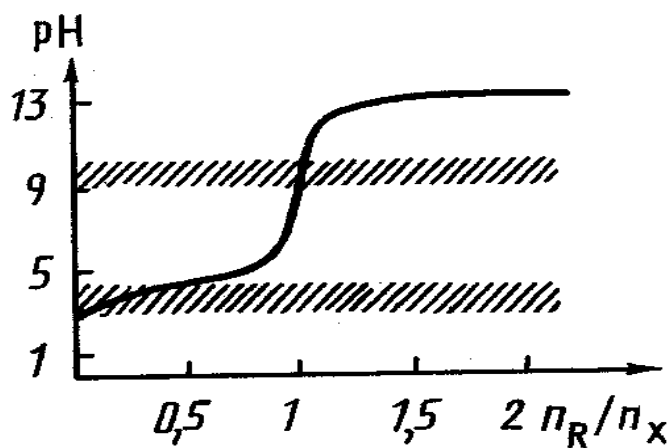
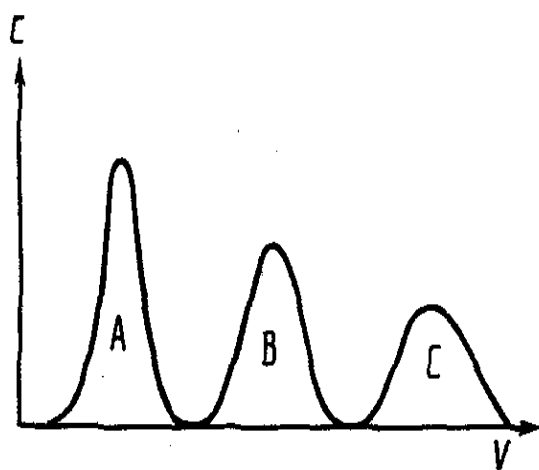


Я.Р.БАЗЕЛЬ, О.Г.ВОРОНИЧ, Ж.О.КОРМОШ

ПРАКТИЧНИЙ КУРС АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

(частина 1)



Ужгород-Луцьк

2004

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Ужгородський національний університет
Волинський державний університет імені Лесі Українки**

Я.Р.БАЗЕЛЬ, О.Г.ВОРОНИЧ, Ж.О.КОРМОШ

ПРАКТИЧНИЙ КУРС АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

(частина 1)

Навчальний посібник

Ужгород-Луцьк

2004

УДК 543 (075.8)
ББК

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів ()

Базель Я.Р., Воронич О.Г., Кормош Ж.О. Практичний курс аналітичної хімії (частина 1). Навчальний посібник- Ужгород - Луцьк , 2004. - с.

В першій частині навчального посібника розглядаються хімічні методи аналізу, що залишаються фундаментом підготовки хіміка-аналітика. Навчальний посібник складається з передмови, вступу, п'яти розділів, в яких розглянуті основи якісного та кількісного (титриметрія, гравіметрія) методів аналізу. Пропонується великий вибір лабораторних робіт, в тому числі з аналізу реальних зразків. Особливу увагу приділено питанням організації самостійної роботи студентів.

Рекомендується для студентів хімічних факультетів університетів. Може бути використаний студентами різних вищих навчальних закладів, для яких аналітична хімія є профільною дисципліною.

Рецензенти:

Балог Йосип Степанович, д.х.н., професор, зав. кафедри хімії Ниредьгазької вищої школи (Угорщина)

Запорожець Ольга Антонівна, д.х.н., професор кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Семенишин Дарія Іванівна, д.х.н., професор кафедри аналітичної хімії університету “Львівська політехніка”

ISBN 966-7400-25-1

ЗМІСТ

стор.

Передмова

Вступ

НАВЧАЛЬНА ПРОГРАМА КУРСУ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ”

СХЕМА рейтингової системи оцінки знань студентів

з курсу «Аналітична хімія»

РОЗДІЛ 1. ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

1.1. Загальні положення

1.2. Класифікації йонів на аналітичні угруповання

1.3. Обладнання, необхідне для проведення якісного аналізу

1.4. Техніка виконання аналітичних реакцій виявлення

1.5. Техніка виконання операцій розділення речовин

1.6. Загальні вказівки щодо виконання лабораторних робіт

1.7. Правила поведінки студентів у лабораторії

1.8. Правила техніки безпеки

1.9. Перша допомога при нещасних випадках

1.10. Вимоги до оформлення лабораторного журналу

РОЗДІЛ 2. РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ЙОНІВ

2.1. Якісний аналіз катіонів

2.2. Якісний аналіз аніонів

2.3. Якісний аналіз деяких реальних об'єктів

2.3.1. Метали та сплави

2.3.2. Речовини (солі, мінеральні добрива), розчинні у воді

2.3.3. Речовини, нерозчинні у воді

2.4. Аналіз органічних речовин

2.5. Тест-методи аналізу

**РОЗДІЛ 3. ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО ХІМІЧНОГО
АНАЛІЗУ**

3.1. Пробопідготовка

ТИТРИМЕТРІЯ

3.1. Принцип методу

3.1.1. Стандартні розчини

3.1.2. Правила користування хіміко-аналітичним посудом

3.1.3. Техніка приготування розчинів реактивів

3.1.4. Розрахунки в титриметрії

3.1.5. Статистична обробка результатів аналізу

3.1.6. Оцінка сумнівних результатів. Q-тест

3.1.7. Оцінка адекватності результатів, отриманих декількома методами

3.1.8. Значущі цифри і правила заокруглення

3.2. Кислотно-основне титрування

3.2.1. Вихідні речовини. Приготування робочого розчину бури

3.2.2. Приготування розчину хлоридної кислоти

3.2.3. Стандартизація розчину хлоридної кислоти

3.2.4. Приготування робочого розчину лугу

3.2.5. Стандартизація розчину лугу

3.2.6. Визначення Na_2CO_3 та NaHCO_3 у суміші

3.2.7. Визначення аміаку в солях чи мінеральних добривах

3.3. Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія)

3.3.1. Перманганатометрія

3.3.1.1. Приготування розчину оксалатної кислоти

3.3.1.2. Приготування робочого розчину перманганату калію

3.3.1.3. Стандартизація розчину перманганату калію

3.3.1.4. Визначення оксалатної кислоти в розчині

3.3.1.5. Визначення феруму в солі Мора

3.3.1.6. Визначення окислювальності води

3.3.1.7. Визначення двовалентного мангану

3.3.1.8. Визначення кальцію

3.3.2. Йодометрія

3.3.2.1. Визначення кінця реакції**3.3.2.2. Приготування робочого розчину біхромату калію****3.3.2.3. Приготування робочого розчину тіосульфату натрію****3.3.2.4. Стандартизація розчину тіосульфату натрію****3.3.2.5. Йодометричне визначення купруму****3.3.2.6. Визначення “активного” хлору****3.3.3. Хроматометрія****3.3.3.1. Визначення двовалентного феруму****3.3.4. Броматометрія****3.3.4.1. Приготування робочого розчину бромату калію****3.3.4.2. Визначення стибію****3.4. Методи осаджувального титрування****3.4.1. Класифікація методів осаджувального титрування****3.4.2. Аргентометрія****3.4.2.1. Робочі розчини****3.4.2.2. Приготування стандартного розчину NaCl****3.4.2.3. Приготування розчину AgNO₃.****3.4.2.4. Приготування розчину NH₄CNS (KCNS)****3.4.2.5. Визначення Cl⁻ в технічній повареній солі за методом Мора****3.4.2.6. Визначення хлоридів за методом Фольгарда****3.4.2.7. Визначення хлоридів за методом Фаянса****3.5. Методи комплексометричного титрування****3.5.1. Приготування робочого розчину трилону Б****3.5.2. Встановлення титру розчину трилону Б****3.5.3. Визначення твердості води****3.5.4. Визначення кальцію****РОЗДІЛ 4. ГРАВІМЕТРІЯ****4.1. Принцип методу****4.2. Техніка гравіметричних операцій****4.3. Гравіметричне визначення сульфатів**

4.4. Гравіметричне визначення феруму (III)

4.5. Визначення вмісту води в хлориді барію

РОЗДІЛ 5. Завдання для НДРС

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

СТУДЕНТІВ

ЛІТЕРАТУРА

ДОДАТКИ

Передмова

Курс аналітичної хімії вивчається у вищих навчальних закладах України 1-4 рівнів акредитації різного профілю. Окрім класичних університетів – це фармацевтичні, медичні, біологічні, сільськогосподарські, хіміко-технологічні та інші вузи. Зрозуміло, що програми курсу аналітичної хімії суттєво відрізняються.

На жаль, поки що нема сучасних підручників та навчальних посібників, які б були орієнтовані на особливості викладання аналітичної хімії у вузах різного рівня та профілю, особливо з врахуванням тих глобальних змін, які відбулись у цій науці за останні десятиліття. Більше того, на даний час нема жодного сучасного підручника з аналітичної хімії на українській мові. Все це призводить до того, що спостерігається невідповідність провідного становища аналітичної хімії в науці, техніці, промисловості з становищем у вищих навчальних закладах країни. В деяких спеціалістів (фізики, біологи, екологи, навіть хіміки) сформувались уявлення, що аналіз можна зробити і без фахівців-аналітиків. Появились навіть нові назви, як то “аналітична фізика”, “аналітична біологія” тощо. Вважаю, що всім нам слід пам’ятати відомий вислів академіка І.Алімаріна, що аналітична хімія – це не лише аналіз, це - широка область знань, наука про визначення хімічного складу речовини, *незалежно від того*, якими методами чи способами зроблене це визначення. Зрозуміло, що сучасні реалії змушують нас змінювати акценти при вивченні різних методів в курсі аналітичної хімії. Важливо знайти оптимальне співвідношення часток хімічних, фізико-хімічних, фізичних та біологічних методів аналізу. Але саме в такій послідовності вони повинні вивчатись студентами.

Аналітична хімія – фундаментальна наука з чітко вираженою практичною спрямованістю. Тому робота в лабораторії, практичне засвоєння основ різних методів аналізу – важливіша складова підготовки висококваліфікованих фахівців. Вивчення студентами практичного курсу аналітичної хімії вимагає від них вміння зосередитись на детальному вивченні властивостей хімічних елементів та їх сполук, стану речовини у розчинах, засвоєнні теоретичних основ найважливіших типів хімічних перетворень, що є основою різних методів аналізу. При виконанні лабораторних робіт з якісного та кількісного аналізу студенти набувають навичок виконання найважливіших хімічних операцій. Їх знання, інтелект, здібності виявляться при виконанні контрольних робіт з аналізу як модельних, так і реальних об’єктів. В першій частині навчального посібника розглядаються хімічні методи аналізу, що залишаються фундаментом підготовки хіміка-аналітика. В другій частині будуть розглянуті практичні аспекти сучасних фізико-хімічних та фізичних методів аналізу.

Сподіваємось, що після видання сучасного підручника українською мовою, даний посібник може бути складовою комплекту (підручник-практикум-задачник), необхідного для якісного засвоєння студентами вузів курсу аналітичної хімії.

Автори висловлюють вдячність рецензентам Йосипу Степановичу Балогу, доктору хімічних наук, професору, завідувачу кафедри хімії Ніредьгазької вищої школи (Угорщина), Ользі Антонівні Запорожець, доктору хімічних наук, професору кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса

Шевченка, Дарії Іванівні Семенишин, доктору хімічних наук, професору кафедри аналітичної хімії університету “Львівська політехніка” за висловлені зауваження та поради при підготовці даного навчального посібника.

Я. Базель

Вступ

Якісний хімічний аналіз є першою сходинкою при вивченні студентами курсу аналітичної хімії. Його метою є ідентифікація досліджуваних речовин, виявлення присутності в них основних компонентів чи домішок. В останні роки практична цінність такого методу для потреб реальної аналітичної хімії зменшується : вони витісняються фізичними та фізико-хімічними методами досліджень. Незважаючи на це, якісний хімічний аналіз залишається фундаментом підготовки кваліфікованого хіміка-аналітика. Він заставляє студента зосередитись на детальному вивченні властивостей хімічних елементів та їх сполук, стану речовин у розчинах, теоретичних основ важливіших типів хімічних перетворень (реакцій кислотно-основних, осадження, комплексоутворення, окисно-відновних). При виконанні лабораторних робіт із якісного хімічного аналізу студенти набувають навичок виконання важливіших хімічних операцій. Контрольні роботи з аналізу модельних сумішей чи реальних об'єктів (сплави, метали, мінеральні добрива, стічні води тощо) вимагають знань з вибору аналітичних реагентів, найбільш ефективних у тому чи іншому випадку. Це заставляє студентів глибше вивчати теорію аналітичної хімії, сприяє розвитку логічного хімічного мислення.

