоціюють у водному розчині практично повністю. Серед цих електролітів є добрерозчинні і малорозчинні у воді речовини. Якщо сильний електроліт малорозчинний, то його насичений розчин буде дуже розведеним. При розчиненні такого електроліту у воді йони його гідратуються, відриваючись від поверхні кристалу та переходять у водний розчин. Одночасно відбувається зворотний процес – кристалізація, тобто осадження іонів із розчину на поверхні кристалу. В тому випадку, коли швидкості розчинення й кристалізації будуть однаковими, розчин стане насиченим і в гетерогенній системі



тверда фаза насичений розчин

встановлюється рівновага.

Якщо  $MX$  – сильний бінарний електроліт, який повністю дисоціює на йони, константа рівноваги системи (1) може бути виражена так:

$$K = \frac{a_{M^+} a_{X^-}}{a_{MX}} \quad (2)$$

У процесах розчинення та кристалізації речовини змінюється кількість твердої фази, в той час як активність її залишається постійною. Тому у виразі (2)  $a_{MX} = const$  і тоді:

$$K \cdot a_{MX} = a_{M^+} a_{X^-} = Dp^a_{MX} \quad (3)$$

Формула (3) виражає правило (закон) добутку активностей, яке можна сформулювати так: **в насиченому розчині електроліту добуток активностей його іонів є величиною постійною при незмінній температурі.** Добуток активностей не залежить від йонної сили

розчину й концентрації одноіменного йону.

Вище було показано, що  $a = fC$ . Позначивши молярні концентрації йонів  $C_{M^+}$  і  $C_{X^-}$  – відповідно через  $[M^+]$  і  $[X^-]$ , а також зробивши підстановки у вираз (3), отримаємо:

$$DP^a_{MX} = [M^+] \cdot [X^-] \cdot f_{M^+} \cdot f_{X^-}, \quad (4)$$

$$DP^a_{MX} = DP^c_{MX} \cdot f_{M^+} \cdot f_{X^-}, \quad (5)$$

$$DP^c_{MX} = \frac{DP^a_{MX}}{f_{M^+} \cdot f_{X^-}}, \quad (6)$$

де:  $DP^c$  – концентраційний добуток розчинності, тобто добуток концентрацій йонів у насиченому розчині електроліту.

Як видно із виразу (6), добуток молярних концентрацій йонів у насиченому розчині електроліту – величина не постійна. Вона змінюється обернено пропорційно добутку коефіцієнтів активності, які є функцією йонної сили розчину. Тільки в безмежно розведених розчинах, коли йонна сила дорівнює нулю, а коефіцієнти активності – одиниці, добуток молярних концентрацій йонів є постійною величиною, тобто

$$DP_{MX} = [M^+] \cdot [X^-] = \text{const} = f(T). \quad (7)$$

Добуток розчинності малорозчинного сильного електроліту – це добуток рівноважних молярних концентрацій катіонів і аніонів цього електроліту в насиченому водному розчині.

Якщо склад осаду має формулу  $B_yA_x$ , то рівновага між твердою фазою та йонами  $B^{x+}$  і  $A^{y-}$  виражається рівнянням:



В цьому випадку добуток розчинності буде таким:

$$DP_{B_yA_x} = [B^{x+}]^y \cdot [A^{y-}]^x \quad (9)$$

Наприклад,  $DP_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$ ,  $DP_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$ .

Правило добутку розчинності можна використовувати тільки для важкорозчинних речовин, концентрації йонів яких у насиченому розчині дуже малі.

В якісному аналізі велике значення мають реакції осадження, тобто реакції виділення важкорозчинних електролітів. Теоретичні

розрахунки щодо цих реакцій, а саме: знаходження розчинності, встановлення умов виділення й розчинення осадів та інші, часто проводять на основі співвідношення (7), тобто без урахування йонної сили, оскільки пов'язані з цим помилки не такі великі, щоб помітно вплинути на результати якісного дослідження речовини. Проте, більшість досліджуваних розчинів – це суміші різних солей, тому нехтувати йонною силою не завжди можна, особливо коли солі помірнорозчинні. За розчинністю ( $S$ ) у воді електроліти можна умовно розділити на три групи: важкорозчинні ( $S \leq 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>), помірнорозчинні ( $S \geq 1 \cdot 10^{-2}$ ) і легкорозчинні.

Правило добутку розчинності дозволяє: розрахувати концентрацію йонів малорозчинної солі в насиченому розчині, знайти концентрацію реагента-осаджувача, необхідну для практично повного осадження, передбачити напрямок проходження реакції й можливість переходу йона з розчину в осад і навпаки.

До тих пір, поки в розчині добуток концентрацій йонів важкорозчинного електроліту менший від величини його добутку розчинності (числові значення ДР різних важкорозчинних електролітів можна знайти в довідниках), електроліт не осаджується; такий розчин ненасичений і в ньому може проходити ще розчинення даної речовини. В цьому випадку для електроліта  $MX$  можна записати:  $[M^+] \cdot [X^-] < ДР_{MX}$ .

Якщо в розчині добуток  $[M^+] \cdot [X^-]$  дорівнює  $ДР_{MX}$ , то такий розчин насичений. Електроліт починає випадати в осад тоді, коли добуток концентрацій його йонів, які знаходяться в розчині, перевищує величину добутку розчинності речовини, тобто  $[M^+] \cdot [X^-] >> ДР_{MX}$ .

Отже, знаючи величину добутку розчинності електроліту та змінюючи відповідно концентрацію його йонів, можна створити умови, при яких електроліт буде випадати в осад або розчинятися, якщо він знаходиться в осаді.

### **Розрахунок розчинності електроліту та величини його добутку розчинності**

#### ***Розрахунок розчинності за добутком розчинності.***

Якщо відоме значення добутку розчинності, можна знайти концентрацію окремих йонів електроліту в насиченому його розчині, а також розчинність самого електроліту.

У випадку бінарного електроліту  $MX$ , який дисоціює за схемою:



добуток розчинності

$$DP_{MX} = [M^+] \cdot [X^-], \quad (11)$$

тоді  $[M^+] = \frac{DP_{MX}}{[X^-]}$  і  $[X^-] = \frac{DP_{MX}}{[M^+]}$  (12)

Оскільки  $[M^+] = [X^-]$ , то  $DP_{MX} = [M^+]^2 = [X^-]^2$ , (13)

$$[M^+] = [X^-] = \sqrt{DP_{MX}} \quad (14)$$

За величиною добутку розчинності легко знайти молярну розчинність електроліту S, а також його розчинність у грамах на  $dm^3$  або на 100 г води:

$$S = [M^+] = [X^-] = \sqrt{DP_{MX}} \quad (15)$$

Помноживши молекулярну масу електроліту на величину S, знаходять розчинність у грамах на  $dm^3$ .

Розрахунок розчинності тернарних і більш складних електролітів проводиться аналогічно. Для електролітів  $M_2X$ ,  $MX_3$  і  $M_2X_3$  молярні розчинності відповідно дорівнюють:

$$S = \sqrt[3]{DP_{M_2X}/4}; \quad (16)$$

$$S = \sqrt[4]{DP_{MX_3}/27}; \quad (17)$$

$$S = \sqrt[5]{DP_{M_2X_3}/4 \cdot 27}. \quad (18)$$

## Розрахунок добутку розчинності за розчинністю електроліту

**1. Електроліти типу MX.** Відомо, що для бінарного електроліту молярна розчинність

$$S = [MX] = [M^+] = [X^-]. \quad (19)$$

Звідси випливає, що добуток розчинності рівний:

$$DP_{MX} = [M^+] \cdot [X^-] = S^2 \quad (20)$$

**2. Електроліти типу  $M_2X$ .** В цьому випадку:

$$S = 1/2[M^+] = [X^{2-}], \quad (21)$$

тоді  $DP_{M_2X} = [M^+]^2 \cdot [X^{2-}] = 4[X^{2-}]^3 = 4S^3$  (22)

**3. Електроліти типу  $MX_3$ .** Для електролітів даного типу

$$S = [M^{3+}] = 1/3[X^-] \text{ і } [X^-] = 3[M^{3+}] = 3S \quad (23)$$

Звідси:  $DP_{MX_3} = [M^{3+}] \cdot [X^-]^3 = 27[M^{3+}]^4 = 27S^4$  (24)

#### 4. Електроліти типу $M_2X_3$ . Відомо, що

$$S = 1/2[M^{3+}] = 1/3[X^{2-}] \text{ і } ДР_{M_2X_3} = [M^{3+}]^2 \cdot [X^{2-}]^3 \quad (25)$$

Оскільки:  $[M^{3+}] = 2S$  і  $[X^{2-}] = 3S$ , то

$$ДР_{M_2X_3} = 4S^2 \cdot 27S^3 = 108S^5. \quad (26)$$

**Приклад 1.** Скільки грамів кальцій сульфату розчиняється в 1 дм<sup>3</sup> води, якщо  $ДР_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$  ?

**Розв'язання:** Рівновага в цій системі виражається такою схемою:



тверда фаза насичений розчин

Позначимо молярну концентрацію солі в насиченому розчині через  $X$ . Відповідно до схеми процесу концентрації  $Ca^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$  будуть також дорівнювати  $X$ . Тоді:

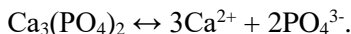
$$ДР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = X^2.$$

$$X = \sqrt{ДР_{CaSO_4}} = \sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} = 7,81 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Молярна маса (М.м.)  $CaSO_4 = 136$  г/моль. Знаходимо розчинність  $CaSO_4$  в грамах на дм<sup>3</sup> (г/дм<sup>3</sup>):  $136 \cdot 7,81 \cdot 10^{-3} = 1,062$  (г/дм<sup>3</sup>).

**Приклад 2.** В 1 дм<sup>3</sup> води розчиняється 0,001215 г кальцій фосфату. Знайти  $ДР_{Ca_3(PO_4)_2}$ . (М.м.)  $Ca_3(PO_4)_2 = 310$  г/моль.

**Розв'язання:** В цьому випадку рівновага в системі описується схемою:



Знайдемо молярну концентрацію солі ( $X$ ):

$$X = 0,001215/310 = 3,919 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Концентрація йонів  $Ca^{2+}$  у відповідності з наведеною схемою буде дорівнювати  $3X$ ,  $PO_4^{3-} = 2X$ , тоді:

$$\begin{aligned} ДР_{Ca_3(PO_4)_2} &= [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = (3X)^3 \cdot (2X)^2 = 108 \cdot X^5 = \\ &= 108 \cdot (3,919 \cdot 10^{-6})^5 = 1 \cdot 10^{-25} \end{aligned}$$

**Приклад 3.** Змішали по 1 дм<sup>3</sup> 0,5 М розчину барій хлориду і 0,75 М розчину натрій сульфату. Яка концентрація Барію в розчині?  $ДР_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$ .

**Розв'язання:** Знайдемо концентрації  $BaCl_2$  і  $Na_2SO_4$  після розведення:



$$C_{\text{BaCl}_2} = 0,5/2 = 0,25 \text{ моль/дм}^3.$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,75/2 = 0,375 \text{ моль/дм}^3.$$

Натрій сульфат знаходиться в надвишку. Рівноважна концентрація  $\text{SO}_4^{2-}$  буде:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - C_{\text{BaCl}_2} = 0,125 \text{ моль/дм}^3.$$

Рівноважна концентрація  $\text{Ba}^{2+}$  визначається з добутку розчинності:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \text{ДР}_{\text{BaSO}_4} / [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10} / 0,125 \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3.$$

Вміст  $\text{Ba}^{2+}$  в 2 дм<sup>3</sup> розчину складає:  $8 \cdot 10^{-10} \cdot 2 = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$ .

Значення величин ДР дозволяє встановити можливість утворення в даних умовах осаду. В наступних прикладах розглянемо розв'язання задач такого типу.

**Приклад 4.** Чи випаде осад манган(II) гідроксиду (ДР  $\text{Mn}(\text{OH})_2 = 4 \cdot 10^{-14}$ ), якщо до 20 см<sup>3</sup> розчину, що містить  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> манган хлориду, додати 10 см<sup>3</sup> 2М розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ ? ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Розв'язання:** Знаходимо концентрацію йонів Мангану і  $\text{NH}_4\text{OH}$  після розведення:

$$C_{\text{MnCl}_2} = [\text{Mn}^{2+}] = 20 \cdot 2 \cdot 10^{-1} / 30 = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3.$$

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10 / 30 = 6,6 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3 = C_0.$$

Визначимо рівноважну концентрацію  $\text{OH}^-$ , враховуючи константу дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K \cdot C_0} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6,6 \cdot 10^{-1}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Розрахуємо добуток концентрацій йонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$  і порівняємо його з величиною добутку розчинності  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ :

$$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-1} \cdot (3,4 \cdot 10^{-3})^2 = 1,5 \cdot 10^{-6}.$$

Отже, добуток концентрацій йонів значно більший від табличної величини добутку розчинності, тому осад  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  випадає.

**Приклад 5.** Чи випаде осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (магній гідроксиду) (ДР  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$ ), якщо до 25 см<sup>3</sup> розчину, що містить  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{MgCl}_2$  і 0,5 моль/дм<sup>3</sup> амоніаку, додали 8 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Розв'язання:** Розраховуємо молярну концентрацію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
(М.м.)  $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5$  г/моль.

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{NH}_4^+] = 8 \cdot 1000 / 25 \cdot 53,5 = 5,98 \text{ моль/дм}^3 = C_c.$$

Визначаємо концентрацію гідроксид йонів із виразу константи дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$ , враховуючи присутність одноіменного йона ( $\text{NH}_4^+$ ):

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}} C}{C_c} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-1}}{5,98} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Знаходимо добуток концентрацій йонів  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 3 \cdot 10^{-2} \cdot (1,5 \cdot 10^{-6})^2 = 6,75 \cdot 10^{-14}.$$

Одержана величина менша  $\text{ДР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2}$ , тому осад не випадає.

### **Вплив концентрації одноіменного йона на розчинність електроліту**

Добуток активностей йонів у насиченому розчині важкорозчинного електроліту – величина постійна. Тому будь-яке збільшення концентрації одного з йонів, тобто додавання до досліджуваного розчину не еквівалентної кількості осаджувача, або невеликого надлишку його, призводить до повнішого видалення із розчину в осад іншого йона, оскільки добуток активностей йонів перевищить величину їх добутку розчинності при меншій концентрації осаджувача. Це використовують в аналітичній практиці для зменшення розчинності або для досягнення більш повного осадження досліджуваного йона. Наприклад, якщо збільшити концентрацію йонів  $\text{Ba}^{2+}$ , в насиченому розчині  $\text{BaSO}_4$ , то відповідно зменшиться концентрація йона  $\text{SO}_4^{2-}$  і пройде утворення твердої фази. В результаті цього кількість  $\text{BaSO}_4$  у розчині зменшиться, в той час як добуток активностей йонів ( $a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$ ), які знаходяться в розчині, залишиться незмінним і буде дорівнювати добутку розчинності  $\text{BaSO}_4$ .

Необхідно відзначити, що збільшення концентрації одноіменного йона в деяких випадках призводить до протилежного ефекту – розчинність осаду не зменшується, а різко збільшується. Це відбувається тоді, коли осад з надвишком спільного йона утворює розчинну комплексну сполуку. Наприклад, при еквівалентному співвідношенні солі Плюмбуму і калій йодиду утворюється яскраво-жовтий осад  $\text{PbI}_2$ , а в присутності надвишку  $\text{KI}$  осад  $\text{PbI}_2$  розчиняється з утворенням комплексу  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$ .

**Приклад 1.** Знайти розчинність  $\text{AgCl}$ : а) в чистій воді; б) в  $10^{-4}$  М розчині  $\text{KCl}$ ; в) в 0,01 М розчині  $\text{KCl}$ .  $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ .

**Розв'язання:**

**А.** В насиченому розчині  $\text{AgCl}$  йонна сила менша від величини  $10^{-4}$  і розчинність дорівнює:

$$S_{\text{AgNO}_3} = \sqrt{\text{ДР}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

**Б.** При розчиненні  $\text{AgCl}$  в  $10^{-4}$  М розчині  $\text{KCl}$  йонна сила дорівнює  $10^{-4}$ , а відповідно,  $f_{\text{Ag}^+} \approx f_{\text{Cl}^-} \approx 1$ . Розчинність  $\text{AgCl}$  при надвишку йонів  $\text{Cl}^-$  дорівнює концентрації йонів  $\text{Ag}^+$ .

Отже,

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}.$$

Концентрація йонів  $\text{Cl}^-$  з  $\text{AgCl}$  дуже мала порівняно з такою для  $\text{KCl}$ , тому загальна концентрація йонів  $\text{Cl}^-$ :  $[\text{Cl}^-] \approx C_{\text{KCl}}$ .

Отримаємо:

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{C_{\text{KCl}}} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

**В.** В 0,01 М розчині  $\text{KCl}$  йонна сила розчину  $\mu = 0,01$ . Цій йонній силі відповідає середній коефіцієнт активності для однозарядних йонів  $f = 0,89$ . В цьому випадку

$$[\text{Ag}^+] \cdot f_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Cl}^-} = \text{ДР}_{\text{AgCl}}, \text{ але } f_{\text{Ag}^+} \approx f_{\text{Cl}^-} \approx f, \text{ тоді}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot f^2 = \text{ДР}_{\text{AgCl}}.$$

Звідси:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-] \cdot f^2} = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{C_{\text{KCl}} \cdot f^2}.$$

Розчинність солі

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{C_{\text{KCl}} \cdot f^2} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{10^{-2} \cdot 0,89^2} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$$

В результаті додавання до 1  $\text{дм}^3$  насиченого розчину  $\text{AgCl}$   $10^{-4}$  моля  $\text{KCl}$  концентрація йонів Аргентуму знижується в  $1,25 \cdot 10^{-5} / 1,56 \cdot 10^{-6} \approx 8$  разів, а додавання 0,01 моля  $\text{KCl}$  зменшує  $[\text{Ag}^+]$  в  $1,25 \cdot 10^{-5} / 2,0 \cdot 10^{-8} = 625$  разів.

**Приклад 2.** Чи випадє осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при дії на 0,2 н розчину  $\text{MgSO}_4$ : а) рівного об'єму 0,2 н розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; б) рівного об'єму суміші  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , концентрація в цій суміші  $\text{NH}_4\text{OH}$  дорівнює

0,2 н, а  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 2 н. ( $\text{ДР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$ ,  $\text{K}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Розв'язання:** Необхідно від нормальних концентрацій розчинів перейти до молярних. При цьому для  $\text{MgSO}_4$  одержимо 0,1 М; 0,2 М для  $\text{NH}_4\text{OH}$  і 2 М для  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Після змішування розчинів їх загальний об'єм збільшиться в 2 рази, внаслідок чого концентрації речовин відповідно дорівнюватимуть 0,05М; 0,1 М; 1,0 М. Солі  $\text{MgSO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в розчині повністю дисоціюють.

Отже,

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] &= 0,05 \text{ моль/дм}^3, \\ [\text{NH}_4\text{OH}] &\approx 0,1 \text{ моль/дм}^3, \\ [\text{NH}_4^+] &\approx 1,0 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

**А.** Визначаємо концентрацію іонів  $\text{OH}^-$  у розчині при додаванні до  $\text{MgSO}_4$  тільки  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \text{K}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Звідси:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\text{K}_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Тоді:  $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,05 \cdot (1,34 \cdot 10^{-3})^2 = 9,0 \cdot 10^{-8}$ .

Ця величина більша, ніж  $\text{ДР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2}$ . Отже, осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в даному випадку випаде.

**Б.** Розрахуємо концентрацію іонів  $\text{OH}^-$  у розчині амоній гідроксиду в присутності  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



$$\text{K}_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

Звідси:

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{K}_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{1,0} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Добуток концентрацій іонів  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$  дорівнює:

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,05 \cdot (1,8 \cdot 10^{-6})^2 = 1,6 \cdot 10^{-13},$$

тобто менший за добуток розчинності  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Тому при внесенні в розчин іонів  $\text{NH}_4^+$  осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  не випадає.

## Вплив сторонніх електролітів на розчинність осаду (сольовий ефект)

Додавання добрерозчинної солі, що не має одноіменних йонів з осадом, збільшує йонну силу розчину, зменшує коефіцієнти активності йонів важкорозчинного електроліту. Враховуючи, що добуток активностей йонів

$$a_{M^+} \cdot a_{X^-} = [M^+] \cdot f_{M^+} \cdot [X^-] \cdot f_{X^-} = \text{ДР}_{MX}^a \quad (27)$$

є величина постійна, то при зменшенні коефіцієнтів активності збільшується рівноважна концентрація йонів  $M^+$  і  $X^-$ , тобто відбувається розчинення осаду. Підвищення розчинності осадів в присутності сторонніх електролітів називається *сольовим ефектом*.

Розчинність важкорозчинного бінарного електроліта  $MX$  (з урахуванням коефіцієнтів активності) рівна:

$$S = [M^+] = [X^-] = \sqrt{\text{ДР}_{MX}^a / f_{M^+} \cdot f_{X^-}} \quad (28)$$

**Приклад.** Як зміниться розчинність осаду  $AgBr$ , якщо до 1 дм<sup>3</sup> насиченого розчину цієї солі над осадом додати 0,1 моль  $KNO_3$ ?  $\text{ДР}_{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ .

**Розв'язання:** При такій малій величині добутку розчинності йонна сила насиченого розчину  $AgBr$  значно менша, ніж  $10^{-4}$ . Тому розчинність можна визначити за формулою:

$$S_{AgBr} = \sqrt{\text{ДР}_{AgBr}} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Після додавання  $KNO_3$  йонна сила розчину зростає до  $\mu = 0,1$  (концентрацією йонів  $Ag^+$  і  $Br^-$  можна знехтувати). Цій йонній силі відповідає середній коефіцієнт активності  $f = 0,78$ . Розчинність  $AgBr$  у даному випадку дорівнює:

$$S'_{AgBr} = \frac{1}{f} \sqrt{\frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{0,78}} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, розчинність  $AgBr$  при додаванні 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $KNO_3$  збільшиться в

$$S'/S = 1,13 \cdot 10^{-6} / 8,8 \cdot 10^{-7} = 1,3 \text{ рази.}$$

## Вплив рН на розчинність осадів

Дія будь-якої кислоти на малорозчинні солі сильних кислот, наприклад,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ , незначна. Вона аналогічна дії інших електролітів, які не мають спільних іонів, тобто розчинність зростає за рахунок збільшення йонної сили розчину.

Розчинність осадів, утворених аніонами слабких кислот, підвищується зі збільшенням концентрації водневих іонів.

Розглянемо рівновагу в насиченому розчині солі  $\text{MA}$  ( $\text{A}^-$  – аніон слабкої одноосновної кислоти) в присутності іонів гідрогену.



Константа рівноваги буде такою:

$$K = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} \quad (30)$$

Помноживши чисельник і знаменник на  $[\text{A}^-]$ , отримаємо:

$$K = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{HA}] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{D_{\text{PMA}}}{K_{\text{HA}}} \quad (31)$$

Отже, розчинність осаду в кислотах залежить від співвідношення величин його добутку розчинності й константи дисоціації слабкої кислоти, що утворює осад. Чим воно менше, тим важче така сіль розчиняється в кислотах.

Концентрація аніонів слабкої кислоти залежить від концентрації водневих іонів у розчині. При внесенні в розчин кислоти  $\text{HA}$  або її розчинної солі, загальна концентрація реагенту ( $C_{\text{заг.}}$ ) при даному  $p\text{H}$  може бути виражена так:

$$C_{\text{заг.}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (32)$$

Знаходимо концентрацію  $\text{HA}$  із виразу константи дисоціації кислоти:

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} \quad (33)$$

Підставивши це значення в рівняння (4), отримаємо:

$$C_{\text{заг.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} + [\text{A}^-] \quad (34)$$

$$\text{Звідси:} \quad [\text{A}^-] = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}} \quad (35)$$

Якщо  $[\text{H}^+] \gg K_{\text{HA}}$ , рівняння спрощується:

$$[A^-] = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot K_{\text{HA}}}{[H^+]} \quad (36)$$

Якщо  $K_{\text{HA}} \gg [H^+]$ , то  $[A^-] = C_{\text{заг.}}$ .

Рівняння (35) дозволяє розрахувати при даному  $pH$  рівноважну концентрацію аніонів реагенту, який утворює малорозчинну сполуку з тим чи іншим катіоном. Можна також знайти концентрацію водневих йонів, при якій  $[A^-]$  буде дорівнювати заданій величині. Ці дані необхідні для з'ясування умов осадження малорозчинних солей.

**Приклад 1.** Чи випаде осад  $\text{CaF}_2$ , якщо до 0,01 М розчину  $\text{CaCl}_2$ , що містить 1 М  $\text{HCl}$ , додати 0,1 М  $\text{NaF}$  ?  $DP_{\text{CaF}_2} = 3,2 \cdot 10^{-11}$ ;  $K_{\text{HF}} = 6,6 \cdot 10^{-4}$ .

**Розв'язання:** Знайдемо рівноважну концентрацію  $F^-$  за рівнянням (36), оскільки  $[H^+] \gg K_{\text{HF}}$ .

$$[F^-] = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot K_{\text{HF}}}{[H^+]}$$

За умовою  $C_{\text{заг.}} = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[H^+] = 1$  моль/дм<sup>3</sup>;

$$[F^-] = 0,1 \cdot 6,6 \cdot 10^{-4} / 1 = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Розраховуємо добуток концентрацій йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $F^-$ :

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot (6,6 \cdot 10^{-5})^2 = 4,35 \cdot 10^{-11}.$$

Порівняння одержаного значення з величиною  $DP_{\text{CaF}_2}$  показує, що осад повинен випасти.

**Приклад 2.** Знайти розчинність  $\text{BaF}_2$  в 0,1  $\text{HCl}$ .  $DP_{\text{BaF}_2} = 1,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_{\text{HF}} = 6,6 \cdot 10^{-4}$ .

**Розв'язання:** В цих умовах має місце рівновага:



Позначимо розчинність осаду через  $X$ . Тоді концентрація йонів  $\text{Ba}^{2+}$  буде також дорівнювати  $X$ ; загальна концентрація  $\text{HF}$  і її аніонів  $C_{\text{заг.}}$  – відповідно  $2X$ . Знайдемо концентрацію  $F^-$ :

$$[F^-] = \frac{2X \cdot K_{\text{HF}}}{[H^+] + K_{\text{HF}}} = \frac{2 \cdot 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot X}{1 \cdot 10^{-1} + 6,6 \cdot 10^{-4}} = 1,3 \cdot 10^{-2} X.$$

Із величини ДР осаду можна знайти X:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 &= X \cdot (1,3 \cdot 10^{-2} X)^2 = \text{ДР} = 1,7 \cdot 10^{-6}, \\ 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot X^3 &= 1,7 \cdot 10^{-6}, \\ X &= \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-2}} = 2,15 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

В розчинах солей слабких двоосновних кислот загальна концентрація реагенту при конкретному  $pH$  складається із концентрації недисоційованих молекул кислоти  $\text{H}_2\text{A}$  та її аніонів  $\text{HA}^-$  і  $\text{A}^{2-}$ :

$$C_{\text{заг.}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]. \quad (37)$$

Рівноважну концентрацію аніона визначають за формулою:

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2}. \quad (38)$$

При умові, що  $[\text{H}^+] \gg K_1$  вираз спрощується, приймаючи вигляд:

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2}. \quad (39)$$

Залежність концентрації аніонів реагенту від концентрації водневих йонів має велике значення для обґрунтування умов розділення йонів металів в гідроген сульфідному методі аналізу.

Гідроген сульфід є слабкою двоосновною кислотою, константи дисоціації її дорівнюють:

$$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}; K_2 = 1,0 \cdot 10^{-15}.$$

При  $pH < 5,0$  для знаходження  $[\text{S}^{2-}]$  можна користуватись спрощеним виразом:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \quad (40)$$

В насиченому розчині  $\text{H}_2\text{S}$   $C_{\text{заг.}} = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. Звідси:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2} \quad (41)$$

**Приклад 3.** При якій концентрації водневих йонів буде практично повністю осаджуватися  $\text{CdS}$ ? ( $\text{ДР}_{\text{CdS}} = 7,0 \cdot 10^{-28}$ ).

**Розв'язання:** Умови практично повного осадження відповідають концентрації йонів в насиченому розчині, що дорівнює  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Концентрація  $\text{S}^{2-}$  повинна дорівнювати:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{7 \cdot 10^{-28}}{1 \cdot 10^{-5}} = 7 \cdot 10^{-23} \text{ моль/дм}^3.$$



Максимальна концентрація  $H^+$ , при якій ще проходиме практично повне осадження  $CdS$ , буде дорівнювати:

$$[H^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-23} / 7 \cdot 10^{-23}} = \sqrt{0,16} = 0,4 \text{ моль/дм}^3.$$

**Приклад 4.** Чи відбуватиметься осадження  $ZnS$  при  $pH = 0,5$ , якщо через  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин  $ZnCl_2$  пропускати до насичення газоподібний  $H_2S$ ?  $DP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$ .

**Розв'язання:** Обчислимо концентрацію йонів  $H^+$ :

$$pH = 0,5; \quad \lg[H^+] = -0,5; \quad [H^+] = 0,3 \text{ моль/дм}^3.$$

Знайдемо концентрацію йонів  $S^{2-}$ :

$$[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-23} / 9 \cdot 10^{-2} = 0,11 \cdot 10^{-21} = 1,1 \cdot 10^{-22} \text{ моль/дм}^3.$$

Розрахуємо добуток концентрацій йонів:

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,1 \cdot 10^{-22} = 1,1 \cdot 10^{-24}.$$

Осад  $ZnS$  не випадає.

## АНАЛІЗ КАТІОНІВ

### Перша група катіонів

#### Характеристика групи

До першої аналітичної групи відносяться катіони лужних металів: Калію, Натрію, а також катіон амонію  $\text{NH}_4^+$ . Будова електронних оболонок йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$  подібна до будови електронних оболонок атомів інертних газів  $\text{Ar}$  і  $\text{Ne}$  відповідно. Поляризаційна здатність цих катіонів мала, бо вони мають великі радіуси. Катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  утворюють сполуки з йонним типом хімічного зв'язку, які добре розчиняються у воді. Тому катіони I аналітичної групи не мають групового реактиву. Йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$  стійкі до дії окисників і відновників.

Гідратовані йони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{NH}_4^+$  безбарвні. Солі цих йонів мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони. Наприклад:  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  – жовтий,  $\text{KMnO}_4$  – фіолетовий.

Сполуки  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$  легко утворюють пересичені розчини. Тому рекомендується стимулювати утворення центрів кристалізації осадів (необхідно терти скляною паличкою внутрішню стінку пробірки, в якій відбувається реакція).

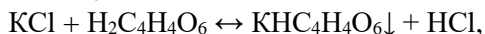
#### Реакції катіонів Калію

**Дія  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .** Найбільш чутливим реактивом на йон  $\text{K}^+$  є натрій гексанітрокобальтат(III). При дії на нейтральний або підкислений ацетатною кислотою розчин солі Калію цим реактивом випадає жовтий кристалічний осад  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :

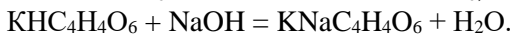
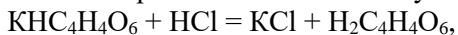


Осад нерозчинний в ацетатній кислоті, але розчиняється в сильних кислотах, утворюючи нестійку кислоту  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

**Дія  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .** Тартратна кислота або натрій гідротартрат  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  виділяє із нейтральних та слабокислих, концентрованих, охолоджених розчинів солей Калію білий кристалічний осад калій гідротартрату  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ :

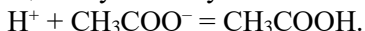


який легко розчинний в мінеральних кислотах та лугах:



Для підвищення чутливості реакції до розчину додають невеликий надвишок натрій ацетату, який, взаємодіючи з  $\text{HCl}$ , що

виділяється, утворює ацетатну кислоту:

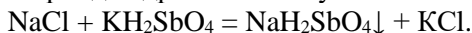


Остання з надвишком натрій ацетату утворює буферну суміш, яка й регулює рН розчину. Осад  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  часто виділяється не зразу, але якщо розчин потрясти та залишити, то спочатку з'являється біла каламуть, а потім виділяється білий кристалічний осад. Можна потерти скляною паличкою стінки пробірки.

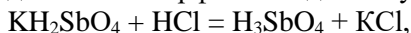
**Забарвлення полум'я.** Солі Калію, внесені на платиновій дротині в безбарвне полум'я пальника, забарвлюють його в фіолетовий колір. У присутності солей Натрію, які забарвлюють полум'я в жовтий колір, полум'я необхідно спостерігати через індигову призму, яка поглинає жовті промені. Тільки тоді фіолетове забарвлення добре видно. Платинову дротину перед дослідом змочують концентрованою хлоридною кислотою і прожарюють. Цю операцію повторюють до тих пір, поки полум'я не перестане забарвлюватись. Для реакції використовують хлористі солі як найбільш леткі.

### Реакції катіонів Натрію

**Дія  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ .** Калій дигідрогенстиббат  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  з нейтральними або слаболужними розчинами солей Натрію утворює білий кристалічний осад натрій дигідрогенстибату:

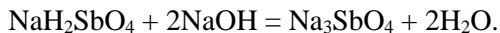


Утворення осаду проходить повільно і може бути пришвидшене охолодженням розчину, перемішуванням і потиранням скляною паличкою стінок пробірки. Осад випадає із концентрованих розчинів. Досліджуваний розчин не повинен бути кислим, оскільки в присутності вільних кислот випадає білий аморфний осад метасурм'яної кислоти:



Якщо розчин має кислу реакцію (проба на лакмус), то його нейтралізують розчином  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Осад  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  розчиняється у воді при нагріванні та в розчинах лугів внаслідок утворення більш розчинної середньої солі – натрій стибату:



**Дія  $\text{Mg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ .** При дії магній ураніацетату на підкислений ацетатною кислотою розчин солі Натрію виділяється зелено-жовтий кристалічний осад натрій магній ураніацетату:



Кристали жовтого кольору виділяються також у присутності солей Цинку або Кобальту; при цьому утворюються потрійні солі складу  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$ , або  $\text{NaCo}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$ . Всі ці солі розчинні в мінеральних кислотах і легко розкладаються при дії лугу.

**Забарвлення полум'я.** Леткі солі Натрію забарвлюють безбарвне полум'я пальника в яскраво-жовтий колір. Дослід проводять аналогічно, як і з солями Калію. Відкриття катіонів  $\text{Na}^+$  за забарвленням полум'я не надійне, оскільки жовте забарвлення з'являється також у відсутності Натрію в досліджуваному розчині і пов'язане з тим, що солі Натрію знаходяться у великій кількості в повітрі.

### Реакції катіонів амонію

**Дія реактиву Несслера.** Для відкриття малих кількостей амоніаку використовують реактив Несслера (лужний розчин комплексної солі калій тетраїодидмеркуріату  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ), який з розчинами солей амонію утворює аморфний червоно-бурий осад йодиду оксодимеркурамонію:



Реакція дуже чутлива та використовується в санітарно-хімічному аналізі для визначення слідів амоніаку й солей амонію в питній воді.

**Дія  $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$ .** До розчину амонійної солі додають надвишок лугу, обережно нагрівають і в пари вносять вологий лакмусовий папірець. Амоніак, що виділяється, поглинається вологою, утворюючи  $\text{NH}_4\text{OH}$  і лакмус синіє. Необхідно запобігати попаданню крапель лужного розчину на папірець, оскільки синя пляма може з'явитися й у відсутності амоніаку.



Амоніак виявляють також за різким запахом.

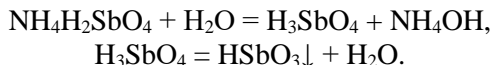
Якщо при цьому випробуванні потримати над гарячим розчином фільтрувальний папір, змочений розчином  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , то в присутності амоніаку з'явиться чорно-сіра пляма, обумовлена виділенням металічної ртуті:



**З натрій гідротартратом  $\text{NaH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  і з натрій гексанітрокобальтатом  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$**  йони амонію утворюють аналогічні осаді та при тих же умовах, що і йони Калію. Отже, йони  $\text{NH}_4^+$  заважають відкриттю йонів  $\text{K}^+$  цими реактивами.

**Калій дигідрогенстибіат**  $KH_2SbO_4$  з солями амонію виділяє білий аморфний осад метастибіатної кислоти  $HSbO_3$ . Реакцію проводять так само, як і з солями Натрію.

Виділення  $HSbO_3$  пояснюється тим, що в водних розчинах амоній дигідрогенстибіат піддається гідролізу, утворюючи нестійку ортостибіатну кислоту, яка розкладається на метастибіатну кислоту і воду:



Йони амонію заважають відкриттю катіонів Натрію дією калій дигідрогенстибіату, але реакцією з уранілацетатом вони можуть бути відкриті в присутності йонів амонію. Використання останньої реакції обмежене в зв'язку з дефіцитністю реактиву.