Кількісний хімічний аналіз широко використовується для визначення вмісту речовин в різноманітних об'єктах, а також установлення фізико-хімічних констант та ідентифікації речовин. До таких методів відносять, перш за все, гравіметрію, титриметрію, а також газовий аналіз (газоволюмометрія). У першому - вміст речовини розраховують за точно відомою масою речовини, що виділяється в хімічно чистому стані чи речовини, в яку переводиться визначувана з точно відомим складом. Титриметрія базується на вимірюванні об'єму розчину, витраченого на еквівалентну взаємодію з визначуваною речовиною. Найчастіше результати кількісного хімічного аналізу визначають у масових частках, іноді - в інших одиницях (% за об'ємом, моль/л, г/см³, мг/мл тощо).

Досліджуваний матеріал здебільшого є твердим, рідше - перебуває в рідкому вигляді. Зразок його для аналізу (пробу) відбирають за певними правилами як точну масу (наважку) чи точний об'єм. Метод дозволяє визначати як основні компоненти (1-99%), так і домішки (<1%) зразку.

При виконанні хімічного аналізу обов'язковими є наступні стадії аналітичного процесу:

Відбір проби. Для того, щоб отримати адекватні результати аналізу, слід відібрати пробу – невелику частину зразку, склад і властивості якої максимально близькі до середнього складу і властивостей всього матеріалу. Іноді відбір проби – більш складний, ніж власне сам процес аналізу. Особливо складно відібрати пробу у випадку неоднорідності зразку. Розрізняють наступні види проби – генеральну (первинну), лабораторну і аналітичну. Слід запам'ятати правило : хімік не може дозволити собі почати аналіз, доки не переконається, що частина речовини, з якою він збирається працювати, дійсно ідентична складу всього досліджуваного матеріалу.

Підготовка проби. Тверді зразки слід подрібнити, добре пермішати, щоб забезпечити їх однорідність. Іноді для відділення певних фракцій використовують

сита. Крім цього, для усунення помилок, пов'язаних з вологістю зразку, прийнято проводити аналіз висушеної проби. Найчастіше аналіз проводять у розчині проби – тому основна операція підготовки проби – її розчинення. В ідеалі розчинник повинен розчиняти весь зразок легко, швидко і без втрат визначуваної речовини. При цьому розчинник не повинен заважати наступним стадіям аналізу. Серед розчинників, які найчастіше використовують при аналізі слід назвати наступні: вода, кислоти – неокисники (хлоридна, фторидна, розведена сульфатна), кислоти – окисники (нітратна, концентрована сульфатна, хлоратна), суміші ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$). Зразки, нерозчинні в рідких розчинниках, переводять в розчин сплавленням з твердими плавнями (Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Na_2O_2) з наступним розчиненням розплавленої маси у воді чи розведеній кислоті.

Визначення речовини. Ця стадія є визначальною. Хімік має вибрати метод, який в найбільшій мірі відповідає вимогам, серед яких важливішими є точність, правильність, чутливість, селективність, експресність. Успіх чи невдача аналізу в найбільшій мірі залежать від вибраного методу та кваліфікації виконавця. Література з аналітичної хімії переважно орієнтується на розгляд теоретичних особливостей, практичних можливостей різних методів аналізу. Проте суттєвим залишається суб'єктивний фактор: вибір оптимального методу в значній мірі залежить від інтуїції і здорового глузду дослідника.

Обрахунки та обробка результатів. На цій стадії отримують дані, необхідні для виявлення чи розрахунку кількості компоненту (компонентів) у зразку. У випадку якісного аналізу фіксують *появу аналітичного сигналу* (осад, колір, лінія в спектрі і т.п.). При визначенні кількості компоненту вимірюють *величину (інтенсивність) аналітичного сигналу*, а тоді розраховують вміст компоненту. Зазвичай, аналіз повторюють не менше трьох разів для однієї і тієї ж проби за однакових умов. Оцінюють відтворюваність результатів. Важливо вміти коректно оцінити надійність, достовірність, правильність методу аналізу, використовуючи спеціальні метрологічні способи та прийоми.

При вивченні курсу аналітичної хімії рекомендуємо студентам повторити окремі розділи загальної та неорганічної, фізичної, органічної хімії (теорію електролітичної дисоціації, амфотерність, кислотно-основні, окисно-відновні реакції, комплексні сполуки та ін.). Важливими є знання основ фізики, математики, інформатики.

Головним методом засвоєння курсу є самостійна робота студента з підручниками та посібниками з аналітичної хімії (список рекомендованої літератури додається) та робота в хіміко-аналітичній лабораторії.

НАВЧАЛЬНА ПРОГРАМА КУРСУ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ”

№ п/п	Назва теми	Зміст роботи
1	2	3
1.	Основні поняття аналітичної хімії	Предмет аналітичної хімії, її місце в системі наук, зв'язок з практикою. Види аналізу: елементний, фазовий, молекулярний, функціональний, ізотопний. Якісний і кількісний аналіз. Основні аналітичні проблеми: межі виявлення, точність, селективність, експресність, локальність. Класифікація методів аналізу. Аналітичний сигнал, об'єм інформації в аналітичному сигналі.
2.	Методи виявлення та ідентифікації речовин	Типи реакцій у якісному аналізі. Групові й характерні реакції. Основні характеристики аналітичних реакцій – чутливість і селективність. Відкриваний мінімум, мінімальне розведення, межа виявлення, фактор селективності. Основні методи виявлення. Аналіз сухим і мокрим шляхом. Термохімічний метод, розтирання порошку. Мікрокристалоскопічний, краплинний, безстружковий метод. Способи підвищення чутливості й селективності реакцій. Дробний і систематичний аналіз. Аналітичні класифікації катіонів на групи (сірководнева, кислотно-основна, амонійно-фосфатна).
3.	Методи розділення й концентрування речовин	Загальна характеристика методів розділення. Основні методи розділення, їх вибір і оцінка. Кристалізація, осадження, випаровування, дистиляція, сублімація, екстракція, хроматографія. Загальна характеристика методів концентрування. Абсолютне й відносне, групове і індивідуальне концентрування. Осадження як основний метод розділення елементів у якісному аналізі. Принцип, види і особливості методів екстракції та хроматографії.
4.	Рівноваги в гомогенних системах	Основні поняття про термодинамічну та хімічну системи, хімічна рівновага. Закон дії мас. Константи рівноваги (термодинамічна, концентраційна, умовна). Активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину. Рівняння Дебая-Хюккеля.
5.	Кислотно-основні (протолітичні) рівноваги	Уявлення про кислоти та основи (Арреніуса, Бренстеда-Лоурі, Льюїса, Усановича). Поняття про дисоціацію та іонізацію. Кислотні та основні властивості розчинників. Автопротоліз. Нівелююча та диференціююча дія розчинників. Іонний добуток води, поняття про рН та рОН. Рівноваги у водних розчинах кислот, основ, солей. Буферні розчини в аналізі. Буферна ємність, розрахунок рН.
6.	Рівноваги в	Схема утворення осаду, залежність структури осаду від умов

	гетерогенних системах	осадження (концентрація, температура, час тощо). Співосадження, основні види – адсорбція, оклюзія, післяосадження. Корисність і шкідливість співосадження для потреб аналітичної хімії. Особливість утворення та будова колоїдних частинок. Коагуляція, пептизація, седиментація. Добутки розчинності та активності. Зв'язок між ДР та розчинністю. Розчинність осадів у кислотах та в присутності комплексоутворювачів. Вплив йонної сили на розчинність.
7.	Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії	Поняття про комплексні сполуки, уявлення Вернера, Сіджвіка, Бабко. Класифікації комплексів. Поняття про різнолігандні комплекси та іонні асоціати. Константи рівноваги реакцій комплексоутворення, ступінчате комплексоутворення. Вплив різних факторів на комплексоутворення. Найважливіші органічні реагенти, їх переваги та недоліки. Використання реакцій комплексоутворення в аналізі.
8.	Окисно-відновні реакції в аналізі	Загальна характеристика реакцій окислення-відновлення, їх роль в аналітичній хімії. Поняття про окисно-відновний потенціал, рівняння Нернста. Напрямок протікання реакцій, константа рівноваги, її зв'язок з окисно-відновним потенціалом. Вплив різних факторів на потенціал, залежність величини потенціалу від конкурентних реакцій осадження та комплексоутворення.
9.	Метрологічні основи хімічного аналізу	Основні стадії аналітичного процесу. Відбір і підготовка проби. Класифікація похибок. Правильність та відтворюваність методу. Крива нормального та t-розподілу Гауса. Статистична обробка результатів, виявлення промахів. Порівняння різних методів аналізу.
10.	Основні поняття титриметрії	Класифікація титриметричних методів. Вимоги до реакцій. Точки еквівалентності та кінця титрування. Поняття про індикатори, їх класифікація. Види титриметричних визначень (пряме, методи заміщення і залишків). Концентрації розчинів. Розрахунки в титриметрії. Титранти, первинні і вторинні стандарти, способи їх приготування.
11.	Кислотно-основне титрування	Загальна оцінка методу. Індикатори (інтервал переходу, показник титрування, важливіші представники). Криві титрування (на прикладі титрування сильною чи слабкою кислоти сильною чи слабкою основами). Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Підбір індикаторів, індикаторні похибки. Приклади аналітичних визначень.
12.	Окисно-відновне титрування	Принцип методу, класифікація. Способи фіксування кінцевої точки титрування. Специфічні, незворотні, універсальні окисно-відновні індикатори. Інтервал переходу, показник

		титрування, важливіші представники. Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Підбір індикаторів, індикаторні похибки. Попередня обробка проб (окиснення, відновлення, редуктори Джонса, Уолдена). Характеристика, особливості, аналітичне використання методів перманганометрії, хроматометрії, йодометрії, броматометрії. Приклади аналітичних визначень.
13.	Осаджувальне титрування	Принцип методу, обмеження. Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Основні типи індикаторів (осаджувальні, металохромні, адсорбційні). Аргентометрія, методи Гей-Люссака, Мора, Фольгарда, Фаянса. Сульфатометрія, меркурометрія (особливості, використання в аналізі).
14.	Комплексонометричне титрування	Принципи та особливості методу. Поняття про комплексонометричні та їх сполуки з йонами металів. Металохромні індикатори (інтервал переходу, показник титрування, принцип дії, важливіші представники). Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Важливіші способи (пряме, зворотнє, заміщення, кислотно-основне). Приклади аналітичних визначень.
15.	Гравіметрія	Принципи та особливості методу. Типи осадів, умови їх отримання. Осаджувальна та гравіметрична форми, вимоги до них. Важливіші операції методу. Співосадження, основні види. Органічні осаджувачі. Розрахунки, фактор перерахунку. Осадження з гомогенного розчину. Приклади використання методу

РОБОЧА ПРОГРАМА

лабораторних занять з аналітичної хімії для студентів хімічного факультету

№ п/п	Назва теми
	<i>1. Якісний аналіз</i>
1.1.	Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії. Кислотно-основна класифікація катіонів на аналітичні угруповання. Реакції виявлення катіонів 1 групи. Контрольна робота №1 «Аналіз суміші катіонів 1 групи»
1.2.	Дія групових реагентів на катіони 2 та 3 групи. Реакції виявлення катіонів 2-3 групи. Розв'язування задач (теми 4,5). <u>Колоквіум №1</u> (теми 1-3). Контрольна робота №2 «Аналіз суміші катіонів 2-3 групи»
1.3.	Дія групового реагенту на катіони 4 та 5 групи. Реакції виявлення катіонів 4-5 групи. Розв'язування задач (тема 6). <u>Колоквіум №2</u> (теми 4,5). Контрольна робота №3 «Аналіз суміші катіонів 4-5 групи»
1.4.	Особливості аналізу сплавів та стічних вод. Розв'язування задач (тема 7). Реакції виявлення катіонів 6 групи. Контрольна робота №4 «Тест – контроль стічних вод» . <u>Колоквіум №3</u> (тема 6).
1.5.	Аналітична класифікація аніонів на групи. Реакції виявлення аніонів 1 групи. Розв'язування задач (тема 7). Контрольна робота №5 «Аналіз суміші аніонів 1 групи» . <u>Колоквіум №4</u> (тема 7).
1.6.	Реакції виявлення аніонів 2,3 групи. Розв'язування задач (тема 8). Контрольна робота №6 «Аналіз суміші аніонів 2,3 групи» . <u>Колоквіум №5</u> (тема 8).
1.7.	Підсумкова контрольна робота №7 :НДРС «Аналіз невідомої речовини».
1.8.	Підсумкове заняття-семінар по якісному аналізу.
	<i>2. Титриметричні методи аналізу</i>
2.1.	Метод кислотно-основного титрування. Розрахунки в титриметрії. Розв'язування задач (тема 10). Приготування робочих розчинів бури, соляної кислоти, лугу.
2.2.	Розв'язування задач (тема 11). Контрольна робота №8 «Визначення карбонатів та бікарбонатів у суміші» . <u>Колоквіум №6</u> (тема 10).
2.3.	Контрольна робота №9 «Визначення аміаку в солях та добривах методом заміщення» . <u>Колоквіум №7</u> (тема 11).
2.4.	Метод окисно-відновного титрування. Розв'язування