**Видалення йонів амонію.** Йони амонію заважають відкриттю йонів Калію і Натрію (у випадку відсутності уранілацетату), тому при аналізі суміші катіонів першої групи йони амонію відкривають на початку перед виявленням йонів  $K^+$  і  $Na^+$ . Якщо йон  $NH_4^+$  виявлений, його необхідно повністю вилучити з розчину. Для цього розчин підкислюють нітратною кислотою, випаровують у фарфоровій чашці, після чого сухий залишок прожарюють у полум'ї пальника до повного вилучення йонів амонію (проба з реактивом Несслера):



Осад розчиняють у невеликій кількості гарячої води та відфільтровують; нерозчинні домішки не досліджують.

В окремих порціях фільтрату визначають йони  $K^+$  і  $Na^+$ .

## **Хід систематичного аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи**

### **1. Проба на наявність катіонів $NH_4^+$ .**

Пробу на наявність солей амонію в досліджуваному розчині виконують тому, що йони амонію перешкоджають виявленню йонів  $K^+$ ,  $Na^+$ . Для їх виявлення відбирають кілька крапель досліджуваного розчину та додають 3-4 краплі реактиву Несслера. Поява бурого осаду свідчить про наявність у розчині цих солей.

Визначити присутність катіонів  $NH_4^+$  можна й іншим способом. У пробірку вносять 3-4 краплі досліджуваного розчину, додають 4-5 крапель 2М розчину луку й нагрівають на слабкому полум'ї газового пальника до кипіння. Виділення амоніаку свідчить про наявність солей

амонію. Амоніак можна виявити за запахом або за посинінням вологого лакмусового папірця.

**Видалення йонів амонію** проводять згідно методики приведеної вище.

## 2. Виявлення катіонів Натрію і Калію.

В окремих порціях розчину виконують якісні реакції на наявність йонів Натрію реакцією з калій дигідрогенстибіатом і пробу на наявність катіонів Калію – з натрій кобальтинітритом.

Результати контрольного аналізу та рівняння реакцій, які при аналізі виявилися позитивними, записують у протокол і роблять висновок про наявність тих чи інших катіонів першої аналітичної групи.

## Друга група катіонів

### Характеристика групи

До другої аналітичної групи належать катіони  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ . *Груповим реактивом є хлоридна кислота, яка утворює з переліченими катіонами нерозчинні у воді й кислотах хлориди:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  і  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .* Отже, катіони II аналітичної групи можна виділити із суміші інших катіонів за допомогою хлоридної кислоти.

Хлориди катіонів цієї аналітичної групи характеризуються різною розчинністю у воді. Найбільшу розчинність має  $\text{PbCl}_2$  (11,0 г/дм<sup>3</sup> за температури 20°C), найменшу –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>). Причому розчинність хлоридів неоднаково залежить від температури. За температури 100°C розчинність  $\text{PbCl}_2$  збільшується в 3 рази, тоді як розчинність інших хлоридів практично не змінюється. Цю особливість використовують у ході систематичного аналізу, для того щоб відділити катіони  $\text{Pb}^{2+}$  від катіонів  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Катіони II аналітичної групи утворюють нерозчинні сульфати, сульфіді, хромати, фосфати, арсеніти, арсенати, гідроксиди (оксиди) та карбонати, що пояснюється високою поляризаційною дією цих катіонів.

Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення, а для йонів  $\text{Hg}_2^{2+}$  – реакції окиснення-відновлення (особливо реакції диспропорціонування). Тому систематичний хід аналізу суміші катіонів II аналітичної групи базується на реакціях осадження, комплексоутворення й окиснення-відновлення.

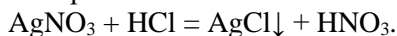
Реакції комплексоутворення з амоніаком використовуються в систематичному ході аналізу для розділення  $\text{AgCl}$  і  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  та одночасно виявлення йонів  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Солі катіонів II аналітичної групи в більшості безбарвні, але інколи вони мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони.

**Ртуть і розчинні солі Меркурію дуже отруйні. Розчини солей Меркурію, а також розчини, що містять солі Аргентуму зливають в окремі посудини.**

### Реакції катіонів Аргентуму

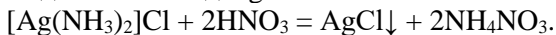
**Дія HCl і KCl.** Розведена хлоридна кислота та розчинні хлориди виділяють із розчинів солей Аргентуму білий сироподібний осад аргентум хлориду, який темніє на світлі внаслідок розкладу з виділенням металічного срібла:



Осад AgCl не розчиняється в розведених кислотах, але розчиняється в гідроксиді амонію з утворенням комплексної солі амоніаку Аргентуму  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ :

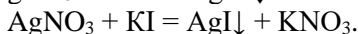
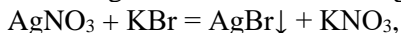


При додаванні до розчину комплексної солі Аргентуму нітратної кислоти знову виділяється осад AgCl:



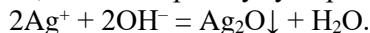
Аргентум хлорид також добре розчиняється в розчинах амонійних солей, калій ціаніди, натрій тіосульфаті, меркурій(II) нітраті з утворенням відповідних комплексних йонів.

**Дія KBr і KI.** Розчинні броміди та йодиди утворюють з йонами Аргентуму важкорозчинні AgBr світло-жовтого і AgI жовтого кольору:



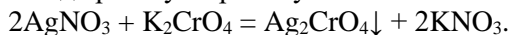
Аргентум бромід погано розчиняється в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а аргентум йодид в  $\text{NH}_4\text{OH}$  нерозчинний.

**Дія NaOH і KOH.** Їдкі луги виділяють із розчинів солей Аргентуму не гідроксид, а оксид Аргентуму чорного кольору:



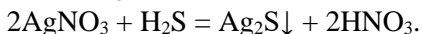
Осад  $\text{Ag}_2\text{O}$  не розчиняється в надвишку реактиву, але розчинний у розведених  $\text{HNO}_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Дія  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .** Хромат Калію з катіонами Аргентуму утворює цегляно-червоний осад аргентум хромату:

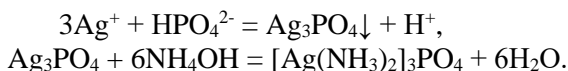


Осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  розчиняється в  $\text{HNO}_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ , але нерозчинний в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Дія  $H_2S$ .** Гідроген сульфід як у кислому, так і в лужному середовищі з йонами Аргентуму утворює чорний осад аргентум сульфід  $Ag_2S$ , який не розчиняється в розведеній  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  і  $NH_4OH$ , але розчиняється в 2 н.  $HNO_3$ :



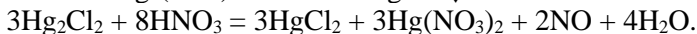
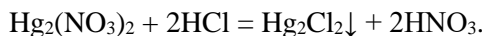
**Дія  $Na_2HPO_4$ .** Натрій гідрофосфат виділяє із розчинів солей Аргентуму аргентум фосфат жовтого кольору, розчинний в амоніаку, амонійних солях і кислотах:



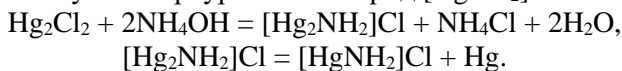
### Реакції катіонів $Hg_2^{2+}$

У сполуках Меркурію(I) останній перебуває у вигляді групи атомів  $-Hg-Hg-$ , де кожний атом двовалентний, але одна із валентностей використовується на сполучення атомів Меркурію між собою. При електролітичній дисоціації сполук Меркурію(I) групування атомів не руйнується, і в розчині міститься складний йон  $Hg_2^{2+}$ .

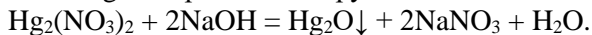
**Дія  $HCl$ .** Розведена хлоридна кислота осаджує з розчинів солей Меркурію(I) білий порошкоподібний осад хлориду (каломель)  $Hg_2Cl_2$ , нерозчинний у надлишку реактиву, але розчинний (на відміну від  $AgCl$ ) в нітратній кислоті:



При дії водного розчину амоніаку білий осад  $Hg_2Cl_2$  чорніє внаслідок виділення металічної ртуті; при цьому утворюється комплексна сполука – меркурамоній хлорид  $[HgNH_2]Cl$ :

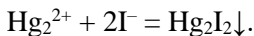


**Дія  $NaOH$  і  $KOH$ .** Їдкі луги осаджують із розчинів солей Меркурій(I) оксид  $Hg_2O$  чорного кольору:

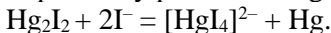


Осад  $Hg_2O$  розчиняється в нітратній і концентрованій ацетатній кислотах з утворенням відповідних солей.

**Дія  $KI$ .** Калій йодид з катіонами  $Hg_2^{2+}$  утворює жовто-зелений осад  $Hg_2I_2$ :

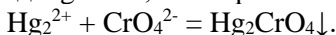


Великий надлишок реактиву розкладає  $Hg_2I_2$ :





**Дія  $K_2CrO_4$ .** Калій хромат виділяє із розчинів одновалентного Меркурію червоний осад  $Hg_2CrO_4$ , важкорозчинний в нітратній кислоті:

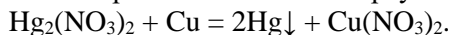


**Дія  $H_2S$ .** Гідроген сульфід з йонами  $Hg_2^{2+}$  утворює чорний осад меркурій сульфід  $HgS$  з домішками металічної ртуті:



Осад не розчиняється в розведених кислотах. Меркурій(I) сульфід  $Hg_2S$  в даному випадку не утворюється, внаслідок того, що  $HgS$  – менш розчинна сполука.

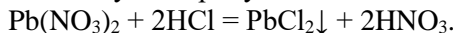
**Відновлення катіонів  $Hg_2^{2+}$  до металічної ртуті.** На очищену мідну пластинку наносять краплю розчину  $Hg_2(NO_3)_2$ . Через деякий час на пластинці з'являється сіра пляма металічної ртуті:



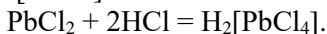
Розчин  $Cu(NO_3)_2$  змивають водою та протирають поверхню фільтрувальним папером, пляма при цьому стає блискучою.

### Реакції катіонів $Pb^{2+}$

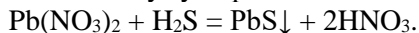
**Дія  $HCl$ .** Розведена хлоридна кислота з катіонами Плюмбуму утворює білий осад плюмбум хлориду  $PbCl_2$ :



Осадження неповне внаслідок значної розчинності солі  $PbCl_2$  (1 г в 100 г  $H_2O$  при  $25^\circ C$ ). При кип'ятінні осад розчиняється повністю; після охолодження виділяються голкоподібні кристали  $PbCl_2$ . У концентрованій хлоридній кислоті розчиняється з утворенням комплексної сполуки  $H_2[PbCl_4]$ :



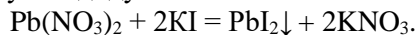
**Дія  $H_2S$ .** Гідроген сульфід виділяє із кислих, нейтральних і лужних розчинів солей Плюмбуму чорний осад плюмбум сульфід  $PbS$ :



Осад  $PbS$  не розчиняється в розведених кислотах і лугах, але розчиняється в 2 н. розчині  $HNO_3$  при кип'ятінні з виділенням вільної сірки:



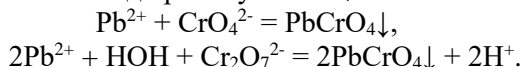
**Дія  $KI$ .** Калій йодид при взаємодії з йонами Плюмбуму утворює жовтий осад плюмбум йодиду  $PbI_2$ :



Плюмбум йодид розчиняється при кип'ятінні розчину і легко розчинний в ацетатній кислоті при нагріванні. Якщо осад перекристалізувати з ацетатного розчину, то він виділяється у вигляді

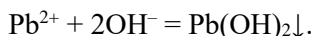
характерних блискучих золотисто-жовтих кристалів. Осад  $PbI_2$  розчиняють при кип'ятінні в невеликому об'ємі розведеної ацетатної кислоти, а потім одержаний розчин повільно охолоджують. Ця реакція – одна з найкрасивіших реакцій в якісному аналізі, але не дуже чутлива і використовується тільки для визначення великих кількостей Плюмбуму.

**Дія  $K_2CrO_4$  і  $K_2Cr_2O_7$ .** Калій хромат і дихромат осаджує із розчинів солей жовтий осад хромату  $PbCrO_4$ :

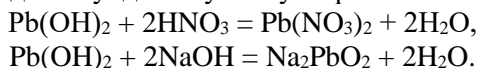


Плюмбум хромат нерозчинний в  $CH_3COOH$  і в 2 н.  $HNO_3$  (на відміну від  $Ba^{2+}$  і  $Bi^{3+}$ ), нерозчинний в  $NH_4OH$  (на відміну від  $Ag^+$ ), але помітно розчинний в 2 н. нітратній кислоті і малорозчинний в їдких лугах (на відміну від  $Ba^{2+}$  і  $Bi^{3+}$ ). Хлоридна кислота також руйнує плюмбум хромат.

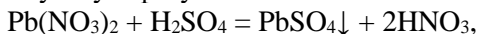
**Дія  $NaOH$  і  $KOH$ .** Їдкі луги, а також  $NH_4OH$  при взаємодії з солями Плюмбуму утворюють білий осад плюмбум гідроксиду  $Pb(OH)_2$ :



Осад  $Pb(OH)_2$  володіє амфотерними властивостями, тому розчиняється в надлишку їдких лугів з утворенням плюмбітів:



**Дія  $H_2SO_4$ .** Сульфатна кислота з йонами Плюмбуму утворює білий осад плюмбум сульфату  $PbSO_4$ :



Осад  $PbSO_4$  розчинний у концентрованих  $H_2SO_4$  і  $HCl$ , розчинає сильних лугів при нагріванні, амоній тартраті та цитраті.

## Хід систематичного аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи

### 1. Осадження катіонів другої аналітичної групи

У пробірку вносять 2–3 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину і додають розчин хлоридної кислоти  $HCl$  (1:3) до повного виділення осаду. Після відстоювання осаду перевіряють повноту осадження (розчин не повинен каламутіти після додавання хлоридної кислоти). Осад, у якому містяться аргентум, плюмбум і меркурій(I) хлориди, відокремлюють від розчину методом центрифугування або фільтрування.

## 2. Дослідження осаду

**Виявлення катіонів  $Pb^{2+}$ .** До осаду аргентум, плюмбум і меркурій(I) хлоридів додають 2 см<sup>3</sup> гарячої води, добре перемішують і кілька хвилин нагрівають на водяній бані. Йони Плюмбуму переходять у розчин, в якому їх виявляють за допомогою калій йодиду або калій хромату.

**Виявлення йонів  $Hg^{2+}$ .** До осаду, що залишився після оброблення гарячою водою, додають приблизно 1 см<sup>3</sup> концентрованої розчину амоній гідроксиду та акуратно перемішують. Почорніння осаду свідчить про наявність йонів Hg(I). Осад відокремлюють центрифугуванням, а прозорий розчин переносять в іншу пробірку.

**Виявлення йонів  $Ag^+$ .** До кількох крапель аміачного розчину, одержаного після відокремлення йонів  $Hg^{2+}$ , додають 3-4 краплі концентрованої розчину нітратної кислоти та перемішують. Утворення білого осаду AgCl свідчить про наявність у досліджуваному розчині йонів Аргентуму.

## Третя група катіонів

### Характеристика групи

До третьої аналітичної групи належать катіони s<sup>2</sup>-елементів: Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>.

У періодичній системі відповідні хімічні елементи розміщені в ПА групі, належать до лужноземельних металів, отже, за активністю вони дещо поступаються лужним металам. Електронна конфігурація цих йонів подібна до електронної конфігурації інертних газів, тобто є стійкою. Досить висока поляризуєча дія катіонів третьої аналітичної групи призводить до того, що більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати.

Груповим реактивом є 1М сульфатна кислота  $H_2SO_4$  у присутності етилового спирту, що забезпечує осадження катіонів цієї групи у вигляді сульфатів:  $CaSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ . Катіони II аналітичної групи також осаджуються сульфатною кислотою, тому заважають відділенню III групи катіонів. Останні осаджують груповим реагентом (1М  $H_2SO_4$  +  $C_2H_5OH$ ) лише після відділення катіонів II аналітичної групи. Катіони IV – VI аналітичних груп не осаджуються сульфатною кислотою та залишаються в розчині.

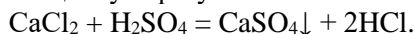
Подальший хід аналізу катіонів третьої аналітичної групи базується на переведенні осадів сульфатів катіонів цієї групи в карбонати, які розчиняють в ацетатній кислоті.

Для катіонів III аналітичної групи реакції окиснення-відновлення не характерні, тому що вони мають постійний ступінь окиснення (+2).

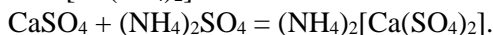
Більшість сполук, що містять катіони цієї аналітичної групи, білого кольору, а їх розчини безбарвні. Кольорові сполуки утворюються лише із забарвленими аніонами, наприклад,  $\text{BaCrO}_4$  жовтого кольору.

### Реакції катіонів Кальцію

**Дія  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Сульфатна кислота, а також сульфати лужних металів виділяють із дуже концентрованих розчинів солей Кальцію білий кристалічний осад кальцій сульфату  $\text{CaSO}_4$ :

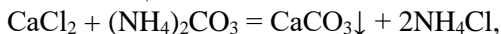


Осад розчиняється в надвишку амоній сульфату з утворенням комплексного аніона  $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ :

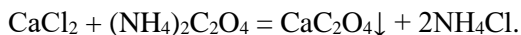


Якщо на краплину розчину кальцій хлориду, поміщену на предметному склі, подіяти краплиною 2 н розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і обережно випарувати, то під мікроскопом можна спостерігати голкоподібні кристалики гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , які легко відрізнити від дрібних кристалів  $\text{BaSO}_4$ .

**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .** Амоній карбонат виділяє із нейтральних розчинів солей Кальцію білий кристалічний осад  $\text{CaCO}_3$ , розчинний у мінеральних кислотах і в ацетатній:



**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .** Дуже чутливою реакцією на йони Кальцію є одержання його оксалату. Амоній оксалат осаджує з нейтральних або ацетатних розчинів солей Кальцію білий кристалічний осад, легко розчинний у мінеральних кислотах, але нерозчинний в ацетатній кислоті:



Йони  $\text{Ba}^{2+}$  утворюють аналогічні осади і тому повинні бути попередньо видалені. Магній при великій концентрації також частково випадає в осад, тому краще відкривати Кальцій після того, як він буде відокремлений від Магнію.

**Дія  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** При дії калій фероціаніду на розчинні солі Кальцію в присутності амоній хлориду утворюється білий кристалічний

осад подвійної солі складу  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :

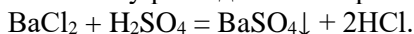


Йони Магнію заважають проведенню реакції, оскільки утворюють аналогічний осад складу  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Йони, Барію осаджуються тільки при дуже високих концентраціях, тому реакції не заважають.

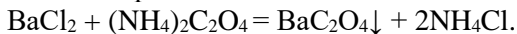
**Забарвлення полум'я.** Леткі солі Кальцію забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника з цегляно-червоний колір.

### Реакції катіонів Барію

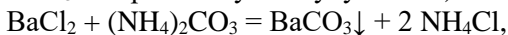
**Дія  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Розведена сульфатна кислота, а також розчинні сульфати виділяють із розчинів солей Барію білий кристалічний осад барій сульфату, нерозчинний у розведених мінеральних кислотах:



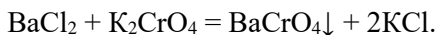
**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .** Амоній оксалат утворює з розчинами солей Барію білий кристалічний осад  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ , розчинний у розведених мінеральних кислотах і нерозчинний в ацетатній кислоті:



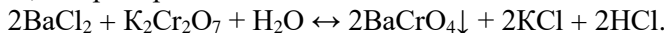
**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** Амоній карбонат, а також карбонати лужних металів виділяють при нагріванні із нейтральних розчинів солей білий кристалічний осад барій карбонату, розчинний у мінеральних кислотах і в ацетатній кислоті. (Сульфатна кислота переводить осад  $\text{BaCO}_3$  в нерозчинну сполуку  $\text{BaSO}_4$ ):



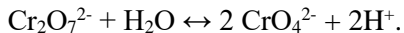
**Дія  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  і  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .** Калій хромат  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  утворює з йонами Барію жовтий осад барію хромату, розчинний у хлоридній і нерозчинний в ацетатній кислоті:



При дії  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на солі Барію у вигляді осаду виділяється не барій дихромат, а барій хромат:

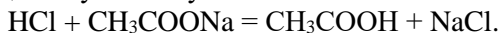


Утворення  $\text{BaCrO}_4$ , а не  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$  пояснюється тим, що в розчині дихромату існує рівновага:



Барій хромат менш розчинний, ніж дихромат, і рівновага зсувається вправо. Із рівняння видно, що в результаті реакції виділяється сильна кислота, яка запобігає повному виділенню Барію. Якщо до розчину додати натрій ацетат, то сильна кислота витісняє в

розчин слабку ацетатну кислоту:

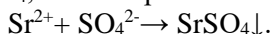


Кислотність розчину зменшується і  $\text{BaCrO}_4$  виділяється повністю. Цією реакцією користуються не тільки для виявлення йонів  $\text{Ba}^{2+}$ , але і відокремлення їх від йонів Кальцію.

**Забарвлення полум'я.** Леткі солі Барію (хлориди) забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника в жовто-зелений колір. Для перетворення нелетких солей Барію в хлориди, сіль змочують концентрованою хлоридною кислотою, замішують у кашоподібну масу, а потім вносять невелику порцію її на вущі платинової дротини в полум'я пальника.

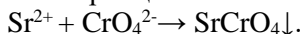
### Реакції катіонів Стронцію

**З груповим реактивом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (сульфатною кислотою).** Сульфатна кислота або її розчинні солі утворюють з розчинами солей Стронцію білий осад  $\text{SrSO}_4$ , який не розчиняється у воді й кислотах:



**Реакція з гіпсовою водою.** Гіпсова вода (насичений розчин  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) утворює з катіонами  $\text{Sr}^{2+}$  білий осад стронцій сульфату, ( $\text{DP} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ ). Гіпсова вода є характерним реактивом для виявлення йонів Стронцію, однак цю реакцію не можна проводити за наявності катіонів  $\text{Ba}^{2+}$ , оскільки Барій також утворює білий осад барій сульфату ( $\text{DP} = 1,1 \cdot 10^{-11}$ ). При цьому  $\text{Ba}^{2+}$  утворює осад  $\text{BaSO}_4$  за звичайних умов, а  $\text{Sr}^{2+}$  – після нагрівання розчину.

**Реакція з калій хроматом.** Розчинні солі хроматної кислоти виділяють із розчинів солей Стронцію жовтий осад стронцій хромату:



**Забарвлення полум'я.** Леткі солі Стронцію забарвлюють полум'я газового пальника в карміново-червоний колір.

### Хід систематичного аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи

**1. Осадження катіонів у вигляді сульфатів.** У пробірку вносять 2–3 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину, 1 см<sup>3</sup> етанолу й додають 1М розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до припинення виділення осаду. Після відстоювання, перевіряють повноту осаження (розчин не повинен каламутніти при додаванні надвишку кислоти) та відокремлюють осад від розчину фільтруванням.

## 2. Переведення сульфатів катіонів III групи в карбонати.

Осади сульфатів катіонів III групи практично нерозчинні в кислотах і лугах, тому їх переводять у карбонати. Для цього одержаний осад кілька разів обробляють розчином соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при нагріванні. Під час реакції утворюються розчинні в кислотах карбонати  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  і  $\text{SrCO}_3$ .

**3. Розділення катіонів та їх виявлення.** До одержаного осаду карбонатів додають ацетатну кислоту до повного його розчинення. З отриманого розчину спочатку осаджують йони  $\text{Ba}^{2+}$  у вигляді барій хромату  $\text{BaCrO}_4$ . При цьому додають натрій ацетат (приблизно такий самий об'єм) і діють  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до повного виділення осаду. Поява жовтого осаду свідчить про наявність йонів  $\text{Ba}^{2+}$ . Перевіряють повноту осадження йонів  $\text{Ba}^{2+}$  і відокремлюють осад від розчину фільтруванням.

До розчину, що містить йони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$ , додають розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , відокремлюють осад і розчиняють його в ацетатній кислоті. В окремій порції виявляють йони  $\text{Sr}^{2+}$  реакцією з гіпсовою водою. Для відокремлення катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  від  $\text{Sr}^{2+}$  до розчину додають амоній сульфат, який осаджує  $\text{Sr}^{2+}$  у вигляді сульфату, а в розчині залишаються йони  $\text{Ca}^{2+}$  у вигляді комплексної сполуки  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ . Йони Кальцію виявляють за якісною реакцією з жовтою кров'яною сіллю або з амоній оксалатом.

## Четверта група катіонів

### Характеристика групи

До IV групи відносяться катіони р-елементів:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  і d-елементів:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Катіони р- і d-елементів мають сильну поляризуючу дію, що сприяє утворенню багатьох малорозчинних сполук (сульфіди, фосфати, карбонати, гідрокарбонати тощо).

Катіони Арсену, Стануму і Хрому легко вступають в окиснювально-відновні реакції, що застосовується для виявлення та відокремлення цих йонів.

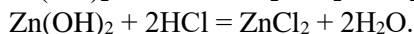
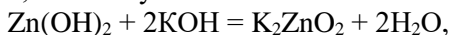
Гідроксиди катіонів IV групи – амфотерні, тому при дії надлишку розчину переходять у відповідні гідроксоаніони.

*Груповим реагентом є 6M розчин NaOH з добавкою 3%-го розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Під час дії групового реагенту випадають осади гідроксидів, які розчиняються у надвишку NaOH. Присутність  $\text{H}_2\text{O}_2$  сприяє утворенню гідроксо- та оксоаніонів цих елементів у найвищих*

ступенях окиснення. При цьому катіони V-VI аналітичних груп осаджуються у вигляді гідроксидів, а гідроксо- та оксоаніони IV аналітичної групи залишаються в розчині.

### Реакції йонів Цинку

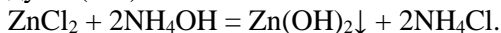
**Дія NaOH і KOH.** Їдкі луги з йонами Цинку утворюють білий драглистий осад  $Zn(OH)_2$ , який розчиняється в надвишку реактиву з утворенням цинкатів, а також у кислотах:



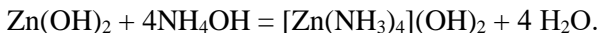
Цинк гідроксид осаджується при  $pH = 6,8-8,3$  і розчиняється в надвишку лугу ( $pH = 11-11,5$ ).

При дії на розчини цинкатів  $NH_4Cl$  утворення осаду  $Zn(OH)_2$  не відбувається, внаслідок розчинення останнього в солях амонію (на відміну від алюмінатів, при взаємодії яких з амоній хлоридом осаджується алюміній гідроксид).

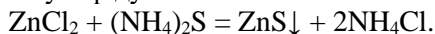
**Дія  $NH_4OH$ .** Амоній гідроксид утворює з йонами Цинку білий осад цинк гідроксиду  $Zn(OH)_2$ :



Осад  $Zn(OH)_2$  розчиняється в надвишку реагенту і в солях амонію з утворенням сполук, які містять комплексний йон  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  амоніакат Цинку:

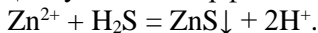


**Дія  $(NH_4)_2S$ .** Амоній сульфід утворює з йонами Цинку білий аморфний осад цинк сульфїду:



Цинк сульфід розчинний у мінеральних кислотах, але не розчиняється в ацетатній кислоті та їдких лугах.

**Дія  $H_2S$ .** Гідроген сульфід осаджує з нейтральних, а також із дуже кислих розчинів солей Цинку білий аморфний осад сульфїду  $ZnS$ :



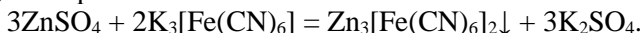
Йон  $Zn^{2+}$ , на відміну від інших катіонів третьої групи, осаджується із кислих розчинів при  $pH \geq 1,5$ . Незважаючи на те, що у процесі реакції концентрація йонів  $H^+$  у розчині підвищується, осадження Цинку з малоконцентрованих розчинів його солей може бути повним.

**Дія  $K_4[Fe(CN)_6]$ .** Калій фероціанід осаджує білий кристалічний осад подвійної солі  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , нерозчинний в розведених мінеральних кислотах, але розчинний у лугах:



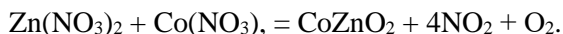


**Дія  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Калій фериціанід виділяє жовтуватий осад цинк фериціаніду, який розчиняється в  $\text{HCl}$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



**Дія дитизону.** Для відкриття малих кількостей Цинку використовують реакцію одержання цинк дитизонату. До розчину дитизону в  $\text{CCl}_4$  додають декілька крапель нейтрального розчину солі Цинку і добре перемішують: зелене забарвлення реактиву переходить в яскраво-червоне. Цинк дитизонат являє собою внутрішньокомплексну сполуку, яка не розчиняється у воді, але розчинна в чотирьохлористому вуглеці.

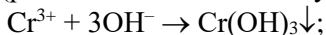
**Дія  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .** Кобальт нітрат з солями Цинку утворює кобальт цинкат, забарвлений у зелений колір, який називається «зеленню Рінмана»:



Реакцію проводять сухим способом. Смужку фільтрувального паперу змочують розчином солі Цинку і розведеним розчином кобальт нітрату, підсушують і спалюють. Одержаний попіл має зеленуватий відтінок.

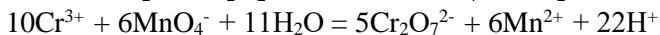
### Реакції катіонів Хрому

**Реакція з груповим реактивом.** Їдкі луги  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  осаджують йони  $\text{Cr}^{3+}$  у вигляді гідроксиду сіро-зеленого кольору, який має амфотерні властивості (розчиняється в надвишку реактиву й кислотах):



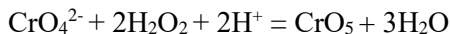
**Реакція з сильними окисниками.** Сильні окисники ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Cl}_2$ ) в лужному середовищі окиснюють йони  $\text{Cr}^{3+}$  до хромат-йонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  жовтого кольору, а в кислотному середовищі – до дихромат-йонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  оранжевого кольору.

Окисно-відновні реакції описують такими йонними рівняннями:



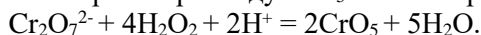
**Виконання реакції з гідроген пероксидом  $\text{H}_2\text{O}_2$ .** У пробірку вносять 2-3 краплі розчину солу Хрому(III) і додають 4-5 крапель лугу (до розчинення осаду  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). Додають 3 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і нагрівають. Спостерігають перехід забарвлення із зеленого в жовтий. Якщо одержаний розчин підкислити сульфатною кислотою, то гідроген

пероксид окиснює хромат-йони до пероксидної сполуки  $\text{CrO}_5$  синього кольору:



При додаванні до цього розчину ефіру та перемішуванні суміші, ефірний шар забарвлюється в синій колір.

*Виконання реакції з калій перманганатом  $\text{KMnO}_4$ .* У фарфорову чашку вносять 5-6 крапель розчину солі Хрому(III), кілька крапель 1M розчину сульфатної кислоти і 1 см<sup>3</sup> розчину  $\text{KMnO}_4$ . Суміш кип'ять до переходу малинового забарвлення в оранжеве. Після охолодження до суміші додають 2-3 краплі  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,5 см<sup>3</sup> ефіру та перемішують. Спостерігають забарвлення ефірного шару в синій колір, що пояснюється утворенням хром пероксиду  $\text{CrO}_5$  за таким рівнянням:



Реакція утворення  $\text{CrO}_5$  є специфічною та дуже чутливою (2,5 мг).

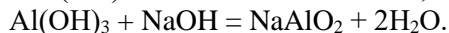
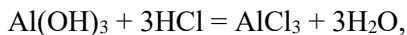
### Реакції катіонів Алюмінію

*Гідроліз солей Алюмінію.* Розчинні солі Алюмінію, а також алюмінати у водних розчинах піддаються гідролізу. Алюміній гідроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$  є дуже слабкою основою, а метаалюмінатна кислота  $\text{HAlO}_2$  – дуже слабкою кислотою. Тому при взаємодії з водою йони  $\text{Al}^{3+}$  утворюють  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а йони  $\text{AlO}_2^-$  – відповідно  $\text{HAlO}_2$ , яка вже потім переходить у  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

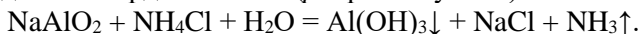
*Дія  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$ .* Їдкі луги, при обережному додаванні, утворюють в розчинах солей Алюмінію білий драглистий осад основних солей і гідроксиду, розчинний у надвишку реагенту, а також у розведених кислотах:



Алюміній гідроксид відноситься до амфотерних електролітів, які проявляють одночасно кислотні й основні властивості:



Із розчину натрій метаалюмінату можна знову виділити алюміній гідроксид, додавши твердого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH}$  розчину  $\approx 10$ ).

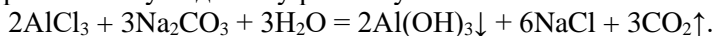


Механізм реакції полягає в тому, що у водному розчині  $\text{NaAlO}_2$  піддається гідролізу й натрій гідроксид, який при цьому утворюється, реагує з  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з виділенням газоподібного  $\text{NH}_3$ . Нагрівання сприяє вилученню амоніаку із розчину й тим самим зміщує рівновагу вправо. Так відділяють Алюміній від Цинку.

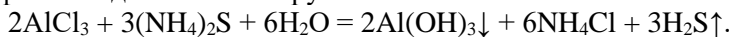
**Дія  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** При взаємодії амоній гідроксиду з розчинами солей Алюмінію утворюється білий драглистий осад  $\text{Al}(\text{OH})_3$  частково розчинний у великому надвишку реактиву. Кип'ятінням розчину до зникнення запаху амоніаку можна досягнути повного осадження Алюмінію.

При невеликих концентраціях Алюмінію гідроксид утворює колоїдні розчини й осад не випадає, але при кип'ятінні, особливо в присутності амонійної солі, з розчину виділяються характерні драглисті пластівці  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При відкритті „слідів” Алюмінію осадженням його за допомогою  $\text{NH}_4\text{OH}$  до розчину додають солі Феруму. Ферум гідроксид, що утворюється, виконує роль колектора й захоплює в осад алюміній гідроксид.

**Дія  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .** Карбонати лужних металів утворюють з розчинними солями Алюмінію драглистий осад алюміній гідроксиду, який малорозчинний у надвишку реагенту.



**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .** Сульфід амонію в нейтральних розчинах солей Алюмінію утворює не сульфід, а менш розчинний гідроксид Алюмінію – аморфний осад білого кольору:



**Дія алізарину (диоксиантрахінон)  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ .** Алізарин з йонами Алюмінію в лужному розчині утворює адсорбційну сполуку червоного кольору – *алюмінієвий лак*. Реакцію проводять і крапельним методом. На шматочок фільтрувального паперу поміщають краплю розчину солі Алюмінію і тримають його над концентрованим розчином амоніаку 1–2 хвилин, щоб утворився алюміній гідроксид. В центр плями наносять краплю спиртового розчину алізарину і повторюють дію газоподібним амоніаком. Потім фільтрувальний папір злегка підсушують над полум'ям пальника для вилучення амоніаку, який утворює з алізарином сполуку червоно-фіолетового кольору і маскує червоне забарвлення алюмінієвого лаку. Якщо в досліджуваному розчині присутні й інші катіони IV групи, то їх необхідно попередньо осадити: для цього фільтрувальний папір змочують розчином  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і висушують, а потім проводять реакцію, як указано вище. Катіони IV групи, за винятком йонів Алюмінію, осаджуються в центрі плями у вигляді фероціанідів, а йони Алюмінію, завдяки дифузії, переміщуються до країв плями і утворюють з алізарином алюмінієвий лак у вигляді кільця червоного кольору.

**Дія  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .** Кобальт нітрат утворює з солями Алюмінію кобальт алюмінат  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  синього кольору, який називається

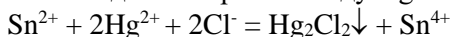
тинаровою синню. Реакцію проводять крапельним методом.

На смужку фільтрувального паперу наносять краплю розчину солі Алюмінію, потім на це ж місце – краплю сильно розведеного розчину солі Кобальту. Вологий фільтрувальний папір підсушують над полум'ям газового пальника й кінець його вносять у полум'я. Поява синього забарвлення на межі обвугленої частини паперу вказує на утворення кобальт алюмінату:

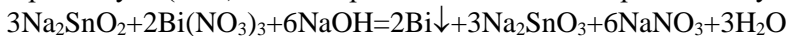


### Реакції катіонів Стануму(II)

**Реакція з ртутью(II) хлоридом  $\text{HgCl}_2$ .** У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі Стануму(II), додають 1–2 краплі розчину  $\text{HgCl}_2$ . Спостерігають випадання чорного осаду  $\text{Hg}$ .