	задач (тема 12). Перманганатометрія. Приготування робочих розчинів щавелевої кислоти, перманганату калію.
2.5.	Контрольна робота №10 «Визначення Феруму в солі Мора». <u>Тестовий контроль знань</u> (тема 12).
2.6.	Хроматометрія. Приготування робочих розчинів біхромату калію, тіосульфату натрію. Контрольна робота №11 «Визначення Феруму в солі Мора». Статистична обробка результатів визначення Феруму двома методами.
2.7.	Йодометрія. Розв'язування задач (тема 12). Стандартизація робочих розчинів. Контрольна робота №12 «Визначення Купруму в солі».
2.8.	Методи осаджувального титрування. Меркуриметрія. Приготування робочих розчинів. Контрольна робота №13 «Визначення хлоридів у солях». <u>Колоквіум №8</u> (тема 13).
2.9.	Комплексонометрія. Розв'язування задач (тема 13,14). Контрольна робота №14 «Визначення твердості води». <u>Колоквіум №9</u> (тема 14).
2.10.	Підсумкове заняття-семінар.
	<i>3. Гравіметрія</i>
3.1.	Типи осадів, умови їх отримання. Осаджувальна та гравіметрична форми, вимоги до них. Важливіші операції методу. Розрахунки, фактор перерахунку.
3.2.	Контрольна робота №15 «Визначення сульфатів». <u>Колоквіум №10</u> (тема 15).
3.3.	Контрольна робота №16 «Визначення Феруму». Розв'язування задач (тема 15).
3.4.	Контрольна робота №17 “Визначення вологості зразку”

СХЕМА

рейтингової системи оцінки знань студентів з курсу «Аналітична хімія».

№п/п	Види робіт	Теми	Бали
1.	Лекторська контрольна робота №1	1-8	25
	№2	9-15	25
2.	Колоквіум №1	1-3	10
	№2	4,5	10
	№3	6	10
	№4	7	10
	№5	8	10
	№6	9,10	10
	№7	11	10
	№8	13	10
	№9	14	10
	№10	15	10
3.	Тест-контроль	12	10
4.	Розв'язування задач №1	4,5	5
	№2	6	5
	№3	7	5
	№4	8	5
	№5	9	5
	№6	10	5
	№7	11	5
	№8	12	5
	№9	13	5
	№10	14	5
	№11	15	5
5.	Лабораторні роботи з якісного та кількісного хімічного аналізу	1-15	$15 \times 5 = 85$

Всього – 300 балів.

Примітка: Критерії оцінок контрольних лабораторних робіт

1. В якісному аналізі одна помилка при відкритті йонів знижує оцінку на 1 бал.
2. В кількісному аналізі відносна похибка визначення від 3 до 5% знижує оцінку на 1 бал, від 5 до 7% - на 2 бали, від 7 до 10% - на 3 бали.

РОЗДІЛ 1. ПРИНЦИПИ ТА МЕТОДИ ЯКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1.1. Загальні положення

Для виявлення та ідентифікації речовин можна скористатися різними хімічними, фізико-хімічними та фізичними методами. В даному курсі розглядаються переважно хімічні методи: на речовину, яку аналізують, діють різними аналітичними реагентами так, щоб одержати нові речовини, які можна легко розпізнати (ідентифікувати) і склад яких є відомим. Іншими словами – хімічні методи якісного аналізу зводяться до вивчення реакцій речовини, яку аналізують, з певними реагентами. Такі реакції називаються аналітичними і їх поділяють на реакції виявлення (ідентифікації) та розділення (відділення). Мета реакцій виявлення – встановити присутність того чи іншого йону в розчині. Якщо одні йони заважають виявленню інших (присутніх у суміші), то їх слід розділити і тоді використовують реакції розділення (відділення).

Основні вимоги до аналітичних реакцій – чутливість і селективність. Важливими є також простота виконання, помітний аналітичний сигнал, добра відтворюваність.

Чутливість аналітичної реакції найчастіше характеризують такими параметрами:

- m – відкриваний мінімум (найменша кількість (маса) речовини, яку можна виявити даною реакцією); мікрограм, мкг (1 мкг=10⁻⁶ г), нанограм, нг (1нг=10⁻⁹ г), пікограм, пг (1пг=10⁻¹² г).
- W – граничне розведення (число мілілітрів розчину, що містить 1 г речовини, при якому дану речовину ще можна виявити)
- C_{min} – мінімальна концентрація речовини, при якій ще спостерігається ефект аналітичної реакції виявлення, г/см³, г/мл.

Знаючи один із способів вираження чутливості, можна вирахувати інші:

$$m = C_{min} \cdot V \cdot 10^6$$

де V –найменший об'єм досліджуваного розчину; см³.

Так як $C_{min}=1: W$, то

$$W = V \cdot 10^6 / m.$$

Проте для повної характеристики чутливості реакції слід враховувати дуже велику кількість факторів (концентрації та об'єми розчинів реагентів та визначуваних компонентів, кислотність середовища, температуру, йонну силу розчину, наявність і концентрація сторонніх йонів та ін.).

Методи аналізу в залежності від кількості досліджуваної речовини, об'єму розчину й техніки виконання класифікують наступним чином (табл. 1):

Таблиця 1

Класифікація методів аналізу

Назва (прийнята раніше і рекомендована IUPAC)	Маса досліджуваної речовини, г	Об'єм досліджуваної речовини, см ³
Макро-(Грам)-метод	1-10	10-100

Напівмікро-(Сантиграм)-метод	0,05-0,5	1-10
Мікро-(Міліграм)-метод	10^{-6} - 10^{-3}	10^{-4} - 10^{-1}
Ультрамікро-(Мікрограм)-метод	10^{-9} - 10^{-6}	10^{-6} - 10^{-4}
Субмікро-(Нанограм)-метод	10^{-12} - 10^{-9}	10^{-10} - 10^{-6}
Субультрамікро-(Пікограм)-метод	$< 10^{-12}$	-

Крім того, речовини, що входять до складу аналізованого зразку, в залежності від їх вмісту, ділять на макро-(> 0,01%) та мікро-(< 0,01%) компоненти.

Селективність реакції визначається загальним числом йонів, які здатні давати схожий аналітичний ефект з одним і тим же реагентом. Чим із меншим числом йонів взаємодіє реагент, тим вищою вважається його селективність. Реакції, в яких реагент взаємодіє лише з одним йоном, називають специфічними. На жаль, таких реакцій дуже мало. Але, застосовуючи різні прийоми, селективність реакцій можна суттєво збільшити й наблизити їх до специфічних. Якщо це зробити не вдається, то для відділення сторонніх йонів від визначуваних (чи навпаки) слід використовувати реакції розділення (відділення). Основна вимога до таких реакцій – селективність і ефективність (повнота розділення).

Складність досліджуваної суміші та наявність селективних реакцій виявлення йонів визначають два можливі принципи побудови якісного аналізу: дробний та систематичний. При дробному аналізі кожний йон відкривають в окремій порції розчину на фоні інших супутніх компонентів. Реакції виявлення проводять з такими реагентами і за таких умов, коли з реактивом взаємодіє лише один із компонентів суміші – той, присутність якого виявляють. В даному методі аналізу супутні компоненти не відділяються, але допускається їх маскуванню введенням спеціальних (маскуючих) реагентів.

Систематичний аналіз побудований на послідовному застосуванні реагентів, за допомогою яких досліджувана суміш розділяється на групи аж до тих пір, доки не залишаються компоненти, що не заважають виявленню один одному.

Кожен із принципів якісного аналізу має свої переваги та недоліки. Так, дробний аналіз набагато простіший, швидший, але передбачає попередні відомості про складність досліджуваного об'єкта, можливу присутність того чи іншого йону. Дослідник, що проводить аналіз цим способом, повинен досконало знати властивості визначуваних речовин, можливості реакції виявлення, мати певні навички експериментальної роботи, а інколи – і хімічну інтуїцію. Систематичний аналіз здебільшого значно складніший і довготриваліший; він вимагає непростих попередніх операцій розділення (відділення) компонентів досліджуваної суміші. Проте результати, отримані таким чином, гарантують правильність аналізу (при умові виконання всіх рекомендованих процедур). Рекомендовані схеми виконання якісного аналізу сумішей йонів наводяться в даному посібнику.

1.2. Класифікації йонів на аналітичні групи (угруповання)

При проведенні систематичного аналізу студентам слід знати найбільш поширені схеми класифікацій катіонів та аніонів на групи (угруповання).

Класичною вважається сульфідна (сірководнева) класифікація катіонів на групи. Вона логічна, тісно пов'язана з Періодичною системою елементів, базується на використанні властивостей різних сполук елементів – сульфідів, карбонатів, хлоридів, аміакатів, полісульфідів тощо. Проте фактичний час, потрібний для глибокого засвоєння якісного аналізу катіонів за такою системою, не відповідає реальній кількості годин, що плануються навчальними програмами курсу для студентів хімічного, а тим паче, нехімічних і біологічного факультетів. Тому ми пропонуємо більш широке використання дробних методів якісного аналізу, що базуються на необхідності достатньо глибокого засвоєння студентами як теоретичних питань курсу, так і практичних навичок. Нижче приводяться три найбільш поширені класифікації катіонів на групи – сульфідна, аміачно-фосфатна та кислотно-основна (табл. 2-4). Досвід викладання курсу аналітичної хімії в умовах обмеженої кількості годин показує на доцільність використання останньої. Вона економить час аналізу, забезпечуючи одночасно достатню глибину й розуміння завдань якісного аналізу.

Фундаментом якісного аналізу аніонів є класифікація їх на групи, що базується на різній розчинності відповідних солей барію чи аргентуму (табл. 5).

Таблиця 2

Сірководнева (сульфідна) класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	Відсутній	Відсутні
2	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, (\text{Pb}^{2+})$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	Осади ($\text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{BaCO}_3$) розчиняються в кислотах, не розчиняються в лугах, розчині амоніаку
3	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	Осади ($\text{ZnS}, \text{MnS}, \text{NiS}, \text{CoS}, \text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3$) розчиняються в кислотах
4	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}$	H_2S (у присутності HCl)	Осади ($\text{CuS}, \text{CdS}, \text{HgS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{SnS}, \text{SnS}_2, \text{As}_2\text{S}_3$) не розчиняються в кислотах. Сульфід Sb_2S_3 , $\text{SnS}, \text{SnS}_2, \text{As}_2\text{S}_3$ розчиняються в полісульфіді амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
5	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, [\text{Hg}_2]^{2+}$	HCl	Осади ($\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$) не розчиняються в розведених кислотах

Таблиця 3

Амонійно-фосфатна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
1	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Відсутній	Відсутні
2	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Осади розчиняються в ацетатній кислоті (крім $\text{AlPO}_4, \text{CrPO}_4, \text{FePO}_4, \text{BiPO}_4$)
3	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	В надлишку амоніаку осади фосфатів розчиняються з утворенням комплексних йонів $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	$\text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}$	HNO_3 (при кип'ятінні)	Утворюються осади $\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{H}_3\text{SbO}_4, \text{H}_3\text{AsO}_4$
5	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, [\text{Hg}_2]^{2+}$	HCl	Осади ($\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$) не розчиняються в розведених кислотах

Таблиця 4

Кислотно-основна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Відсутній	Відсутні
2	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Осади ($\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$) не розчиняються в розведених кислотах
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ (Pb^{2+})	H_2SO_4	Осади ($\text{CaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4$) не розчиняються в кислотах, лугах, розчині амоніаку
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}$	NaOH (надлишок)	В надлишку луку осади гідроксидів розчиняються з утворенням йонів $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}, \text{Al}(\text{OH})_6^{3-}, \text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}, \text{SnO}_2^{2-}, \text{SnO}_3^{2-}, \text{AsO}_3^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$
5	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+},$	NaOH	Осади ($\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Bi}(\text{OH})_3, \text{Sb}(\text{OH})_3$) не

	Sb^{3+}		розчиняються в надлишку лугу та амоніаку
6	$\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (надлишок)	В надлишку амоніаку осаді гідроксидів розчиняються з утворенням йонів $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Таблиця 5

Класифікація аніонів на групи

Номер групи	Аніони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
1	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{AsO}_3^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{F}^-$	BaCl_2	Осаді барієвих солей мають різну розчинність у кислотах: BaSO_4 не розчинний у сильних (мінеральних) кислотах; BaSO_3 , BaC_2O_4 , BaF_2 не розчинні в ацетатній кислоті; інші солі у кислотах розчинні добре
2	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{S}^{2-}$	AgNO_3 (у присутності HNO_3)	Солі аргентуму не розчинні у воді та нітратній кислоті
3	$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	Відсутній	Відсутні

1.3. Обладнання, необхідне для проведення якісного аналізу.

В залежності від кількості речовини, що піддається аналізу, об'єму розчину та техніки виконання окремих операцій розрізняють:

Макроаналіз. Для аналізу беруть 1-5 г сухої речовини, розчиненої в 50-100 мл розчинника. Для проведення однієї реакції витрачають 1-2 мл досліджуваного розчину і такий само об'єм розчину реагенту.

Напівмікроаналіз відрізняється меншими кількостями сухої речовини (50-500 мг) та розчинника (0,5-5 мл). На проведення реакції витрачають 0,1-0,3 мл досліджуваного розчину і такий само об'єм розчину реагенту.

Мікроаналіз дозволяє аналізувати від 1-1000 мкг в $0,1 - 10^{-4}$ мл досліджуваного розчину. За технікою виконання мікрохімічний аналіз поділяється на мікрокристалоскопічний та краплинний методи аналізу.

Мікро- та напівмікроаналіз володіють рядом особливостей в порівнянні з класичним макроаналізом: значно зменшуються затрати часу і реагентів, забруднення оточуючого середовища шкідливими газами та парами, що виділяються при проходженні реакцій.

В особливих випадках (аналіз високотоксичних сполук, мікрооб'єктів) використовують ультра – і субмікрометоди, тобто для аналізу беруть ще меншу

масу речовини, ніж у мікроаналізі. Зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Нижче приводимо опис обладнання та техніки виконання аналітичних реакцій виявлення та розділення.

1.3.1. Реактивні склянки.

Найзручніше користуватись невеликими склянками місткістю 20-50 мл, в яких зберігаються розчини всіх потрібних реагентів. Зручно такі склянки використовувати в комплекті з піпетками, поміщеними в щільну гумову пробку. Таким чином вміст склянок досить надійно ізолюється від повітря, пилу, бруду тощо. Відбирати вміст склянки можна лише за допомогою піпетки. Не слід наливати розчин прямо зі склянки. Після відбору розчину піпеткою її треба повернути на місце, щоб не переплутати пробок із піпетками з різних склянок. Останнє може призвести до забруднення реактивів. Не слід також торкатися піпеткою стінок пробірки, предметного скла і т.п., так як при цьому також можливе забруднення.

Склянки з реактивами розміщуються у визначеному порядку в штативі для реактивів. Кожен штатив встановлюється на робочому столі і служить для індивідуальної роботи. Категорично забороняється виймати склянки з штатива, так як це може призвести до порушення порядку в їх розміщенні. Склянки з недостатньо стійкими, отруйними, дурнопахнучими, сухими речовинами, а також концентровані кислоти та основи зберігаються у витяжній шафі і служать для загального користування.

1.3.2. Пробірки.

Для індивідуальної роботи студенту надається комплект пробірок – як звичайних, так і центрифужних (рис. 1), які зберігаються в штативі. Пробірки перед використанням ретельно миють, а тоді ополіскують дистильованою водою. В деяких випадках вимиті пробірки сушать.

При дослідженні реакцій, що супроводжуються виділенням газів (CO_2 , SO_2 , H_2S), отвір пробірки закривають пробкою з газовідвідною трубкою. Кінець останньої занурюють у розчин реагенту.

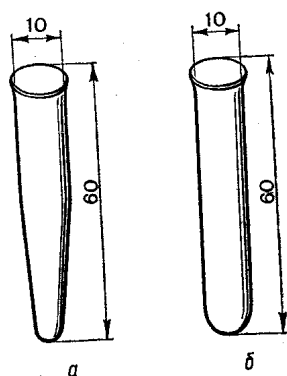


Рис. 1. Центрифужна (а) і звичайна (б) пробірки

1.3.3. Стакани та тиглі.

Випаровування розчинів зразків, висушування препаратів, їх розчинення зручно проводити в хімічних стаканах (рис. 2) чи фарфорових чашках (тиглях). Складні стакани не можна нагрівати на відкритому вогні. Краще це робити на електричній плитці, попередньо поклавши на нагрівник шматок азбестової матерії. Прожарювання, плавлення зразків проводять лише у фарфорових тиглях у муфельних печах.



Рис. 2. Хімічний стакан

1.3.4. Піпетки.

Піпетки (рис. 3) використовуються для відбору певної частини (аліквоти) розчинів досліджуваної речовини чи реагенту, інколи – для відділення розчину над осадом. Гумовою грушею заповнюють піпетку, попередньо занурену носиком у відповідний розчин. Невірне користування піпеткою може бути причиною багатьох неправильних висновків стосовно складу досліджуваної речовини. Тому слід пам'ятати й дотримуватись найпростіших правил:

- ✓ Піпетки перед використанням ретельно миють, а тоді промивають дистильованою водою.
- ✓ Після роботи не слід класти піпетку на стіл чи штатив, а негайно її вимити й помістити в чисту пробірку.

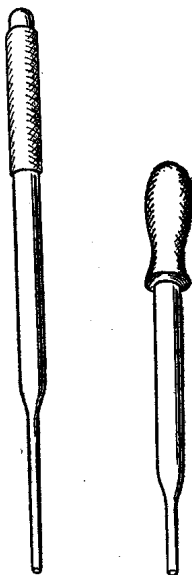


Рис. 3. Піпетки для якісного аналізу

Миття посуду. Хімічний посуд повинен бути чистим. Його миють йоржиками розчинами соди, лугу, миючими засобами. Полоскання здійснюють теплою, тоді холодною та дистильованою водою. *Посуд вважається чистим, якщо з внутрішньої частини вода витікає, не залишаючи краплин.* При наявності краплин посуд слід мити знову.

Іноді для миття використовують хромову суміш, якою заливають посуд. Залишки хромової суміші добре промивають водою. **При роботі з хромовою сумішшю слід бути дуже обережним.** Висушують посуд у сушильній шафі.

1.4. Техніка виконання аналітичних реакцій виявлення.

Мета реакцій виявлення – встановити присутність того чи іншого йону в зразку. Аналітичні реакції виявлення можна проводити з речовинами, що перебувають у твердому, рідкому, рідше – газоподібному стані. В першому випадку говорять про аналіз “сухим шляхом”, який проводять пірохімічним методом (забарвлення полум’я чи утворення забарвлених перлів). Реакції з речовинами у розчиненому стані (аналіз “мокрим шляхом”) зручніші і використовуються набагато частіше. Це можуть бути будь-які перетворення, що супроводжуються зміною фізичних властивостей речовин, які можна фіксувати або візуально, або за допомогою якогось приладу (спектральний, люмінесцентний аналіз).

1.4.1. Реакції виявлення, що проявляються у зміні, появі чи зникненні кольору.

За технікою виконання ці реакції можна провести в пробірці, на папері чи на пластинці.

1.4.1.1. У пробірку вносять невеликий об’єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. При необхідності створюють кисле чи лужне середовище, а тоді додають рівний об’єм розчину реагенту. Вміст пробірок перемішують (обережним струшуванням або скляною паличкою). Спостерігають аналітичний ефект (наприклад, зміни, появи чи

зникнення кольору), по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту.

1.4.1.2. Досліджувану речовину набирають капіляром і наносять на *фільтрувальний папір* легким дотиком кінчика капіляра. Тоді таким же чином наносять розчин реагенту. Спостерігають аналітичний ефект зміни, появи чи зникнення кольору, по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту.

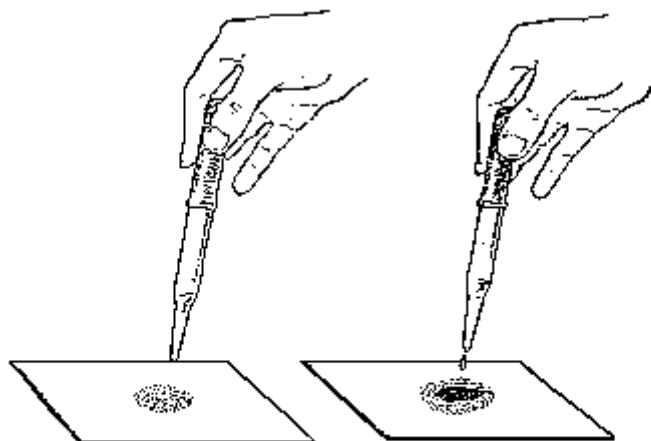


Рис.4. Техніка виконання реакцій на папері

1.4.1.3. В заглиблення *пластинки* поміщають 1-3 краплі розчину досліджуваної речовини піпеткою, а тоді добавляють близький об'єм розчину реагенту. Спостерігають аналітичний ефект зміни, появи чи зникнення кольору, по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту.

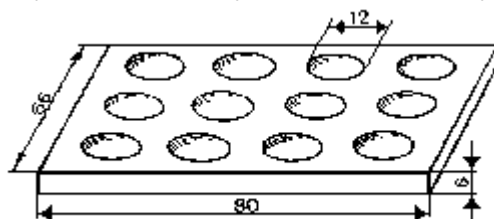


Рис. 5. Пластика для виконання краплинних реакцій

1.4.2. Реакції виявлення, що проявляються у появі осаду.

Такі реакції найзручніше проводити в пробірці. Для цього в пробірку вносять невеликий об'єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. При необхідності створюють кисле чи лужне середовище, а тоді добавляють рівний об'єм розчину реагенту. Спостерігають аналітичний ефект появи муті чи осаду, по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту. При необхідності суміш переносять у центрифужну пробірку, останню ставлять у гніздо центрифуги і центрифугують протягом 1-3 хвилин (не забути зрівноважити іншою пробіркою з відповідним

об'ємом води!). Після повної зупинки центрифуги пробірку виймають, розчин над осадом зливають, осад промивають і досліджують (колір, розчинність тощо).

1.4.3. Реакції з виділенням газу.

Такі реакції проводять у пробірці або газовій камері.

1.4.3.1. У пробірку вносять невеликий об'єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. Тоді добавляють рівний об'єм розчину реагенту і спостерігають аналітичний ефект (виділення газу). Ідентифікацію газу проводять за його фізичними (колір, запах) чи хімічними властивостями. В останньому випадку пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у пробірку з розчином відповідного реагенту. В деяких випадках наносять розчин реагенту на фільтрувальний папір, який підносять до отвору пробірки.

1.4.3.2. Іноді зручніше такі реакції проводити в газовій камері. Складають газову камеру з двох однакових скляних посудин (чашки Петрі, годинникові скла). На внутрішню частину одної посудини ставлять папірці, змочені розчином реагенту (або індикаторні папірці). На нижню частину другої посудини вносять розчини досліджуваної речовини та реагенту. Складають камеру і спостерігають аналітичний ефект на фільтрувальному (чи індикаторному) папері.

1.4.4. Мікрокристалоскопічна реакція.

По одній краплині розчинів досліджуваної речовини та реагенту наносять на предметне скло за допомогою піпеток чи скляних паличок. Тоді краплини з'єднують, не перемішуючи, скляною паличкою і через кілька хвилин спостерігають під мікроскопом аналітичний ефект (форму та колір утворених кристалів осаду).

1.4.5. Екстракційна реакція.

Такі реакції найзручніше проводити в пробірці з пришліфованою пробкою чи ділильній лійці (рис. 4). Для цього вносять невеликий об'єм розчину досліджуваної речовини піпеткою і, при необхідності, створюють кисле чи лужне середовище. Тоді добавляють близький об'єм розчину реагенту й суміш перемішують. Після цього доливають органічного розчинника (екстрагента), закривають посудину пробкою і струшують. Фіксують зміну кольору однієї з фаз. При необхідності фази розділяють у ділильній лійці.



Рис. 6. Ділильна лійка

1.4.6. Розтирання сухих речовин.

У фарфоровий тигель (можна скористатись також фарфоровими чашкою чи пластинкою) поміщають кілька кристалів досліджуваної речовини й реагенту, а тоді добре розтирають суміш фарфоровою паличкою чи ступкою. Спостерігають появу чи зміну кольору суміші і роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній речовині.

Приклади деяких реакцій виявлення методом розтирання порошку приводяться в таблиці 6.

Таблиця 6

Виявлення йонів методом розтирання порошку

Йон	Реактив	Продукт реакції	Колір
Fe^{3+}	NH_4SCN	$\text{Fe}(\text{NCS})_3$	Червоний
Cd^{2+}	Na_2S	CdS	Жовтий
Hg^{2+}	KI	HgI_2	Оранжевий
Ba^{2+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	BaCrO_4	Жовтий
Br^-	AgNO_3	AgBr	Жовтий
I^-	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	HgI_2	Оранжевий

1.4.7. Метод забарвлення полум'я.