**Реакція з бісмут(III) нітратом  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .** У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі Стануму(II), додають надлишок  $\text{NaOH}$  і 1–2 краплі розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Спостерігають випадання чорного осаду  $\text{Bi}$ .



### Систематичний хід аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи

Хід аналізу катіонів IV групи складається з трьох стадій:

- виявлення та відокремлення катіонів  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ;
- виявлення та відокремлення катіонів  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- виявлення та відокремлення катіонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ .

До досліджуваного розчину (об'ємом близько  $1 \text{ см}^3$ ) додають  $1 \text{ см}^3$  розчину амоніаку та стільки ж гідроген пероксиду. Суміш нагрівають на водяній бані. Утворений осад алюміній та станум(IV) гідроксидів відокремлюють фільтруванням і розчиняють у хлоридній кислоті, розділяють на дві частини й характерними реакціями виявляють йони Алюмінію і Стануму.

Фільтрат, який може містити йони  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  нейтралізують ацетатною кислотою, 2–3 хв нагрівають на водяній бані й додають розчин натрій карбонату для осадження катіонів  $\text{Zn}^{2+}$ . Осад основної солі  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  відокремлюють і розчиняють у невеликій

кількості ацетатної кислоти. Виявляють  $Zn^{2+}$  у отриманому розчині за допомогою дитизону .

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

## П'ята група катіонів

### Характеристика групи

До складу катіонів п'ятої аналітичної групи входять катіони  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ .

*Груповим реактивом катіонів п'ятої групи є сильні основи NaOH, KOH, які утворюють з ними гідроксиди, що належать до слабких основ, нерозчинних у воді, амоніаку й лугах.* Вони добре розчиняються в кислотах і, на відміну від катіонів четвертої аналітичної групи, не розчиняються в надвишку лугів, оскільки не мають амфотерних властивостей. Подальший хід аналізу базується на різній розчинності гідроксидів цих катіонів у концентрованих солях амонію, кислотах, а також на використанні різних окиснювально-відновних реакцій і реакцій осадження цих катіонів.

Елементи, що утворюють катіони цієї аналітичної групи, перебувають у різних групах періодичної системи Д.І.Менделєєва і томо мають дещо відмінні фізико-хімічні властивості.

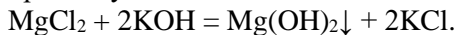
У водних розчинах йони перехідних елементів, що мають незавершену d-орбіталь, забарвлені, наприклад,  $Fe^{3+}$  – темно-коричневий,  $Fe^{2+}$  – сіро-зелений, йон  $MnO_4^-$  – фіолетовий. Характерне забарвлення перелічених йонів використовують для їх ідентифікації. Катіони  $Mg^{2+}$  у водних розчинах безбарвні, але вони можуть утворювати забарвлені солі за рахунок аніонів: хромату, дихромату, гексанітрокобальтату(III) тощо, які надають їм певного забарвлення.

Зазначимо, що за кислотно-лужною класифікацією як груповий реактив на катіони п'ятої аналітичної групи деякі автори рекомендують використовувати концентрований розчин амоніаку  $NH_4OH$  або  $NH_3 \cdot H_2O$ . Цей реактив осаджує катіони п'ятої групи у вигляді гідроксидів.

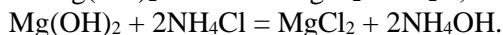
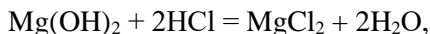
### Реакції катіонів Магнію

**Дія KOH або NaOH.** Розчини лугів, а також насичені розчини  $Ba(OH)_2$  і  $Ca(OH)_2$  виділяють із розчинів солей Магнію білий

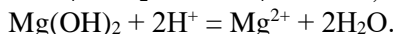
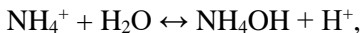
драглистий осад гідроксиду:



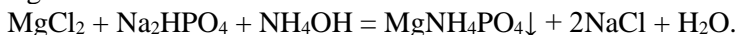
Магній гідроксид легко розчинний у кислотах, а також у розчинах амонійних солей:



Розчинність магній гідроксиду в розчинах солей амонію пояснюється здатністю останніх гідролізуватися, створюючи кисле середовище:

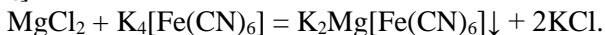


**Дія  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .** Натрій гідрофосфат з йонами Магнію в присутності  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  утворює білий кристалічний осад магній амоній фосфату  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :

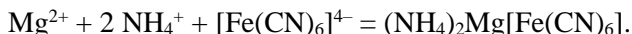


Амоній хлорид вносять у реакцію для запобігання утворення осаду  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при дії  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Присутність у реакції  $\text{NH}_4\text{OH}$  необхідна для зв'язування йонів водню й утворення кристалічного осаду  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Без додавання  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає аморфний осад  $\text{MgHPO}_4$ . Осад  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  розчиняється в сильних кислотах, а також в ацетатній кислоті.

**Дія  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Калій фероціанід виділяє із розчинів солей Магнію, після стояння, білий кристалічний осад подвійної солі  $\text{K}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



В присутності амонійних солей утворюється білий осад іншого складу:

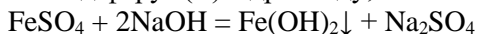


**Дія магнезону I.** Органічний барвник п-нітробензолазорезорцин (магнезон I) у лужному середовищі має червоно-фіолетове забарвлення, а в присутності йонів  $\text{Mg}^{2+}$  – синє (волошкове). До краплини розчину солі Магнію додають краплину реагенту й луг до лужного середовища.

Синє забарвлення зумовлене продуктом адсорбції барвника на поверхні магній гідроксиду. Проведенню реакції заважає надвишок солей амонію. Йони  $\text{Mg}^{2+}$  цієї реакцією можна виявити в присутності йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

## Реакції катіонів Феруму(II) $\text{Fe}^{2+}$

**Дія  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$ .** Їдкі луги при взаємодії з йонами двовалентного Феруму утворюють осад ферум(II) гідроксиду,



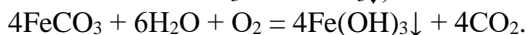
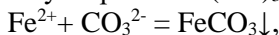
який на повітрі швидко змінює своє забарвлення від зеленого до червоно-бурого. Спочатку утворюється проміжна сполука темно-зеленого кольору складу  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При повному окисненні виділяється гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  червоно-бурого кольору. Осад  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  легко розчиняється в мінеральних і ацетатній кислотах і нерозчинний у надвишку лугу.

**Дія  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Водний розчин амоніаку осаджує йони  $\text{Fe}^{2+}$  тільки частково:



У присутності солей амонію осад  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  не утворюється, оскільки йони амонію понижують дисоціацію  $\text{NH}_4\text{OH}$  і концентрація йонів  $\text{OH}^-$  є недостатньою для утворення насиченого розчину  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

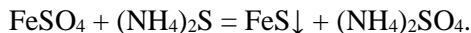
**Дія  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .** Карбонати лужних металів з йонами  $\text{Fe}^{2+}$  утворюють білий осад  $\text{FeCO}_3$  (на відміну від  $\text{Fe}^{3+}$ ), який при стоянні буріє внаслідок окиснення і утворення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



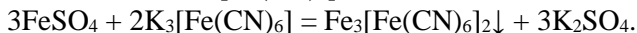
Осад  $\text{FeCO}_3$  розчинний у кислотах, а також у воді, що містить  $\text{CO}_2$ :



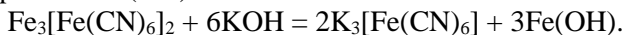
**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .** Амоній сульфід осаджує із нейтральних або аміачних розчинів солей  $\text{Fe}(\text{II})$  чорний осад сульфиду  $\text{FeS}$ , розчинний в мінеральних кислотах і навіть в ацетатній кислоті:



**Дія  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Калій феріціанід, який називається червоною кров'яною сіллю, з йонами  $\text{Fe}^{2+}$  утворює темно-синій осад «турнбуленової синьки»  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ :



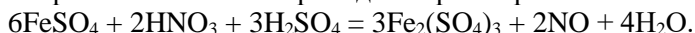
Осад нерозчинний у хлоридній кислоті; їдкі луги розкладають його з утворенням  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :



Реакція дуже чутлива і специфічна.

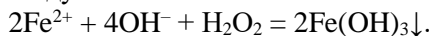
**Окиснення йонів  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ .** В якісному та кількісному аналізі дуже важливі реакції окиснення йонів  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , оскільки йони  $\text{Fe}^{3+}$

більш повно осаджуються із розчину. Окиснення йонів Феруму можна проводити як в кислому так і в лужному середовищах. Реакція окиснення нітратною кислотою проходить при нагріванні:



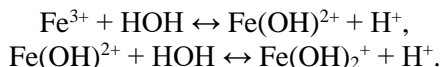
До розчину ферум(II) сульфату по краплях при нагріванні додають концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Розчин нагрівають до зникнення бурого забарвлення проміжної сполуки  $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ . Повноту окиснення перевіряють розчином  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Окиснення в лужному середовищі проводять за допомогою гідроген пероксиду. До розчину солі Феруму(II) додають їдкий луг або розчин амоніаку, нагрівають і потім додають по краплинах  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Випадає осад гідроксиду:



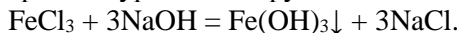
### Реакції катіонів Феруму(III) $\text{Fe}^{3+}$

**Гідроліз солей Феруму.** Внаслідок слабоосновного характеру ферум гідроксиду відповідні солі легко гідролізуються водою за схемою:



Гідроліз супроводжується утворенням основних солей і підвищенням концентрації йонів  $\text{H}^+$ . Тому водні розчини солей Феруму мають кислу реакцію. Незважаючи на те, що йон  $\text{Fe}^{3+}$ , а також гідратований йон  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  безбарвні, розчини солей Феруму(III) забарвлені в жовтий або червоно-бурий колір і повільно мутніють внаслідок утворення основних солей. Це зумовлено гідролізом, у результаті якого утворюються забарвлені гідрокси-йони  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+}$  і  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^+$ . Для попередження гідролізу розчини солей Феруму(III) підкиснюють.

**Дія  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Їдкі луги та амоній гідроксид утворюють з солями тривалентного Феруму аморфний осад ферум гідроксиду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  червоно-бурого кольору:

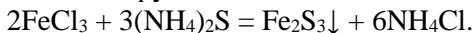


Осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  розчиняється в розведених сильних кислотах, але нерозчинний у надвишку лугу (це відрізняє його від  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) і в солях амонію (це відрізняє його від  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  і  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

В присутності речовин, які здатні утворювати з йонами  $\text{Fe}^{3+}$  стійкі розчинні комплекси (тарtratна, фосфатна, цитратна кислоти, гліцерин, та інші), ферум(III) гідроксид не осаджується.



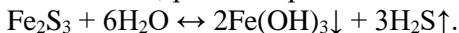
**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .** Амонію сульфід утворює з йонами  $\text{Fe}^{3+}$  осад ферум сульфїду  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  чорного кольору:



Осад  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  розчиняється в розведених сильних кислотах. Розчинення супроводжується відновленням тривалентного Феруму й виділенням сірки:

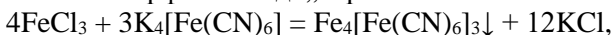


Ферум сульфід з водою гідролізує на холоді поступово, а при нагріванні до  $100^\circ\text{C}$  – миттєво; реакція проходить за схемою:

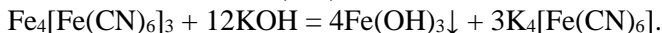


Тому вологі осадї сульфїдів, залишені на фільтрі, при стоянні покриваються бурим нальотом  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Дія  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Калій фероціанїд, жовта кров'яна сіль, утворює з катіонами  $\text{Fe}^{3+}$  синій аморфний осад „берлінської блакитї”:



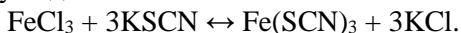
нерозчинний в розведеній хлоридній кислоті. Їдкі луги розкладають ферум фероціанїд з виділенням  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



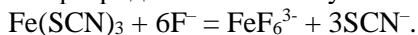
Концентровані кислоти руйнують фероціанїд з утворенням йона  $\text{Fe}^{2+}$ , який окиснюється, і розчин при стоянні синіє внаслідок утворення „берлінської блакитї”.

Реакція дуже чутлива і специфічна.

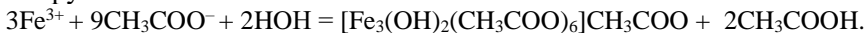
**Дія  $\text{KSCN}$ .** Калій, натрій і амоній роданїди утворюють з катіонами  $\text{Fe}^{3+}$  ферум роданїд  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  криваво-червоного кольору, добре розчинний у воді:



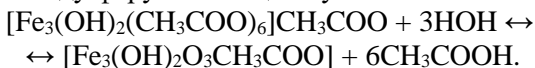
Це одна з чутливих і важливих реакцій йонів  $\text{Fe}^{3+}$ . Червоне забарвлення зникає при додаванні амоній або натрій фториду, внаслідок утворення безбарвного фторидного комплексу:



**Дія  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .** Натрій ацетат утворює з йонами тривалентного Феруму при нагріванні розчинні комплексні солі смарагдово-червоного кольору:



При розведенні водою комплексна сіль гідролізує з виділенням червоно-бурого осаду ферум оксиацетату:

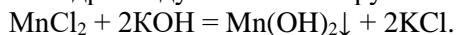


Нагріванням і кип'ятінням протягом 2–3 хвилин гідроліз можна провести практично повністю та вилучити Ферум із розчину.

## Реакції іонів Мангану(II) $Mn^{2+}$

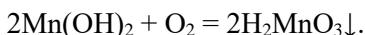
Розчини солей Мангану(II) забарвлені в блідо-рожевий колір. Розведені розчини майже безбарвні, більш концентровані розчини забарвлені в рожевий колір.

**Дія  $NaOH$  і  $KOH$ .** Ідкі луги утворюють з солями двовалентного Мангану осад манган гідроксиду білого кольору:

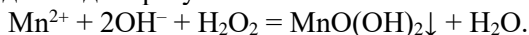


Осад  $Mn(OH)_2$  розчиняється в розведених кислотах, солях амонію й нерозчинний у надвишку реагенту. На цьому засновано відокремлення іонів  $Mn^{2+}$  від  $Fe^{3+}$  і  $Al^{3+}$ , оскільки ферум(III) гідроксид осаджується при  $pH \approx 3$ , а алюміній гідроксид – при  $pH \approx 5$ .

На повітрі осад  $Mn(OH)_2$  легко окиснюється до сполук чотиривалентного Мангану – марганцоватистої кислоти  $H_2MnO_3$  ( $MnO(OH)_2$ ), причому колір осаду поступово змінюється від білого до темно-бурого:



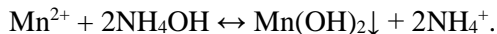
Якщо до лугу додати ще гідроген пероксиду або бромної води, то темно-бурий осад випадає зразу:



На відміну від  $Mn(OH)_2$ , осад  $MnO(OH)_2$  не розчиняється в кислотах, крім  $HCl$  (йони хлору є відновниками):

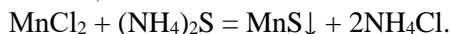


**Дія  $NH_4OH$ .** Амоній гідроксид осаджує йони  $Mn^{2+}$  у вигляді  $Mn(OH)_2$  тільки частково:

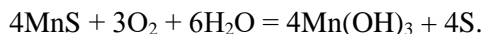


Осадження неповне внаслідок поступового пониження ступеня дисоціації  $NH_4OH$  під впливом одноіменного йону ( $NH_4^+$ ). В присутності надлишку амонійних солей осадження зовсім не відбувається.

**Дія  $(NH_4)_2S$ .** Амоній сульфід, а також гідроген сульфід в амоніачному середовищі утворює з розчинами солей Мангану осад сульфїду тілесно-рожевого кольору, який розчиняється в розведених мінеральних, а також в ацетатній кислотах:



Манган сульфід утворює колоїдні розчини, тому для повноти відокремлення осадження проводять із гарячого розчину та в присутності  $NH_4Cl$ . При стоянні на повітрі осад буріє внаслідок окиснення:



При кип'ятінні осаду  $\text{MnS}$  з надлишком  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  утворюється модифікація сульфїду  $3\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  зеленого кольору.

**Окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ .** Окиснення Мангану до семивалентного, тобто одержання перманганатної кислоти, розчин якої забарвлений у вишнево-фіолетовий колір, є дуже чутливою реакцією на Манган.

Окиснення проводять сильними окисниками в кислому середовищі. Виконуючи реакції, для дослідження необхідно брати дуже малі кількості солі Мангану(II), оскільки замість  $\text{MnO}_4^-$  утвориться бурий осад  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . В розчині не повинно бути хлорид-йонів та інших відновників.

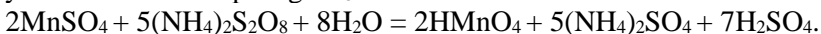
**А. Окиснення натрію бісмутатом  $\text{NaBiO}_3$ .** В пробірку поміщають 2–3 краплі розчину солі манган нітрату та 3–4 краплі 6 н  $\text{HNO}_3$ . Потім до суміші додають декілька крупинок порошку  $\text{NaBiO}_3$ , перемішують і фільтрують. Фільтрат забарвлюється в малиновий колір внаслідок утворення йонів  $\text{MnO}_4^-$ :



**Б. Окиснення плумбум(IV) оксидом  $\text{PbO}_2$ .** В пробірку поміщають небагато твердого  $\text{PbO}_2$ , 4–5 крапель 6 н  $\text{HNO}_3$ , нагрівають і додають краплю розведеного розчину солі Мангану(II). Утворюється перманганатна кислота, яка має характерне малиново-фіолетове забарвлення:



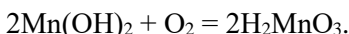
**В. Окиснення амоній персульфатом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$**  відбувається в присутності каталізатора  $\text{AgNO}_3$ :



До 5–6 крапель розчину персульфату додають краплю 2 н розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1–2 краплі  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , краплю розчину солі Аргентуму та нагрівають. У нагріту суміш вносять краплю дуже розведеного розчину солі Мангану(II).

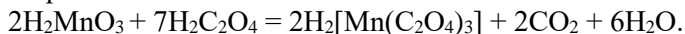
**Дія  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .** Оксалатна кислота утворює з катіонами Мангану комплексні йони  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , які містять тривалентний Манган і забарвлені в яскраво-рожевий колір.

У пробірку поміщають 3–4 краплі розчину солі двовалентного Мангану, додають 1–2 краплі розчину лугу ( $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$ ) і перемішують склянню паличкою до утворення бурого осаду манганітної кислоти:

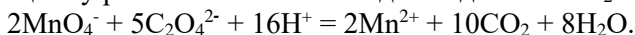


Потім додають 3–4 краплі розчину оксалатної кислоти. Утворюються комплексні йони  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  і розчин забарвлюється в

рожевий колір:

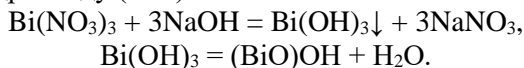


Оксалатна кислота при нагріванні знебарвлює підкислений розчин  $\text{KMnO}_4$ . При цьому розчин закипає внаслідок виділення  $\text{CO}_2$ :



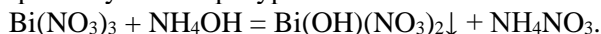
### Реакції катіонів Бісмуту $\text{Bi}^{3+}$

**Дія  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$ .** Їдкі луги реагують з розчином солі Бісмуту, утворюючи білий осад бісмут гідроксиду  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , який при нагріванні жовтіє внаслідок утворення бісмутил (група  $\text{BiO}^-$  називається бісмутилом) гідроксиду  $(\text{BiO})\text{OH}$ :



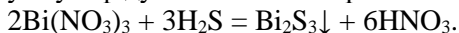
Осад  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  розчиняється в розведених кислотах.

**Дія  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Амоній гідроксид з солями Бісмуту утворює білий осад основної солі Бісмуту, склад якої змінюється в залежності від концентрації розчину і температури:

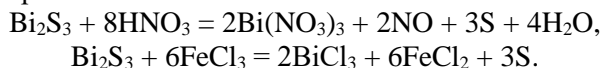


Осад  $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$  не розчиняється в надвишку реагенту (на відміну від основної солі Купруму).

**Дія  $\text{H}_2\text{S}$ .** Гідроген сульфід із підкислених розчинів солей Бісмуту утворює осад бісмут сульфїду  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  темно-коричневого кольору:



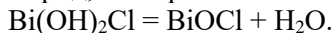
Осад  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  не розчиняється в розведених кислотах на холоді, але розчиняється в 2 н  $\text{HNO}_3$  при нагріванні, а також у розчині  $\text{FeCl}_3$  з виділенням сірки:



**Гідроліз солей Бісмуту** проходить згідно з рівнянням:



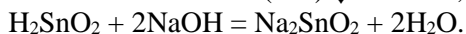
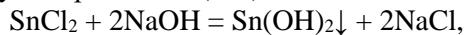
До 1–2 крапель розчину бісмут хлориду додають 8–10 крапель води; утворюється білий осад  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Ця сполука нестійка і в момент утворення втрачає молекулу води й перетворюється в основну сіль  $\text{BiOCl}$  – бісмутил хлорид, який розчиняється при нагріванні в  $\text{HCl}$ :



**Дія  $\text{SnCl}_2$ .** Станум хлорид в лужному середовищі відновлює йони Бісмуту до металічного Бісмуту.

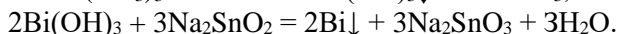
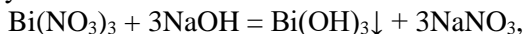
В пробірку вносять 4–5 крапель розчину  $\text{SnCl}_2$  і додають по краплях при перемішуванні розчин  $\text{NaOH}$  до тих пір, поки не

розчиниться станум гідроксид  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ :



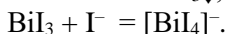
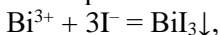
натрій станіт

До лужного розчину натрій станіту додають 2–3 краплі розчину солі Бісмуту. Спочатку утворюється бісмут гідроксид, який вступає в реакцію зі станітом, причому виділяється осад металічного Бісмуту чорного кольору:



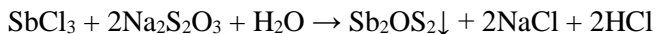
натрій станат

**Дія KI.** Калій йодид виділяє з концентрованих підкислених розчинів солей Бісмуту чорний осад йодиду  $\text{BiI}_3$ . Останній розчиняється в надвишку реактиву; розчин забарвлюється в темно-оранжевий колір:

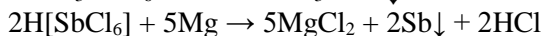


### Реакції катіонів Стибію(III) $\text{Sb}^{3+}$ і Стибію(V) $\text{Sb}^{5+}$

**Реакція з динатрій триоксотіосульфатом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .** У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі Стибію(III), додають 2–3 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Спостерігають випадання оранжево-червоного осаду  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$ :



**Реакція з металами (залізо або алюміній, магній, цинк).** У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі Стибію(III) або Стибію(V), додають 2–3 краплі концентрованої  $\text{HCl}$ , небагато залізних ошукрок і нагрівають. Спостерігають виділення елементного Стибію чорного кольору.



**Реакція з метиловим фіолетовим.** У пробірку поміщають 4–5 крапель розчину солі Стибію(V), додають 2–3 краплі концентрованої  $\text{HCl}$ , 2–3 краплі 3%-го гідроген пероксиду, перемішують і злегка нагрівають. Краплю цього розчину переносять на фільтрувальний папір, додають краплю метилового фіолетового. В присутності Стибію(V) пляма забарвлюється у фіолетово-синій колір.

## Хід систематичного аналізу суміші катіонів п'ятої групи

При систематичному аналізі суміші катіонів п'ятої аналітичної групи слід враховувати:

- гідроліз солей Бісмуту і Стибію;
- розчинність основних солей Стибію у тартратній кислоті;
- нерозчинність оксиду мангану(IV) у розведеній  $\text{HNO}_3$ ;
- розчинність магній гідроксиду в амоній хлориді.

Спочатку в окремих пробах виявляють  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в присутності всіх інших катіонів.

Якщо катіони п'ятої групи містять у вигляді осаду гідроксиду, його розчиняють у  $\text{HCl}$ . Кислий розчин нейтралізують 0,5М розчином  $\text{NaOH}$  доти, поки не з'явиться незначна каламуть, яку розчиняють, додаючи кілька крапель  $\text{HCl}$ . Потім додають п'ятикратний об'єм дистильованої води. У присутності солей Бісмуту й Стибію випадає осад (I)  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{BiOCl}$ , який відокремлюють фільтруванням і обробляють тартратною кислотою. У тартратнокислому розчині за допомогою характерних реакцій виявляють йони Стибію.

Осад (II), що містить основні солі Бісмуту, розчиняють у концентрованій  $\text{HCl}$  і відкривають катіони  $\text{Bi}^{3+}$  стануму(II) хлоридом у лужному розчині. Фільтрат (I) після відділення осаду (I), що містить катіони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , обробляють розчином їдкого лугу, додаючи гідроген пероксид і нагрівають.

Осад (III) відокремлюють фільтруванням і обробляють амоній хлоридом для розчинення магній гідроксиду. Йони Магнію виявляють у фільтраті за допомогою натрій гідроген фосфату або магнезону I.

Осад (IV) (суміші ферум(III) і манган(IV) гідроксидів) обробляють розведеною  $\text{HNO}_3$  для розчинення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

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

### Схема дробного методу аналізу катіонів п'ятої групи

В окремих пробах виявляють присутність:

$\text{Bi}^3$	Дією лужного розчину натрію тетрагідроксо-станіту
$\text{Fe}^{3+}$	Дією $\text{NH}_4\text{SCN}$ або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$\text{Fe}^{2+}$	Дією $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$\text{Mn}^{2+}$	Дією $\text{PbO}_2$ у кислому середовищі
$\text{Mg}^{2+}$	Дією $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Sb}^{3+}$ і $\text{Sb}^{5+}$	Реакцією відновлення в кислому середовищі

## Шоста група катіонів

### Характеристика групи

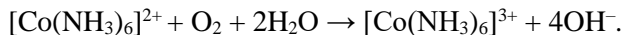
До шостої аналітичної групи входять двовалентні катіони d-елементів:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Груповим реактивом є концентрований розчин амоній гідроксиду  $\text{NH}_4\text{OH}$ , який осаджує ці катіони у вигляді відповідних гідроксидів (крім  $\text{Hg}^{2+}$ , гідроксид якого нестійкий), розчинних у надлишку реактиву.

Перелічені катіони належать до родини d-елементів. У хімічних сполуках перехідні d-елементи мають змінну валентність і ступінь окиснення:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$  – +1, +2,  $\text{Co}$  – +2, +3,  $\text{Ni}$  – +2, +4. Вони легко вступають у реакції комплексоутворення, утворюючи катіонні та аніонні комплекси, що пояснюється наявністю в атомах цих елементів незавершеної d-орбіталі.

При розчиненні у воді солей  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  утворюються катіонні аквакомплекси:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – блакитного,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – яскраво-зеленого,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – яскраво-рожевого забарвлення. Внаслідок дії на них концентрованим розчином амоній гідроксиду спочатку утворюються основні солі  $\text{MeOHAn}$ , які розчиняються в надвишку реактиву з утворенням амоніакатів:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – синього,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – фіолетового і  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  – жовтого кольору.

Йони  $\text{Hg}^{2+}$  осаджуються розчином амоній гідроксиду у вигляді амідних похідних типу  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ , які розчиняються в надвишку реактиву з утворенням комплексної сполуки  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

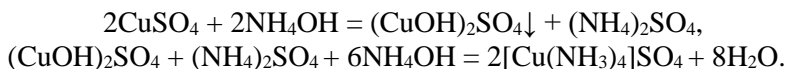
Йони  $\text{Co(II)}$  в сполуках – сильні відновники. Вони легко окиснюються на повітрі, перетворюючись на сполуки  $\text{Co(III)}$ , наприклад в амоніакатах:



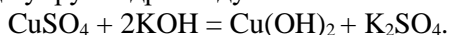
Під дією основ на катіони  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  утворюються гідроксиди, що відповідають формулі  $\text{Me}(\text{OH})_2$ , які належать до слабких основ. Йони  $\text{Hg}^{2+}$  під час взаємодії з лугами утворюють оксид  $\text{HgO}$ .

### Реакції катіонів Купруму(II) $\text{Cu}^{2+}$

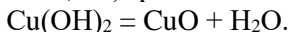
**Дія групового реактиву ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).** При обережному додаванні амоніаку до розчину солі Купруму осаджуються основні солі синьо-зеленого кольору, розчинні в надвишку реактиву. При цьому утворюються комплексні солі інтенсивно синього кольору:



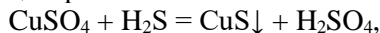
**Дія NaOH і KOH.** Їдкі луги осаджують із розчинів солей Купруму синьо-зелений осад купрум гідроксиду:



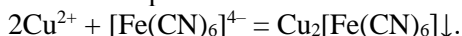
При кип'ятінні осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  розкладається:



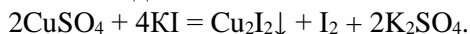
**Дія  $\text{H}_2\text{S}$ .** Гідроген сульфід як у лужних, так і в кислих розчинах, з йонами Купруму утворює осад чорного кольору, який розчиняється при нагріванні в 2 н нітратній кислоті й нерозчинний у розведених кислотах і лугах, а також у концентрованій  $\text{HCl}$ :



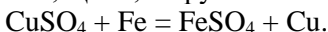
**Дія  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Дуже чутливою реакцією є дія калій фероціаніду в ацетатному середовищі. Утворюється червоно-коричневий осад купрум фероціаніду, який розчиняється в амоніаку й не розчиняється в розведених кислотах. У присутності малих кількостей Купруму розчин забарвлюється в зелений колір:



**Дія KI.** Калій йодид при взаємодії з катіонами двовалентного Купруму відновлює їх до йонів одновалентного Купруму, утворюючи білий осад  $\text{CuI}_2$  і вільний йод:



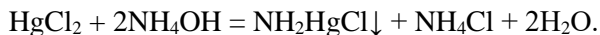
**Відновлення йонів Купруму до вільного металу.** Метали, які в ряді напруг розміщені лівіше від Купруму, відновлюють його з розчинів солей. Так діють Алюміній, Цинк, Ферум та інші:



**Забарвлення полум'я.** Солі Купруму забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника в зелений колір.

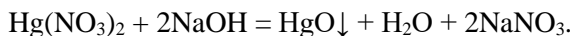
### Реакції катіонів $\text{Hg}^{2+}$

**Дія групового реактиву ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).** Амоніак при взаємодії з йонами  $\text{Hg}^{2+}$  утворює білий осад  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  (із розчину  $\text{HgCl}_2$ ) або  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{ONO}_3$  (із розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ), розчинні в амонійних солях при нагріванні:



**Дія NaOH і KOH.** Їдкі луги осаджують із розчинів солей двовалентного Меркурію жовтий осад Меркурій оксиду:

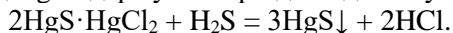




**Дія  $\text{H}_2\text{S}$ .** Гідроген сульфід осаджує з розчинів солей двовалентного Меркурію білий осад, який, при подальшому пропусканні  $\text{H}_2\text{S}$ , стає жовто-червоним, бурим і, нарешті, чорним. Білий осад має склад  $2\text{HgS}\cdot\text{HgCl}_2$ :



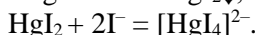
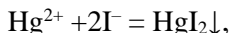
Чорний осад  $\text{HgS}$  одержують при дії надвишку гідроген сульфідіду:



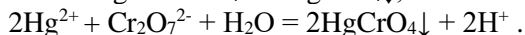
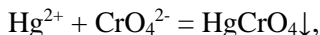
Меркурій сульфід, на відміну від інших сульфідів шостої групи, не розчиняється в 2 н  $\text{HNO}_3$ . У „царській горілці” осад  $\text{HgS}$  розчиняється добре:



**Дія  $\text{KI}$ .** Калій йодид з катіонами  $\text{Hg}^{2+}$  утворює цегляно-червоний осад меркурій йодиду, який розчиняється в надвишку реактиву з утворенням безбарвного комплексного йона:

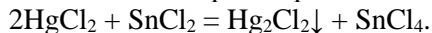


**Дія  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  і  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .** Калій хромат і дихромат виділяє з розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  важкорозчинний меркурій(II) хромат  $\text{HgCrO}_4$  жовтого кольору:



Із розчину  $\text{HgCl}_2$  осад утворюється тільки при дії  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Дихромат Калію з  $\text{HgCl}_2$  не взаємодіє.

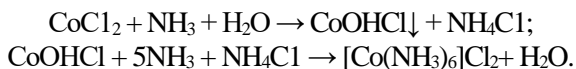
**Дія  $\text{SnCl}_2$ .** При дії станум хлориду на розчини солей Меркурію(II) виділяється білий шовкоподібний дрібнокристалічний осад  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



**Реакція сухим способом.** При нагріванні сухої солі Меркурію з безводною содою  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в кварцевій пробірці виділяється металічна ртуть, яка осідає на стінках у вигляді дрібних крапель. Якщо поряд помістити кристалик йоду та злегка нагріти, то утворюється червоний наліт  $\text{HgI}_2$ . Реакція використовується для відкриття малих кількостей Меркурію.

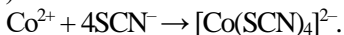
## Реакції катіонів Кобальту(II)

**Дія групового реактиву ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).** Розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Кобальту(II) синій осад основної солі  $\text{CoOHCl}$ , який розчиняється в надвишку реактиву з утворенням кобальт амоніаку:



Утворена сполука нестійка та під дією кисню поступово переходить у хлоропентаамінкобальт(III) хлорид  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  вишнево-червоного кольору.

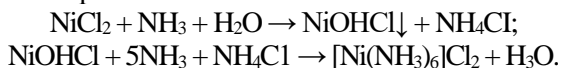
**Реакція з амоній тіоціанатом  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .** Амоній тіоціанат  $\text{NH}_4\text{SCN}$  утворює з йонами Кобальту(II) комплексний тетрароданокобальтат(II)-йон блакитно-синього кольору:



Чутливість цієї реакції 0,5 мкг, але йони  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  перешкоджають визначенню.

### Реакції катіонів Ніколу(II)

**Дія групового реактиву ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).** Розчин амоній гідроксиду осаджує з водних розчинів солей Ніколу(II) зелений осад основної солі, який розчиняється в надвишку реактиву з утворенням комплексної сполуки червоно-синього забарвлення:

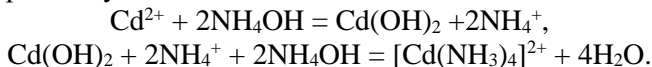


**Дія реактиву Чугаєва.** Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) в розчині амоній гідроксиду утворює з йонами  $\text{Ni}^{2+}$  хелатну сполуку нікол діацетилдіоксимау яскраво-червоного кольору.

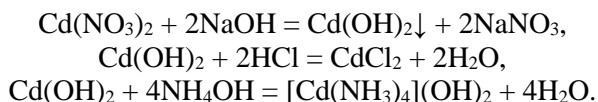
Реакція характеризується високою чутливістю (0,16 мкг), однак йони  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  перешкоджають визначенню.

### Реакції катіонів Кадмію $\text{Cd}^{2+}$

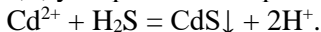
**Дія  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Амоніак при обережному додаванні до розчинів солей кадмію утворює осад кадмій гідроксиду, який розчиняється в надвишку реактиву:



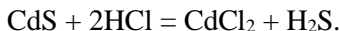
**Дія  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$ .** Їдкі луги при взаємодії з катіонами кадмію виділяють білий драглистий осад гідроксиду кадмію  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , який не розчиняється в надвишку реактиву, але легко розчиняється в кислотах і  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



**Дія  $H_2S$ .** При дії гідроген сульфїду  $H_2S$  на підкислені розчини солей кадмію при  $pH \geq 0,4$ , утворюється яскраво-жовтий сульфїд  $CdS$ :



Осад розчиняється в розведених хлоридній і сульфатній кислотах при кип'ятінні:



Кадмій сульфїд також легко розчиняється в 2 н нітратній кислоті, але не розчиняється в  $NH_4OH$ :



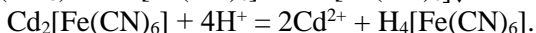
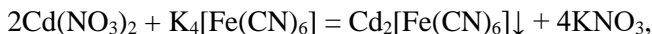
На відміну від усіх катіонів шостої групи,  $CdS$  розчиняється в насиченому розчині  $NaCl$  або  $KCl$  з утворенням комплексної солі кадмію:



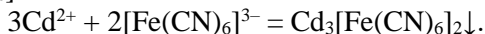
Цією реакцією користуються при відокремленні йонів Кадмію  $Cd^{2+}$  від йонів Купруму  $Cu^{2+}$ . Для цього розчин, який містить катіони Кадмію і Купруму, насичують натрій хлоридом і пропускають гідроген сульфїд. Купрум виділяється у вигляді  $CuS$ , а Кадмій залишається в розчині, утворюючи комплексні йони  $[CdCl_4]^{2-}$ .

При дії гідроген сульфїду  $H_2S$  або  $(NH_4)_2S$  на розведені нейтральні розчини солей Кадмію осад не утворюється, але розчин забарвлюється в характерний жовтий колір: утворюється колоїдний розчин кадмій сульфїду. При підкисненні одержаного розчину осад сульфїду випадає миттєво.

**Дія  $K_4[Fe(CN)_6]$  і  $K_3[Fe(CN)_6]$ .** Калій фероціанід виділяє білий аморфний осад  $Cd_2[Fe(CN)_6]$ , який розчиняється в мінеральних кислотах:

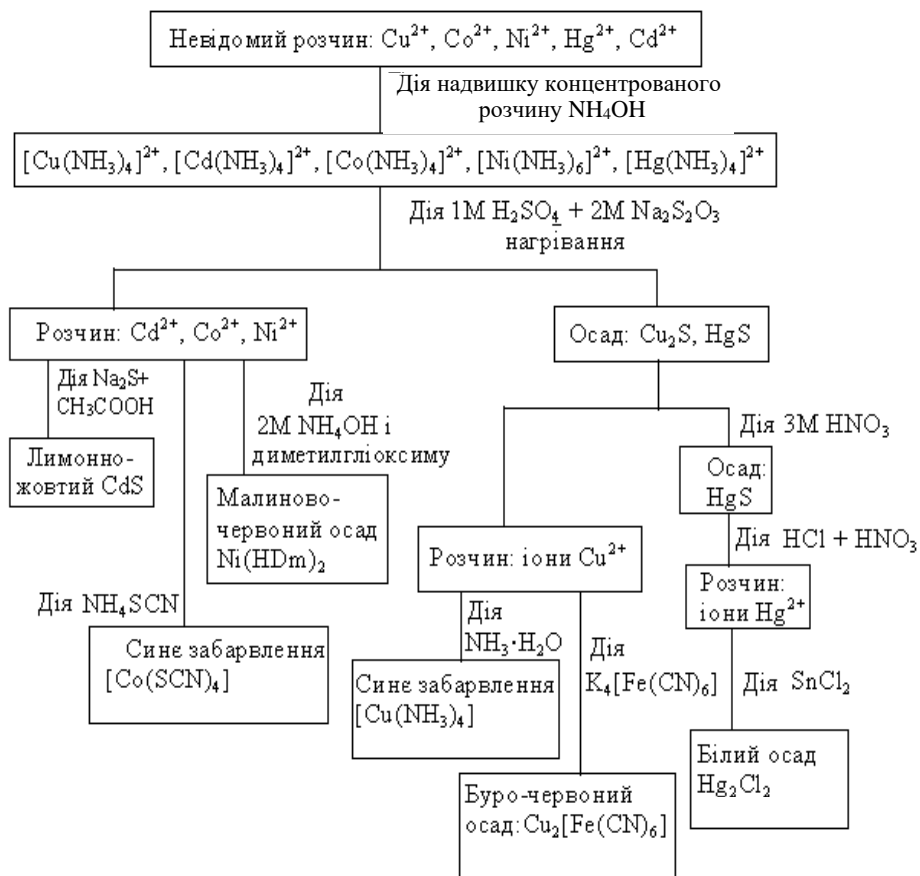


Калій фериціанід з катіонами Кадмію утворює жовтий аморфний осад  $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ :



## Аналіз суміші катіонів шостої аналітичної групи

### Хід систематичного аналізу суміші катіонів шостої групи



## 1. Попередні дослідження.

## 2. Виявлення присутності Купрум(II)-йона:

*а) Дією концентрованого розчину  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .*

До краплі досліджуваного розчину додають краплями концентрований розчин  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і виявляють інтенсивно-синій колір розчину. Цій реакції заважає Нікол(II)-йон.

*б) Дією заліза на невелику порцію досліджуваного розчину та спостерігають появу міді червоного кольору.*

Цій реакції заважає Меркурій(II)-йон.

## 3. Виявлення присутності Нікол(II)-йона.

На смужку фільтрувального паперу наносять по краплі досліджуваного розчину, амоніаку, диметилглюксиму та спостерігають утворення яскраво-червоної плями.

## 4. Виявлення присутності Кобальт(II)-йона.

На скляну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину, до якої додають кілька кристаликів амоній або калій тіоціанату ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$ ) і спостерігають появу синього забарвлення.

**5. Виявлення присутності Меркурій(II)-йона.** На очищену мідну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину та спостерігають утворення „срібної плями” – утворення ртуті.

*Відокремлення Купрум(II)- і Меркурій(II)-катіонів.* Якщо  $\text{Cu}^{2+}$  або  $\text{Hg}^{2+}$ -йони чи обидва присутні в розчині, то їх відокремлюють від решти катіонів шостої групи.

## Перший варіант

Половину досліджуваного розчину підкиснюють сульфатною кислотою до кислої реакції і додають рівний об'єм свіжоприготовленого насиченого розчину динатрій триоксотіосульфат-вода (1:5) –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і кип'ятять 2–3 хв до утворення чорного осаду сульфідів. Осад (I) відфільтровують і фільтрат (I), який містить Кобальт(II)-, Кадмій(II)- і Нікол(II)-йони, залишають (етикетка!) для подальшого аналізу.

**Аналіз осаду (I).** Осад (I) на фільтрі промивають 2–3 рази холодною дистильованою водою, переносять з фільтром у фарфорову чашку та при нагріванні розчиняють у розчині нітратної кислоти з молярною концентрацією  $\text{HNO}_3$  2 моль/дм<sup>3</sup>. Залишок осаду (I), що при цьому не розчинився, відокремлюють

фільтруванням. На фільтрі чорний осад меркурій(II) сульфід, а у фільтраті Купрум(II)-катион. Фільтрат (II) залишають для аналізу (етикетка!). Осад меркурій(II) сульфід переносять з фільтром у фарфорову чашку та при нагріванні в присутності окисника гідроген пероксиду розчиняють у хлоридній – HCl або ацетатній – CH<sub>3</sub>COOH кислоті.

Розчин охолоджують, відфільтровують від паперу чи можливих забруднень (сірки) й у фільтраті (III) виявляють присутність Меркурій(II)-катиона однією з будь-яких характерних реакцій.

У фільтраті (II) виявляють Купрум(II)-катион за допомогою однієї з характерних реакцій.

Фільтрат (I) ділять на три частини. У першій частині відкривають Кобальт(II)-катион, додаючи кристалики амоній тіоціанату – NH<sub>4</sub>SCN і доступний органічний неелектроліт (аміловий спирт, суміш ефіру та амілового спирту тощо). У другій частині виявляють присутність Нікол(II)-катиона в амоніачно-лужному середовищі за допомогою диметилгліоксиму. У третій – виявляють Кадмій-катион краплинною реакцією з калій тетраїодобісмутатом(III) – K[ViI<sub>4</sub>].

### Другий варіант

Провівши попередні дослідження на присутність окремих катіонів шостої групи, до половини решти досліджуваного розчину додають концентрованого NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O і близько 2 см<sup>3</sup> розчину амоній хлориду – NH<sub>4</sub>Cl до повного розчинення осаду. До половини розчину амоніачних комплексів катіонів шостої аналітичної групи доливають близько 3–4 см<sup>3</sup> лужного розчину натрій тетрагідроксостанату(II). У осад випадає ртуть. Перевіряють на повноту відновлення Меркурій(II)-катиона. Осад ртуті відфільтровують. Фільтрат підкиснюють сульфатною кислотою до кислої реакції. В окремій порції кислого розчину суміші катіонів шостої групи виявляють Cd<sup>2+</sup>-йон краплинним методом. Решту катіонів не виявляють, оскільки про їх присутність відомо з попередніх досліджень.

## АНАЛІЗ АНІОНІВ

### Аналітична класифікація аніонів

Строго систематичного ходу аналізу аніонів, подібного до кислотно-основного методу аналізу катіонів, не існує. До цих пір не знайдено реактивів, які розділяли би кількісно аніони на аналітичні групи. Так звані групові реагенти використовують в аналізі аніонів тільки при попередніх дослідженнях з метою встановити присутність або відсутність певної групи аніонів. У залежності від результатів цих досліджень, у кожному конкретному випадку користуються тим чи іншим ходом аналізу, суть якого зводиться до відкриття з окремих порцій досліджуваного розчину (дробовим методом) тих аніонів, присутність яких у даному розчині можлива.

Наведемо одну з найбільш розповсюджених класифікацій аніонів, заснованій на різній розчинності солей Барію і Аргентуму деяких груп аніонів. Груповими реактивами згідно з цією класифікацією є розчини  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{AgNO}_3$ . По відношенню до них аніони поділяються на три аналітичні групи.

*До першої групи* відносяться аніони:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , які з груповим реагентом  $\text{BaCl}_2$  у нейтральному або слаболужному розчинах ( $\text{pH}=7-9$ ) утворюють нерозчинні у воді осаді солей Барію.

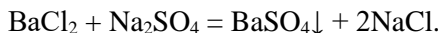
*Друга група* складається з аніонів:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  і  $\text{S}^{2-}$ , які утворюють з груповим реагентом  $\text{AgNO}_3$  в присутності  $\text{HNO}_3$  осаді солей Аргентуму, нерозчинні у воді та в кислотах.

*До третьої групи* належать аніони:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , які не утворюють осадів з  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{AgNO}_3$  (винятком є аніон  $\text{NO}_2^-$ , який у досить концентрованих розчинах утворює осад  $\text{AgNO}_2$ ).

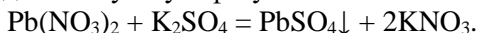
### Перша група аніонів

#### Реакції аніонів $\text{SO}_4^{2-}$

*Дія  $\text{BaCl}_2$ .* Барій хлорид з йонами  $\text{SO}_4^{2-}$  утворює білий кристалічний осад барій сульфату  $\text{BaSO}_4$ , практично нерозчинний у воді та мінеральних кислотах:



*Розчинні солі Плюмбуму* осаджують із розчинів сульфатів білий кристалічний осад плюмбум сульфату  $\text{PbSO}_4$ :



Осад  $\text{PbSO}_4$  не розчиняється в розведених кислотах, але розчиняється в лугах і концентрованих розчинах амоній ацетату й тартрату  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , та  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

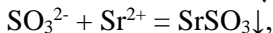
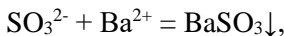


**Дія  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ .** Барій сульфат, який осаджується із розчину, що містить йони  $\text{MnO}_4^-$ , адсорбує їх і забарвлюється при цьому в фіолетово-рожевий колір. При додаванні 3%-ного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  розчин знебарвлюється внаслідок відновлення перманганату; забарвлення осаду залишається без змін.

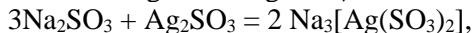
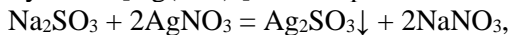
**Мікрокристалоскопічна реакція.** До краплини досліджуваного розчину додають краплю  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і нагрівають. Утворюються голкоподібні кристали гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (див. реакції на йон  $\text{Ca}^{2+}$ ).

### Реакції аніонів $\text{SO}_3^{2-}$

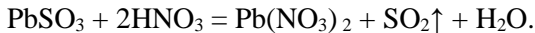
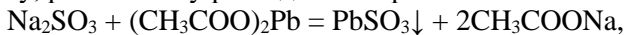
**Дія  $\text{BaCl}_2$ .** Барій і стронцій хлориди (на відміну від  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) з йонами  $\text{SO}_3^{2-}$  утворюють білі осаді сульфітів, легко розчинні в кислотах:



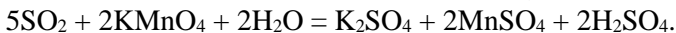
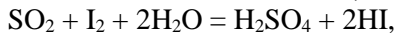
**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат осаджує білий осад аргентум сульфіту  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , добре розчинний у надвишку  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  з утворенням комплексної сполуки  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]$  та в нітратній кислоті:



**Дія  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ .** Плюмбум ацетат з йонами  $\text{SO}_3^{2-}$  утворює білий осад сульфіту, розчинний у розведеній нітратній кислоті:

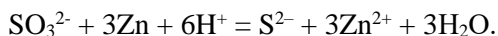


**Кислоти  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**  розкладають сульфіти з виділенням  $\text{SO}_2$ , який виявляють за запахом і за знебарвленням розчинів йоду або калій перманганату:



**Цинк** у присутності хлоридної кислоти  $\text{HCl}$  відновлює сульфід-йон до сульфід-йона. Останній можна виявити реакцією з  $\text{Pb}^{2+}$ :

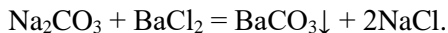




Проведенню цієї реакції заважають йони  $\text{S}^{2-}$  і  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

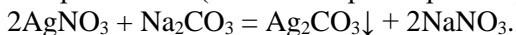
### Реакції аніонів $\text{CO}_3^{2-}$

**Дія  $\text{BaCl}_2$ .** Барій хлорид з йонами  $\text{CO}_3^{2-}$  утворює білий осад  $\text{BaCO}_3$ :



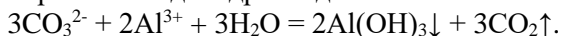
Осад  $\text{BaCO}_3$  розчинний в хлоридній  $\text{HCl}$ , нітратній  $\text{HNO}_3$  і ацетатній  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кислотах.

**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат осаджує з розчину карбонатів білий осад  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , який при стоянні (особливо при нагріванні) темніє:

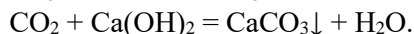


Осад  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  розчиняється в розведених кислотах.

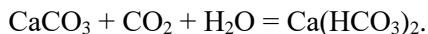
Солі Алюмінію, Хрому і Феруму при взаємодії з натрій карбонатом утворюють осаді гідроксидів:



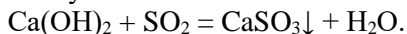
**Розведені кислоти,** в тому числі й ацетатна, при взаємодії з карбонатами розкладають їх; при цьому виділяється карбон(IV) оксид  $\text{CO}_2$ , який можна виявити за помутнінням вапняної ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) або баритової ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) води:



При довгому пропусканні  $\text{CO}_2$  осад кальцій карбонату  $\text{CaCO}_3$  розчиняється, перетворюючись у кислу сіль кальцій гідрокарбонат  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ :

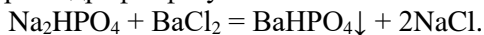


Проведенню реакції заважають йони  $\text{SO}_3^{2-}$  оскільки  $\text{SO}_2$ , який виділяється при дії кислот на сульфіти, з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  також утворює нерозчинні сполуки:

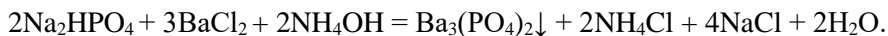


### Реакції аніонів $\text{PO}_4^{3-}$

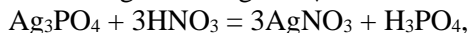
**Дія  $\text{BaCl}_2$ .** Барій хлорид осаджує з розчинів фосфатів білий аморфний осад барій гідрофосфату:



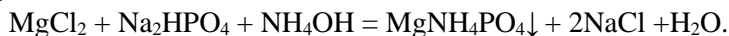
Осад розчиняється в сильних кислотах та в ацетатній кислоті. В присутності амонію гідроксиду або при нагріванні барій гідрофосфат переходить у барій фосфат:



**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат при взаємодії з розчинними фосфатами утворює жовтий осад аргентум фосфату, який розчиняється в мінеральних кислотах і амоніаку:

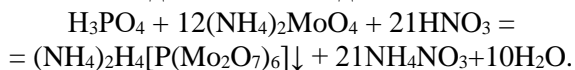


**Дія магnezіальної суміші ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).** Магній хлорид у присутності розчину амоніаку та амоній хлориду осаджує із розчинів фосфатів білий кристалічний осад магній амоній фосфату  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



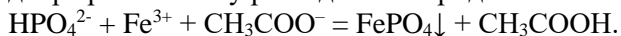
Осад добре розчиняється в мінеральних кислотах і в ацетатній кислоті  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Дія молібденової рідини (амоній молібдат  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в нітратній кислоті).** Найкращою реакцією на фосфати є одержання жовтого кристалічного осаду амоній фосфоромолібдату  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ . До розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  додають концентровану  $\text{HNO}_3$  до розчинення білого осаду  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , що утворюється, а потім досліджуваного розчину: в залежності від вмісту фосфату з'являється жовте забарвлення або випадає жовтий осад:

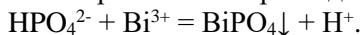


Осад розчиняється в надвишку реагенту, лугах і амоній гідроксиді.

**Дія  $\text{FeCl}_3$ .** Ферум хлорид виділяє в присутності  $\text{CH}_3\text{COONa}$  при  $\text{pH} \approx 5$  жовтий осад ферум фосфату  $\text{FePO}_4$ , нерозчинний в ацетатній кислоті, але добре розчинний у розведеній хлоридній кислоті:



**Дія  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .** При дії бісмут нітрату випадає білий кристалічний осад бісмут фосфату, який нерозчинний в розведеній  $\text{HNO}_3$ :



### Реакції аніонів $\text{VO}_2^-$ або $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

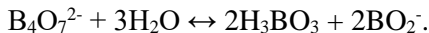
Ортоборатна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – біла кристалічна речовина, погано розчинна у воді. При прожарюванні  $\text{H}_3\text{BO}_3$  втрачає воду й спочатку перетворюється в метаборатну кислоту  $\text{HBO}_2$ , а потім – у тетраборатну  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :



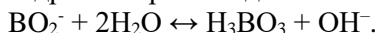


Наведені вище кислоти – слабкі. Ортоборатна кислота слабша за карбонатну та сульфідну кислоти.

Тетраборати в значній мірі гідролізуються; продуктами гідролізу є ортоборатна кислота та йони  $\text{OH}^-$ . Отже, *pH* водних розчинів боратів більше 7,0. Наприклад, гідроліз натрій тетраборату  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (бури) проходить за схемою:



При розведенні гідроліз перебігає даліше:

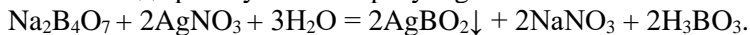


Отже, водний розчин тетраборату містить ортоборатну кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$  та йони  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$  і  $\text{OH}^-$ .

**Дія  $\text{BaCl}_2$ .** Барій хлорид осаджує з концентрованих розчинів білий осад барій метаборату, який розчиняється в надвишку реагенту та в розведених ацетатній, хлоридній і нітратній кислотах, а також розчинах солей амонію:

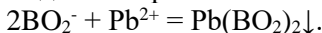


**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат утворює в концентрованих розчинах боратів білий осад аргентум метаборату  $\text{AgBO}_2$ :

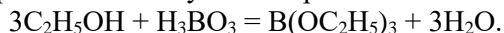


Осад  $\text{AgBO}_2$  розчиняється в  $\text{HNO}_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Дія  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ .** Плюмбум ацетат виділяє білий осад плюмбум борату, розчинний у розведених нітратній кислоті:



**Етиловий спирт у присутності концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$**  з солями ортоборатної кислоти утворює леткий ефір ортоборатної кислоти, при горінні якого полум'я забарвлюється в зелений колір:

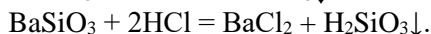
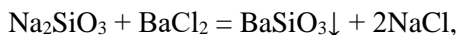


У фарфоровий тигель поміщують 5–7 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  і випарюють досуха. Після охолодження в тигель додають 1–2 краплі концентрованої сульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5–7 крапель етилового спирту, перемішують скляною паличкою і суміш запалюють.

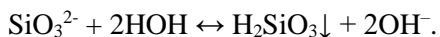
**Реакція з куркумовим папером.** У досліджуваний розчин, підкислений хлоридною кислотою, занурюють куркумовий папір і висушують. З'являється темно-червоне забарвлення. При дії  $\text{NH}_4\text{OH}$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  червоне забарвлення переходить у зелено- або синьо-чорне.

## Реакції аніонів $\text{SiO}_3^{2-}$

**Дія  $\text{BaCl}_2$ .** Барій хлорид утворює з йонами  $\text{SiO}_3^{2-}$  білий осад  $\text{BaSiO}_3$ , який розкладається кислотами з утворенням драглистого осаду суміші силікатних кислот:

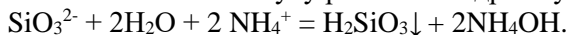


**Дія  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Силікати лужних металів піддаються гідролізу за схемою:

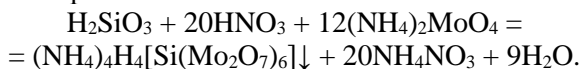


При дії кислот гідроліз посилюється й силікатна кислота може бути виділена повністю. Утворюється білий драглистий осад (гель) силікатних кислот. В окремих випадках весь вміст пробірки перетворюється в драгли.

**Дія  $\text{NH}_4\text{Cl}$  або  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Солі амонію виділяють із розчинів силікатну кислоту повніше, ніж кислоти: йони  $\text{NH}_4^+$  сприяють коагуляції кремнієвої кислоти та зсуву рівноваги гідролізу вправо:



**Дія  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в присутності  $\text{HNO}_3$  і бензидину.** Силікатна кислота утворює з амоній молібдатом в нітратнокислому розчині амонійну сіль силіціймолібденової кислоти  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , яка розчиняється в нітратній кислоті:



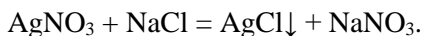
При дії бензидину на отриману суміш з'являється синє забарвлення, зумовлене окисненням бензидину та відновленням силіціймолібденової кислоти.

В тигель поміщають 1–2 краплі слабокислого досліджуваного розчину, додають 1–2 краплі розчину амоній молібдату. Суміш нагрівають до кипіння. Потім тигель охолоджують і додають 1 краплю бензидину та 1–2 краплі натрій ацетату. Синє забарвлення вказує на присутність йонів  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

## Друга група аніонів

### Реакції аніонів $\text{Cl}^-$

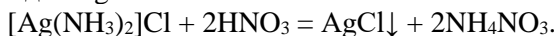
**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат в присутності розведеної  $\text{HNO}_3$  осаджує йони  $\text{Cl}^-$  у вигляді білого сироподібного осаду аргентум хлориду:



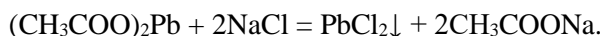
Осад  $\text{AgCl}$  не розчиняється в кислотах, але добре розчиняється в  $\text{NH}_4\text{OH}$  з утворенням комплексної сполуки – аргентум амоніаку:



При дії нітратної кислоти амоніакатний комплекс руйнується та в осад знову випадає  $\text{AgCl}$ :



**Дія  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ .** Ацетат, а також інші розчинні солі Плюмбу, осаджують із розведеної  $\text{HCl}$  і розчинів хлоридів білий кристалічний осад  $\text{PbCl}_2$ :



Осад добре розчиняється в гарячій воді. При охолодженні  $\text{PbCl}_2$  кристалізується знову у вигляді великих кристалів.

**Дія  $\text{KMnO}_4$ .** Калій перманганат та інші окисники –  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  в сильноокислому середовищі окиснюють йони  $\text{Cl}^-$  до хлору:



Молекулярний хлор, який виділяється, виявляють за специфічним запахом, а також за посинінням йодкрохмального папірця, піднесеного до отвору пробірки.

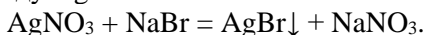
**Відкриття йону  $\text{Cl}^-$  у важкорозчинних хлоридах.** У пробірку поміщають небагато твердого хлориду, додають розведеної  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і вносять шматочок Цинку або Алюмінію (корисно додати 2–3 краплі  $\text{CuSO}_4$ ; при цьому на поверхні металу виділяється металічна мідь і утворює з ним дуже активну гальванічну пару  $\text{Zn-Cu}$  або  $\text{Al-Cu}$ ). Миттєво проходить реакція за схемою:



Сіро-чорний порошок відновленого Аргентуму відфільтровують і в фільтраті відкривають хлорид-йони  $\text{Cl}^-$  будь-якою реакцією.

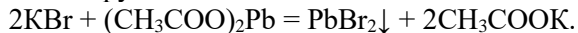
### Реакції аніонів $\text{Br}^-$

**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат з йонами  $\text{Br}^-$  утворює блідо-жовтий осад аргентум броміду  $\text{AgBr}$ :



Осад  $\text{AgBr}$  не розчиняється в  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , але частково розчинний в  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

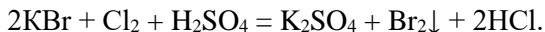
**Дія  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ .** Плюмбум ацетат утворює осад плюмбум броміду білого кольору:



Осад розчиняється в надвишку KBr з утворенням комплексної солі:

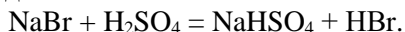


**Хлорна вода (розчин  $\text{Cl}_2$  у воді)** із кислих розчинів, які містять йони Br<sup>-</sup>, виділяє вільний бром, що добре екстрагується органічними розчинниками:



У пробірку поміщають 1–2 краплі розчину калій броміду KBr, підкиснюють декількома краплями 2 н розчину сульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і додають 1–2 см<sup>3</sup> свіжоприготовленої хлорної води. Розчин при цьому стає жовто-бурим. Якщо в пробірку додати 0,5 см<sup>3</sup> бензолу й розчин перемішати, то бром перейде в органічний розчинник і забарвить його в жовтий колір.

**Дія  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Концентрована сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при дії на розчини бромідів виділяє HBr:

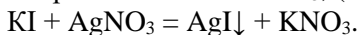


Гідроген бромід частково окиснюється до вільного броду (на відміну від Cl<sup>-</sup>), що видно за бурим забарвленням, яке виділяється:

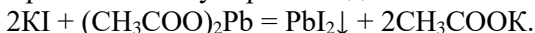


## Реакції аніонів I<sup>-</sup>

**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат з кислих розчинів йодидів осаджує жовтий осад AgI, який не розчиняється в  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

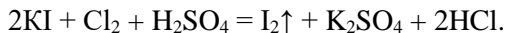


**Розчинні солі Плюмбуму** з йонами I<sup>-</sup>, осаджують жовтий осад  $\text{PbI}_2$ , який добре розчиняється у гарячій воді:



При охолодженні розчину під струменем води знову виділяється осад плюмбум йодиду у вигляді золотистих кристаликів.

**Хлорна вода** в кислому середовищі окиснює йодид-йони до вільного йоду:



Реакція з хлорною водою дозволяє в одній порції розчину виявити йони Br<sup>-</sup> і I<sup>-</sup>.

Невелику порцію досліджуваного розчину підкиснюють 2 н розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додають 0,5 см<sup>3</sup> бензолу, по краплях хлорну воду та добре перемішують вміст пробірки. Спочатку виділяється йод, який забарвлює шар бензолу в рожево-фіолетовий колір; якщо додати ще таку ж кількість хлорної води, то рожево-фіолетове забарвлення зникає,

і при наявності бромід-іонів утворюється  $\text{Br}_2$ , який екстрагується бензолом і забарвлює органічний шар у жовтий чи бурий колір.

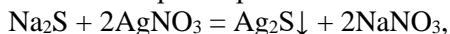
**Дія  $\text{KNO}_2$ .** Калій нітрит окиснює йони  $\text{I}^-$  в кислому середовищі до вільного йоду:



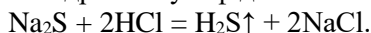
Виділення вільного йоду можна виявити за посинінням розчину крохмалю. Йони  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Br}^-$  нітритами не окиснюються.

### Реакції йонів $\text{S}^{2-}$

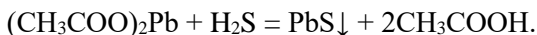
**Дія  $\text{AgNO}_3$ .** Аргентум нітрат осаджує із сульфідних розчинів чорний осад  $\text{Ag}_2\text{S}$ , який не розчиняється в розведеній  $\text{HNO}_3$  на холоді, але добре в ній розчиняється при нагріванні:



**Дія  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Сильні кислоти при взаємодії з сульфідами виділяють газоподібний гідроген сульфід:

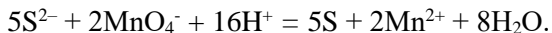


Гідроген сульфід може бути виявлений за запахом або за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином солі Плюмбуму:



**Дія  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .** Натрій нітропрусид в амоніачному середовищі утворює з гідроген сульфідом фіолетове забарвлення. Фільтрувальний папір змочують розчином нітропрусиду, тримають у парах амоніаку, а потім у парах гідроген сульфіді. З'являється пляма фіолетового кольору.

**Дія  $\text{KMnO}_4$ .** При пропусканні гідроген сульфіді в підкиснений розчин  $\text{KMnO}_4$  останній знебарвлюється внаслідок відновлення  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$ :

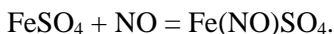


### Третя група аніонів

#### Реакції аніонів $\text{NO}_3^-$

**Дія  $\text{FeSO}_4$ .** Ферум(II) сульфат у кислому середовищі відновлює йони  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}$  з наступним утворенням комплексної сполуки  $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ , яка має характерне буре забарвлення:

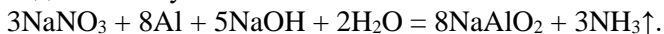




На предметне скло наносять краплину досліджуваного розчину, в яку додають кристалик  $\text{FeSO}_4$  і краплю концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . У присутності йонів  $\text{NO}_3^-$  навколо кристалика виникає буре кільце. Проведенню реакції заважають  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{I}^-$ .

**Дія  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ .** Дифеніламін у сильнокислому середовищі окиснюється йонами  $\text{NO}_3^-$ , утворюючи сполуку темно-синього кольору. На предметне скло поміщають 3–4 краплі розчину дифеніламіну в концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і додають краплю розчину натрій нітрату. Розчин забарвлюється в темно-синій колір. Йони  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  та інші відновники заважають проведенню реакції.

**Алюміній, Магній і Цинк** у лужному середовищі відновлюють нітрат-йони до амоніаку:



Амоніак, який виділяється, виявляють за запахом або за допомогою змоченого водою лакмусового папірця. Реакції заважають йони  $\text{NO}_2^-$  та  $\text{NH}_4^+$ .

### Реакції аніонів $\text{NO}_2^-$

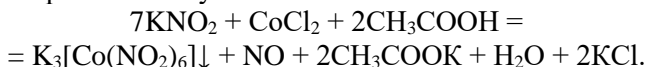
**Дія  $\text{KI}$ .** Калій йодид в кислому середовищі окиснюється нітратами до вільного йоду:



У пробірку наливають декілька крапель розчину калій нітриту, додають по 2–3 краплі 2 н розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{KI}$ , а також 1–2 краплі розчину крохмалю або бензолу. Вільний йод, що виділяється, виявляють за посинінням розчину або утворенням фіолетового бензолного кільця.

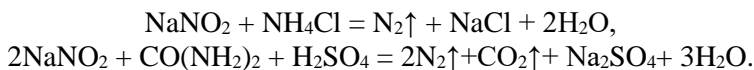
**Реактив Грісса** (розчин м-фенілендіаміну у воді, підкисненій  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) взаємодіючи з йонами  $\text{NO}_2^-$ , утворює діазосполуки, які характеризуються бурим забарвленням. На предметне скло наносять 2–3 краплини досліджуваного розчину, підкиснюють його 1–2 краплями  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і додають 5 краплин свіжовиготовленого реактиву Грісса, добре перемішуючи суміш. У присутності йонів  $\text{NO}_2^-$  з'являється інтенсивно буре забарвлення.

**Дія  $\text{CoCl}_2$  в присутності  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .** До досліджуваного розчину додають 2 н розчини  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{KCl}$ ; з'являється жовтий осад калій гексанітрокобальтату:



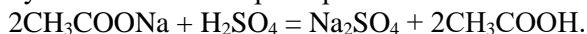


**Вилучення іонів  $NO_2^-$ .** Якщо в ході аналізу суміші аніонів встановлено наявність нітрит-йонів, то їх необхідно вилучити з досліджуваного розчину, оскільки вони заважають виявленню іонів  $NO_3^-$ . Для цього використовують реакції розкладу нітритів солями амонію або сечовиною:

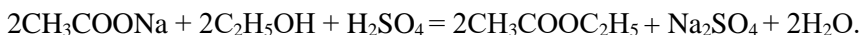


### Реакції аніонів $CH_3COO^-$

**Дія  $H_2SO_4$ .** Сульфатна кислота витісняє ацетатну кислоту з її солей, яка може бути виявлена за характерним запахом:

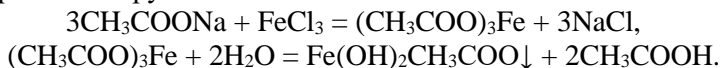


**Сульфатна кислота та етиловий спирт** при взаємодії з ацетатами утворюють ефір  $CH_3COOC_2H_5$ , який має характерний приємний запах:



В пробірку наливають 3–4 краплини досліджуваного розчину, обережно додають 2–3 краплини концентрованої сульфатної кислоти  $H_2SO_4$  і стільки ж етилового спирту. Суміш нагрівають на водяній бані.

**Дія  $FeCl_3$ .** Ферум хлорид утворює з солями ацетатної кислоти ферум ацетат  $(CH_3COO)_3Fe$ , який у нейтральному середовищі при нагріванні гідролізує, внаслідок чого в осад випадає основна сіль червоно-бурого кольору:



Проведенню реакції заважають йони  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ . До 3–4 краплин досліджуваного розчину додають 1–2 краплини розчину  $FeCl_3$ ; в присутності йонів  $CH_3COO^-$  розчин забарвлюється в темно-червоний колір. Якщо цей розчин розвести водою та нагріти до кипіння, то випадає червоно-бурий осад основного ферум ацетату.

### Схема аналізу суміші аніонів I–III груп

Аналіз суміші аніонів I–III груп починають з виявлення у досліджуваному розчині присутності аніонів летких кислот і катіонів важких металів, а також аніонів-окисників і аніонів, які володіють відновними властивостями. Після цього за допомогою розчинів  $BaCl_2$  і  $AgNO_3$  визначають наявність аніонів першої та другої груп.

Аніони рідко заважають виявленню один одного, тому їх аналіз

проводять дробовим методом із досліджуваного розчину.

Приведена нижче схема аналізу виключає присутність катіонів II–VI аналітичних груп, які заважають виявленню аніонів.

### **I. Попередні дослідження**

**1. Відкриття аніонів летких кислот.** У пробірку поміщають 3–5 крапель досліджуваного розчину, 0,5 см<sup>3</sup> 0,2 н розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і суміш перемішують. Якщо видимих змін у розчині немає, суміш нагрівають і спостерігають, чи не з'явилися при нагріванні ознаки хімічних перетворень.

**A.** Виділення газів вказує на можливість присутності одного або декількох із наступних йонів: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

За запахом і кольором газів, які виділяються, можна судити про присутність таких аніонів: бурий газ NO<sub>2</sub> вказує на присутність нітриту; газ з запахом тухлих яєць (H<sub>2</sub>S) – сульфіду; газ з запахом сірки (SO<sub>2</sub>) – сульфіту; швидкий потік бульбашок газу без запаху (CO<sub>2</sub>) – карбонату.

**Б.** Якщо газу не виділяється, це означає, що аніони, вище перераховані, відсутні або знаходяться в малих кількостях.

**2. Виявлення аніонів–окиснювачів.** Попередньо необхідно звернути увагу на колір досліджуваного розчину. Якщо розчин безбарвний, значить, відсутні окиснювачі: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (фіолетового кольору), CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (жовтого), Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (оранжевого). До 2–3 крапель досліджуваної суміші додають 2 н розчин HCl до кислої реакції, 5–6 крапель 1%-ного розчину крохмалю і 3–5 крапель 2 н розчину KI. Посиніння розчину вказує на присутність окиснювачів (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) і відсутність відновників.

**3. Відкриття аніонів–відновників.** До 2–3 крапель досліджуваного розчину додають 2 н розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до кислої реакції і ще 0,5 см<sup>3</sup> його надвишку. Потім приливають по краплях 0,1 н розчин KMnO<sub>4</sub>. Знебарвлення перманганату вказує на присутність одного або декількох аніонів (S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> або NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Негативний результат цього випробування свідчить про відсутність усіх наведених вище аніонів.

**4. Проба на присутність аніонів першої групи.** До 2 крапель нейтрального або слаболужного розчину (pH=7–9) додають 2–3 краплі 2 н розчину BaCl<sub>2</sub>. Випадання осаду вказує на присутність аніонів першої групи.