Платинову чи ніхромову дротинку (рис. 5) з спіраллю опускають в концентровану хлоридну кислоту і прокалюють в полум'ї пальника. Тоді на петлю розпаленої дротинки поміщають порошок аналізованої речовини і вносять її у мало забарвлене (аналітичне) полум'я пальника (спиртівки). Фіксують зміну забарвлення полум'я, по чому судять про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній речовині.



Рис. 7. Дротина для дослідження речовин методом забарвлення полум'я

Приклади визначення деяких речовин таким методом приводяться в таблиці 7.

Таблиця 7

Виявлення речовин за їх здатністю забарвлювати полум'я

Елемент	Забарвлення полум'я	Елемент	Забарвлення полум'я
Li	Коричнево-червоне	Ba	Жовто-зелене
Na	Жовте	Cu	Зелене
K	Фіалкове	Bi	Зелене
Ca	Цегляно-червоне	Pb	Блакитне

Sr	Карміново-червоне	As	Блакитне
Sb	Блакитне	B	Зелене

1.4.8. Метод забарвлення перлів.

Платинову чи ніхромову дротинку із спіраллю опускають в розчин концентрованої хлоридної кислоти і прокалюють у полум'ї пальника. Тоді на петлю розпаленої дротинки поміщають небагато сухої бури (можна гідрофосфату натрію-амонію) і визначуваної речовини і нагрівають у полум'ї пальника (спиртівки) до розплавлення й утворення склоподібної маси (перла). Фіксують колір перла й роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній речовині.

Колір перлів сполук деяких елементів приводиться в табл. 8.

Таблиця 8

Колір перлів сполук деяких елементів.

Елемент	Гарячий перл	Холодний перл
Cu	Зелений	Блакитний
Co	Блакитний	Блакитний
Fe	Жовтий	Жовто-червоний
Cr	Зелений	Зелений
Ni	Жовтий	Коричневий
Mn	Фіалковий	Фіалковий
Bi, Sb	Жовтий	Безбарвний

1.5. Техніка виконання операцій розділення речовин.

Чимало реакцій виявлення речовин є недостатньо селективними і тому малоприматними, особливо при необхідності аналізу складних сумішей речовин. В багатьох випадках цьому можна зарадити використанням маскуючих агентів – речовин, що зв'язують сторонні компоненти в комплексні сполуки, які не заважають аналізу. Проте цього вдається досягти далеко не завжди. В таких випадках перед проведенням реакцій виявлення доводиться проводити попереднє розділення компонентів досліджуваної речовини (відділення сторонніх чи визначуваного компонентів). Частковим випадком розділення можна вважати концентрування. Фізико-хімічні принципи, що лежать в основі обох методів, ідентичні. У загальному випадку після концентрування досягається зменшення межі виявлення. Метою ж розділення є спрощення методів визначення вмісту аналізованих речовин. Класифікація методів розділення та концентрування за фазовим станом приводиться в табл. 9. Найбільш поширеними в якісному аналізі є методи осадження, випаровування, екстракції, сорбції.

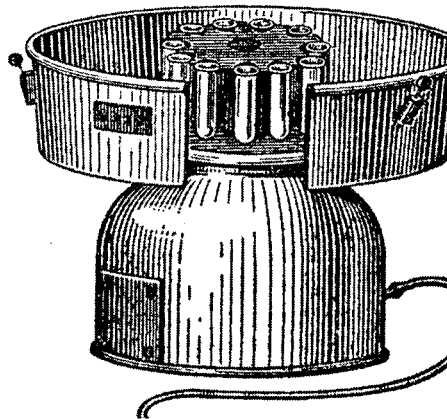
Таблиця 9

Класифікація методів розділення і концентрування

Фазовий стан системи в процесі розділення чи концентрування	Кінцевий фазовий стан аналіту	Метод
Рідина-рідина	Тверде тіло	Пробірне топлення
		Екстракція розплавом
	Рідина	Рідинна екстракція
Рідина-тверде тіло	Тверде тіло	Осадження і співосадження
		Сорбція
		Часткове розчинення матриці
		Електроосадження
		Цементация
		Мокра мінералізація
		Відгонка з попереднім хімічним перетворенням
		Фільтрація
		Флотація
		Спрямована кристалізація
		Зонне топлення
Рідина-газ	Рідина або газ	Випаровування
		Мокра мінералізація
		Відгонка
	Рідина або тверде тіло	Сорбція
Тверде тіло-газ	Тверде тіло	Суша мінералізація
		Фільтрація газів
	Тверде тіло або газ	Сублімація
	Тверде тіло або рідина	Сорбція
Рідина	Рідина	Діаліз або електродіаліз
		Електродифузія
		Електроосмос
		Електрофорез
Газ	Газ	Термодифузія

1.5.1. Розділення речовин методом осадження (співосадження) проводять у пробірках – звичайних чи центрифужних, в які поміщають розчин досліджуваної суміші та реагенту. При необхідності створюють кислотність середовища чи нагрівають суміш на водяній бані. **Обов'язково перевіряють повноту осадження!** Для цього в пробірку з фільтратом (після відділення осаду центрифугуванням) додають краплину реагента-осаджувача. При утворенні муті додають ще розчин реагенту, перемішують, центрифугують і знову перевіряють повноту осадження. Відділення осаду здійснюють центрифугуванням чи фільтруванням.

Центрифугування. У гнізда центрифуги поміщають парне число центрифужних пробірок (одну проти одної), із приблизно однаковим об'ємом розчинів. Якщо відділяють розчин від осаду в одній пробірці, то в другу наливають такий же об'єм



води. Закривають центрифугу кришкою і включають на 1-3 хвилини. Після повної зупинки виймають пробірку й обережно зливають фільтрат, відділяючи його від осаду. **Категорично забороняється зупиняти центрифугу рукою чи якимось предметом!**

Рис. 8. Центрифуга.

Фільтрування можна проводити різними способами.

1. Кружок фільтрувального паперу складають вчетверо й обрізують ножицями, щоб складений фільтр не доходив до країв лійки на кілька міліметрів. Один шар відділяють від інших і отриманий таким чином конус вкладають у скляну лійку. Змочивши фільтр дистильованою водою, притискають його до стінок лійки, тоді вливають суміш, що потребує розділення і фільтрують. Для прискорення фільтрування можна скористатися насосом.
2. Фільтрування через вату. В нижній кінець піпетки вставляють вату і набирають розчин, затримуючи осад на ваті.

Промивання й розчинення осадів. Відділений від розчину осад, який потребує подальшого дослідження, добре промивають на фільтрі водою чи розчином якогось реагенту. Зручно для цього скористатись промивалкою. При центрифугуванні фільтрат відділяють обережним зливанням із пробірки, а до осаду додають води чи розчину потрібного реагенту. Добре перемішують скляною паличкою і знову центрифугують. Таку операцію повторюють кілька разів.

Осад розчиняють на фільтрі чи в центрифужній пробірці, додаючи краплинами розчинник і, помішуючи скляною паличкою (у пробірці).

1.5.2. Для розділення речовин методом випаровування їх розчини в пробірках нагрівають на водяній бані (але не на відкритому вогні). Зручно скористатись стаканом, а також фарфоровими тиглем чи чашкою, які можна нагрівати на електроплитці, повітряній чи піщаній бані. Залишок після випаровування розчиняють і аналізують. **Обов'язково перевіряють повноту розділення речовин!**

1.5.3. Для розділення речовин методом екстракції найзручніше скористатись ділильною лійкою. Для цього вносять розчин досліджуваної речовини, додають рівний об'єм розчину реагенту й суміш перемішують. Після цього доливають органічного розчинника (екстрагента), закривають посудину пробкою і струшують. Після встановлення рівноваги фази розділяють у ділильній лійці. (Внизу завжди буде фаза з більшою густиною!).

1.6. Загальні вказівки щодо виконання лабораторних робіт.

Робота в лабораторії буде ефективною та успішною лише тоді, коли студент, крім знання важливіших теоретичних положень методу та вміння виконувати хіміко-аналітичні операції, буде дотримуватись таких основних правил:

- ✓ Порядок у лабораторії повинен підтримуватись з початку і до закінчення заняття всіма присутніми. Всі предмети, якими користувались, повинні бути повернуті на своє місце.
- ✓ Запорука успіху – чистота та акуратність у роботі. Кожен працюючий повинен слідкувати за чистотою реагентів як загального, так і індивідуального користування, а також чистотою посуду та робочого місця. Слід пам'ятати, що основна причина можливих помилок при виконанні аналізу – це брудні реактиви та посуд.
- ✓ Студенти працюють в лабораторії у халатах. За загальний порядок у лабораторії, наявність необхідних реагентів та посуду відповідає черговий.
- ✓ Роботи з якісного аналізу потребують чіткого розуміння процесів, на яких базується виявлення того чи іншого компонента. Механічна робота, хай навіть виконана дуже сумлінно, не принесе ніякої користі.
- ✓ Слід ретельно дотримуватись вимог щодо методики виконання тієї чи іншої операції (виявлення, розділення тощо). Результати спостережень потрібно негайно фіксувати в робочому журналі, не покладаючись на пам'ять. Це дуже важливо, оскільки може допомогти виявити помилку аналізу.
- ✓ Зразок, отриманий для досліджень, ніколи не витрачають повністю. Достатньо відібрати певну його частину, а інше залишити для контролю чи повторного аналізу (у разі необхідності).
- ✓ Здебільшого достовірний результат можна отримати, якщо провести не менше двох реакцій виявлення з чітким аналітичним сигналом.
- ✓ При роботі в лабораторії необхідно дотримуватись правил техніки безпеки.

1.7. Правила поведінки студентів у лабораторії.

- ✓ Працювати в лабораторії слід у халаті.
- ✓ Будьте дуже обережними й зосередженими. Неохайність, необережність, неухажливість, незнання властивостей речовин може не лише призвести до помилок у роботі, але і до нещасного випадку.
- ✓ Підтримувати чистоту й порядок у лабораторії, на своєму робочому місці. Не залишати за собою сміття, збирати й викидати його в спеціальні урни.
- ✓ Не тримати на лабораторному столі нічого зайвого.
- ✓ Старатись виконувати всі дослідження самостійно, але не забувати продумати схему й послідовність робіт. Під час роботи дотримуватись тиші.
- ✓ Всі отримані результати занотовувати у лабораторний зошит негайно після виконання досліду. Не робити ніякі позначки на окремих листках паперу.
- ✓ Не відкривати без необхідності крани водопроводу чи газу, не вмикати без необхідності електроприлади.

- ✓ Проаналізувати місце знаходження протипожежних засобів, аптечки. Навчитися користуватись ними.

1.8. Правила техніки безпеки та охорони праці

В хімічній лабораторії приходиться мати справу з багатьма отруйними, вибухо- та вогненебезпечними речовинами, робота з якими потребує особливої уваги.

- ✓ Випаровування летких сполук слід проводити лише у витяжній шафі. Не можна залишати без нагляду водяні бані, електричні плити та інші електронагрівальні прилади.
- ✓ Концентровані розчини кислот, лугів, а також токсичні речовини набирають спеціальними піпетками (із грушею).
- ✓ При нагріванні розчинів у пробірці слід користуватись пробіркотримачем. Ефект реакції спостерігають збоку, тримаючи пробірку на рівні очей. Нагріваючи рідину в пробірці, слід тримати її отвором у глибину витяжної шафи. При цьому слід уникати місцевого перегріву, внаслідок чого рідину може викинути з пробірки.
- ✓ Для набирання рідини піпеткою бажано користуватись грушею, а не засмоктувати рідину ротом.
- ✓ Неприпустимо працювати з вибухо- та вогненебезпечними речовинами поблизу пальника з відкритим вогнем чи нагрівального приладу.
- ✓ Категорично забороняється пробувати реактиви на смак. Нюхати будь-які речовини слід з обережністю, не нахиляючись над посудиною, а спрямовуючи до себе пару чи газ рухами руки.
- ✓ Гарячі предмети ставлять на керамічну плитку чи спеціальну підставку.
- ✓ Ніколи не вживайте їжу в лабораторії. Після закінчення роботи ретельно вимийте руки.

1.9. Перша допомога при нещасних випадках.

Втрата свідомості. Потрібно покласти людину горизонтально. Забезпечити доступ свіжого повітря. Можна піднести водний розчин амоніаку, направляючи долонею повітря від склянки до людини. Тоді змочити шию та частину голови холодною водою. При стані коми чи шоку терміново викликають швидку допомогу.

Поранення. Краї рани слід промити водою, присипати порошком стрептоциду і накласти пов'язку. Якщо пошкодження серйозне, слід перетягнути руку чи ногу вище місця пошкодження гумовою трубкою чи джгутом. При *пораненні очей* необхідно добре промити їх водою і викликати лікаря.