**5. Проба на присутність аніонів другої групи.** До 2–3 крапель досліджуваної суміші додають 2–3 краплі 2 н розчину AgNO<sub>3</sub> і декілька крапель HNO<sub>3</sub>. Утворення осаду свідчить про можливість присутності йонів Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> і S<sup>2-</sup>.

## II. Виявлення аніонів дробовим методом

**1. Відкриття аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$ .** Невелику кількість досліджуваного розчину поміщають у пробірку, приливають 2 н розчину  $\text{HCl}$ ; вдвічі менше  $\text{H}_2\text{O}_2$  і швидко закривають корком з піпеткою, в якій знаходиться 2–3 краплі вапняної води. Пробірку тримають напроти світла та спостерігають помутніння вапняної води.

**2. Виявлення та відділення йонів  $\text{SiO}_3^{2-}$ .** До 2–3  $\text{cm}^3$  досліджуваного розчину додають 2 н розчини  $\text{NH}_4\text{OH}$ , потім  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і нагрівають. В присутності  $\text{SiO}_3^{2-}$  випадає драглистий осад силікатної кислоти. До одержаної суміші приливають розчин хлориду амонію, кип'ятять і фільтрують. У фільтраті визначають аніони першої групи, а осад не досліджують.

**3. Відкриття йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ .** До 2–3 крапель фільтрату додають 2–3 краплі 2 н розчину  $\text{HCl}$  і нагрівають на водяній бані. До нагрітого, підкисненого розчину додають декілька краплин розчину  $\text{BaCl}_2$ . Утворення білого кристалічного осаду вказує на присутність аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**4. Виявлення йонів  $\text{PO}_4^{3-}$**  проводять дією розчину аргентум нітрату на невелику порцію фільтрату. Випадання жовтого осаду, розчинного в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , вказує на присутність аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$ . Перевірочну реакцію проводять з магnezіальною сумішшю або молібденовою рідиною.

**5. Виявлення йонів  $\text{BO}_3^{2-}$  ( $\text{BO}_2^-$ ).** У фарфоровому тиглі випаровують до сухого залишку 5–6 крапель фільтрату, одержаного після виділення  $\text{SiO}_3^{2-}$ , сухий залишок після охолодження обробляють 2–3 краплями концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додають 5–6 крапель етилового спирту й суміш запалюють. Забарвлення полум'я в зелений колір – ознака присутності в розчині аніонів боратної кислоти.

**6. Виявлення та вилучення йонів  $\text{S}^{2-}$ .** До окремої порції досліджуваного розчину додають 1–2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ . Утворення чорного осаду  $\text{Ag}_2\text{S}$  вказує на присутність йонів  $\text{S}^{2-}$ . Наявність останніх можна підтвердити також за допомогою натрій нітропрусиду, солей Плюмбуму, Купруму або Кадмію. Аніони  $\text{S}^{2-}$  вилучають із розчину дією цинк сульфату. Для цього до 8–10 крапель контрольного розчину додають 5–6 крапель розчину  $\text{ZnSO}_4$ . Розчин з осадом фільтрують і проводять пробу на повноту осадження. Осад, який містить  $\text{ZnS}$ , не досліджують, а у фільтраті виявляють аніони  $\text{SO}_3^{2-}$  та інші аніони другої групи.

**7. Виявлення йонів  $SO_3^{2-}$ .** В пробірку поміщають 3–5 крапель фільтрату й стільки ж 2 н розчину  $HCl$ . Пробірку закривають корком з піпеткою, заповненою розведеним розчином  $KMnO_4$ . Вміст пробірки злегка нагрівають. У присутності  $SO_3^{2-}$  розчин у піпетці знебарвлюється.

**8. Виявлення йонів  $Cl^-$ .** До частини фільтрату, одержаного після відокремлення сульфід-йонів, додають 2 н розчин  $HNO_3$  і краплинами  $AgNO_3$  до повноти осадження. Розчин з осадом фільтрують, промивають і обробляють на фільтрі розчином  $(NH_4)_2CO_3$ . Аргентум хлорид розчиняється з утворенням комплексної сполуки  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  і переходить у розчин. До одержаного розчину додають 2–3 краплі  $HNO_3$  для руйнування комплексної сполуки. Утворення білого осаду  $AgCl$  вказує на присутність йонів  $Cl^-$  у розчині.

**9. Відкриття йонів  $Br^-$  і  $I^-$  в одній порції розчину.** До 3–4 крапель фільтрату, в якому відсутні аніони  $S^{2-}$ , додають 1–2 краплі 2 н розчину  $H_2SO_4$ , декілька крапель бензолу та по краплях хлорну воду, весь час добре перемішуючи вміст пробірки. Йод, який виділяється, забарвлює бензольне кільце в фіолетовий колір. При подальшому додаванні хлорної води забарвлення бензольного кільця зникає внаслідок окиснення йоду до  $HOI_3$ . Якщо в розчині присутні йони  $Br^-$ , то наступне додавання хлорної води при перемішуванні викликає червоно-буре забарвлення бензольного кільця, характерне для бром.

**10. Виявлення та вилучення аніонів  $NO_2^-$ .** До декількох краплин досліджуваного розчину приливають хлоридної кислоти та калій йодиду. Поява коричневого забарвлення розчину, пов'язаного з виділенням вільного йоду, вказує на присутність  $NO_2^-$ . Вилучення нітритйонів проводять дією амоній хлориду при нагріванні. Для цього до 8–10 крапель досліджуваного розчину додають сухого  $NH_4Cl$  до насичення, розчин нагрівають 5–7 хв. на водяній бані. Аніони  $NO_2^-$  відновлюються до вільного азоту (пробу на повноту видалення проводять за допомогою реактиву Грісса або з  $KI$  у кислому середовищі).

**11. Виявлення йонів  $NO_3^-$**  проводять у розчині, в якому відсутні аніони  $NO_2^-$ , використовуючи реакцію з дифеніламіном або ферум(II) сульфатом у присутності концентрованої  $H_2SO_4$ .

**12. Виявлення йонів  $CH_3COO^-$ .** До окремої порції досліджуваного розчину додають 2–3 краплі розчину  $FeCl_3$  і нагрівають на водяній бані. Утворення червоно-бурого осаду основної солі ферум ацетату вказує на присутність йонів  $CH_3COO^-$ . Перевірочну реакцію проводять з етиловим спиртом в присутності концентрованої  $H_2SO_4$ .

## Аналіз індивідуальної солі

### *Попереднє спостереження й підготовка речовини до аналізу*

Перед тим як приступити до аналізу хімічної сполуки, необхідно звернути увагу на зовнішній вигляд речовини та підготувати її до аналізу. Аналізуючи тверду речовину, звертають увагу на колір, запах і форму частинок. Потім зразок подрібнюють і підбирають відповідний розчинник. В якості розчинника, перш за все, використовують дистильовану воду. Для цього невелику кількість досліджуваної солі обробляють 15–20 краплями води й перемішують. У випадку необхідності рідину нагрівають. Якщо сіль не розчиняється у воді, то в якості розчинника використовують розведені, а потім концентровані розчини  $\text{HCl}$  та  $\text{HNO}_3$ . Спостерігають, чи не виділяються при цьому газу ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), що необхідно врахувати при аналізі розчину на аніони. В тому випадку, коли сіль нерозчинна в кислотах, її сплавляють в тиглі з содою, обробляють водою, а залишок розчиняють у кислоті.

Забарвлення, запах, реакція середовища, розчинність солі часто вказують на можливість присутності певних катіонів і аніонів. Підбравши розчинник, готують розчин досліджуваної солі, взявши для цього 0,05 г солі і 3–4  $\text{cm}^3$  розчинника.

### **Відкриття катіона**

Третину сухої речовини розчиняють у дистильованій воді об'ємом 20–30  $\text{cm}^3$ . Якщо розчинення відбувається повільно, то пробірку з розчином нагрівають до повного розчинення кристалів досліджуваної речовини. До 2–3 крапель отриманого розчину додають стільки ж розчину натрій карбонату  $\text{NaCO}_3$  або динатрій гідроген фосфату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Якщо осад не випадає, то у розчині присутні тільки катіони першої аналітичної групи. Такий розчин аналізують за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи.

Якщо при додаванні до розчину досліджуваної речовини натрій карбонату (або динатрій гідроген фосфату) спостерігається утворення осаду, то це вказує на те, що визначуваний катіон може бути представником II–VI аналітичних груп. В такому випадку розчин аналізують як суміш катіонів всіх груп, починаючи з перевірки наявності катіонів II-ої аналітичної групи. Для цього до 0,5  $\text{cm}^3$  нової порції досліджуваного розчину додають 2–3 краплі 2М розчину хлоридної кислоти  $\text{HCl}$ . Утворення осаду засвідчує присутність катіонів

другої аналітичної групи. Тому досліджуваний розчин аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів другої аналітичної групи.

Якщо катіони другої аналітичної групи не виявлені, то до нової порції розчину досліджуваної речовини додають 2-3 краплі 2М розчину хлоридної кислоти  $\text{HCl}$  і 3-4 краплі 1М розчину сульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Утворення осаду вказує на присутність катіонів третьої аналітичної групи й досліджуваний розчин аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів третьої аналітичної групи.

При відсутності катіонів третьої аналітичної групи відсутні, до  $0,5 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину додають краплями розчин лугу ( $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$ ). Утворення осаду та його забарвлення свідчить про присутність катіонів IV-VI аналітичних груп.

У випадку повного розчинення осаду в надвишку лугу – у розчині присутні лише катіони четвертої аналітичної групи. Утворений розчин гідросокомплексів аналізують за систематичним ходом аналізу катіонів четвертої аналітичної групи.

Якщо осад при дії надвишку лугу не розчинився, то досліджуваний розчин містить катіони п'ятої або шостої аналітичних груп. Тому на осад діють концентрованим розчином ( $\omega=25\%$ ) амоній гідроксиду  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Якщо осад повністю розчинився, то це підтверджує присутність катіонів шостої аналітичної групи. Тому досліджуваний розчин аналізують за ходом аналізу катіонів шостої аналітичної групи.

Якщо осад не розчиняється в розчині амоній  $\text{NH}_4\text{OH}$  або розчиняється не повністю, то у розчині присутні катіони п'ятої групи. Розчин аналізують за ходом аналізу катіонів п'ятої аналітичної групи.

### **Відкриття аніона**

**А). Дослідження на присутність аніонів першої групи.** До 2–3 краплин нейтрального або слаболужного розчину солі додають 2–3 краплі 2 н розчину  $\text{BaCl}_2$ . Випадання білого осаду вказує на присутність аніонів I-ої групи. Для встановлення досліджуваного аніона проводять характерні реакції на аніони першої групи в окремих порціях розчину.

**Б). Дослідження на присутність аніонів другої групи.** До 2–3 крапель підкисленого досліджуваного розчину приливають 2–3 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ . Утворення осаду свідчить про наявність аніонів другої групи. В окремих пробах підкисненого розчину характерними реакціями відкривають аніони другої групи.

**В). Відкриття аніонів третьої групи.** Аніони третьої групи відкривають дробовим методом в окремих порціях досліджуваного розчину характерними та специфічними реакції

## КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

### КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Методи кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізико-хімічні та фізичні.

**Хімічні методи аналізу** (класичні) засновані на проведенні хімічних реакцій – нейтралізації, окиснення-відновлення, комплексоутворення, осадження тощо. Серед хімічних методів, які використовуються в даний час науково-дослідними та заводськими лабораторіями, необхідно назвати звичайні за своїм принципом і технікою виконання: гравіметричні, титриметричні, колориметричні (візуальні), газооб'ємні методи та інші. Ці методи систематично поліпшуються з метою підвищення точності, чутливості й відтворюваності, удосконалюються в техніці експерименту та швидкості виконання. Незважаючи на прагнення до широкого впровадження в практику виробничих лабораторій фізико-хімічних і фізичних методів, хімічні методи мають усі передумови для рівноправного існування.

**Фізико-хімічні методи аналізу** – методи, у яких використовують кількісний зв'язок між хімічною реакцією та виникаючими при цьому оптичними, термічними, електричними, кінетичними, фотохімічними й іншими явищами. Вивчення зв'язку між хімічним складом речовини та одним з названих явищ (властивостей) і призвело до розробки різноманітних фізико-хімічних методів аналізу, які все ширше використовують на практиці. Це такі методи: спектрофотометрія, рефрактометрія, люмінесценція, кондуктометрія, потенціометрія, електро-гравіметрія, полярографія тощо.

**Фізичні методи аналізу** засновані на вимірюванні фізичних властивостей речовин – радіоактивності, інтенсивності ліній у спектрі й ін. Фізико-хімічні й фізичні методи відносять до інструментальних методів. Їх перевага – висока чутливість, проведення аналізу в мікрооб'ємі та без руйнування досліджуваного об'єкту, експресність, універсальність, тобто визначення в одній пробі зразу декількох елементів, наприклад, емісійний спектральний аналіз. На основі фізичних методів створені прилади для проведення безперервного й автоматизованого, а разом з тим, і дистанційного контролю за складом досліджуваних систем. Такого виду аналізатори були сконструйовані й встановлені вченими на апаратах космічних станцій, які провели рентгено-флуоресцентний аналіз ґрунту на поверхні планети Венера.

В умовах виробництва методи аналізу прийнято класифікувати за принципом їх цільового призначення. З цього погляду вони поділяються на такі основні групи: швидкі (експресні), маркувальні, арбітражні.

**Швидкі (експресні) методи** застосовують для контролю за проходженням технологічного процесу в окремих, найбільш відповідальних його фазах. Для експресних аналізів головне – підвищення швидкості їх виконання (за рахунок деякого спрощення операцій). Припустима тривалість експресного аналізу залежить від швидкості проходження певного технологічного процесу в цілому й окремих його найбільш відповідальних етапів.

**Маркувальні методи** застосовують для встановлення хімічного складу сировини, допоміжного матеріалу та продукції, яку випускають. Маркувальні методи повинні відрізнятися підвищеною точністю, оскільки отримані з їх допомогою результати аналізу беруть в основу технологічних розрахунків (наприклад, при визначенні шихти під час виплавки чавуна), а також в основу фінансових розрахунків з постачальниками сировини й споживачами готової продукції. Найбільш досконалими є такі маркувальні методи, що забезпечують необхідну точність результатів аналізу при мінімальній витраті часу на його проведення. Цим вимогам відповідають деякі чисто хімічні та більшість фізико-хімічних і фізичних методів аналізу.

**Арбітражні методи** аналізу застосовують для проведення додаткового об'єктивного й авторитетного аналізу з метою найбільш правильного встановлення хімічного складу матеріалу, а також у випадку рекламаций.

## **УНІФІКАЦІЯ ТА СТАНДАРТИЗАЦІЯ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ**

Великий асортимент матеріалів, які споживає та виготовляє промисловість, а також значна кількість хімічних елементів, визначення яких повсякденно проводиться хімічними лабораторіями, вимагає застосування різноманітних методів аналізу.

Методи аналізу відрізняються між собою не тільки своєю сутністю (хімічні, фізико-хімічні й т.д.), але й точністю, а також відтворюваністю.

Для аналізу необхідно вибрати такий метод, щоб не допустити похибок, а, отже, і браку у виробництві. Однак, цей вибір не може бути довільним. У нашій країні здійснені уніфікація та стандартизація



хімічного складу більшості матеріалів, які випускає промисловість, а також уніфікація та стандартизація методів аналізу. Без цього не можуть бути забезпечені нормальні економічні розрахунки між споживачем і постачальником певного матеріалу. Для аналізу застосовують тільки відібрані, так звані уніфіковані методи аналізу. Багато з уніфікованих методів призначені для обов'язкового застосування заводськими лабораторіями. У цьому випадку їх затверджує та видає Державний комітет України зі стандартизації, метрології та сертифікації. Такі методи називають стандартними. Загальнодержавні стандарти (ДСТУ) на методи хімічного аналізу це окремі збірники методів, які застосовані до конкретних об'єктів. У таких збірниках представлені методи визначення лише тих елементів, що передбачені ДСТУ або технічними умовами на даний матеріал.

Стандартизації підлягають тільки маркувальні й арбітражні методи аналізу. Швидкі (експресні) методи аналізу, результати яких не використовують за межами даного заводу (цеху), не піддаються уніфікації і стандартизації.

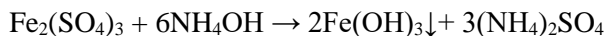
**Стандартні зразки.** Стандартні зразки являють собою еталони тих характерних матеріалів, які застосовує або виготовляє дана галузь промисловості. Вони відрізняються великим ступенем однорідності й точно встановленим хімічним складом. Їх використовують у хімічних лабораторіях для перевірки точності роботи лабораторії, особливо при масових аналізах. Для контролю підходять тільки ті стандартні зразки, які найбільше відповідають за хімічним складом наважці даного матеріалу і стандартного зразка. Якщо результати аналізу останнього збігаються з його паспортними даними, то є гарантія, що й матеріал проаналізований правильно. Стандартні зразки використовують також для перевірки окремих апаратів, встановлення концентрацій (титрів) робочих розчинів. В Україні налагоджений випуск стандартних зразків сплавів (кольорових і чорних) руд, шлаків, барвників, амінокислот, продукції с/г, ґрунтів, об'єктів гідросфери тощо.

**Відбір середньої проби.** Матеріали, що надходять на виробництво, можуть бути дуже неоднорідними. Тому відбір середньої проби має першочергове значення. Як би ретельно не був виконаний аналіз, у випадку неправильно взятої проби, він втрачає всякий зміст. Під середньою пробом для даної партії матеріалу, що підлягає аналізу, розуміють невелику його кількість – масу  $\sim 2$  г. Хімічний склад середньої проби повинен бути максимально близьким до середнього складу всієї партії. Партія ж складає іноді кілька десятків і сотень тонн. На великих заводах відбором проб займається спеціальна група людей.

Розрізняють первинну (вихідну) й остаточну (лабораторну) середні проби. Відбір первинної проби проводять при завантаженні або вивантаженні даного матеріалу. Здійснюють його вручну або за допомогою спеціальних механізмів. Якщо матеріал (сировину) доставляють в окремих ємностях, посудинах, вагонах, то пробу відбирають з кожної ємності. Усі ці проби додають, якщо треба, подрібнюють. Цим забезпечують однорідність проби. За відповідними правилами пробу зменшують доти, поки вага її не досягне 5-10 кг. Зменшення проби може бути проведено, наприклад, квартуванням. Після подрібнення та ретельного перемішування матеріал висипають на лист паперу рівномірним шаром у вигляді квадрата. Потім шпателем поділяють цей квадрат на чотири сектори. Два протилежних сектори відкидають, а з іншими двома повторюють вище описану операцію доти, поки проба не буде складати приблизно 10-20 г (середня лабораторна проба для аналізу). Підготовлену пробу добре перемішують і потім беруть наважку. Іноді з твердих проб потрібно спочатку видалити адсорбційну вологу. Поглинання або втрата води призводить до залежності відсоткового складу речовини від вологості під час виконання аналізу. Щоб уникнути похибок, пов'язаних з коливаннями вологості, прийнято проводити аналіз висушеної при 105-110°C проби. Далі наважку переводять у розчин за допомогою кислот, лугів або інших реактивів. Досліджувані елементи при цьому переходять у розчин у вигляді йонів і можуть бути визначені одним з хімічних методів.

## ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Гравіметричним аналізом називають метод кількісного аналізу, що ґрунтується на точному визначенні маси речовини або її складових частин, виділених у вигляді сполуки певного хімічного складу. У гравіметричному аналізі визначуваний йон переводять у важкорозчинну сполуку або осад. Осад фільтрують і після відповідної обробки зважують. Наприклад, при визначенні вмісту Феруму в розчині йони  $\text{Fe}^{3+}$  осаджують реактивом  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



Далі осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  фільтрують, ретельно промивають гарячою водою, прожарюють до перетворення його у  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . За кількістю осаду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  судять про вміст Феруму в досліджуваному розчині. При цьому

розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  називають осаджувачем (його додають у надвишку), осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , що утворюється, – осаджуваною формою, речовину, яку зважують ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – ваговою або гравіметричною формою.

Осаджувана та вагова форми повинні відповідати низці вимог. Насамперед, осад має бути практично нерозчинним. Інакше не можна повністю виділити визначуваний йон. Крім того, осаджувана речовина повинна випадати в осад у вигляді грубозернистих кристалів, які легко затримуються порами фільтра та добре промиваються. Нарешті, осаджувана форма повинна легко перетворюватися на вагову форму. У свою чергу, остання повинна відповідати певній хімічній формулі. Наприклад, зважуванням сполуки  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  після її висушування не можна одержати правильний результат, тому що  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  містить невизначену кількість гідратної води, частина якої втрачається навіть при кімнатній температурі. Тільки після прожарювання при  $t \approx 1000^\circ\text{C}$  гідрат ферум (III) оксиду повністю втратить адсорбовану й гідратну воду та утвориться  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  чітко визначеного хімічного складу. Вагова форма також не повинна бути гігроскопічною, оскільки вага її буде збільшуватися під час зважування і, нарешті, відносна молекулярна маса вагової форми осаду має бути якомога більшою, щоб похибка визначення якнайменше впливала на результати.

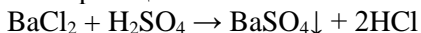
### **Розрахунок наважки досліджуваного матеріалу й кількості осаджувача**

Для кількісного вагового визначення величина наважки не може бути обрана довільно. Якщо наважка занадто мала, то маніпулювати з незначною кількістю осаду важко, навіть невелика абсолютна втрата його може призвести до великої відносної похибки. У випадку надмірно великої наважки утвориться значна кількість осаду, який надалі важко буде відмити від домішок, що також може бути джерелом похибки. Експериментально встановлено, що оптимальною буде така наважка, при якій прожарений осад важить 0,2-0,3 г для кристалічних форм і 0,1 г для аморфних.

У практичних посібниках з вагового аналізу й у ДСТУ приводиться величина оптимальної наважки або вказується, з яких норм варто виходити при її обчисленні. Такі обчислення носять приблизний характер, тому обчислювати наважку з точністю до 0,0001 г є зайвим, досить визначити тільки два перших знаки. Однак зважувати її потрібно з аналітичною точністю.

**Приклад 1.** Розрахувати, яку наважку необхідно взяти для того, щоб одержати не більш 0,50 г прожареного  $\text{BaSO}_4$ .

**Розв'язок.** З рівняння реакції:



видно, що 1 моль  $\text{BaSO}_4$  (233,24 г) відповідає 1 молю  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (244,31 г):

$$\begin{array}{r} 233,24 \text{ г} - 244,31 \text{ г} \\ 0,50 \text{ г} \text{ --} \text{--} \text{ } x \text{ г}, \end{array}$$

звідки  $x = 0,50 \cdot 244,31 / 233,24 = 0,52 \text{ г}$  (не більше).

**Приклад 2.** Вміст Кальцію в цементі дорівнює  $\sim 10 \%$ . Розрахувати, яку наважку цементу потрібно взяти, щоб у розчині перед осадженням було не менш 0,2 г  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Розв'язок.** Складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{r} \text{у } 100 \text{ г цементу міститься} \quad 10 \text{ г } \text{Ca}^{2+}, \\ \text{а в } x \text{ г} \quad \text{--} \text{--} \quad 0,2 \text{ г } \text{Ca}^{2+}, \end{array}$$

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{10} = 2,0 \text{ г (не менше)}.$$

**Приклад 3.** Якою повинна бути наважка  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , щоб одержати не більше 0,3 г прожареного осаду  $\text{CaO}$ ?

**Розв'язок.** Складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ молевій } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ відповідають } 3 \text{ моль } \text{CaO}, \\ \text{а } x \text{ г} \quad \text{--} \text{--} \quad 0,3 \text{ г} \end{array}$$

$$M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310,18 \text{ г/моль}, \quad M(\text{CaO}) = 56,08 \text{ г/моль},$$

$$\text{звідки} \quad x = \frac{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,3}{3\text{CaO}} = \frac{310,18 \cdot 0,3}{3 \cdot 56,08} = 0,55 \text{ г (не більше)}.$$

Виходячи з величини наважки досліджуваної речовини, а також розчинності одержуваного осаду, визначають кількість осаджувача.

У ваговому аналізі визначуваний йон повинен бути кількісно переведений в осад. Відповідно до правила відомого хіміка-аналітика М.А. Тананаєва, це означає, що в умовах осадження розчинність осаду, що утвориться, повинна бути не більшою, ніж  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Цей критерій розчинності пов'язаний, насамперед, з точністю зважування на аналітичних терезах ( $\pm 0,0001$  г). Справді, середня величина молекулярної маси для більшості осадів дорівнює приблизно 100. Отже, при зазначеній розчинності втрата у вазі осаду складає  $10^{-6} \cdot 100 = 0,0001$  г. Така похибка допустима, вона не перевищує похибку зважування. Менші втрати осаду залишаються непоміченими. В кількісному аналізі використовують багато осадів, розчинність яких задовольняє цим вимогам. Наприклад, для  $\text{AgSCN}$ : добуток розчинності

дорівнює  $DP_{AgSCN} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ , розчинність  $P = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>;  
 для AgBr:  $DP_{AgBr} = 5,5 \cdot 10^{-13}$ ,  $P = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-13}} = 7,4 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> і т.д.  
 Однак, у гравиметрії широко застосовують і такі сполуки, розчинність яких є набагато вищою допустимої. Так, йони  $Pb^{2+}$  і  $Ba^{2+}$  часто виділяють з розчину у вигляді  $PbSO_4$  і  $BaSO_4$ , хоча  $DP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ ,  
 $DP_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$ ; йони  $Ca^{2+}$  осаджують у вигляді  $CaC_2O_4$   
 ( $DP_{CaC_2O_4} = 3,8 \cdot 10^{-9}$ ) тощо.

У таких випадках кількісне виділення досліджуваного йона досягається за рахунок підвищення концентрації йона-осаджувача (вплив однойменного йона). Іноді для зниження розчинності осаду додають органічний розчинник.

**Приклад 4.** Скільки грамів сульфатної кислоти необхідно для кількісного осадження 0,20 г  $Pb^{2+}$  у вигляді  $PbSO_4$ , якщо об'єм розчину дорівнює 100 см<sup>3</sup>?  $DP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

**Розв'язок.** Для осадження 0,20 г  $Pb^{2+}$  еквівалентною кількістю  $H_2SO_4$  останньої потрібно взяти:

$$\begin{array}{rcl} 207 \text{ г} & - & 98 \text{ г;} \\ 0,2 \text{ г} & - & x \text{ г,} \\ x = \frac{0,2 \cdot 98}{207} & = & 0,1 \text{ г } H_2SO_4. \end{array}$$

В умовах еквівалентності в розчині над осадом залишиться  $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, що в 100 разів більше допустимого. Для того, щоб  $[Pb^{2+}]$  понизилася до  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрація  $[SO_4^{2-}]$  над осадом має бути  $[SO_4^{2-}] = \frac{DP_{PbSO_4}}{10^{-6}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, або  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль у 100 см<sup>3</sup>, що в грамах складає  $1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 98 = 0,16$  г.

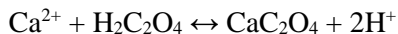
Отже, для кількісного виділення 0,20 г  $Pb^{2+}$  сульфатною кислотою її потрібно взяти 0,26 г (0,1+0,16).

Для повного виділення більшості інших осадів рекомендується, як правило, додавати півторакратний надвишок осаджувача.

Застосовуючи зазначений спосіб зменшення розчинності осаду, потрібно мати на увазі, що занадто великий надвишок осаджувача

призводить до сольового ефекту – підвищення розчинності осаду внаслідок збільшення йонної сили розчину. Відомо також, що деякі осади хімічно взаємодіють з надвишком осаджувача, і в результаті утворюються нові розчинні сполуки. Наприклад, амфотерні гідроксиди  $Zn(OH)_2$  та  $Al(OH)_3$  розчиняються в надвишку осаджувача – лугу, утворюючи цинкати, алюмінати.

Важливим фактором, що впливає на повноту виділення осаду, є кислотність середовища. Особливо це стосується таких осадів, як гідроксиди металів ( $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Mn(OH)_2$ ) і солі слабких кислот ( $CaC_2O_4$ ,  $PbCrO_4$ ,  $MgNH_4PO_4$  та ін.). Кількісне виділення кожного з осадів зазначеного типу є не тільки реакцією осадження, але й кислотно-основною рівновагою. З реакції осадження йонів Кальцію слабкою оксалатною кислотою



видно, що зсув реакції вправо є можливим при, внесенні в розчин йонів  $OH^-$ , тобто при підвищенні рН розчину.

### **Осадження, фільтрування та промивання осаду**

Як відомо, розрізняють аморфні та кристалічні осади, хоча різкої границі між ними немає. Більше того, ту ж саму важкорозчинну сполуку, в залежності від умов її осадження, можна одержати в кристалічній або аморфній формах. Так, барій сульфат при звичайних умовах – це кристалічний осад. Однак, при осадженні його зі спиртово-водного розчину (30-60% спирту) утвориться аморфний осад. Для одержання правильних результатів у гравіметрії важливо, щоб осаджувана форма була чистою, легко фільтрувалася та добре промивалася. Цим вимогам найкраще відповідають грубозернисті осади. Вони швидко осідають на дно посудини, легко затримуються фільтром, що забезпечує їх швидке фільтрування та промивання. Великі кристали менш забруднені сторонніми йонами, ніж дрібні. Аморфні осади в цьому відношенні менш зручні.

Найбільш істотною характеристикою аморфного осаду є велика загальна поверхня. У зв'язку з цим на поверхні його часто відбувається адсорбція сторонніх речовин. Осад складається з дуже дрібних агрегатів, порівняно слабо зв'язаних між собою. Тому аморфні осади під час промивання можуть утворювати колоїдні розчини й проходити через пори фільтра.

У вигляді кристалічних осадів осаджуються зазвичай порівняно краще розчинні речовини, особливо при умовах, які підвищують їх

розчинність. Наприклад, при осадженні з гарячих і кислих розчинів таких сполук, як барій сульфату, кальцій оксалату та інших утворюються грубозернисті кристалічні осади. Останні мають меншу загальну поверхню, тому адсорбція домішок виражена значно менше й більше виявляється здатність до захоплення їх у середину кристала (оклюзія).

Розміри частинок твердої фази, що утвориться, взагалі залежать від багатьох факторів. У першу чергу – від розчинності, природи розчинника, а також від умов осадження – температури, рН, концентрації та швидкості змішування реагентів.

Процес утворення твердої фази в розчині дуже складний. У ньому потрібно виділити дві стадії – утворення центрів кристалізації та ріст кристалів. Спочатку утворюються центри кристалізації – процес об'єднання якогось мінімального числа йонів або молекул з утворенням стійкої зовнішньої сфери. Подальше осадження може здійснюватися шляхом утворення нових центрів кристалізації або відкладенням осаду на вже сформовані зародкові кристали. В тому випадку, якщо осадження проходить за першим маршрутом, утвориться осад, що складається з великого числа дрібних часток (аморфний осад). Якщо домінує процес росту, утвориться менше число великих часток (кристалічний осад). Які ж умови сприяють випаданню грубозернистих кристалічних осадів? Додавання кожної порції осаджувача до аналізованого розчину призводить до місцевого миттєвого перенасичення розчину. Цей нестійкий стан незабаром порушується внаслідок випадання осаду. Зі спостережень випливає, що розміри частинок осаду, що утворюється, обернено пропорційні якомусь середньому перенасиченню після додавання кожної порції осаджувача. Середнє значення перенасичення буде тим більше, чим меншою є розчинність осаду. При малому перенасиченні переважає ріст кристалів, а при великому – ріст числа центрів кристалізації. До експериментальних умов, що дозволяють звести до мінімуму перенасичення й тим самим одержати кристалічний осад, відносяться: підвищення температури, розведення розчинів і повільне додавання осаджувача при інтенсивному перемішуванні.

Збільшити розчинність і тим самим зменшити перенасичення можна також шляхом осадження осадів з підкислених розчинів. Основну частину осаду формують у підкисленому розчині, в якому сіль добре розчинна. Наприкінці осадження повільно додають розчин амоніаку до рН, при якому відбувається кількісне виділення осаду. Осад, що утвориться на цій стадії, відкладається на вже сформованих твердих

частках. Однак, якщо розчинність осаду дуже мала, уникнути великого перенасичення практично неможливо. Наприклад, в аналітичних умовах осади ферум(III) гідрату, оксидів Алюмінію й Хрому, а також сульфідів більшості важких металів внаслідок їхньої низької розчинності можна одержати тільки в аморфному стані.

## Співосадження

Процес захоплення утворюваним осадом тих йонів, які в даних умовах осадження повинні залишатися в розчині, називається співосадженням. Наприклад, при осажденні сульфат-йонів розчином барій нитрату в присутності нітратної кислоти в осаді міститься значна кількість йонів  $\text{NO}_3^-$  у вигляді  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  незважаючи на те, що барій нитрат – сіль, добре розчинна у воді. Співосаджуватися можуть й інші йони –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  і т.д.

Співосадження у гравіметрії – негативне явище, тому, що воно може викликати завищення або заниження результатів аналізу. Механізм співосадження в кожному окремому випадку може бути різним. Розрізняють наступні види співосадження – адсорбція й оклюзія.

Поверхня розділу в кристалічних осадах звичайно мала (менша, ніж в аморфних осадах). Тому співосадження за механізмом адсорбції незначне. Головну роль відіграє оклюзія або включення забруднень (йонів, молекул домішок і розчинника), що попадають у кристал під час його росту внаслідок недосконалості кристалічної ґратки, ізоморфізму тощо. Оскільки домішки потрапляють в середину кристала, їх важко видалити промиванням. Ступінь оклюзії можна значно понизити більш повільним осадженням для того, щоб частинки домішок встигли видалитися з обновлюваної поверхні кристала, що зростає. Досить ефективного видалення оклюдованих домішок відбувається під час вистоювання або нагрівання осаду разом з „матковим” розчином для дозрівання осаду. При дозріванні відбуваються безперервні процеси розчинення дрібніших кристалів і подальшого зростання за рахунок цього процесу більш великих кристалів. Домішки, що знаходяться у середині дрібних кристалів, вимиваються в розчин. Осад стає грубозернистим і чистим.

Осадження аморфних осадов також проводять з гарячих розчинів, що містять достатню для коагуляції кількість електролітів. Нерідко осади залишають у контакті з гарячим розчином, з якого проведено осадження. У результаті цього осади стають більш щільними і легше фільтруються. Цей процес називається старінням осаду, суть якого,



очевидно, втім, що з осаду виділяється слабо зв'язана вода. Після фільтрування осад промивають розведеним розчином леткого електроліту, що видаляється при наступному нагріванні. Адсорбовані йони (забруднення) погано видаляються промиванням, оскільки вони міцно зв'язані з твердим осадом. Однак між протійонами в осаді й одним з йонів промивної рідини можливий обмін і частина домішок перейде в розчин. Найбільш ефективним способом зменшення забруднення є переосадження. У цьому випадку відфільтрований осад розчиняють і знову осаджують. При повторному осадженні адсорбція буде значно меншою, тому що концентрація домішок у розчині буде значно нижчою, ніж у вихідному розчині. Існують й інші прийоми одержання осадів, при яких забруднення останніх внаслідок співосадження зводиться до мінімуму.

### **Вибір рідини для промивання осадів**

У тому випадку, коли розчинність виділеного осаду дуже мала, наприклад, у випадку  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  його промивають гарячою дистильованою водою. Однак, при промиванні водою багато аморфних осадів наприкінці промивання схильні до пептизації, тобто переходу в колоїдний розчин. У таких випадках осади краще промивати розведеним розчином електроліту. Найчастіше застосовують 1-3% розчин амоній нітрату, тому, що ця сіль видаляється під час прожарювання осаду. Важкорозчинні осадки, як правило, промивають розчином однойменного йона. Так, при ваговому визначенні Кальцію у вигляді оксалату, осад  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  промивають розчином амоній оксалату, а при визначенні Магнію у вигляді  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  – розчином амоніаку. Однак, при визначенні сульфатів осад  $\text{BaSO}_4$  не можна промивати розчином барій хлориду (осаджувач), інакше фільтр і осад залишаться змоченими після промивання цим розчином. Оскільки, барій хлорид при високій температурі не випаровується, вага осаду буде збільшуватися. У подібних випадках обмежуються промиванням осаду невеликими порціями холодної води.

### **Обчислення у ваговому аналізі**

Обчислення вагового вмісту досліджуваної речовини (в розчині) базується на визначенні маси гравіметричної форми, тобто продукту, отриманого з даного розчину шляхом проведення відповідних хімічних реакцій (див. вище). Наприклад, якщо потрібно обчислити вміст

сульфат-йона в розчині за масою вагової форми  $\text{BaSO}_4$  – 0,6206 г, то складають пропорцію:

$$\begin{array}{r} 233,4 \text{ г BaSO}_4 \quad - \quad 96,06 \text{ г SO}_4^{2-} \\ 0,6206 \text{ г} \quad - \quad x \text{ г,} \\ x = \frac{0,6206 \cdot 96,06}{233,4} = 0,2554 \text{ г.} \end{array}$$

Обчислення кінцевого результату в грамах проводять з точністю до четвертого знака після коми. Для спрощення й пришвидшення розрахунку заздалегідь обчислюють величину співвідношення  $\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4 = F$ , що називається гравіметричним фактором (множником) перерахунку. Отже, у загальному вигляді  $x = a \cdot F$ , де  $a$  – маса вагової форми. Сутність множника  $F$  полягає в тому, що він дозволяє перерахувати масу вагової форми на еквівалентну їй масу визначуваного елемента. У загальному випадку фактори перерахунку – це відношення моль-еквівалента визначуваної речовини до моль-еквівалента продукту реакції, який зважують.

**Приклад 1.** Розрахувати фактор перерахунку при визначенні вмісту йона  $\text{Mg}^{2+}$ , якщо вагова форма має хімічну формулу  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Для обчислення  $F$  необхідно знайти співвідношення еквівалентів: 1 молеві  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  еквівалентні 2 моль  $\text{Mg}^{2+}$ , тому

$$F = \frac{2\text{Mg}^{2+}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}.$$

### Обчислення відсоткового вмісту визначуваної речовини

Гравіметричний аналіз включає два вимірювання: зважування наважки досліджуваного матеріалу (g) і зважування продукту реакції (a), отриманого з цієї наважки. На підставі цих даних одержують відсотковий вміст визначуваного компонента. Якщо хімічна формула визначуваного компонента збігається з хімічною формулою вагової

форми, то відсотковий вміст обчислюється за формулою:  $\%x = \frac{a \cdot 100}{g}$ .

**Приклад 1.** Розрахувати відсотковий вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у залізній руді, якщо наважка руди дорівнює 0,5000 г, а маса осадженого й прожареного осаду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  дорівнює 0,1250 г.



$$\begin{array}{l} \text{SO}_4^{2-} - \text{BaCl}_2 \\ 96 \text{ г} - 208 \text{ г} \\ 0,25 \text{ г} - x \text{ г}, \quad x = 0,54 \text{ г}. \end{array}$$

У 1000 см<sup>3</sup> 1 н розчину BaCl<sub>2</sub> – 1/2·208 = 104 г;  
x см<sup>3</sup> – 0,54 г,

$$x = \frac{1000 \cdot 0,54}{104} = 5,0 \text{ см}^3, \text{ а практично} - 5 \cdot 1,5 = 7,5 \text{ см}^3.$$

Відміряні циліндром 7,5 см<sup>3</sup> розчину барій хлориду розводять водою до 50 см<sup>3</sup> і нагрівають майже до кипіння.

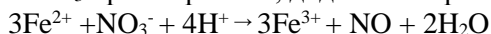
**Методика осадження.** До аналізованого розчину, поміщеного в склянку об'ємом 200-250 см<sup>3</sup>, додають ~ 50 см<sup>3</sup> дистильованої води, 1 см<sup>3</sup> 2 н HCl і добре перемішують. Нагрівають розчин майже до кипіння, осаджують сульфат-йон гарячим розчином BaCl<sub>2</sub>, додаючи його з піпетки краплинами, безупинно перемішуючи вміст склянки. Після додавання всього розчину осаджувача склянку з осадом витримують на гарячій піщаній бані протягом 1 години для дозрівання осаду (не кип'ятити!). Осад BaSO<sub>4</sub> фільтрують через щільний фільтр (синя стрічка). Для промивання осаду методом декантації, спочатку зливають по скляній паличці на фільтр прозору рідину так, щоб майже весь осад залишився на дні склянки. Потім тонким струменем води з промивальниці змивають осад зі стінок склянки на дно й додають ще 3-4 см<sup>3</sup> води. Осад збовтують і дають йому трохи відстоятися. Потім усю воду знову зливають з осаду на фільтр. Так промивають осад тричі (трьома порціями води). Далі, нахиливши склянку над лійкою, за допомогою сильного струменя з промивальниці й палички осад переносять зі склянки на фільтр. Осад, що щільно прилип до стінок склянки, знімають наконечником палички, а з палички – шматком зволоженого беззольного фільтра, який приєднують до основного осаду на фільтрі. Останній промивають 6-8 разів водою кімнатної температури. Повноту промивання перевіряють реакцією на Ba<sup>2+</sup>. У пробірку збирають 2-3 см<sup>3</sup> промивної рідини, підкиснюють HCl і додають 1-2 краплі H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Якщо рідина в пробірці залишається прозорою, то промивання осаду закінчене. Потім фільтр з осадом висушують у сушильній шафі. Злегка вологий фільтр з осадом переносять у попередньо прожарений до постійної ваги й зважений порцеляновий тигель і поміщають у муфельну піч. Спочатку обвуглюють фільтр, не допускаючи його загорання при доступі повітря, інакше осад BaSO<sub>4</sub> може відновитися до BaS. Після озолення фільтра

осад прожарюють при температурі 700-800°C протягом 1 години. Охолоджений у ексикаторі тигель з осадом зважують, після чого його знову прожарюють протягом 10-15 хв. і знову зважують, щоб переконатися в сталості ваги тигля з осадом. Отриману масу барій сульфату (а) перераховують на  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $x \cdot \text{SO}_4^{2-} (\text{г}) = a \cdot F$ , де: F фактор перерахунку:

$$F = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{BaSO}_4} = 0,4116.$$

## II. Визначення Феруму в розчині солі Мора ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

Розчин для аналізу поміщають у склянку ємністю 200-250  $\text{см}^3$ . Оскільки йони  $\text{Fe}^{2+}$  в присутності амонійних солей кількісно не осаджуються амоніаком, перед осадженням їх окиснюють концентрованою  $\text{HNO}_3$  при нагріванні, додаючи її краплинами:



У процесі окиснення розчин на короткий час набуває бурого забарвлення, оскільки утворюється нестійка сполука  $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ , яка швидко розкладається. Потім розчин стає жовтим. Розчин розбавляють водою до 30-40  $\text{см}^3$  і нагрівають майже до кипіння. Далі йони  $\text{Fe}^{3+}$  осаджують невеликим надлишком водного розчину амоніаку (1:1):



Кінець осадження визначають за появою слабкого запаху амоніаку. Після осадження вміст склянки розводять гарячою водою до 100  $\text{см}^3$ , перемішують і залишають на 3-5 хв., поки осад цілком не осяде на дно склянки. У гарячому стані розчин фільтрують через крупнопористий фільтр (біла або рожева стрічка). Розчин зливають по паличці на фільтр, намагаючись, щоб осад залишався на дні склянки. Далі додають до осаду 5-10  $\text{см}^3$  гарячої води й після відстоювання прозорий розчин зливають на фільтр. Промивання осаду декантацією повторюють ще 2-3 рази, після чого його повністю переносять на фільтр струменем води з промивальниці. Осад, який щільно прилип до стінок склянки й палички, знімають шматочками фільтра, який кидають у лійку з осадом. Осад промивають 6-8 разів на фільтрі гарячою водою. Повноту промивання перевіряють реакцією на йони  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для цього збирають у пробірку близько 1  $\text{см}^3$  останньої порції промивної рідини, підкиснюють  $\text{HCl}$  і

додають барій хлорид. Якщо в пробірці утвориться каламуть, промивання осаду потрібно продовжити доти, поки розчин при додаванні барій хлориду не буде прозорим. Промитий осад з лійкою підсушують у сушильній шафі, потім фільтр з осадом переносять у попередньо зважений порцеляновий тигель. Тигель з осадом прожарюють у муфельній печі. Після обвуглювання й озолення осад прожарюють при температурі 800-900°C до постійної маси (а). Вміст Феруму (Fe) у грамах розраховують за формулою:

$$x \cdot \text{Fe} (r) = a \cdot F, \text{ де: } F = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994.$$

## ТИТРИМЕТРИЧНІ (ОБ'ЄМНІ) МЕТОДИ АНАЛІЗУ

У титриметричному аналізі, як і у ваговому, визначають кількість речовини. Принцип визначення полягає в точному вимірюванні об'єму реагенту відомої молярної концентрації еквівалента (нормальності), витраченого на реакцію з досліджуваною сполукою. Для цього розчин реагенту (робочий розчин або титрант) поміщають у бюретку з поділками, а досліджувану речовину, кількість якої необхідно визначити – у колбу для титрування. Далі проводять титрування, тобто реагент із бюретки додають у колбу невеликими порціями (краплинами) доти, поки індикатор не змінить своє забарвлення. Зробивши в цей момент відрахунок на бюретці, визначають об'єм витраченого на реакцію реагенту в см<sup>3</sup>, а, отже, і об'єм розчину досліджуваної речовини тієї ж нормальності, оскільки хімічні сполуки реагують в еквівалентному співвідношенні. Звідси не важко розрахувати вміст досліджуваної речовини в розчині (див. нижче).

В об'ємному аналізі використовують різні типи реакцій, що відповідають наступним вимогам: перебігають швидко й до кінця (незворотно), не супроводжуються побічними реакціями, мають відповідний індикатор для визначення кінцевої точки титрування.

### Групи титриметричних методів

1. *Методи кислотно-основного титрування*, в основі яких лежить реакція:



Використовуючи ці методи можна визначати кількості кислот, лугів, а також солей, які гідролізують в розчині з утворенням кислого або лужного середовища.

2. **Методи окисно-відновного титрування (оксидиметрія).** За допомогою робочих розчинів окисників ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2$  та ін.) визначають кількість речовин-відновників і, навпаки, робочими розчинами відновників ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HASO}_3$ ) титрують окисники.
3. **Методи осаджувального титрування** базуються на реакціях осадження важкорозчинних сполук ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{BaSO}_4$  тощо), – аргентометрія, меркурометрія. Осаджувальне титрування, через певні причини, використовують порівняно рідше за інші методи.
4. **Методи комплексонометричного титрування.** В якості титранта використовують неорганічні й особливо органічні комплексоутворюючі реагенти (комплексоны), які дозволяють визначати в розчині йони майже всіх металів.

Перевага титриметричного аналізу перед гравіметричним полягає у швидкості й простоті визначення.

### **Точка еквівалентності й точка кінця титрування. Індикатори**

Основне завдання титрування полягає в точному визначенні кінця титрування, причому кінець титрування повинен бути максимально близький до точки еквівалентності. В тому випадку, коли кількість доданої з бюретки речовини хімічно еквівалентна кількості визначуваної речовини, що знаходиться в колбі, вважають, що досягнуто точку еквівалентності.

У найпростішому випадку, коли в результаті реакції утворюється бінарна сполука, в момент еквівалентності концентрації визначуваного йона та йона-реагента рівні. Наприклад, при титруванні натрій хлориду аргентум нітратом перебігає реакція згідно рівняння  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$ . У момент еквівалентності концентрації йонів  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Ag}^+$  рівні  $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}$  (моль/дм<sup>3</sup>). У випадку утворення продукту реакції більш складного складу  $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$  у момент досягнення точки еквівалентності концентрації йонів  $\text{PO}_4^{3-}$  і  $3\text{Ag}^+$  будуть еквівалентні, але не рівні: концентрація йонів  $\text{Ag}^+$  буде в три

рази більше, ніж концентрація фосфат-йонів  $3[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Ag}^+]$ . У будь-якому випадку титриметричного визначення можна розрахувати концентрації реагуючих йонів у момент еквівалентності, що важливо знати для правильного вибору індикатора. **Індикатори** – це найчастіше забарвлені, розчинні у воді речовини, що зворотно змінюють свій колір поблизу точки еквівалентності. Іншими словами, індикатор має "відгукуватися" на концентрацію реагуючих компонентів у точці еквівалентності. Момент титрування, коли індикатор змінює своє забарвлення, називають точкою кінця титрування. Момент еквівалентності – це теоретичне поняття, а кінець титрування – експериментальне. Кінець титрування й момент еквівалентності можуть збігатися або не збігатися, що призводить до похибки аналізу.

Концентрацію одного з реагуючих йонів, при якій забарвлення індикатора змінюється найбільш різко, називають показником титрування ( $pT$ ) індикатора. Кожен індикатор, який використовують в будь-якому методі титрування, відрізняється від інших індикаторів величиною показника титрування. Правило вибору індикатора формулюється так: *найкращим індикатором у тому або іншому титруванні є такий, котрий змінює своє забарвлення при концентраціях реагуючих йонів, що відповідають точці еквівалентності.*

### Точність титрування

У титриметрії, як і в гравіметрії, похибка аналізу не повинна перевищувати 0,1-0,2%. Для характеристики похибок у титриметрії головне значення мають точність виміру об'ємів, хімічні властивості визначуваної речовини та властивості індикатора. Увесь вимірювальний посуд (піпетки, бюретки, вимірювальні колби) в титриметрії калібрований так, щоб похибки виміру об'ємів не перевищували похибки зважування. При титруванні зі звичайних бюретонок абсолютна похибка виміру об'єму дорівнює 0,02-0,03 см<sup>3</sup>. Простим розрахунком можна показати, що в 0,02 см<sup>3</sup> ~ 0,1 н робочого розчину міститься не більш, ніж 0,0002 г розчиненої речовини – звичайна похибка зважування. Відносна ж похибка залежить від об'єму робочого розчину, витраченого на титрування. Якщо на титрування витрачено 20 см<sup>3</sup> розчину, то відносна похибка (ВП) складає:

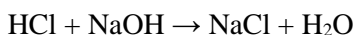


$$\text{ВП} = \frac{\Delta V \cdot 100}{V} = \frac{0,02 \cdot 100}{20} = 0,1\%.$$

Звідси випливає практично важливий висновок: необхідно брати таку кількість визначуваної речовини, щоб на титрування його витрачалось 10-20 см<sup>3</sup> робочого розчину. Зі зменшенням об'єму робочого розчину відносна похибка збільшується. Похибки визначень у титриметрических методах залежать також від природи компонентів, що реагують.

Порівняємо два випадки кислотно-основного титрування:

1. сильної кислоти сильною основою



2. слабкої кислоти слабкою основою

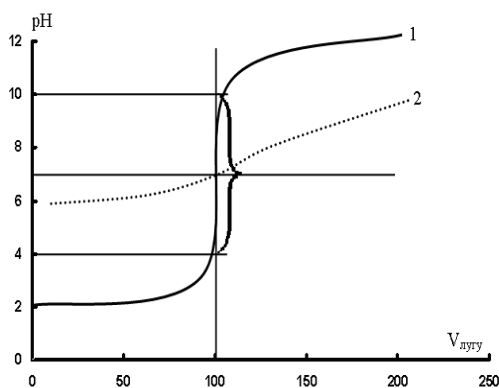
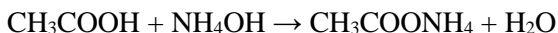


Рис. 1. Криві титрування:

1 – HCl + NaOH

2 – CH<sub>3</sub>COOH + NH<sub>4</sub>OH

Перша реакція перебігає до кінця, друга – не до кінця внаслідок гідролізу солі CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. У реакціях нейтралізації кінцеву точку титрування визначають шляхом спостереження за зміною pH в процесі титрування. Якщо величину pH у кожен момент титрування нанести на графік відносно об'єму доданого лугу, то одержимо дві криві, які дають зрозумілу картину змін, що відбуваються в розчині поблизу точки

еквівалентності в першому та в другому випадках. Криві, зображені на рис. 1 називають кривими титрування. Великий інтерес представляє форма кривої титрування й особливо величина стрибка pH у точці еквівалентності, тому що ці фактори визначають, наскільки легко й правильно можна зафіксувати кінцеву точку. На рисунку видно, що в реакції (1) поблизу точки еквівалентності pH змінюється дуже різко,

стрибок титрування великий, отже, забарвлення індикатора зміниться також різко (похибка титрування буде невелика). На кривій 2 такого стрибка немає й точно визначити кінцеву точку титрування неможливо. Згідно з правилом А.К. Бабко, в титриметричному аналізі варто застосовувати тільки такі реакції й умови їх проведення, при яких у момент еквівалентності непрореагованих компонентів залишається не більш 0,1 %.

## **Обчислення в об'ємному аналізі**

### **Обчислення величини молярної маси еквівалента в кислотно-основних реакціях**

Поняття про молярну масу еквівалента речовини має велике значення для розрахунків в об'ємному аналізі, тому що визначувана речовина й реактив, як було вже сказано, реагують між собою у вагових кількостях, що відповідають їх еквівалентам. Розчини однакової молярної концентрації еквівалента реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Молярна маса еквівалента речовини не є постійною величиною для даної речовини, а відноситься тільки до певної реакції. Якщо тип реакції не встановлений, моль-еквівалент обчислити не можна. При відсутності цієї інформації – концентрацію розчину не можна виразити в одиницях молярної концентрації еквівалента.

Молярна маса еквівалента речовини, що бере участь у кислотно-основній реакції, дорівнює масі, що реагує з одним молем Гідрогену, або викликає його утворення в даній реакції. За одиницю порівняння можна взяти не тільки один моль Гідрогену, але й один моль гідроксид-йону  $\text{OH}^-$  або інший однозарядний йон. Для сильних кислот або основ, що мають тільки один реакційно-здатний йон гідрогену або гідроксид-йон ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ) величини молярна маса еквівалента й молярна маса ідентичні. Гідроксид барію  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  є сильною основою, що містить два гідроксид-йони. У будь-якій кислотно-основній реакції ця основа реагує з двома йонами Гідрогену і її молярна маса еквівалента дорівнює половині молярної маси. У сульфатній кислоті у водному розчині обидва йони Гідрогену беруть участь у всіх кислотно-основних реакціях, тому молярна маса еквівалента дорівнює половині молярної маси.

У випадку багатоосновних кислот, наприклад, фосфатної, що мають два і більше йони Гідрогену з різною здатністю до відщеплення, можливим є титрування одним і двома моль-еквівалентами луку:



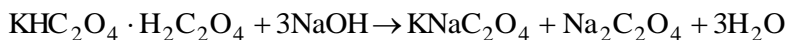
У першому випадку молярна маса еквівалента фосфатної кислоти дорівнює її молярній масі, у другому складає її половину (третій протон відтитрувати практично неможливо, тому молярна маса еквівалента  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , рівна третині молярної маси, не вживається).

**Приклад 1.** Розрахувати молярну масу еквівалента  $\text{P}_2\text{O}_5$  при титруванні  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , розчином  $\text{NaOH}$  до  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .



1 молеві  $\text{P}_2\text{O}_5$  відповідає 4 молі  $\text{NaOH}$  ( $4\text{OH}^-$ ). Отже, молярна маса еквівалента  $\text{P}_2\text{O}_5$  дорівнює одній четвертій його молярної маси.

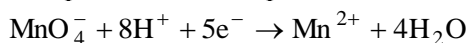
**Приклад 2.** Розрахувати еквіваленту масу кислої солі  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



1 моль солі реагує з трьома молями  $\text{OH}^-$ . Отже, еквівалентна маса солі дорівнює третині молярної маси.

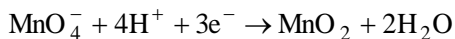
### **Обчислення молярної маси еквівалента в окисно-відновних реакціях**

Молярна маса еквівалента речовини, що приймають участь в окисно-відновній реакції, дорівнює молярній масі, поділеній на число електронів, що приймає або віддає дана речовина. Для обчислення молярної маси еквівалента окисника (відновника) необхідно скласти електронно-йонне рівняння, що характеризує процес хімічного перетворення даної сполуки в тих або інших умовах. Наприклад, калій перманганат в кислому середовищі є сильним окисником, стандартний потенціал якого  $E_0 = 1,51 \text{ В}$ . У випадку присутності відновників має місце наступний електронно-йонний процес:



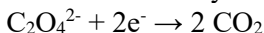
1 молю  $\text{KMnO}_4$  відповідають 5 електронів, отже молярна маса еквівалента  $\text{KMnO}_4$  дорівнює  $1/5$  молярної маси.

У слабо кислому та нейтральному середовищах перманганат-йон як окисник реагує з відновниками згідно реакції:



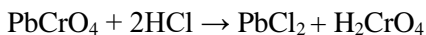
молярна маса еквівалента його дорівнює  $M_{\text{екв}} = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3}$ .

**Приклад 1.** Обчислити молярну масу еквівалента  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  у реакції з калій перманганатом, що перебігає в сильнокислому середовищі. Електронно-йонний процес полягає в наступному:

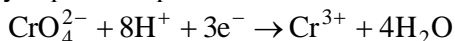


звідки молярна маса еквівалента  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , дорівнює половині її молярної маси.

**Приклад 2.** Плюмбум можна визначити в такий спосіб. Йони  $\text{Pb}^{2+}$  спочатку осаджують у вигляді  $\text{PbCrO}_4$ . Осад відокремлюють фільтруванням, промивають і розчиняють в розведеній хлоридній кислоті:

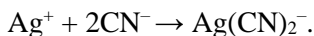


Йони хромату  $\text{CrO}_4^{2-}$  титрують стандартним розчином Феруму (II). Йон  $\text{Pb}^{2+}$  в окисно-відновному процесі не бере участь, однак, він зв'язаний співвідношенням 1:1 із хромат-йоном, який у процесі титрування одержує три електрони:



Отже, молярна маса еквівалента Плюмбуму дорівнює його атомній масі, поділеній на три.

Молярна маса еквівалента речовини може бути більшою його молярної маси. Наприклад, у реакції комплексоутворення аргентум нітрату з калій ціанідом:



Молярна маса еквівалента калій ціаніду дорівнює його подвоєній молярній масі.

## Основні формули для обчислень

Число моль-еквівалентів речовини, що знаходяться в  $1 \text{ дм}^3$  розчину, називають молярною концентрацією еквівалента (нормальністю або нормальною концентрацією) розчину та позначають у формулах –  $C_{\text{екв}}$  ( $C_N$ ,  $N$ ). Розчини двох речовин однакової молярної концентрації еквівалента реагують між собою в рівних об'ємах:  $C_{N1} = C_{N2}$  і  $V_1 = V_2$ . Якщо ж їхні нормальності не рівні, то:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N_2}}{C_{N_1}}, \text{ звідки } V_1 C_{N_1} = V_2 C_{N_2}. \quad (1)$$

Формулою (1) користуються в таких випадках: а) при визначенні нормальності робочих розчинів на підставі титрування ними стандартних розчинів; б) при розведенні розчинів.

**Приклад 1.** На титрування 20,00 см<sup>3</sup> стандартного 0,0500 н розчину бури витрачено 19,55 см<sup>3</sup> НСІ. Обчислити молярну концентрацію еквівалента робочого розчину НСІ.

$$C_{N_{\text{НСІ}}} = \frac{V_6 \cdot C_{N_6}}{V_{\text{НСІ}}} = \frac{20,00 \cdot 0,0500}{19,5} = 0,05130 \text{ н.}$$

**Приклад 2.** Який об'єм води в см<sup>3</sup> необхідно додати до 100,00 см<sup>3</sup> 0,1050 н розчину НСІ, щоб одержати 0,1000 н розчин?

Після розведення  $V_{\text{НСІ}}$  буде дорівнює  $(100 + x)$  см<sup>3</sup> (Н<sub>2</sub>О). Використовуючи формулу (1),  $100 \cdot 0,1050 = (100 + x) \cdot 0,1$ , знаходимо

$$x = \frac{100 \cdot 0,1050 - 100 \cdot 0,1}{0,1} = \frac{10,50 - 10}{0,1} = \frac{0,5}{0,1} = 5,00 \text{ см}^3.$$

**Приклад 3.** Який об'єм в см<sup>3</sup> 38%-го розчину НСІ необхідно відміряти циліндром для приготування 1 дм<sup>3</sup> 2 н розчину?

З довідника знаходимо, що молярність 38% НСІ дорівнює 12,50. Відповідно до формули (1):

$$V_{\text{НСІ}} = \frac{1000 \cdot 2}{12,5} = 160 \text{ см}^3.$$

Дуже важливо усвідомити, що добуток  $N \cdot V$  – еквівалентний об'єм строго 1 н розчину. Наприклад, є 25,00 см<sup>3</sup> 0,1 н НСІ. Щоб перейти до об'єму точно 1 н розчину скористаємося формулою (1):  $25 \cdot 0,1 = 1 \cdot V$ , звідки  $V = 2,5$  см<sup>3</sup> 1 н розчину. Знаючи об'єм 1 н розчину ( $C_N V$ ) якої-небудь речовини, легко обчислити її ваговий вміст її в розчині. В 1 см<sup>3</sup> точно 1 н розчину міститься 1/1000 моль-еквівалента або 1·E/1000 грамів, а в  $C_N V$  см<sup>3</sup> розчину:

$$g = \frac{VNE}{1000}. \quad (2)$$

Формулу (2) використовують для обчислення кожної з чотирьох величин, якщо відомі три інші, але найчастіше тоді, коли необхідно розрахувати ваговий вміст визначуваної речовини  $g$  (г) у досліджуваному розчині. Визначивши шляхом титрування об'єм робочого розчину ( $V_{\text{р.р.}}$ ) відомої молярної концентрації еквівалента

( $C_{N_{p.p.}}$ ), знаходять добуток  $V_p C_{N_p} = V_{\text{визн}} C_{N_{\text{визн}}}$ . Знаючи величину молярної концентрації еквівалента визначуваної речовини, розраховують вміст її в г:

$$g(\Gamma) = \frac{V_{p.p.} \cdot C_{N_{p.p.}} \cdot E_{\text{визн.p.}}}{1000} \quad (3)$$

Іноді є змiст перетворити формули (2 і 3) для спрощення розрахунків. Чисельне значення виразу:

$$C_N \cdot E / 1000 = T$$

(4)

розраховують попередньо. Отримана величина означає кількість грамів речовини, розчиненої в 1 см<sup>3</sup> розчину. Її прийнято називати титром і позначати Т. Звідси й назва – титрований розчин. Титрований розчин – це розчин, для якого відома молярна концентрація еквівалента або титр, оскільки ці величини взаємозалежні (формула 4). У титриметрії часто вживається поняття титр робочого розчину за визначуваною речовиною:

$$T_{p.p./\text{визн.p.}} = \frac{C_{N_{p.p.}} \cdot E_{\text{визн.p.}}}{1000} \quad (5)$$

$T_{p.p./\text{визн.p.}}$  дорівнює кількості грамів визначуваної речовини, яка реагує (еквівалентно) з 1 см<sup>3</sup> робочого розчину. Якщо цю величину розрахувати заздалегідь і підставити у формулу (5), то одержимо

$$g(\Gamma) = V_{p.p.} \cdot T_{p.p./\text{визн.p.}} \quad (6)$$

При масових однотипних аналізах це значно спрощує розрахунки.

**Приклад 4.** З 2,500 г чистого натрій карбонату виготовлено 500 см<sup>3</sup> розчину. Розрахувати молярну концентрацію (молярність), молярну концентрацію еквівалента (нормальність), титр і титр за НСІ.

У 1000 см<sup>3</sup> розчину міститься 2,5·2 = 5 г соди. Отже,

$$M = \frac{5}{\Gamma - \text{моль}} = \frac{5}{106} = 0,0472 \text{ моль/см}^3;$$

$$N = \frac{5}{\Gamma - \text{моль}} = \frac{5}{53} = 0,0943 \text{ моль/см}^3; \quad T = \frac{2,5}{500} = 0,005000 \text{ г/см}^3;$$

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{НСІ}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot E_{\text{НСІ}}}{1000} = \frac{0,0943 \cdot 36,46}{1000} = 0,003400 \text{ г/см}^3.$$

Якщо на підставі титриметричних даних необхідно обчислити відсотковий вміст речовини, то беруть до уваги наважку ( $a$ ) речовини в грамах, склавши пропорцію:

$$\begin{aligned} a & - 100\% ; \\ g & - x, \\ \%x & = \frac{g \cdot 100}{a} \end{aligned}$$

З формули (3), знаходять відсотковий вміст:

$$\%x = \frac{V_{\text{р.р.}} \cdot C_{\text{N}_{\text{р.р.}}} \cdot E_{\text{визн.р.}} \cdot 100}{1000 \cdot a} \quad (7)$$

за умови, що об'єм робочого розчину відноситься до всієї наважки  $a$ . У деяких випадках наважку матеріалу після розчинення переносять у вимірювальну колбу й доводять до позначки, а для титрування відбирають піпеткою тільки якусь частину розчину. Отже, значення  $a$ , що підставляють у формулу (7), необхідно відповідно зменшити.

**Приклад 5.** Наважку 5,00 г технічного купрум сульфату  $\text{CuSO}_4$  розчинили у воді у вимірювальній колбі ємністю  $250,00 \text{ см}^3$  і об'єм довели до позначки. Після перемішування розчину для йодометричного визначення міді відібрали  $25,00 \text{ см}^3$ . На титрування витрачено  $20 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ н}$  розчину натрій тіосульфату. Знайти відсотковий вміст  $\text{CuSO}_4$  у технічному препараті.

У  $25 \text{ см}^3$  розчину міститься  $1/10a$  або  $0,5000 \text{ г}$

$$\% \text{CuSO}_4 = \frac{20 \cdot 0,05 \cdot E_{\text{Cu}} \cdot 100}{1000 \cdot 0,5} = \frac{20 \cdot 0,5 \cdot 63,546}{5} = 12,71.$$

### Титрування за залишком.

Усі вище наведені формули для розрахунку визначуваної речовини відносяться до прямого титрування. У титриметричному аналізі зустрічаються такі визначення, здійснити які можна за допомогою двох робочих розчинів. Наприклад, при визначенні вмісту  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в технічному продукті використовують два робочі розчини:  $\text{NaOH}$  і  $\text{HCl}$ . Наважку матеріалу розчиняють у колбі, куди додають надвишок титрованого розчину  $\text{NaOH}$  і вміст колби кип'ятять до повного розкладання солі:



Коли реакція закінчена (проба реактивом Несслера), луг, що залишився, титрують робочим розчином HCl. Якби обидва робочі розчини мали ту саму молярну концентрацію еквівалента, то об'єм розчину NaOH, що витрачено на реакцію з NH<sub>4</sub>Cl, був би рівний V<sub>NaOH</sub> – V<sub>HCl</sub>, а кількість грамів NH<sub>4</sub>Cl дорівнювала б

$$g(\text{г})\text{NH}_4\text{Cl} = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}) \cdot N \cdot E_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{1000}.$$

Якщо ж N<sub>NaOH</sub> ≠ N<sub>HCl</sub>, то формула має наступний вигляд:

$$g(\text{г})\text{NH}_4\text{Cl} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}) \cdot E_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{1000}.$$

### **Приготування титрованих (стандартних) розчинів**

Розчини точної молярної концентрації еквівалента легко приготувати в тих випадках, коли речовину, що розчиняють, можна одержати в абсолютно чистому вигляді. Тоді зважають на аналітичних терезах розраховану наважку, розчиняють її у воді й розбавляють отриманий розчин до необхідного об'єму. Так можна приготувати стандартні розчини бури, оксалатної кислоти, натрій оксалату, калій біхромату, йоду й ін. Однак такий прямий метод приготування стандартних розчинів не завжди можливий. Якщо речовину (наприклад, їдкі луги, більшість неорганічних кислот, калій перманганат, натрій тіосульфат тощо) не можна одержати в чистому вигляді, то готують розчин такої концентрації, яка була б близька до необхідної молярної концентрації еквівалента (нормальності), а потім встановлюють його точну нормальність. У випадках, коли треба мати по можливості точно 0,1 н, 0,05 н і т.д., необхідним є розчин більш високої концентрації. Для цього встановлюють його нормальність, а потім розраховують, яку кількість води потрібно додати, щоб отримати розчин необхідної концентрації. Після розведення треба обов'язково перевірити концентрацію отриманого розчину ще раз.

### **Застосування вихідних речовин для стандартизації робочих розчинів**

Визначення молярної концентрації еквівалента розчинів вимагає значно більшої точності, ніж виконання об'ємно-аналітичних визначень. Похибка при стандартизації якого-небудь розчину



відбивається на всіх етапах визначення, зроблених за допомогою цього розчину, і приєднується до інших похибок, які неминуче виникають під час проведення аналізу. Для звичайних цілей можна цілком задовольнитися точністю встановлення молярної концентрації еквівалента, рівної 0,1%. Слід зазначити, що така точність досягається нелегко.

Для стандартизації робочих розчинів необхідно, насамперед, встановити основну (вихідну) речовину. Остання повинна відповідати низькі вимоги. Необхідно, щоб цю речовину можна було легко очистити, висушити й зберегти в чистому вигляді. Вона повинна не бути гігроскопічною, щоб її вага не збільшувалася під час зважування. Загальна кількість домішок у вихідній речовині не повинна перевищувати 0,01-0,02%. Ця речовина повинна мати якомога більшу еквівалентну масу, щоб похибка зважування була незначною. Найважливіші вихідні речовини будуть розглянуті в практичній частині. Варто уникати визначення молярної концентрації еквівалента одного робочого розчину за відміряним об'ємом іншого робочого розчину (вторинний стандарт), тому що похибки визначення молярної концентрації еквівалента обох розчинів можуть виявитися одного знаку, що призведе до збільшення загальної похибки. Кожне визначення нормальності повинне ґрунтуватися принаймні на трьох паралельних титруваннях, результати яких повинні сходитися з точністю до 0,03-0,05 см<sup>3</sup> (не більш 0,1 см<sup>3</sup>). Для приготування первинного стандарту користуються також фіксаналами – наважками, рівними 0,1 моль-еквівалентів речовини, запаяними в ампули. Якщо ампулу розбити та вміст її кількісно перенести у вимірювальну колбу ємністю 1 дм<sup>3</sup>, розчинити й довести до позначки, то отриманий розчин буде чітко 0,1 н.

### **Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації)**

До методів кислотно-основного титрування відносять визначення, в основі яких лежить реакція:



Робочими розчинами в цих методах є розчини сильних кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>) та розчини сильних основ (NaOH, KOH). При титруванні кислотами й основами для визначення моменту еквівалентності користуються кислотно-основними індикаторами, що мають різне забарвлення в залежності від рН розчину. Індикатори – слабкі органічні кислоти (основи), для яких дисоціація супроводжується внутрішніми

структурними перегрупуваннями, що призводять до зміни забарвлення. Відповідно до теорії Оствальда в розчині індикатора-кислоти існує рівновага:



де: HInd – кислотна, а Ind<sup>-</sup> – лужна, сольова форми індикатора.

У сильнокислих розчинах дисоціація індикатора сильно пригнічена, домінуючою є кислотна форма, відповідальна за „кислотне” забарвлення індикатора, тоді як Ind<sup>-</sup> представляє його „лужне” забарвлення. У проміжній області забарвлення розчину індикатора буде змішаним.

Рівновага такого виду зв’язана з константою дисоціації індикатора:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2)$$

З рівняння (2) визначимо:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (3)$$

Після логарифмування та зміни знаків:

$$\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (4)$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (5)$$

Рівняння 4 і 5 показують, що колір індикатора в розчині визначається співвідношенням концентрацій його молекулярної та йонної форм, що у свою чергу залежить від pH розчину. Теоретично відношення зі зміною pH розчину може змінюватися в дуже широких межах. Однак при візуальному спостереженні повний перехід забарвлення індикатора відбувається в дуже вузькому інтервалі pH.

Для прикладу розглянемо індикатор метиловий оранжевий. Як слабка кислота в сильнокислому розчині він знаходиться у вигляді HInd червоного кольору. По мірі додавання лугу кислотність розчину зменшується й у розчині нагромаджуються аніони індикатора Ind<sup>-</sup> жовтого кольору, від чого розчин набуває слабкооранжевий відтінок. Наше око відтінок уперше помічає тоді, коли індикатор з кислотної форми перейде у лужну приблизно на 10 %, тобто коли [Ind<sup>-</sup>]/[HInd]=1/9≈1/10. Отримане відношення внесемо під знак логарифма

рівняння (5) і знайдемо рН початку інтервалу переходу забарвлення індикатора:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg 1/10 = \text{pK} - 1. \quad (6)$$

У тому випадку коли наступить рівність концентрацій обох форм, розчин забарвиться в жовтогарячий колір. Очевидно це відбудеться при рН, рівному рК:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg 1/1 = \text{pK}. \quad (7)$$

При подальшому підлученні в розчині почнуть переважати аніони індикатора, які зумовлюють жовте забарвлення й розчин стане жовтий з жовтогарячим відтінком. Це триватиме до тих пір, поки  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] = 10:1$  – кінець інтервалу переходу забарвлення, що відбудеться при

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg 10/1 = \text{pK} + 1. \quad (8)$$

Далі, скільки б лугу не додавали, розчин залишається жовтим.

Об'єднавши рівняння (6) і (8), одержимо загальне рівняння (9), яке показує, що при поступовій зміні рН розчину повна зміна забарвлення індикатора відбудеться в інтервалі приблизно двох одиниць рН:  $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$ . Так, повна зміна забарвлення метилового оранжевого відбувається в межах рН від 3,1 до 4,4; метилового червоного – від 4,4 до 6,2; лакмусу – від 5,0 до 8,0; фенолфталеїну – від 8 до 10. На величину інтервалу рН переходу забарвлення індикатора впливають температура, йонна сила розчину, природа розчинника, тощо. В кислотно-основному титруванні рН розчину в момент еквівалентності може мати значення в межах 4-10.