Опіки термічні та хімічні. Виділяють опіки трьох ступенів. При опіках першого ступеню ушкоджується тільки верхній шар клітин шкіри. Спостерігається почервоніння шкіри, біль, іноді невеликий набряк. Такі опіки не становлять небезпеки, проте є болючими. Для опіків другого ступеню характерні глибші ушкодження шкіри, які охоплюють частину дерми. У результаті утворюються пухирі, водянки або помітний сильний набряк. Такі опіки не є небезпечними, якщо вони охоплюють незначну площу шкіри. Опіки третього ступеня небезпечні для

життя. Ушкоджена шкіра стає червоною, білою, коричневою або чорною. Пухирі не утворюються, проте відзначається сильний набряк. Шкіра втрачає здатність захищати організм від хвороботворних мікробів. В цьому випадку необхідна негайна кваліфікована допомога.

При термічних опіках для зменшення болі місце опіку поміщають у холодну воду, тоді роблять примочки 3-5% розчином таніну і змазують маззю від опіків. Для збереження антисептики можна скористатись 0,1% розчином пікринової кислоти, перманганату калію. Ні в якому разі не користуйтеся мазями на жировій основі. Не варто проколювати пухирі, знімати ушкоджену шкіру: в рану може проникнути інфекція.

При *опіках кислотами* спочатку добре промивають місце опіку водою, тоді накладають компрес з 2-3% розчину соди чи амоніаку, а потім пов'язку з вати, змоченої 3-5% розчином таніну чи перманганату.

При *опіках лугами* місце опіку добре промивають водою, доки не відчувається лужність, 1% розчином ацетатної кислоти, а тоді ставлять пов'язку з вати, змоченої розчином таніну чи перманганату.

Особливо небезпечними можуть бути хімічні опіки очей. Якщо в очі попала кислота, їх слід негайно промити великою кількістю води, а тоді - 2-3% розчином соди. При опіці лугом після води для промивання використовують 2% розчин борної кислоти.

Отруєння. Допомога при отруєнні визначається типом отрути, але є і загальні методи допомоги.

Коли отрута потрапила в шлунок, слід негайно викликати штучне блювання. Для цього потерпілому дають 3-4 стакани мильної води, півстакана розчину мідного купоросу (0,5 г на стакан води). Далі отруту треба по можливості знешкодити. При отруєнні кислотою дають потерпілому паленої магнезії (2 столових ложки на стакан води), при отруєнні лугом – 1% розчин ацетатної кислоти.

Якщо отруєння викликане газом, то потерпілого слід винести на свіже повітря. Особливо небезпечними є отруєння, викликані попаданням в організм солей важких металів, що мають здатність акумулюватись життєво-важливими людськими органами.

В лабораторії має бути аптечка з усіма необхідними препаратами та розчинами. При отруєнні необхідно обов'язково звернутись до лікаря.

Нижче подаємо коротку характеристику деяких часто вживаних в хіміко-аналітичних лабораторіях речовин із точки зору їх токсичності, вибухо- (вогне-) небезпечності.

Таблиця 10

Небезпечні речовини

Назва	Вплив на організм	Вогне- (вибухо-) Небезпечність	Умови зберігання в лабораторії
Бром	Подразнення дихальних	При зіткненні з органічними	Скляний посуд, ізольований від горючих

	шляхів, опіки	речовинами	речовин
Магній	Дим при спалюванні викликає захворювання “літійна пропасниця”	Легко запалюється, гасять піском	Герметичний посуд
Ртуть	Дуже отруйні пари	-	Скляні товстостінні чи сталеві посудини
Амоніак	Отруєння при концентрації у повітрі 0,5% (об.)	-	Балони з позначкою
Сірководень	Отруєння при концентрації у повітрі 0,05% (об.)	Вибухові суміші з повітрям при концентрації 4-46%	Сталеві балони з позначкою
Хлор	Подразнює слизову, викликає набряк легень. Отруєння при концентрації у повітрі 0,004% (об.)	-	Сталеві балони з позначкою
Нітратна кислота	Подразнює слизову, викликає опіки шкіри	Запалює горючі речовини, вибухає в сумішах з відновниками	Скляні банки, ізольовано.
Фтористоводнева (плавикова) кислота	Сильна отрута	-	Свинцевий, ебонітовий, поліетиленовий посуд
Сульфатна (сірчана) кислота	Подразнює слизову, викликає опіки шкіри	Запалює горючі речовини, гасити піском, водою не можна	Скляні банки, ізольовано
Хлоридна (соляна) кислота	Подразнює слизову, викликає опіки шкіри	-	Скляні банки, ізольовано
Фосфатна	Сильні опіки	-	Скляні банки

(фосфорна) кислота	шкіри		
Калію чи натрію гідроксид	Сильні опіки шкіри, впливає на очі	-	Ізольовано в сухому місці
Солі барію, міді, свинцю, ртуті, кадмію	Отруйні при попаданні в шлунок	-	-
Солі нікелю	Захворюванн я шкіри	-	-
Калію перман ганат	Небезпечне вдихання пилу	Вибухає при контакті з концентрованою сірчаною кислотою, спиртом, ефіром.	Ізольовано в сухому місці
Пероксид водню	Подразнення й опіки шкіри	Займання горючих речовин	Скляні чи поліетиленові банки
Ацетон	Отруйні пари	Горить, утворює вибухові суміші; гасити діоксидом вуглецю	Скляні банки
Метанол	Сильна отрута	Горить, утворює вибухові суміші	Скляні банки, зберігати ізолювано в замкненій шафі
Етанол	Наркотик	Горить, утворює вибухові суміші	Скляні банки, зберігати ізолювано

1.10. Вимоги до оформлення лабораторного журналу.

Лабораторний журнал є єдиним документом, в якому відображено всю роботу студента. Журнал заповнюється ручкою, ведеться чітко та акуратно. Студент обов'язково повинен мати запис методики виконання лабораторної роботи, ним вносяться записи всіх проведених операцій, реакцій виявлення, розділення речовин, формули, розрахунки та інше.

Для запису реакцій виявлення можна скористатись таблицею(додаток 5), в яку вносять: визначуваний йон, реагент, рівняння реакції виявлення (в йонному чи молекулярному вигляді), умови виконання реакції (рН, температура тощо), аналітичний ефект.

Результати контрольних робіт оформляються згідно протоколу і підписуються викладачем (оцінка, дата, підпис).

РОЗДІЛ 2. РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ЙОНІВ

2.1. Якісний аналіз катіонів

2.1.1. Катіони 1 аналітичної групи (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+)

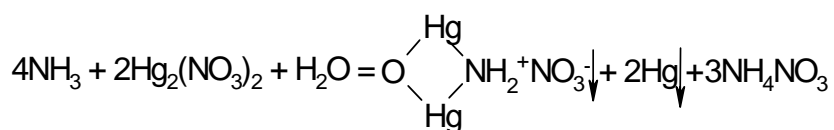
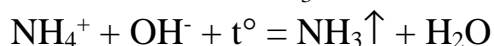
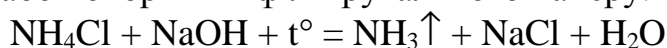
Катіони 1 аналітичної групи характеризуються тим, що більшість їх солей добре розчинні у воді і розчини їх є безбарвними. Групового реагенту, який осаджував би дані катіони за кислотно-лужною системою, немає.

Важливіші реакції виявлення.

1. Реакції йонів NH_4^+ .

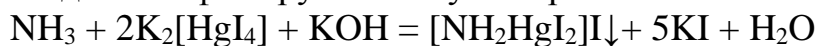
1.1. NaOH (KOH) – натрію чи калію гідроксид.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі амонію (NH_4Cl), додають 5-6 краплин розчину їдкого натру. Над пробіркою зверху тримають змочений водою лакмусовий папірець або змочену розчином димеркурій динітрату смужку фільтрувального паперу і нагрівають пробірку. Спостерігають посиніння лакмусового папірця або почорніння фільтрувального паперу.



1.2. $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ з KOH – дикалій тетраїодомеркурат (реагент Неслера).

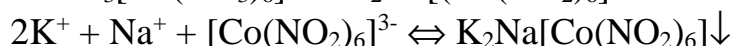
У пробірку поміщають 1-3 краплини розчину солі амонію (NH_4Cl), додають 2-3 краплі реактиву Неслера. Фіксують появу червоно-бурого осаду $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_2]\text{I}$. Реакцію можна проводити на фільтрувальному папері.



2. Реакції йонів K^+ .

2.1. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – натрій гексанітрокобальтат (III) .

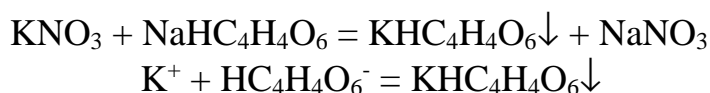
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі калію (KCl), добавляють кілька краплин розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Спостерігають утворення кристалічного осаду жовтого кольору. Вивчають розчинність осаду в кислотах (HCl , CH_3COOH) та лузі (NaOH), роблять висновки щодо умов проведення реакції. Реакцію можна провести і мікрокристалоскопічним способом.



2.2. $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – натрій гідрогентартрат .

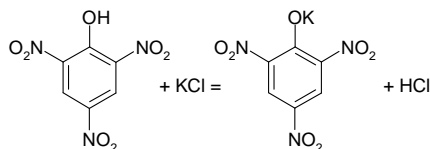
У пробірку поміщають 4-6 краплин розчину солі калію (KCl), добавляють таку ж кількість розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Пробірку охолоджують, потирають внутрішні стінки скляною паличкою і спостерігають утворення білого кристалічного осаду. Вивчають розчинність осаду в кислотах (HCl , CH_3COOH) та лузі (NaOH), роблять висновки

щодо умов проведення реакції. Реакцію можна провести і мікрокристалоскопічним способом.



2.3. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ - пікринова кислота.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі калію (KCl), додають кілька краплин розчину пікринової кислоти. Спостерігають утворення кристалів жовтого кольору.



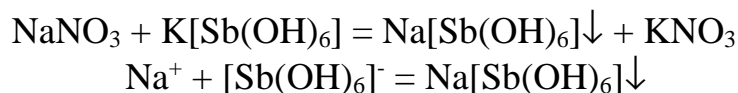
2.4. Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі калію вносять в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу синього відтінку).

3. Реакції йонів Na^+ .

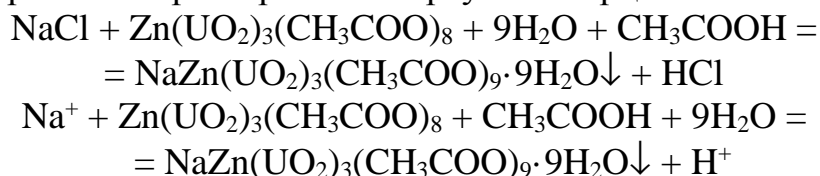
3.1. $\text{KSb}(\text{OH})_6$ – калій гексагідроксистибат (V).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі натрію (NaNO_3) і 2-3 краплини розчину $\text{KSb}(\text{OH})_6$. Для прискорення реакції суміш охолоджують (можна під струменем води) і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою. Спостерігають випадання білого дрібнокристалічного (не аморфного!) осаду $\text{NaSb}(\text{OH})_6$.



3.2. $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ – цинк триураніл октаацетат.

На предметне скло поміщають 1 краплину розчину солі натрію (NaNO_3) і поряд – 1 краплину розчину $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$. Обережно змішують краплини скляною паличкою із загостреним кінцем і через 2-3 хвилини розглядають під мікроскопом форму утворених кристалів $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Можна спостерігати і флуоресценцію кристалів при опроміненні ртутно-кварцовою лампою.



3.3. Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі натрію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу жовтого відтінку).

4. Реакції йонів Li^+ .

4.1. NH_4F – амоній фторид.

У дві пробірки поміщають по 2-3 краплі розчину солі LiCl , по 1 краплі концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і по 3-4 краплі розчину NH_4F . Спостерігають виділення білого осаду LiF .

4.2. 8 – оксихінолін.

Декілька кристаликів солі LiCl розчиняють в 3-5 краплях 95%-ного етилового спирту і додають 20-25 крапель суміші, що складається з 2 ч. 0,03%-ного розчину 8-оксихіноліну, 1 ч. 0,12%-ного розчину КОН і 14 ч. 0,08%-ного розчину CH_3COOH . Спостерігають флуоресценцію розчину. Реакцію можна проводити на фільтрувальному папері.

4.3. Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі літію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява жовтого відтінку - сліди натрію) через синє скло.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи

У першу чергу, виявляють присутність йонів NH_4^+ (реакції 3). Якщо в досліджуваному розчині виявлено йони NH_4^+ , то перед тим, як виявляти катіони K^+ , Na^+ , Li^+ , йони NH_4^+ потрібно видалити. Це можна зробити двома способами.