Отже, користуватися яким-небудь одним індикатором у всіх випадках титрування не можна. У кожному окремому випадку необхідно вибрати найбільш оптимальний.

### Показник титрування індикатора

Кислотно-основні індикатори характеризуються не тільки інтервалом переходу, але й показником титрування. У середині інтервалу переходу існує значення рН, при якому спостерігається найбільш різка зміна забарвлення індикатора. Це значення рН називається показником титрування і позначається рТ. При титруванні доливають робочий розчин до тих пір, поки не наступить найбільш різка зміна забарвлення індикатора. Отже, величина рТ визначає і рН кінця титрування. Інтервал переходу та показник титрування не є цілком точними характеристиками. Значення рТ при візуальному

спостереженні визначається з точністю до  $\pm 0,3$ , воно близьке до рК індикатора й знаходиться приблизно в середині інтервалу переходу.

Для найбільш уживаних індикаторів визначено наступні показники титрування рТ (табл. 1):

Таблиця 1

Величини рТ для найбільш розповсюджених індикаторів

Індикатор	Метил-Оранжевий	Метил-червоний	Лакмус	Фенол-фталеїн (1-2 кр.)	Тимол-фталеїн
рТ	4	5	7	9	10

\*Індикатори з рТ < 7 називають сильними, а з рТ > 7 – слабкими.

### Вибір індикатора при титруванні кислотами й основами

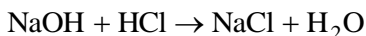
Для вибору індикатора необхідно насамперед скласти рівняння реакції й обчислити рН розчину в момент еквівалентності. Далі вибрати той індикатор, у якого величина рТ близька до рН у момент еквівалентності. Чисельно рН у момент еквівалентності залежить від природи реагуючих компонентів (наприклад, від рК титрованих слабких електролітів) і від їх концентрацій. Однак у титриметрії найчастіше використовують 0,1 н розчини. Для простоти розрахунків рН при виборі індикатора й побудові кривих титрування допускається:

- нормальність робочого й титрованого розчинів однакові та рівні 0,1 н;
- об'єм титрованого розчину дорівнює 100 см<sup>3</sup> і в процесі титрування залишається постійним (хоча в дійсності він подвоюється).

У такий спосіб і концентрація продуктів реакції в момент еквівалентності також дорівнює 0,1 н. Крім того, необхідно мати на увазі, що в бюретці є сильна кислота або сильна основа (луг). Титрувати розчинами слабких кислот і слабких основ не прийнято.

### 1. Титрування сильних основ розчином сильної кислоти

Кислотність середовища після досягнення точки еквівалентності визначається сіллю NaCl.

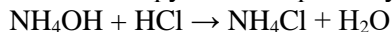


Це сіль сильної кислоти й сильної основи, у розчині вона не гідролізує, тому рН розчину (як і чистої води) дорівнює 7. Отже,

найкращим індикатором при даному титруванні є лакмус (див. табл.1). Однак, у цьому випадку можна взяти й інші індикатори. При титруванні ми завжди допускаємо якусь похибку – або дещо недотитруємо, або перетитруємо. Припустимо, недотитрували 0,1 см<sup>3</sup> лугу (така похибка не перевищує припустимої, оскільки вона складає 0,1%). Концентрацію йонів [OH<sup>-</sup>] у розчині знайдемо з пропорції 0,1·0,1 = 100x, звідки x = [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, [H<sup>+</sup>]=10<sup>-10</sup> моль/дм<sup>3</sup>, а рН=10. Якщо ж ми перетитрували розчин на 0,1 см<sup>3</sup>, то [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> і рН=4. Отже, при титруванні сильної основи сильною кислотою та навпаки рН розчину поблизу точки еквівалентності різко змінюється в межах 4-10. Тому у цих випадках можна скористатися не тільки лакмусом, але й усіма індикаторами, рТ яких знаходиться в межах 4-10. Усе вище сказане відноситься й до титрування сильної кислоти лугом.

## 2. Титрування слабких основ

Для прикладу розглянемо титрування гідроксиду амонію: рК=4,7.



При додаванні еквівалентної кількості НСl (100 см<sup>3</sup>), у розчині знаходиться тільки амонію хлорид – сіль слабкої основи та сильної кислоти. У результаті гідролізу середовище стає кислим (рН<7), тобто необхідно застосовувати індикатор із рТ<7 (сильний індикатор). Значення рН розчину в момент еквівалентності розраховують за формулою:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}} = 7 - 2,35 + 0,5 = 5,15.$$

Отже, найкращим індикатором є метиловий червоний (рТ=5).

## 3. Титрування солі слабкої кислоти й сильної основи



Такі солі в розчині гідролізують й утворюють лужне середовище. Тому їхні розчини титрують кислотою. Як приклад розглянемо:

**а) титрування бури Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O.**

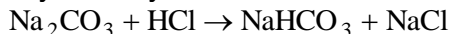


З рівняння видно, що в результаті реакції виділяється вільна слабка кислота НВO<sub>2</sub>, рК=9,2. У точці еквівалентності рН розчину буде менше 7, тому для такого титрування потрібно взяти індикатор з рТ<7. Розрахуємо рН за формулою

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = 4,6 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 4,6 + 0,5 = 5,1.$$

Отже, для титрування бури необхідно взяти індикатор метиловий червоний, рТ якого дорівнює 5.

**б) титрування соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** На відміну від бури цю сіль можна титрувати до  $\text{NaHCO}_3$  і  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в залежності від того, який взято індикатор. У першому випадку

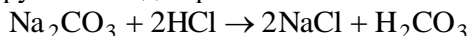


на один моль соди витрачається один моль-еквівалент кислоти. В результаті утвориться кисла сіль  $\text{NaHCO}_3$ . Внаслідок гідролізу рН її розчину буде  $> 7$ :

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

Таке титрування проводять у присутності фенолфталеїну, взятого у концентрації, коли рТ його дорівнює 8.

У випадку титрування згідно рівняння:



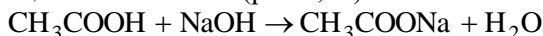
витрата кислоти складає два моль-еквіваленти на 1 моль солі; рН розчину в момент еквівалентності  $< 7$  і дорівнює

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = 6,5 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 3,25 + 0,5 = 3,75$$

Отже, потрібно взяти індикатор метиловий оранжевий.

#### 4. Титрування слабкої кислоти

При титруванні розчину слабкої кислоти розчином лугу утвориться сіль, яка гідролізує й створює лужне середовище. Отже, у цьому випадку необхідний індикатор з  $pT > 7$ . Для розрахунку рН у момент еквівалентності необхідно знати рК титрованої кислоти. Наприклад, при титруванні ацетатної кислоти ( $pK=4,75$ )

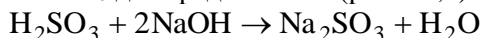


рН розчину дорівнює:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}} = 7 + 2,38 - 0,5 = 8,88$$

і найкращим індикатором є фенолфталеїн ( $pT = 9$ ).

При титруванні  $\text{H}_2\text{SO}_3$  до середньої солі ( $pK_2 = 7,2$ ).



$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_2 + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}} = 7 + 3,6 - 0,5 = 10,1$$

необхідно взяти тимолфталейн ( $pT=10$ ). У присутності фенолфталейну розчин буде недотитрованим, тому що забарвлення індикатора зміниться раніше точки еквівалентності.

### Криві титрування

Для того, щоб розширити уявлення про поведження індикаторів при титруванні, необхідно розглянути не окремі точки титрування, а весь процес змін, які відбуваються при титруванні й особливо біля точки еквівалентності. Вище на прикладі титрування сильних кислот і основ шляхом розрахунку було показано, що під час такого титрування крім лакмусу можна скористатися й іншими індикаторами, якщо  $pT$  їх не нижче 4 і не вище 10. Очевидно, що і в інших розглянутих випадках титрування можливий більш широкий вибір індикаторів. При розгляді підходу до вибору індикатора залишаються нез'ясованими питання про вплив на точність титрування величин  $pK$  визначуваного слабкого електроліту, розведення розчинів тощо. Усі ці залежності досить наочно відображають криві титрування. Крива титрування являє собою графічну залежність між кількістю титранта та  $pH$ -функцією. Остання є від'ємним логарифмом концентрації одного з реагуючих йонів:  $-\lg C_{\text{юн.}} = pC_{\text{юн.}}$ . У кислотно-основному титруванні такою функцією є  $pH$  розчину. На осі абсцис записують кількість доданого титранта в  $\text{см}^3$ , а на осі ординат –  $pH$  розчину. Як зазначалося вище, прийнято, що для титрування взято  $100 \text{ см}^3$   $0,1$  н розчину речовини, яку титрують таким самим об'ємом робочого розчину тієї ж нормальності, тобто, кількість доданого титранта (в  $\text{см}^3$ ) характеризує кількість відтитрованої речовини у відсотках. Як і раніше, прийнято, що об'єм розчину під час титрування практично не змінюється.

Ниже приведений розрахунок і вигляд кривої титрування сильної одноосновної кислоти сильною основою. На початку титрування, тобто при додаванні  $0 \text{ см}^3$  лугу  $pH$   $0,1$  н розчину  $\text{HCl}$  дорівнює  $-\lg[H^+] = -\lg 10^{-1} = 1$ . Після додавання  $90 \text{ см}^3$  лугу, в об'ємі  $100 \text{ см}^3$  залишиться  $10 \text{ см}^3$  невідтитрованої  $0,1$  н  $\text{HCl}$ , тобто концентрація  $\text{HCl}$  буде дорівнює  $0,01$  н, а  $pH = -\lg 10^{-2} = 2$ . Інші точки титрування до моменту еквівалентності приведені в табл. 2. У точці еквівалентності  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ;  $pH = 7$ . Після точки еквівалентності  $pH$  розчину буде визначатися надвишком лугу. Так, якщо додати луг у кількості  $100,1 \text{ см}^3$ , то з цієї кількості  $100$

см<sup>3</sup> буде витрачено на нейтралізацію кислоти, а 0,1 см<sup>3</sup> в об'ємі 100 см<sup>3</sup> створить концентрацію [ОН<sup>-</sup>], рівну:

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{лугу}} \cdot N_{\text{лугу}}}{100} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4}.$$

Величина рОН = 4 або рН = 10. Аналогічно розраховуємо й інші точки кривої. Дані для цих розрахунків зведені в табл.2 і зображені на графіку (рис. 2).

З табл. 2 і рис. 2 видно, що під час титрування сильної кислоти лугом (крива 1) рН збільшується досить повільно й лише поблизу точки еквівалентності значно швидше. При нейтралізації 90% кислоти рН збільшиться усього лише на одиницю (від 1 до 2). В міру наближення до точки еквівалентності рН зростає більш різко. Так, при нейтралізації кислоти в інтервалі від 99 до 99,9 % відбувається така ж зміна, як і при нейтралізації перших 90% (тобто на 1 одиницю). Найбільш різкий стрибок спостерігається при нейтралізації останньої 0,1 см<sup>3</sup> кислоти, коли рН змінюється відразу на 3 одиниці (від 4 до 7).

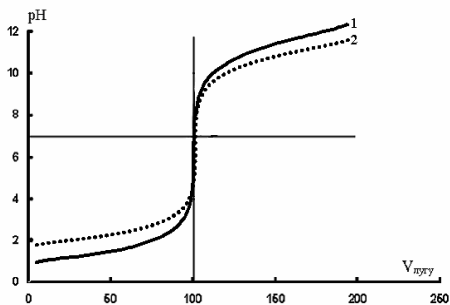


Рис. 2. Криві титрування сильної кислоти сильною основою:  
1 – 0,1 н і 2 – 0,01 н розчин

розчин НСl буде недотитрованим на ~10%. І, навпаки, якщо рТ індикатора вище 10, то розчин буде перетитрованим, що також дасть помітну похибку. Розведення титрованого й робочого розчинів призведе до погіршення умов титрування (крива 2) – зміна рН поблизу точки еквівалентності стає менш різкою, а стрибок титрування зменшується майже на дві одиниці (рН від 5 до 9). При цих обставинах титрування з метилоранжем і фенол-фталеїном уже не дасть точних результатів.

зміна рН спостерігається при надвишку лугу в 0,1% (0,1 см<sup>3</sup>) (від 7 до 10). Отже, найбільш різка стрибкоподібна зміна рН відбувається під час недотитрування усього лише на 0,1% і перетитруванні на 0,1%. Щоб не вийти за межі допустимих похибок, необхідно вибрати індикатор, рТ якого знаходиться в інтервалі рН 4-10.

На кривій 1 показано також, що індикатор з рТ = 3 змінить своє забарвлення завчасно, тобто



Сильні основи титрують сильною кислотою з тими ж індикаторами, що й при титруванні сильної кислоти сильною основою. Криві титрування сильної основи сильною кислотою є дзеркальним відображенням кривих, описаних вище.

Таблиця 2

Титрування сильної кислоти сильною основою

Об'єм 0,1 н NaOH (відтитр. кисл. у %)	Концентрація електролітів, яка визначає рН розчинів	Формула для обчислення рН розчинів	рН
0	0,1 н	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-1}$	1
90,00	$\frac{10 \cdot 0,1}{100} = 0,01 \text{ н}$	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-2}$	2
99,00	$\frac{1,0 \cdot 0,1}{100} = 0,001 \text{ н}$	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-3}$	3
99,90	$\frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 0,0001 \text{ н}$	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-4}$	4
100,00	Точка еквівалентності	$\text{pH} = \text{pOH}$	7
100,10	$\frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 0,0001 \text{ н}$	$\text{pOH} = -\lg 10^{-4} = 4;$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4$	10
101,00	$\frac{1,0 \cdot 0,1}{100} = 0,001 \text{ н}$	$\text{pOH} = 3; \text{pH} = 14 - 3$	11
110,00	$\frac{10 \cdot 0,1}{100} = 0,01 \text{ н}$	$\text{pOH} = 2; \text{pH} = 14 - 2$	12

### Титрування слабкої кислоти.

Як приклад проаналізуємо криву титрування 100 см<sup>3</sup> 0,1 н ацетатної кислоти 0,1 н лугом. Константа дисоціації ацетатної кислоти дорівнює  $1,75 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{pK}=4,8$ . До титрування рН розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  розраховуємо за формулою

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = \frac{4,8}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,4 + 0,5 = 2,9.$$

Після додавання 9 см<sup>3</sup> лугу утвориться 9 см<sup>3</sup> 0,1 н солі CH<sub>3</sub>COONa і залишиться 91 см<sup>3</sup> невідтитрованої ацетатної кислоти. Утвориться буферна суміш, у якій  $C_{\text{солі}}/C_{\text{кисл.}} = 9/91 \approx 1/10$ , а рН:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл.}} + \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{кисл.}}} = 4,8 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 3,8.$$

Таблиця 3

Титрування слабкої кислоти сильною основою

Об'єм 0,1н NaOH (відтит. кисл. у %)	Концентрація електролітів, яка визначає рН розчинів	Формула для обчислення рН розчинів	рН
0	0,1 н CH <sub>3</sub> COOH	$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кисл.}}$	2,9
9,0	буферна суміш CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл.}} + \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{кисл.}}}$	3,8
50,0	-//-	-//-	4,8
91,0	-//-	-//-	5,8
99,0	-//-	-//-	6,8
99,9	-//-	-//-	7,8
100,0	CH <sub>3</sub> COONa точка еквівалент.	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{солі}}$	8,9
100,1	NaOH	$\text{pOH} = -\lg C_{\text{NaOH}}$ ; $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	10,0
101,0	-//-	-//-	11,0
110,0	-//-	-//-	12,0

При додаванні 50 см<sup>3</sup> лугу  $C_{\text{солі}}/C_{\text{кисл.}} = 1$ ;  $\text{pH} = \text{pK} = 4,8 + \lg 1 = 4,8$

При подальшому додаванні лугу, аж до 100 см<sup>3</sup>, рН обчислюють аналогічно. Значення рН у момент еквівалентності (додано 100 см<sup>3</sup> лугу) знаходять за формулою для розчинів солей слабких кислот:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{солі}} = 7 + 2,4 - 0,5 = 8,9.$$

Після точки еквівалентності рН розчину обумовлений концентрацією лугу. Ацетат натрію не приймається до уваги, тому що

гідроліз його в присутності лугу придушений. Отже, після точки еквівалентності крива титрування 1 (рис. 3) має такий же вигляд, як і крива 1 (рис. 2).

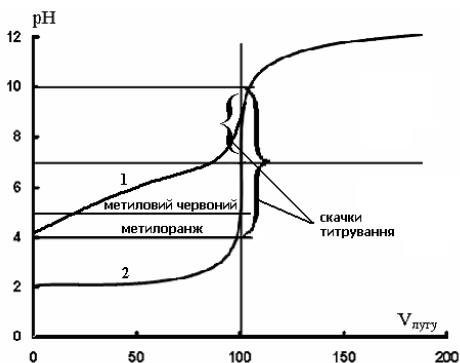


Рис. 3. Співставлення кривих титрування слабкої кислоти (1) і сильної кислоти (2)

(фенолфталеїн, тимолфталеїн). Застосування метилового оранжевого й навіть метилового червоного призведе до значних похибок. Розведення розчинів ще більш ускладнює труднощі чіткого встановлення кінця титрування й одержання правильних результатів.

Крива 1 (рис. 3) має низку особливостей у порівнянні з попередньою. Поблизу точки еквівалентності рН, а отже, і забарвлення індикатора, змінюється різко: рН під час еквівалентності > 7 і дорівнює 8,9. Стрибок титрування складає всього 2 одиниці рН (від 7,8 до 10). Він зміщений щодо лінії нейтральності в лужну область. Таке титрування можливе тільки за присутності індикатора, рТ якого приймає значення 8-10

## ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

### Приготування робочих розчинів HCl і NaOH

#### 1. Приготування 500 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину HCl розведенням 20 % HCl ( $\rho=1,1$ г/см<sup>3</sup>).

Спочатку розраховують необхідну кількість грамів 100% HCl:

$$g(\text{г}) = \frac{N \cdot E}{2} = \frac{0,1 \cdot 36,46}{2} = 1,82$$

Далі обчислюють кількість грамів 20% кислоти з пропорції  
100 г розчину – 20 г,

$$x \text{ г розчину} - 1,82 \text{ г}; \quad x = \frac{100 \cdot 1,82}{20} = 9,1 \text{ г}.$$

Поділивши масу на густину одержують об'єм  $V = 9,1/1,1 = 8,3$  см<sup>3</sup>.  
Відміряють циліндром 8,3 см<sup>3</sup> 20% HCl, переносять у склянку, розводять водою до 500 см<sup>3</sup> і добре перемішують.

#### 2. Приготування 500 см<sup>3</sup> 0,1 н робочого розчину лугу NaOH

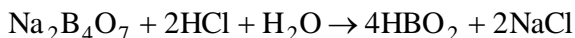
Їдкий натр не володіє властивостями вихідної речовини: він гігроскопічний і поглинає з повітря вуглекислий газ. Тому спочатку готують приблизно 0,1 н, а точну концентрацію встановлюють за робочим розчином HCl або вихідною речовиною H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

$$g(\text{г}) = \frac{0,1 \cdot 40}{2} = 2,00.$$

На технічних терезах зважують 2,00 г NaOH і висипають її в склянку, що містить 100-200 см<sup>3</sup> води. Після розчинення лугу об'єм розчину доводять до 500 см<sup>3</sup> і добре перемішують.

#### 3. Приготування 250,0 см<sup>3</sup> 0,1000 н бури Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O

Хімічно чиста бура служить вихідною речовиною, вона є досить стійкою на повітрі, не гігроскопічною; завдяки її великій молекулярній масі похибка зважування незначна. Бура – сіль сильної основи й слабкої кислоти. Її розчин у результаті гідролізу має лужну реакцію (pH > 7), тому її титрують кислотою:



З рівняння реакції видно, що моль-еквівалент бури дорівнює половині молярної маси.  $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37 \text{ г/моль}$ ;  $M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,71 \text{ г/моль}$ .

Для приготування  $250 \text{ см}^3$  точно  $0,1000 \text{ н}$  бури необхідно зважити на аналітичних терезах:

$$g(\text{г}) = \frac{190,71 \cdot 0,1}{4} = 4,7677.$$

Узяту наважку бури кількісно переносять у вимірювальну колбу ємністю  $250,00 \text{ см}^3$ . Для цього користуються широкогорлою лійкою. Нахиливши стаканчик з бурою над лійкою, вимивають увесь його вміст у колбу струменем води. Щоб пришвидшити розчинення бури, колбу заповнюють водою до  $\sim 200 \text{ см}^3$ , безупинно перемішують або злегка нагрівають. Лише після повного розчинення кристалів бури розчин доводять до позначки і, закривши корком колбу, ретельно перемішують.

Наважка бури може бути більшою або меншою розрахованої. В цьому випадку молярну концентрацію еквівалента розчину потрібно перерахувати, скориставшись пропорцією:

розрахована наважка	$4,7677 \text{ г} - 0,1 \text{ н}$ ;
зважена наважка	$4,8293 \text{ г} - x \text{ н}$

Стандартний розчин бури готують також з фіксаналу.

Фіксанал – це наважка, рівна  $0,1$  моль-еквівалентові  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $19,0710 \text{ г}$ ), поміщена в ампулу. Якщо вміст ампули розчинити у вимірювальній колбі ємністю  $1000 \text{ см}^3$  і довести об'єм до позначки, то одержимо точно  $0,1 \text{ н}$  розчин.

### Стандартизація розчину НСІ

Піпеткою відміряють  $10 \text{ см}^3$  розчину бури, виливають у конічну колбу й додають краплю метилового червоного. З бюретки, постійно помішуючи, доливають розчин кислоти поки розчин у колбі не забарвиться в червоний колір. Під колбу кладуть лист білого паперу, тоді краще помітний перехід забарвлення індикатора. Щоб переконатися в правильності титрування, до відтитрованого розчину додають краплю розчину бури. Червоне забарвлення має стати знову блідо-жовтим. Титрування повторюють три рази. Результати титрування не повинні відрізнятися одне від одного більш ніж  $0,1 \text{ см}^3$ . Їх записують до протоколу за формою:

На титрування 10,00 см<sup>3</sup> стандартного розчину бури витрачено у см<sup>3</sup> розчину HCl:

$$(10,15 + 10,10 + 10,18)/3 = 10,14.$$

Молярну концентрацію еквівалента кислоти розраховують за формулою:

$$V_{\text{бури}} \cdot N_{\text{бури}} = V_{\text{кисл.}} \cdot N_{\text{кисл.}}; N_{\text{кисл.}} = \frac{10,00}{10,14} = 0,9862 \text{ моль/дм}^3$$

### **Визначення нормальності робочого розчину лугу за робочим розчином HCl (вторинний стандарт)**

Відмірявши піпеткою об'єм 10 см<sup>3</sup> розчину лугу, переносять його в конічну колбу для титрування. Додають краплю метилового червоного. Титрують розчином кислоти до утворення червоного забарвлення. Молярну концентрацію еквівалента розчину розраховують за вище наведеною формулою. Її можна визначити за стандартним розчином оксалатної кислоти H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, приготовленого з фіксааналу.

### **Визначення маси лугу в розчині (контрольна робота)**

До отриманого для аналізу розчину додають краплю метилового червоного й титрують кислотою до зміни забарвлення індикатора. Масу лугу (в г) розраховують за формулою:

$$g(\text{г})\text{NaOH} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{NaOH}}}{1000}.$$

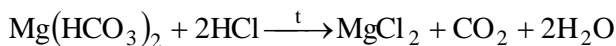
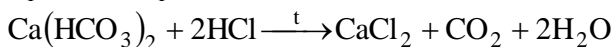
### **Визначення тимчасової твердості води (контрольна робота)**

Твердість води обумовлена наявністю в ній солей Кальцію, Магнію й інших металів. Тверда вода не придатна для технічних цілей. Тому визначення твердості води та пом'якшення її мають велике практичне значення. Розрізняють тимчасову й постійну твердість. Тимчасова твердість води обумовлена наявністю в ній гідрокарбонатів Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. При кип'ятінні гідрокарбонати розкладаються з утворенням нерозчинних у воді карбонатів:



Постійна твердість обумовлена наявністю у воді сульфатів і хлоридів кальцію та магнію. Сума тимчасової і постійної твердості складає загальну твердість води. Твердістю води прийнято виражати числом мілімоль-еквівалентів розчинних солей Кальцію та Магнію в 1дм<sup>3</sup> води.

**Методика визначення.** Відміряють піпеткою 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води й переносять у конічну колбу для титрування (ємністю 200-250 см<sup>3</sup>), додають 1-2 краплі індикатора. Після чого титрують воду розчином хлоридної кислоти до зміни забарвлення індикатора. При титруванні перебігають реакції:



З рівнянь реакцій видно, що кислотність середовища в момент еквівалентності обумовлена наявністю в розчині H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pK<sub>1</sub> = 6,35; pK<sub>2</sub> = 10,32).

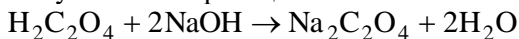
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = \frac{6,35}{2} + 0,5 = 3,17 + 0,5 = 3,7.$$

Отже, для титрування необхідно взяти індикатор метиловий оранжевий.

$$T_{\text{в}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{піпетки}}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 1000}{100} \text{ мг-екв/дм}^3.$$

### **Визначення вмісту оксалатної кислоти в розчині (pK<sub>1</sub>=1,25, pK<sub>2</sub>=4.25)**

До отриманого для аналізу розчину додають 2-3 краплі індикатора фенолфталеїну й титрують лугом до появи червоно-малинового забарвлення розчину. Рівняння реакції:



Кислотність розчину в момент еквівалентності визначається сіллю сильної основи й слабкої кислоти Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, що, гідролізуючись, дає лужну реакцію (pH > 7), чим і обумовлений вибір індикатора

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}} = 7 + \frac{4,25}{2} - 0,5 = 8,62;$$

$$g(\text{г})\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{V_{\text{лугу}} \cdot N_{\text{лугу}} \cdot E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000}.$$

## МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Окисно-відновне титрування ґрунтується на взаємодії досліджуваної речовини зі стандартним розчином окисника або відновника. Зараз існує багато різновидів цього титрування – перманганатометрія, йодометрія, біхроматометрія, броматометрія тощо. Точка еквівалентності в більшості випадків визначається за допомогою спеціальних окисно-відновних індикаторів. При титруванні окисника (відновниками) змінюється окисно-відновний потенціал системи. Найбільш різка зміна його спостерігається поблизу точки еквівалентності. Тому найкращими індикаторами повинні бути речовини, що зворотно змінюють своє забарвлення в розчині при окисно-відновному потенціалі системи в момент еквівалентності.

Індикатори даної групи характеризуються рівновагою:



де:  $\text{Ind}_O$  – окиснена, а  $\text{Ind}_B$  – відновлена форми індикатора.

Відповідний вираз для окисно-відновного потенціалу має вигляд:

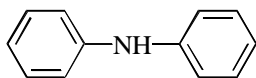
$$E_X = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_O]}{[\text{Ind}_B]} \quad (2)$$

При титруванні до розчину додають невелику кількість індикатора, оскільки в розчині є значна кількість реагуючих речовин, що визначають його потенціал. В залежності від цього потенціалу змінюється стан рівноваги (1). Зазвичай початку переходу забарвлення відновленої форми в окиснену й навпаки відповідає відношення  $[\text{Ind}_O]/[\text{Ind}_B]=1/10$ , а завершенню такого переходу - відношення  $[\text{Ind}_O]/[\text{Ind}_B]=10/1$  (аналогічно кислотно-основним індикаторам).

Підставляючи ці величини в рівняння Нернста (2), одержують умову, необхідну для повного переходу забарвлення типового індикатора:

$E_X = E_0 \pm \frac{0,059}{n}$ . До зворотних окисно-відновних індикаторів

належать дифеніламін і його похідні.



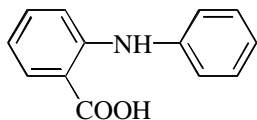
дифеніламін

**Дифеніламін** у якісному аналізі застосовують для виявлення нітрат-іона й інших окисників. Окиснена форма його інтенсивно забарвлена у фіолетово-синій колір, відновлена форма – безбарвна.



Потенціал, при якому спостерігається найбільш різка зміна забарвлення дифеніламіну (рТ) дорівнює  $E_x = 0,76$  В.

**Фенілантранілова кислота.** Ця речовина є похідним дифеніламіну. Індикатор розчиняється в концентрованій  $H_2SO_4$  й у розчині соди.

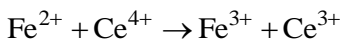


фенілантранілова кислота

Відновлена форма безбарвна, окиснена – забарвлена в червоно-фіолетовий колір. Найбільш різка зміна забарвлення індикатора спостерігається при потенціалі  $E_{інд} = 1,08$  В. Перехід забарвлення розчину при титруванні з цим індикатором краще помітний, ніж з дифеніламіном. Індикатори уперше запропонували А.В.Кірсанов і В.М.Черкасов у 1936 р.

### Криві титрування та вибір індикатора

У методі нейтралізації, а також у методі осаджувального титрування криві зображують залежність від'ємного логарифма концентрації одного з реагуючих речовин (р-функції) від об'єму доданого реагенту. У кожному окремому випадку для побудови кривої вибирають речовину (йон), для якого існує індикатор, чуттєвий до зміни його концентрації. У більшості випадків індикатори окисно-відновного титрування самі є окисниками або відновниками, і чуттєвими скоріше до зміни потенціалу системи, а не до зміни концентрації одного з реагентів або продуктів реакції. Тому при побудові кривої окисно-відновного титрування по вісі ординат відкладають потенціал системи, а не р-функцію реагуючої речовини. Для пояснення терміну „потенціал системи” розглянемо реакцію, що перебігає при титруванні Феруму(II) Церієм(IV):



Після кожного додавання титранту в розчині встановлюється рівновага. Концентрації всіх чотирьох йонів будуть визначатися константою рівноваги хімічної реакції. При встановленні рівноваги потенціали обох напівреакцій рівні, тобто в будь-який момент титрування:  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{сист.}$  (В) і саме цей потенціал називають потенціалом системи. Якщо в розчині присутній зворотний окисно-відновний індикатор, його потенціал також повинен дорівнювати потенціалові системи. Іншими словами, відношення між

окисненою та відновленою формами індикатора змінюється поки:

$$E_{\text{Ind}_O/\text{Ind}_B} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{сист.}}$$

Потенціал системи можна знайти експериментально або методом розрахунку. До точки еквівалентності для розрахунку  $E_{\text{сист.}}$  зручніше використовувати  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ :

$$E_{\text{сист.}} = E_0 + 0,0591g \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

тому, що концентрації йонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$  легко обчислити, виходячи з кількості доданого титранта. З рівняння Нернста випливає, що в міру титрування відношення  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  і  $E_{\text{сист.}}$  будуть зростати. Припустимо, розчин відтитрований на 9%, тоді відношення  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1/10$  і  $E_{\text{сист.}} = 0,77 + 0,0581g(1/10) = 0,71\text{В}$ . Значення  $E_{\text{сист.}}$  в інших точках титрування (до точки еквівалентності) подані в табл. 4.

У момент еквівалентності, як і в будь-якій іншій точці титрування, потенціал системи визначається рівняннями

$$E_{\text{т.екв.}} = E_{\text{Ce}}^0 + 0,0591g \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad \text{і} \quad E_{\text{т.екв.}} = E_{\text{Fe}}^0 + 0,0591g \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Додавши ці два рівняння, одержимо:

$$2E_{\text{т.екв.}} = E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Fe}}^0 + 0,0591g \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Очевидно, у точці еквівалентності  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ , а  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ . Тому:

$$2E_{\text{т.екв.}} = E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Fe}}^0 + 0,0591g \cdot 1 = E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Fe}}^0 \quad \text{і}$$

$$E_{\text{т.екв.}} = \frac{E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Fe}}^0}{2} = \frac{0,77 + 1,44}{2} = 1,11\text{В}.$$

Після додавання надвишку титранта,  $E_{\text{сист.}}$  легше обчислити за формулою:  $E_{\text{сист.}} = E_{\text{Ce}}^0 + 0,0591g \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$  (В).

Так, при додаванні надвишку Церію(IV) у кількості  $0,1 \text{ см}^3$

$$E_{\text{сист.}} = 1,44 + 0,0591g \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 1,44 - 0,17 = 1,24\text{В}.$$

Таблиця 4

Титрування 100 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину FeSO<sub>4</sub> 0,1 н розчином Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

V <sub>титран.</sub> , см <sup>3</sup> % ТИТР-НЯ	9	50	91	99	99,9	100	100,1	101	110
E <sub>сист.</sub> , В	0,71	0,77	0,83	0,88	0,94	1,11	1,24	1,32	1,38

Форма кривої титрування Fe(II) розчином Ce(IV) подібна до форми кривих у методах кислотно-основного, осаджувального і комплексонометричного титрування. Про наближення точки еквівалентності вказує різка зміна функції на вісі ординат. Розглянута крива симетрична щодо точки еквівалентності й характерна тільки для одноелектронного переходу. Стрибок титрування, тобто ділянка кривої в межах допустимих похибок титрування ( $\pm 0,1\%$ ) охоплює значення E<sub>сист.</sub> від 0,94 до 1,24 В. Отже, найкращим індикатором у даному випадку є фенілантранілова кислота (pT = 1,08 В) і всі інші індикатори, pT яких рівні 0,94 – 1,24 В. З рисунка видно, що дифеніламін змінить своє забарвлення задовго до точки еквівалентності.

Розрахунок кривої титрування у випадку багатоелектронних переходів значно ускладнюється. Оптимальних окисно-відновних індикаторів мало, тому, що багато з них мають істотні недоліки. Значення pT їх часто залежить від кислотності розчину. Окисно-

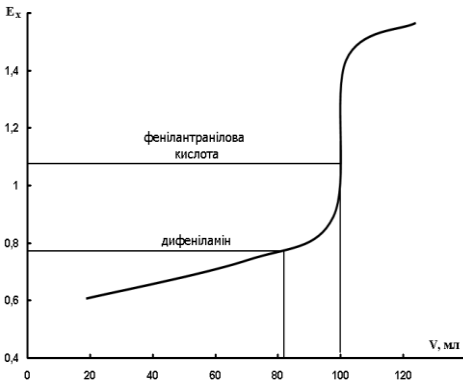


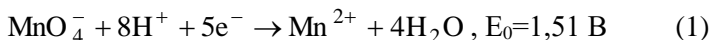
Рис. 4. Крива титрування солі Fe(II) розчином Ce(IV)

відновне титрування вимагає сильноокислого середовища, в якому утруднене точне регулювання концентрації йонів Гідрогену. При таких обставинах не можна очікувати й задовільної відтворюваності результатів титрування. Крім того, зміна забарвлення в окремих індикаторів відбувається в часі, що також недопустимо в титриметричному аналізі. Існують також незворотні окисно-відновні індикатори, застосовувати які менш зручно.

В окремих методах як індикатори застосовують специфічні реактиви. Так, у перманганометрії індикатором є сам титрант, тому, що навіть дуже невеликий надвишок йонів перманганату після досягнення точки еквівалентності викликає помітне забарвлення розчину. В йодометрії як індикатор використовують крохмаль. При титруванні солей тривалентного Феруму індикатором служить роданід-йон, причому в точці еквівалентності спостерігається знебарвлення розчину. Індикатори даної групи мають специфічний характер, їх не застосовують в інших методах. Варто мати на увазі, що реакції окиснення-відновлення проходять складніше, ніж реакції нейтралізації. У багатьох реакціях взаємодіють не тільки окисники й відновники, але й іони, що не змінюють свого ступеня окиснення, наприклад, кислоти, луги, які додають для створення необхідного кислотного середовища. Йони Гідрогену не тільки беруть участь у рівновазі, але й створюють каталізуючий вплив. Реакції окиснення-відновлення багатостадійні, причому кожна зі стадій відбувається з різною швидкістю. Для пришвидшення реакцій використовують каталізатори, нагрівання. При недотриманні умов проведення реакції (кислотність середовища, температура, наявність каталізаторів) можлива зміна ходу самої реакції, наприклад, утворення  $MnO_2$  при титруванні калій перманганатом і т.д.

### **Приклади титрування калій перманганатом (перманганометрія)**

Перманганат-іон у сильнокислотних розчинах окиснює багато речовин, відновлюючись при цьому до йона  $Mn^{2+}$ :



У зв'язку з дуже високим окиснювальним потенціалом калій перманганату його можна застосовувати для титрування багатьох речовин, здатних окиснюватися: Станум(II), Ферум(II), Молібден(III), Вольфрам(IV), Ванадій(III), гідроген пероксид, нітриди, оксалати, сульфіти тощо.