1 спосіб. Частину досліджуваного розчину переносять у фарфоровий тигель, випарюють насухо, злегка прокалюють до повного видалення йонів NH_4^+ (реакція з реактивом Неслера). Сухий залишок розчиняють у 10-15 краплях води і виявляють йони K^+ , Na^+ , Li^+ .

2 спосіб. Йони NH_4^+ зв'язують з формальдегідом в органічну сполуку гексаметилентетрамін (уротропін)



До аналізуючого розчину додають рівний об'єм 40% водного розчину формальдегіду і подвійний об'єм розчину K_2CO_3 до лужної реакції за фенолфталеїном. Якщо появляється осад, то суміш нагрівають 1-2 хв., відділяють осад центрифугуванням і відкидають. Центрифугат підкислюють розчином CH_3COOH до зникнення червоного забарвлення й припинення виділення CO_2 , після чого виявляють йони K^+ , Na^+ , Li^+ характерними реакціями.

2. Катіони 2 аналітичної групи.

Катіони 2 аналітичної групи (Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+}) утворюють хімічні елементи різних груп періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, однак вони мають однакову електронну будову, що обумовлює їх однакове відношення до всіх мінеральних кислот та їх розчинних солей і лугів.

Від усіх інших катіонів їх легко можна відокремити дією хлоридної кислоти (груповий реагент). Хлориди катіонів 2 групи характеризуються різною розчинністю у воді (11, 0,002, 0,0002 г/л відповідно для PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2); при нагріванні до 100°C розчинність плюмбуму хлориду зростає в 3 рази, а розчинність інших солей залишається незмінною. Цю властивість можна використати для відділення катіонів Pb^{2+} .

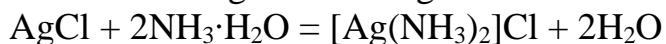
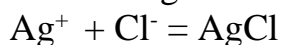
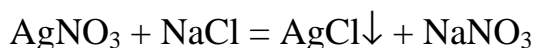
Аргентуму хлорид легко розчиняється навіть у розведеному розчині амоніаку на відміну від димеркурію дихлориду, який під дією амоніаку розкладається з утворенням малорозчинних меркурій амід хлорид (білого кольору) та металічної ртуті (чорного кольору). Це дозволяє відокремити аргентум і меркурій та ідентифікувати їх.

Важливіші реакції виявлення.

5. Реакції йонів Ag^+ .

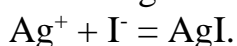
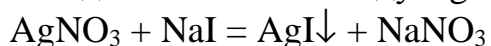
5.1. HCl - хлоридна кислота чи розчинні хлориди (NaCl , KCl).

В чотири пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину солі AgNO_3 і стільки ж 2 М розчину HCl . Визначають розчинність отриманого осаду AgCl у HCl , HNO_3 і концентрованому розчині $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Одну пробірку з осадом залишають, спостерігаючи розклад осаду під дією світла. Аргентум хлорид в розведених кислотах не розчиняється, зате легко розчиняється в розчинах амоніаку (амонію карбонату, калію ціаніду, натрію тіосульфату) з утворенням комплексних йонів. Якщо до утвореного аміачного розчину влити кислоти, то знов випадає осад аргентуму хлориду.



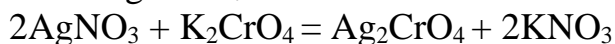
5.2. KI або KBr – калій йодид або бромід.

У пробірку поміщають 3 - 4 краплини розчину солі AgNO_3 і 2-3 краплини розчину KI або KBr . Спостерігають випадання жовтого осаду AgI або блідо-жовтого AgBr



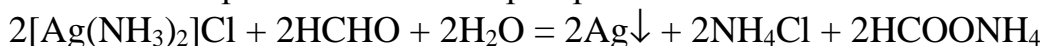
5.3. K_2CrO_4 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дикалій хромат або дикалій дихромат.

У пробірку поміщають 3 - 4 краплини розчину солі AgNO_3 і 2-3 краплини розчину K_2CrO_4 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Спостерігають утворення відповідно цеглисто-червоного осаду Ag_2CrO_4 або темно-червоного $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



5.4. HCON – формальдегід (аміачний розчин).

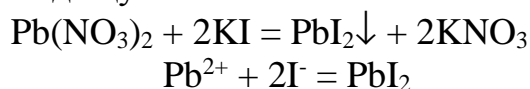
У пробірку поміщають 3 - 4 краплини розчину солі AgNO_3 , і додають водний розчин амоніаку до розчинення утвореного осаду. До отриманої суміші додають 2-3 краплини розчину формальдегіду і підігрівують на водяній бані. Спостерігають утворення металевого срібла на стінках пробірки.



6. Реакції йонів Pb^{2+} .

6.1. KI – калій йодид.

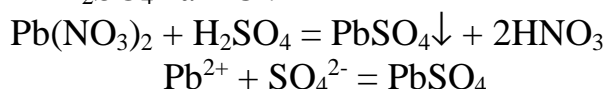
У пробірку поміщають 3 - 4 краплини розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель 2 М розчину KI. Спостерігають утворення жовтого осаду PbI_2 . Одержаний осад ділять на дві частини. До однієї частини доливають невелику кількість води, 2 М розчину ацетатної кислоти і нагрівають до повного розчинення осаду. Безбарвний гарячий розчин PbI_2 різко охолоджують в струмені водопровідної води. При цьому виділяється осад PbI_2 у вигляді блискучих золотисть-жовтих кристалів. Ця реакція відома під назвою “золотого дощу”:



До другої частини осаду PbI_2 додають надлишок KI. Осад PbI_2 розчиняється, утворюючи розчинну комплексну сполуку.

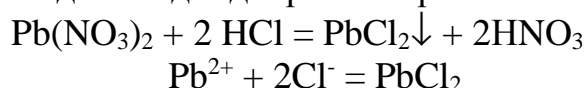
6.2. H_2SO_4 – сульфатна кислота та розчинні сульфати лужних металів.

У пробірку поміщають 3 - 4 краплини розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель 2 М розчину H_2SO_4 . Спостерігають утворення осаду PbSO_4 , який не розчиняється в розведеній H_2SO_4 та HCl.



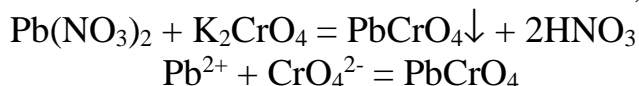
6.3. HCl - хлоридна кислота та розчинні хлориди (NaCl , KCl)..

У пробірку поміщають 3 - 4 краплини розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель 2 М розчину NaCl . Спостерігають утворення білого осаду PbCl_2 , який погано розчиняється в холодній воді і добре – в гарячій.



6.4. K_2CrO_4 – дикалій хромат.

У пробірку поміщають 5 - 6 краплин розчину солі плюмбуму, додають стільки ж крапель розчину K_2CrO_4 . Спостерігають утворення жовтого осаду PbCrO_4 , який добре розчиняється в їдких лугах (з утворенням плюмбітів), погано – в розведеній нітратній кислоті. Виявленню йонів Pb^{2+} заважають йони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} .

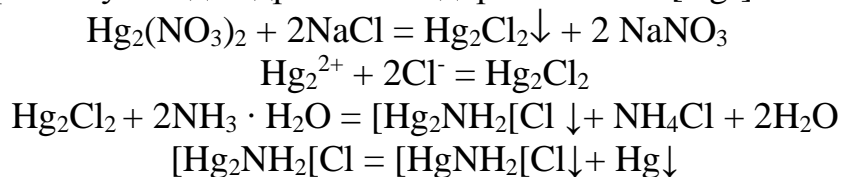


7. Реакції йонів Hg_2^{2+} .

7.1. HCl - хлоридна кислота чи розчинні хлориди (NaCl , KCl).

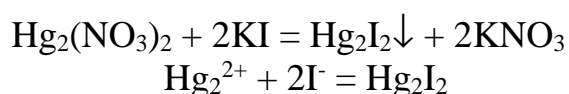
В чотири пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину солі $\text{Hg}_2[\text{NO}_3]_2$ і стільки ж розчину 2 М HCl. Визначають розчинність отриманого осаду Hg_2Cl_2 у HCl, HNO_3 і концентрованому розчині $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Одну пробірку з осадом залишають, спостерігаючи розклад осаду під дією світла. Меркурію хлорид у розведених

кислотах не розчиняється, зате специфічно розчиняється в розчинах амоніаку з утворенням осаду димеркурій амід хлориду, який розкладається на малорозчинний меркурій амід хлорид білого кольору і металеву ртуть чорного кольору. Цю властивість використовують для дробного відкриття йонів $[\text{Hg}_2]^{2+}$.



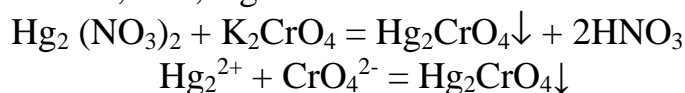
7.2. KI – калій йодид.

У пробірку поміщають 3 - 4 краплини розчину солі меркурію (I), додають одну краплю 2 М розчину KI. Спостерігають утворення зеленого осаду Hg_2I_2 , який розчиняється в надлишку KI з утворенням розчинної комплексної сполуки $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ та виділенням осаду Hg.



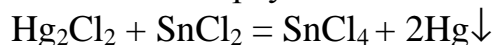
7.3. K_2CrO_4 – дикалій хромат.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі меркурію (I), додають 1-2 краплі розчину K_2CrO_4 . Спостерігають утворення осаду Hg_2CrO_4 . Виявленню йонів $[\text{Hg}_2]^{2+}$ заважають йони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ .



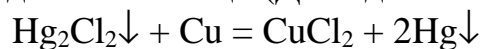
7.4. SnCl_2 – стануму(II) хлорид.

У пробірку поміщають 2-3 краплини розчину солі меркурію (I), додають 3-4 краплі розчину SnCl_2 . Спостерігають утворення осаду Hg_2Cl_2 , який швидко змінює свій колір внаслідок утворення металевої ртуті. Реакції заважають йони Hg^{2+} .



7.5. Металева мідь.

На мідну пластинку наносять 1-2 краплі розчину солі меркурію (I) і краплю розчину HNO_3 . Через 2-3 хвилини пластинку протирають фільтрувальним папером і фіксують колір плями на мідній пластинці. (Дослід виконується у витяжній шафі!).



Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.

Для аналізу катіонів другої групи потрібно поступово виділити кожний катіон із суміші, бо жодним реактивом не можна виявити той чи інший катіон у присутності інших катіонів.

1. У пробірку виливають невелику кількість досліджуваного розчину, додають 2 М розчин HCl до повного осадження хлоридів. Утворений осад відділяють центрифугуванням і промивають холодною водою. Центрифугат і промивні води не використовують.

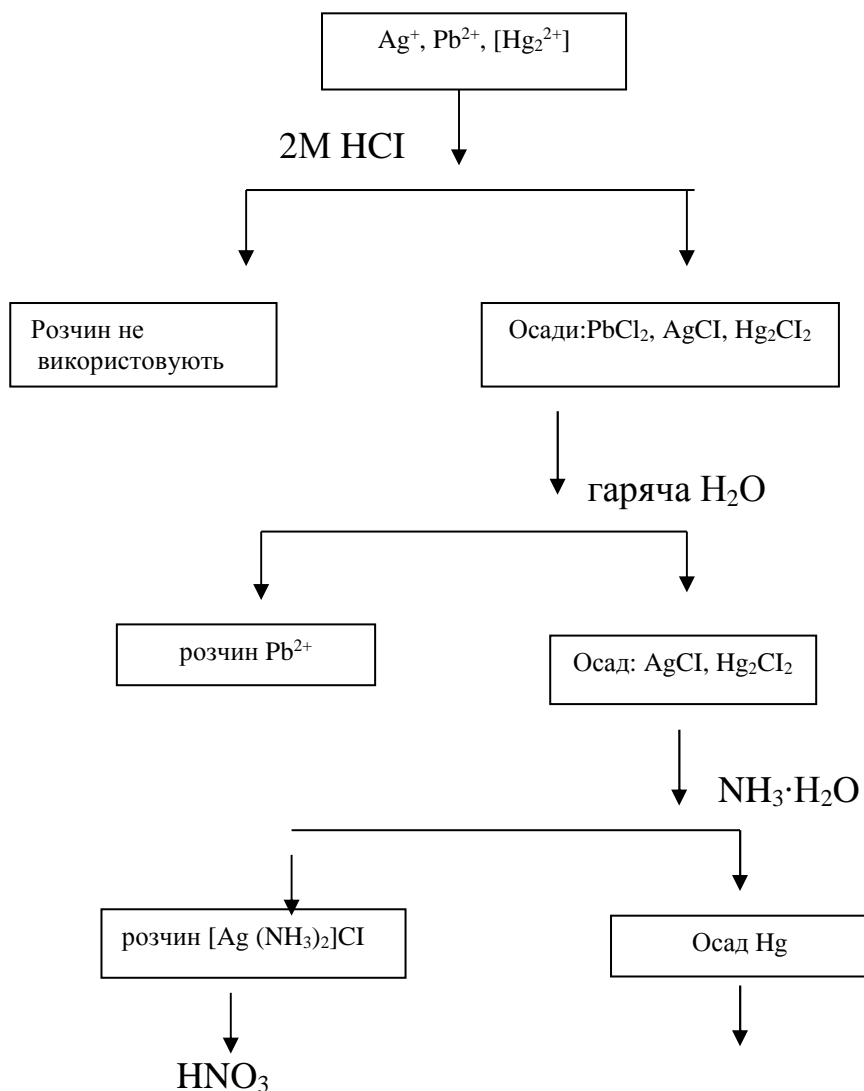
2. Промитий осад обробляють гарячою водою: п्लомбуму хлорид переходить у розчин, а аргентуму і меркурію(1) хлориди залишаються в осаді, який відцентрифугуюють.