Методом зворотного титрування, використовуючи який-небудь титрований розчин відновника, можна визначати вміст окисників. Так, наприклад, використовуючи розчин солі Феруму(II), можна визначати біхромат-йон, хлорат-йон і ін.

Важливою умовою титрування перманганатом є висока кислотність середовища, що видно з рівняння Нернста:

$$E_X = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Необхідно, щоб розчин був 1 н щодо кислоти. Для підкислення, як правило, використовують  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутності  $\text{HCl}$  й  $\text{HNO}_3$ , а також у слабокислих, нейтральних і лужних розчинах титрування ускладнюється побічними процесами. Як видно з рівняння реакції (1), моль-еквівалент  $\text{KMnO}_4$  дорівнює п'ятій частині молярної маси, тобто  $158,04/5=31,62$ . Концентрація робочого розчину  $\text{KMnO}_4$  певний час після його приготування, внаслідок деяких причин, повільно зменшується. Тому після приготування розчин добре перемішують і залишають стояти протягом 7-10 діб. За цей час всі органічні забруднення окиснюються й концентрація розчину стає постійною протягом декількох місяців. Титрований розчин  $\text{KMnO}_4$  зберігають у закритому посуді з темного скла.

В якості вихідних речовин для стандартизації робочого розчину застосовують найчастіше оксалатну кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  або натрій оксалат  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Натрій оксалат кращий за оксалатну кислоту в тому відношенні, що він не містить кристалізаційної води й майже не гігроскопічний. Реакція окиснення натрій оксалату (оксалатної кислоти) перебігає згідно рівняння:



З рівняння (2) видно, що йон  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  при окисненні втрачає два електрони, тому моль-еквівалент  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  дорівнює половині молярної маси, тобто  $134,014/2=67,007$ .

## ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

### 1. Приготування 500 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину $\text{KMnO}_4$

Масу калій перманганату розраховують за формулою:

$$g(\text{r}) = \frac{E_{\text{KMnO}_4} \cdot 0,1}{2} = \frac{31,6 \cdot 0,1}{2} = 1,58$$

Наважку, взяту на технічних терезах, переносять у добре вимиту склянку та розчиняють у 200-250 см<sup>3</sup> дистильованої води. Після повного розчинення калій перманганату розчин доводять до 500 см<sup>3</sup>, ретельно перемішують і закривають скляним корком.

## 2. Приготування 250,00 см<sup>3</sup> 0,1000 н стандартного розчину Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

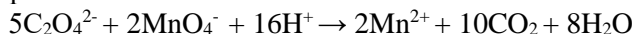
Масу натрій оксалату розраховують за формулою:

$$g = \frac{E \cdot 0,1}{4} = \frac{67,007 \cdot 0,1}{4} = 1,6751 \text{ г.}$$

Розраховану кількість Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять у вимірювальну колбу зазначеної ємності, розчиняють, доводять до позначки й ретельно перемішують. Стандартний розчин оксалатної кислоти або натрій оксалату можна приготувати з фіксаналу.

## 3. Установлення точної нормальності розчину KMnO<sub>4</sub> за стандартним розчину натрій оксалату

Відбирають піпеткою точний об'єм стандартного розчину натрій оксалату та переносять його в колбу для титрування. Далі додають 10-15 см<sup>3</sup> 2 н розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для пришвидшення реакції взаємодії між оксалатом і перманганатом розчин нагрівають до 70-80°C і гарячий розчин титрують калій перманганатом. Після знебарвлення перших крапель KMnO<sub>4</sub> реакція каталізується йонами Mn<sup>2+</sup>, що утворилися, й протікає за рівнянням:



або в молекулярному вигляді:

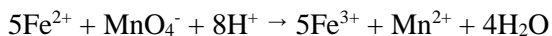


Нормальність KMnO<sub>4</sub> розраховують за формулою:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{окс.}} \cdot N_{\text{окс.}}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

## 4. Визначення вмісту Феруму(II) у розчині (контрольна робота)

До виданого для аналізу розчину солі Мора додають 10-15 см<sup>3</sup> 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, перемішують і повільно титрують калій перманганатом до появи рожевого забарвлення, що не зникає протягом однієї хвилини. Рівняння реакції:



або в молекулярному вигляді:

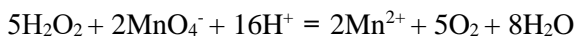
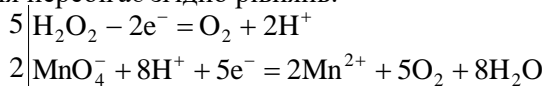


Вміст йонів  $\text{Fe}^{2+}$  обчислюють за формулою:

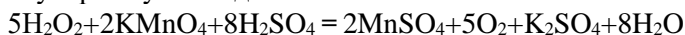
$$g(\text{г}) = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} \cdot E_{\text{Fe}}}{1000}, \text{ де: } E_{\text{Fe}} = A(\text{Fe}) = 55,847.$$

### 5. Визначення вмісту гідроген пероксиду в розчині (контрольна робота)

До отриманого розчину додають 10-15 см<sup>3</sup> 2 н розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і вміст колби (без нагрівання) титрують робочим розчином калій перманганату до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом однієї хвилини. Хімічна реакція перебігає згідно рівнянь:



або в молекулярному вигляді:



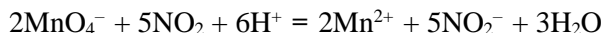
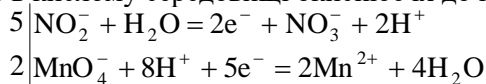
Вміст гідроген пероксиду обчислюють за формулою:

$$g(\text{г}) = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} \cdot E_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1000},$$

де: 
$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M}{2} = \frac{34,015}{2} = 17,00$$

### 6. Визначення вмісту нітриту в розчині (контрольна робота)

В нейтральному та лужному розчинах калій перманганат не реагує з нітритами, проте в кислому середовищі окиснює їх до нітрату:



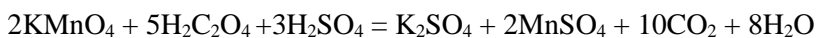
або в молекулярному вигляді:



З рівняння видно, що моль-еквівалент нітриту натрію в цій реакції дорівнює половині молекулярної маси ( $E = 69,00/2 = 34,5$ ).

Підкиснювати розчин нітриту не можна, оскільки при цьому утворюються леткі оксиди азоту ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), які виділяються в повітря.

Отже, пряме титрування підкиснених розчинів нітритів перманганатом не дає правильних результатів. У зв'язку з цим поступають так: до певної кількості робочого розчину калій перманганату додають розведену сульфатну кислоту, суміш нагрівають і доливають до неї нейтральний розчин нітриту з таким розрахунком, щоб після повного окиснення останнього в розчині залишився певний надвишок  $\text{KMnO}_4$ . При цих умовах оксиди азоту не виділяються, бо в розчині є надвишок перманганату, який окиснює азотисту кислоту, що виділяється в результаті перебігу реакції. Щоб визначити надвишок введеного в розчин калій перманганату використовують робочий розчин оксалатної кислоти, яка реагує з перманганатом згідно рівняння:



Проте пряме титрування калій перманганату оксалатною кислотою також не можна використати, оскільки в цьому випадку реакція перебігає повільно з утворенням проміжних сполук – оксидів Мангану, які виділяються у вигляді осаду й утруднюють спостереження точки еквівалентності. Тому надвишок калій перманганату відновлюють, додаючи до розчину зразу значну кількість титрованого розчину оксалатної кислоти, а надвишок останньої відтитровують робочим розчином  $\text{KMnO}_4$ .

Визначення нітритів за цим способом є прикладом застосування методу залишків, про який ішлося раніше.

**Методика визначення.** У конічну колбу на 200-250 мл вливають 50 мл 0,1 н розчину калій перманганату, додають 15-20 мл розведеного розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають розчин до 30-40 °С і додають розчин нітриту натрію. Суміш витримують при зазначеній температурі протягом 15-20 хв, час від часу перемішуючи її в колбі. Потім розчин нагрівають до 70-80 °С і додають 25 мл 0,1 н титрованого розчину оксалатної кислоти; червонувато-фіолетовий колір калій перманганату повинен при цьому зникнути. Якщо розчин залишається забарвленим, додають ще невелику кількість оксалатної кислоти. Безбарвний гарячий розчин титрують 0,1 н розчином калій перманганату до одержання рожевого забарвлення. Масу нітриту розраховують за формулою:

$$g(\Gamma) = \frac{(V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot E_{\text{NaNO}_2}}{1000}$$



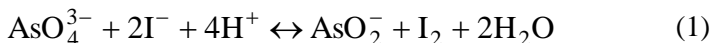
## ЙОДОМЕТРІЯ

У йодометрії в якості титрантів застосовують два робочі розчини – розчин йоду  $I_2$  і натрій тіосульфату  $Na_2S_2O_3$ . Йод є окисником середньої сили, його стандартний потенціал  $E_{I_2/2I^-}^0 = 0,53$  В. При зіставленні величин нормальних окиснювальних потенціалів (див. табл. 5) видно, що розчином йоду можна титрувати відновлені форми всіх тих речовин, окиснювальні потенціали яких менші, ніж у йоду – це солі Sn(II), сульфїт-, сульфїд- та тіосульфати-йони.

Таблиця 5

Red/Ox пари	$AsO_4^{3-}/AsO_2^-$	$I_2/2I^-$	$SO_4^{2-}/SO_3^{2-}$	$Sn^{4+}/Sn^{2+}$	$S/S^{2-}$	$S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}$
$E^0, В$	0,56	0,53	0,17	0,15	0,14	0,09

Прямим титруванням йоду можна визначати також і арсенїт-йони, якщо рН розчину дорівнює 8-9. Потенціал  $I_2/2I^-$  не залежить від кислотності середовища:  $I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$ . Тому кислотність титрованого розчину зумовлена властивостями визначуваного йона. Наприклад, при титруванні йонів  $Sn^{2+}$  необхідна висока концентрація  $H^+$ , щоб уникнути гідролізу й утворення важкорозчинних основних солей Стануму(II). Судячи з величин нормальних окиснювальних потенціалів пар  $AsO_4^{3-}/AsO_2^-$  і  $I_2/2I^-$  між ними повинна відбуватися реакція:



Дійсно, у кислотному середовищі рівновага сильно зсунута вправо. Однак, якщо в розчин додати йони  $OH^-$  для зв'язування йонів  $H^+$ , то це вплине, в першу чергу, на величину окиснювального потенціалу  $AsO_4^{3-}/AsO_2^-$ :

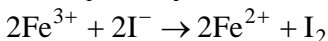
$$E_X = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^4}{[AsO_2^-]} \quad (2)$$

Він стане значно нижче окиснювального потенціалу пари  $I_2/2I^-$  і реакція буде проходити справа наліво. Арсенїт-йони титрують йодом при рН=8, яке створюють додаванням  $NaHCO_3$ . Йони-відновники ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  і ін.), що руйнуються в кислотному середовищі, титрують у нейтральному середовищі (розчином йоду не можна титрувати при рН середовища вище 9 тому, що крохмаль втрачає властивості індикатора).

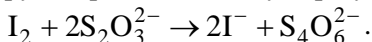
Особливо варто звернути увагу на методику приготування розчинів йоду. Як видно з рівняння (1), моль-еквівалент його дорівнює атомній масі, тобто 126,91. Через високу вартість препаратів Йоду доцільно користуватися 0,05 н і 0,02 н розчинами. Йод малорозчинний у воді. Для збільшення його розчинності додають калій йодид: утворюються комплексні йони, розчинні у воді:  $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ . Сіль KI, взята у триразовій кількості відносно наважки йоду, розчиняють у мінімальному об'ємі води (5-10 см<sup>3</sup>), додають йод. У концентрованому розчині калій йодиду він розчиняється швидше й легше. Лише після розчинення усього йоду розчин розводять водою до необхідного об'єму. Стандартний розчин можна приготувати за точною наважкою очищеного сублимацією йоду або з фіксаналу. Молярну концентрацію еквівалента розчину встановлюють також за стандартним розчином натрій тіосульфату.

### Розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Вище вказувалося на можливість прямого титрування тіосульфату-йона робочим розчином йоду. З таким же успіхом можна титрувати йод робочим розчином тіосульфату. Звідси має бути зрозумілий принцип йодометричного визначення речовин-окисників, що володіють більш високими окиснювальними потенціалами, ніж йод. До розчину окисника додають надвишок калій йодиду і йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату. За витраченим об'ємом робочого розчину розраховують вміст окисника, оскільки кількість йоду, що виділилась, еквівалентна кількості окисника. Пряме титрування розчинів окисників розчином калій йодиду не застосовують через відсутність необхідного індикатора. Наприклад, для визначення вмісту солей Fe(III) до підкисленого розчину додають калій йодид:



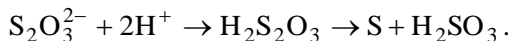
і йод, що виділився титрують розчином тіосульфату натрію:



За таким принципом визначають йони-окисники  $MnO_4^-$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $IO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  та ін.

При титруванні натрій тіосульфатом істотне значення має кислотність середовища. При визначенні таких окисників як  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , окиснювальний потенціал яких не залежить від концентрації йонів Гідрогену, кислотність створюють невелику – 0,1-0,5 н. При визначенні ж речовин-окисників, окиснювальний потенціал у яких зростає зі збільшенням концентрації йонів Гідрогену, для більш повного зсуву

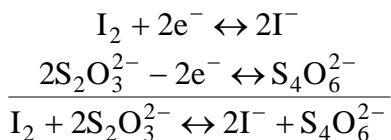
рівноваги вправо бажано, щоб кислотність середовища була велика. Однак, при цьому потрібно мати на увазі, що при занадто високій кислотності йони  $\text{H}^+$  каталізують окиснення йонів  $\text{I}^-$  у  $\text{I}_2$  Оксигеном повітря. Необхідною умовою титрування натрій тіосульфатом у сильнокислотних розчинах є також добре перемішування титрованого розчину для запобігання розкладання тіосульфату йонами  $\text{H}^+$ :



## ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

### 1. Приготування робочого розчину натрій тіосульфату

Моль-еквівалент  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  знаходять на основі наступних електронно-йонних процесів



З рівнянь видно, що кожен йон  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  втрачає один електрон, отже, моль-еквівалент натрій тіосульфату дорівнює його молярній масі – 248,18 г/моль. Для приготування  $500 \text{ см}^3 \sim 0,1 \text{ н}$  розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  необхідно зважити на технічних терезах наступну масу солі:

$$g(\text{г}) = \frac{0,1 \cdot 248,2}{2} = 12,41.$$

Наважку розчиняють у дистильованій воді, що не містить  $\text{CO}_2$  (для цього воду кип'ятять і охолоджують). Приготовлений розчин зберігають у темній склянці. Якщо розчин натрій тіосульфату необхідний для повсякденних масових аналізів, то його молярну концентрацію еквівалента (нормальність) встановлюють не раніше, ніж через 8-10 діб після приготування. Розчин тіосульфату точної нормальності можна приготувати з фіксаналу. Однак, точна концентрація такого розчину, як і будь-якого свіжовиготовленого, зберігається тільки протягом одного дня. На наступну добу його молярну концентрацію еквівалента потрібно перевіряти.

## 2. Приготування стандартного розчину $K_2Cr_2O_7$

$M(K_2Cr_2O_7) = 294,192$  г/моль.

Калій дихромат  $K_2Cr_2O_7$  в йодометрії застосовують для визначення молярної концентрації еквівалента розчину тіосульфату в кислотному середовищі:  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ .

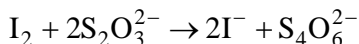
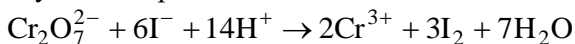
У результаті взаємодії з відновником (Г) 1 йон дихромату здобуває 6 електронів і, отже, моль-еквівалент дихромату дорівнює молярній масі, поділений на 6. Для приготування 250 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину наважку кількісно переносять у вимірювальну колбу ємністю 250,00 см<sup>3</sup>, розчиняють і розводять дистильованою водою до позначки.

## 3. Приготування розчину крохмалю

Наважку крохмалю масою 1,00 г збовтують з невеликою кількістю води та вливають у 0,5 дм<sup>3</sup> киплячої дистильованої води. Кип'ятіння продовжують ще 2-3 хвилини, після чого прозорий розчин охолоджують.

## 4. Установлення нормальності робочого розчину натрій тіосульфату за стандартним розчином калій біхромату

Спосіб ґрунтується на реакціях:

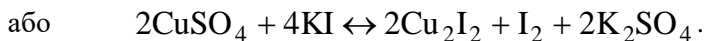
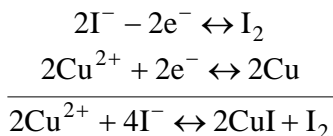


Піпеткою переносять точний об'єм стандартного розчину  $K_2Cr_2O_7$  в колбу для титрування. До розчину додають 10-15 см<sup>3</sup> 2 н розчину  $H_2SO_4$  і 10 см<sup>3</sup> 10% розчину калій йодиду KI. Колбу накривають скляною пластинкою. Через 2-3 хв розчин розводять рівним об'ємом води й титрують робочим розчином натрій тіосульфату  $Na_2S_2O_3$ , постійно перемішуючи вміст колби. Під час титрування темно-бурий розчин поступово світлішає і, нарешті, приймає жовто-зелене забарвлення. У цей момент додають 2-3 см<sup>3</sup> крохмалю, у результаті чого розчин набуває темно-синього кольору, і продовжують титрувати, поки колір розчину не перейде від синього до світло-зеленого. Титрування повторюють 2-3 рази. Розрахувавши середнє значення (розбіжність між результатами титрування не повинно перевищувати 0,1 см<sup>3</sup>),

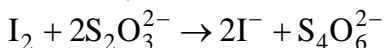
розраховують молярну концентрацію еквівалента робочого розчину тіосульфату за вище наведеною формулою.

### Визначення вмісту міді в розчині сульфату міді (контрольна робота)

В основу йодометричного методу визначення міді покладено окиснювальну дію йонів міді(II) відносно йонів йоду. Під час взаємодії солей міді з калій йодидом відбувається відновлення міді(II) до міді(I) з утворенням нерозчинного осаду  $\text{CuI}$  та виділенням вільного йоду, який титрують розчином натрій тіосульфату. Хімічні реакції перебігають за такими рівняннями:



Кількість йоду, що виділився, еквівалентна кількості міді:



*Хід визначення.* До отриманого розчину сульфату міді додають 2-3  $\text{cm}^3$  2 н розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 10 мл 10% розчину  $\text{KI}$ , через 2-3 хвилини йод, що виділився, титрують розчином натрій тіосульфату до тих пір, поки бурий колір розчину посвітлішає і стане солом'яно-жовтим. Зупинивши титрування, до розчину додають 2-3  $\text{cm}^3$  крохмалю та продовжують титрування до переходу синього забарвлення в блідо-рожеве.

Вміст міді в розчині обчислюють з об'єму робочого розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування, за формулою:

$$g(\text{r}) = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot E_{\text{Cu}}}{1000}$$

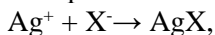
На підставі вище наведених електронно-йонних рівнянь видно, що моль-еквівалент міді дорівнює її атомній масі.

Метод йодометричного визначення міді дуже точний. Тому його часто застосовують для визначення міді в кольорових сплавах, рудах, сталях тощо. Переважна більшість сторонніх йонів, які звичайно бувають присутні в перелічених об'єктах, не заважає визначенню міді; винятком є йони, які здатні окиснюватися йодом або окиснювати йодиди.

# МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ Й КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

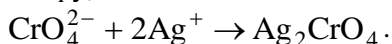
## Застосування реакцій осадження

Серед титриметричних методів осадження найбільш важливе значення мають методи, засновані на реакціях осадження важкорозчинних солей срібла за рівнянням:



де: в якості  $\text{X}^-$  можуть бути йони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CSN}^-$  і ін. Титрантом у таких визначеннях є розчин  $\text{AgNO}_3$  (аргентометрія). Нижче наведений один з методів титрування хлоридів.

Пряме титрування хлорид-іонів можливе в нейтральному або слабкокислотному середовищі. Від кислотності титрованого розчину залежить і вибір індикатора. Якщо рН розчину 7-10, то як індикатор застосовують розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (**метод Мора**). Поблизу моменту еквівалентності хромат-іони утворюють з йонами Аргентуму осад цегляно-червоного кольору, що є ознакою кінця титрування:

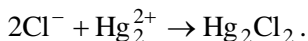


Співвідношення розчинностей  $\text{AgCl}$  ( $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>) і  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) таке, що легко можна підібрати умови, у яких кінець титрування збігається з моментом еквівалентності, а похибка титрування стає мінімальною. Найбільш істотне значення в даному випадку має концентрація хромат-йонів (індикатора). Якщо концентрація хромат-йонів занадто велика, то утворення цегляно-червоного осаду  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  почнеться значно раніше, ніж всі йони  $\text{Cl}^-$  будуть відтитровані, і навпаки, при занадто малій концентрації хромат-йонів осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  утвориться при значному перетитруванні розчину. Оптимальна концентрація індикатора обчислюється на підставі величин добутку розчинності  $\text{AgCl}$  й  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  і дорівнює  $10^{-2} - 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Для прямого титрування галогенід-йонів ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) у слабкокислотному середовищі необхідні адсорбційні індикатори – флуоресцеїн або еозин (**метод Фаянса**). Визначення галогенід-йонів у сильнокислотному розчині можливе тільки при наявності двох робочих розчинів  $\text{AgNO}_3$  і  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

До аналізованого розчину хлориду додають надвишок робочого розчину  $\text{AgNO}_3$ , а надвишок останнього титрують робочим розчином амоній роданіду. Індикатором служить сіль  $\text{Fe(III)}$ . Кінець титрування визначають за забарвленням розчину в червоний колір внаслідок утворення роданідного комплексу  $\text{Fe(III)}$  (**метод Фольгарда**).

Для визначення галогенід-йонів ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) шляхом осадження їх у вигляді важкорозчинних солей застосовують також робочий розчин меркурій(I) нітрату  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (**меркурометрія**):



### **Визначення хлоридів у природній воді в нейтральному середовищі (контрольна робота)**

У конічну колбу на 150-200 мл відбирають залежно від вмісту хлоридів від 25 до 100 мл природної води й додають 1-2 краплини фенолфталеїну. Якщо розчин забарвлений у рожевий колір, то його нейтралізують ацетатною кислотою до знебарвлення, додаючи 2-3 краплини надвишку. У випадку, коли розчин безбарвний, то додають лугу до переходу забарвлення фенолфталеїну в рожевий колір і нейтралізують ацетатною кислотою так, як показано вище.

До нейтрального розчину додають 1-2 краплини насиченого розчину калій хромату й титрують розчином аргентум нітрату до утворення червоного осаду аргентум хромату. Вміст хлорид-йонів у воді розраховують за формулою:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (ммоль-екв/дм}^3\text{)},$$

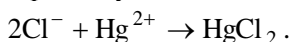
або

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot 1000 \cdot 35,5}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (ммоль/дм}^3\text{)},$$

де:  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм узятій для аналізу води,  $V_{\text{AgNO}_3}$  – об'єм аргентум нітрату, витраченого на титрування,  $N_{\text{AgNO}_3}$  – нормальність робочого розчину аргентум нітрату.

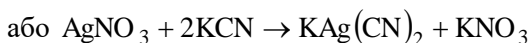
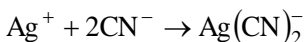
### **Застосування реакцій комплексоутворення**

Для об'ємного визначення хлоридів і бромідів поряд з осадженням їх у вигляді  $\text{AgCl}$  і  $\text{AgBr}$  використовують метод комплексоутворення:



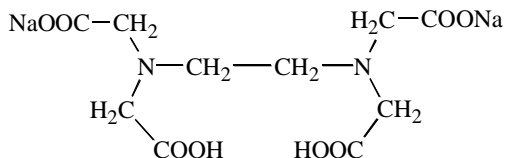
Сполука  $\text{HgCl}_2$  є розчинною комплексною сполукою. Усі визначення, проведені за допомогою робочого розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , відомі під загальною назвою **меркурометрія**.

Існує група методів, у яких в якості титранта використовують сіль неорганічного ліганду, наприклад, KCN:

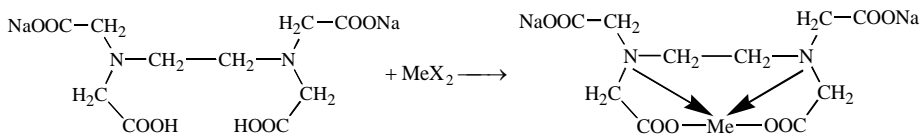


Так можна титрувати йони тих металів, що утворюють розчинні комплексні сполуки з ціанід-йоном:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

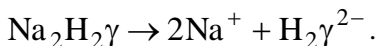
У даний час, однак, найбільш широке використання одержали методи, в яких титрантом є органічні реактиви особливої будови, так звані комплексони. Звідси й назва методу – **комплексометрія**. З великого числа комплексонів найбільш важливим є комплексон III або Трилон Б – двохзаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти:



Цей комплексоутворювач у відповідних умовах утворює комплекси з йонами майже всіх металів, у тому числі Магнію і навіть лужноземельних металів – Кальцію, Барію. Трилон Б утворює дуже стійкі внутрікомплексні солі, стійкість яких характеризується величинами констант дисоціації. При цьому метал заміщує атоми Гідрогену карбоксильних груп COOH, а також зв'язується координаційним зв'язком з атомами Нітрогену:

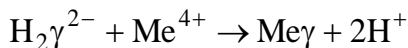
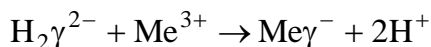
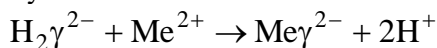


Велика стійкість внутрікомплексних сполук пояснюється наявністю трьох п'ятичленних циклів у їхній молекулі. Якщо молекули комплексону Б умовно позначити  $\text{Na}_2\text{H}_2\gamma$ , то рівняння дисоціації цієї солі буде мати такий вигляд:





Характерним для реакції з комплексом III є наступне. У більшості випадків співвідношення реагуючих йонів дорівнює 1:1, незалежно від зарядності йона металу:



У результаті реакцій виділяється два йони Гідрогену. Отже, моль-еквівалент комплексу III дорівнює половині молярної маси його, а моль-еквівалент визначуваного металу – половині його атомної маси. Комплекс III і його комплекси безбарвні, що полегшує застосування забарвлених індикаторів. Індикаторами служать органічні реактиви та барвники, які з визначуваними йонами металів утворюють забарвлені комплексні сполуки. Важливо, щоб забарвлення комплексу було іншим, ніж у вільної молекули індикатора. Комплекси з індикаторами малостійкі, вони легко руйнуються при додаванні комплексу III. Як приклад розглянемо індикатор еріохром чорний Т, який застосовують при титруванні низки двозарядних йонів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і ін.) у лужному середовищі при  $\text{pH}=10$ . Цей індикатор у лужному розчині утворює комплекси „метал-індикатор” червоного кольору. Оскільки кількість індикатора невелика, то по мірі додавання комплексу III спочатку він реагує з вільними йонами металу, а поблизу точки еквівалентності відбувається конкуруюча реакція:



червоний безбарвний безбарвний синій

тобто комплекс руйнує комплекс металу з індикатором, вивільняючи в розчин вільні йони індикатора. Розчин набуває забарвлення йонів  $\text{Ind}^-$  – синього кольору. Отже, ознакою кінця титрування є перехід забарвлення розчину від червоного до синього. При титруванні йонів металів у кислотному середовищі застосовують інші індикатори – ксиленоловий оранжевий, піридилазонафтол тощо, принцип дії яких аналогічний вище описаному. Індикатори, що використовують в комплексометрії, називають метал-індикаторами тому, що у виявленні їх індикаторних властивостей основну роль відіграє утворення комплексів з визначуваними йонами металів.

## ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

### 1. Приготування 500 см<sup>3</sup> 0,1 н комплексону III.

Молярна маса реагенту дорівнює 372,2 г/моль, а його моль-еквівалент – 186,1 г/моль. Необхідну масу розраховують за формулою:

$$g(\Gamma) = \frac{E \cdot 0,1}{2} = \frac{186,1 \cdot 0,1}{2} = 9,3. \text{ Наважку комплексону III розчиняють у}$$

склянці ємністю 500 см<sup>3</sup> і добре перемішують розчин.

### 2. Приготування стандартного розчину MgSO<sub>4</sub>.

Стандартний розчин магній сульфату готують з фіксаналу.

### 3. Стандартизація розчину комплексону III.

Піпеткою відбирають точний об'єм стандартного розчину MgSO<sub>4</sub>, додають до нього 10 см<sup>3</sup> амонійно-буферного розчину (NH<sub>4</sub>OH+NH<sub>4</sub>Cl) з рН = 9,2, невелику кількість індикатора еріохром чорного. При цьому розчин має забарвитися в червоний колір. Розчин комплексону III з бюретки додають зі звичайною швидкістю, добре перемішуючи вміст колби. Під кінець титрування сповільнюють. Коли титрований розчин забарвиться в синій колір (без фіолетового або зеленуватого відтінку), титрування припиняють. Молярну концентрацію еквівалента робочого розчину комплексону III визначають за уже відомою формулою.

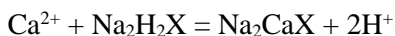
### 4. Визначення загальної твердості води (контрольна робота)

Визначення загальної твердості води має велике практичне значення в техніці й побуті. Смакові якості питної води значною мірою залежать від вмісту солей кальцію та магнію. Тому, оцінюючи воду, звичайно доводиться визначати тимчасову та постійну твердість. Вода для парових котлів не повинна містити багато солей Кальцію та Магнію, які утворюють на стінках котлів шар нерозчинних карбонатів і сульфатів, що зменшує теплопровідність стінок, призводячи до значної перевитрати палива та створює небезпеку вибуху.

Важливе значення в хімічному аналізі має дистильована вода, яка є найбільш розповсюдженим реагентом. Якість води, одержаної в дистильаторах, залежить від тривалості роботи останнього. Наприклад, в

старих дистилляторах може одержуватися вода, що містить хлорид-йони. Тому перед аналізом розчину на хлорид-йони перевіряють на вміст вказаних іонів дистильовану воду, проводячи реакцію з аргентум нітратом. Водні розчини титрантів, особливо стандартні розчини кислот і лугів, завжди готують на дистильованій воді й переважно її попередньо кип'ятять, щоб видалити  $\text{CO}_2$ . Зразки для аналізу та первинні стандарти також завжди розчиняють в дистильованій воді.

В основі комплексонометричного визначення загальної твердості води лежить титрування відміряного об'єму води 0,1 н розчином трилону Б в присутності індикатора еріохром чорного. Реакція відбувається згідно рівняння:



Трилон Б взаємодіє з солями Кальцію та Магнію в слаболужному середовищі. Для створення відповідного значення кислотності розчину використовують амонійно-буферну суміш.

**Методика визначення.** Піпеткою відміряють стільки води, щоб у ній містилося не більше, ніж 0,5 моль-еквівалент йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Відібрану пробу розводять  $\sim$  до  $100 \text{ см}^3$  і додають  $10 \text{ см}^3$  амонійної буферної суміші. Додавши декілька крупинок індикатора еріохром чорного, розчин титрують як зазначено вище. Твердість води обчислюють за формулою:

$$T_B = \frac{V_{\text{H}_2\text{Tr}_2^{2-}} \cdot N_{\text{H}_2\text{Tr}_2^{2-}} \cdot 1000}{V_{\text{піпетки}}} \text{ ммоль-екв/дм}^3.$$

## ЛІТЕРАТУРА

### *Базова*

1. Основи аналітичної хімії [Електронний ресурс]: підручник / Є.Є. Костенко, М.Й. Штокало, М.Г. Христіансен та ін. – К. : НУХТ, 2019. – 441 с.
2. Аналітична хімія. Оптичні та електрохімічні методи аналізу: навч. посіб. / Костенко Є.Є., Дроков В.Г., Христіансен М.Г. та ін. – К. : НУХТ, 2009. – 283 с.
3. Тюлюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія. – Дніп-вськ: УДХТУ, 2002. – 657 с.
4. Аналітична хімія / О.М. Гайдукевич та ін. – Харків: Золоті сторінки, 2000. – 340 с.
5. Аналітична хімія / Д.Д. Луцевич та ін. – К. : Здоров'я, 2003. – 296 с.
6. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 524 с.
7. Юрченко О.І, Бугаєвський О.А, Дрозд А.В. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний аналіз. – Харків : ХНУ, 2002. – 123 с.
8. Базель Я.Р., Воронич О.Г., Кормош Ж.О. Практичний курс аналітичної хімії: Навч. посіб. – Луцьк: Вежа, 2004. – Ч.1. – 260 с.
9. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. – К. : Вища шк. – 1982. – 505 с.
10. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – К. : Вища школа. – 1974. – 460 с.
11. Дорохова Є.М., Прохоров Г.В. Задачі та запитання з аналітичної хімії. – К. : КНУ, 2002. – 355 с.
12. Федоров А.О. Хімічний якісний аналіз. – Чернівці : Рута, 2002. – 127 с.
13. Мазуркевич Я.С., Кобаса І.М. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – Чернівці: Рута, 1999. – 106 с.
14. Практикум з аналітичної хімії: навч. посіб. / В.В. Болотов, Ю.В. Сич, О.М. Свечнікова та ін. – Харків: Золоті сторінки, 2003. – 240 с.
15. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Гравіметричний та титриметричний аналіз / Укл. Ю.Б. Кузьма, Я.Ф. Ломницька. – Львів: ЛНУ, 1998. – 55 с.
16. Чмиленко Ф.О., Коробова І.В., Сидорова Л.П. Сучасна аналітична хімія. Збірник задач, тестів і запитань з інструментальних методів аналізу. – Дніпропетровськ: ДНУ, 2004. – 360 с.

17. Якісний аналіз катіонів (Модуль 1): Метод. рекомендації до лаб. робіт / укл. Волощук А.Г., Воробець М.М., Сема О.В. – Чернівці : Рута, 2006. – 62 с.
18. Якісний аналіз аніонів (Модуль 2): Метод. рекомендації до лабораторних робіт / укл. Волощук А.Г., Нагірна О.В. – Чернівці : Рута, 2005. – 43 с.
19. Кількісний аналіз: гравіметрія (Модуль 3): Метод. рекомендації до лаб. робіт / укл. Волощук А.Г., Берладин І.В., Дійчук В.В. – Чернівці : Рута, 2006. – 36 с.
20. Титриметричний аналіз: методи кислотно-основного та осаджувального титрування (Модуль 4): Метод. рекомендації до лаб. робіт / укл. Волощук А.Г., Воробець М.М. – Чернівці : Рута, 2006. – 36 с.
21. Титриметричний аналіз: методи окисно-відновного та комплексонометричного титрування (Модуль 5): Метод. рекомендації до лаб. робіт / укл. Волощук А.Г., Воробець М.М., Баб'юк Д.П. - Чернівці : Рута, 2007. – 48 с.
22. Контрольні роботи з аналітичної хімії: Методичні вказівки / укл. Фодоров А.О., Волощук А.Г., Кобаса І.М., Влодарчик Р.П. – Чернівці: Рута, 2003. – 46 с.
23. Аналітична хімія: програма, контрольні роботи та лабораторний практикум: Навч. посібник / Фодоров А.О., Волощук А.Г., Кобаса І.М., Тураш М.М., Влодарчик Р.П. – Чернівці: Рута, 2004. – 136 с.
24. Аналітична хімія. Якісний аналіз (модуль 1) / І.М. Кобаса, М.М. Воробець, І.В. Берладин : Навчальний посібник. – Чернівці: Рута, 2007. – 96 с.
25. Аналітична хімія. Кількісний аналіз (модуль 2) / І.М. Кобаса, М.М. Воробець, І.В. Берладин : Навчальний посібник. – Чернівці: Рута, 2007. – 64 с.

#### *Допоміжна*

1. Аналітична хімія: підруч. / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва та ін. – Донецьк : Ноулідж., 2010. – 410 с.
2. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: підруч. / Ю.А. Золотов. – М. : Высш. шк., 2004. – Кн. 1. – 361 с.; Кн. 2. – 503 с.
3. Кузьма Ю. Аналітична хімія: підруч. / Ю. Кузьма, Я. Ломницька, Н. Чабан. – Львів : ВЦ ЛНУ ім. Івана Франка, 2001. – 297 с.
4. Сегеда А.С. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр. 2004. – 280 с.

*Навчальне видання*

**Аналітична хімія.  
Якісний та кількісний аналіз**

*Навчальний посібник*

Укладачі: Кобаса І.М., Воробець М.М.

Відповідальний за випуск – Сачко А.В.

Реєстраційне свідоцтво ДК №981 від 08.04.2002р.

Папір офсетний. Друк офсетний. Ум. друк. арк.....  
Обл.- вид. Арк.....Зам....Тираж 100  
Друкарня видавництва „Рута” Чернівецького національного  
університету  
58012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2