3. Залишок розчину після центрифугування й відділення від твердої фази може містити йони п्लомбуму, присутність яких можна виявити відповідними характерними реакціями.

4. В осаді виявляють катіони Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Для цього до осаду вливають краплями розчин амоніаку. Якщо присутні катіони $[\text{Hg}_2]^{2+}$, осад почорніє. Аргентуму хлорид під дією амоніаку переходить у розчин у вигляді комплексного аміакату $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, а сіль $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ і вільна ртуть залишаються в осаді. Осад відокремлюють.

5. Центрифугат розділяють на дві пробірки, до однієї добавляють калій йодид, а до другої – нітратну кислоту. При наявності йонів Ag^+ у першій пробірці випадає блідо-жовтий осад аргентум йодиду AgI , у другій – білий осад аргентум хлориду AgCl .

Схема ходу аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.



3. Катіони 3 аналітичної групи.

Груповим реагентом на катіони 3 аналітичної групи є розведена сульфатна кислота, яка утворює з ними осаді білого кольору. Найбільш розчинним є кальцій сульфат, найменш розчинний – барій сульфат.

До групових реагентів на катіони 3 аналітичної групи можна віднести і розчин амонію (натрію) карбонату, який осаджує катіони з нейтральних розчинів у вигляді білих осадів.

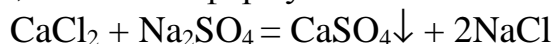
Усі солі катіонів 3 аналітичної групи білого кольору (у розчині безбарвні), за винятком солей, утворених за участю забарвлених аніонів (наприклад, хромати).

Важливіші реакції виявлення.

8. Реакції йонів Ca^{2+}

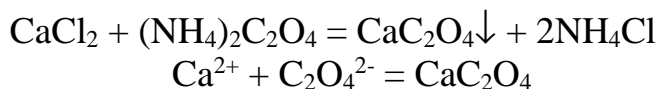
8.1. H_2SO_4 – сульфатна кислота чи розчинні сульфати (Na_2SO_4).

У дві пробірки поміщають 3 - 4 краплини розчину солі кальцію. В першу пробірку додають 2-3 краплі 2 М розчину Na_2SO_4 ; у другу пробірку спочатку додають 3-4 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а потім його надлишок. Спостерігають утворення осаду CaSO_4 , який розчиняється в надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Реакцію можна провести мікрокристалоскопічним способом, спостерігаючи під мікроскопом утворення кристалів гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, які мають форму голок.



8.2. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – діамоній оксалат .

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі CaCl_2 , додають стільки ж краплин розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду кальцію оксалату.



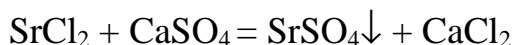
8.3. Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі кальцію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява цегляно-червоного кольору).

9. Реакції йонів Sr^{2+} .

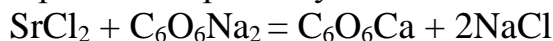
9.1. CaSO_4 - кальцій сульфат.

До 4-5 краплин розчину солі стронцію додають стільки ж насиченого розчину CaSO_4 . Спостерігають утворення білого кристалічного осаду, який розчиняється в надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.



9.2. $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$ - натрій родизонат.

На фільтрувальний папір наносять 1 краплю солі стронцію й краплю розчину натрій родизонату. Появляється червоно-буре забарвлення стронцій родизонату, яке зникає при додаванні 1 краплі 2 М розчину HCl .



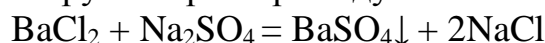
9.3. Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі стронцію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява карміново-червоного кольору).

10. Реакції йонів Ba^{2+} .

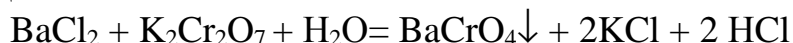
10.1. H_2SO_4 – сульфатна кислота чи розчинні сульфати.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 1 краплю розчину KMnO_4 , 4-5 краплин розчину Na_2SO_4 і прибавляють H_2O_2 і HCl до знебарвлення розчину над осадом. Фіксують зміну кольору та характер осаду.



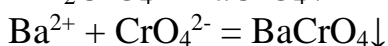
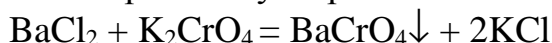
10.2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дикалій дихромат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину CH_3COONa і 3-4 краплі розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Спостерігають утворення жовтого осаду хромату барію, нерозчинного в ацетатній кислоті.



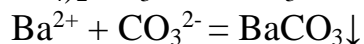
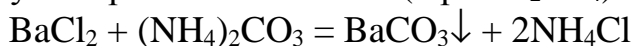
10.3. K_2CrO_4 – дикалій хромат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину CH_3COONa і 3-4 краплі розчину K_2CrO_4 . Спостерігають утворення жовтого осаду хромату барію.



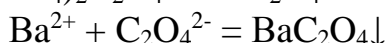
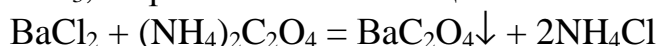
10.4. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – амоній (натрій) карбонат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. З нейтральних або лужних розчинів солей барію випадає білий аморфний осад барій карбонату, розчинний у мінеральних кислотах (крім H_2SO_4) і ацетатній кислоті.



10.5. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – диамоній оксалат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Спостерігають випадання білого аморфного осаду барію оксалату, який добре розчиняється в HCl і HNO_3 , а при кип'ятінні – в ацетатній.



10.6. Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі барію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки. Леткі солі барію забарвлюють безбарвне полум'я в жовто-зелений колір.

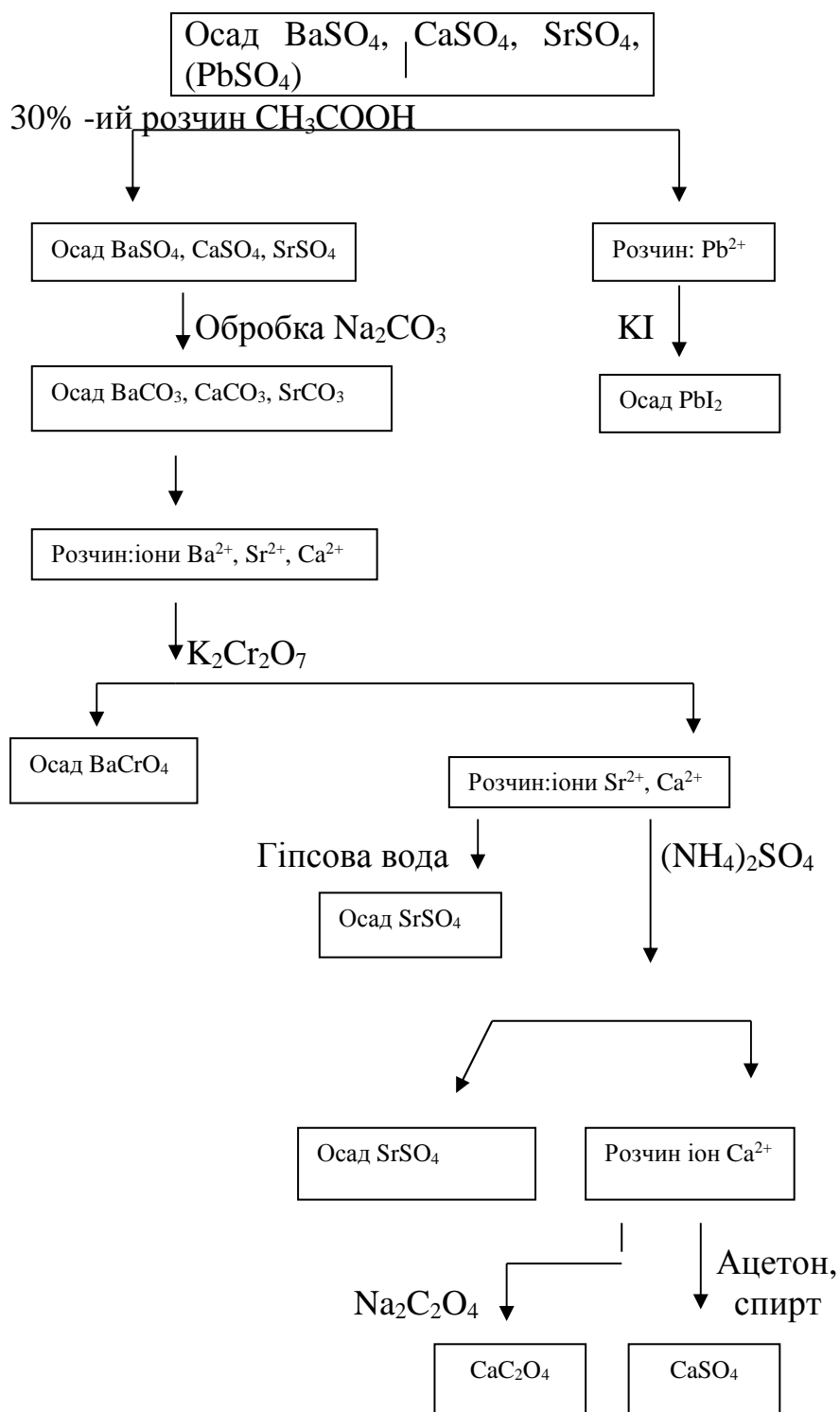
Систематичний хід аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи.

У досліджуваному розчині катіони Ba^{2+} відокремлюють від катіонів Sr^{2+} і Ca^{2+} , додаючи ацетатну кислоту й розчин дикалію хромату. При цьому катіони Ba^{2+} переходять в осад BaCrO_4 , а катіони Sr^{2+} , Ca^{2+} залишаються в розчині. Осад фільтрують і перевіряють повноту осадження катіонів Ba^{2+} . Фільтрат ділять на дві частини.

До одної частини фільтрату додають гіпсову воду (насичений водний розчин гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і нагрівають суміш на водяній бані 7-10 хв.; якщо випадає осад, то це означає, що в розчині присутні катіони Sr^{2+} .

До іншої частини фільтрату додають Na_2CO_3 і відокремлюють осад CaCO_3 , SrCO_3 , які промивають дистильованою водою і розчиняють в ацетатній кислоті. До розчину добавляють $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, катіони Sr^{2+} переходять в осад у вигляді SrSO_4 , а катіони Ca^{2+} залишаються в розчині. Фільтрат розділяють на дві частини, до однієї добавляють $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Поява осаду свідчить про наявність у розчині йонів Ca^{2+} .

Схема ходу аналізу суміші катіонів третьої аналітичної групи.



Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої, другої і третьої аналітичних груп.

1. У першу чергу, виявляють присутність йонів NH_4^+ . Якщо в досліджуваному розчині виявлено йони NH_4^+ , то перед тим, як виявляти катіони K^+ , Na^+ , Li^+ , йони NH_4^+ потрібно видалити.

2. Відокремлення та відкриття катіонів другої аналітичної групи.

У пробірку виливають невелику кількість досліджуваного розчину, додають 2 М розчин HCl до повного осадження хлоридів. (Перевіряють повноту осадження катіонів). Утворення осаду засвідчує про присутність катіонів групи хлоридної кислоти.

Одержаний 1 осад відділяють центрифугуванням і відфільтровують. Фільтрат 1, що містить катіони першої і третьої аналітичних груп, залишають для подальшого аналізу, а осад 1 хлоридів на фільтрі промивають 2-3 рази холодною дистильованою водою, підкисленою хлоридною кислотою. Подальший аналіз осаду 1 проводять за систематичним ходом аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.

3. Відокремлення та виявлення катіонів третьої аналітичної групи.

Фільтрат 1 окрім катіонів першої і третьої аналітичних груп може містити Pb^{2+} (PbCl_2 має значну розчинність). Присутність Pb^{2+} ускладнює відкриття катіонів третьої аналітичної групи, тому його видаляють. Його присутність перевіряють додаванням розчину калій йодиду. Утворення жовтого осаду PbI_2 підтверджує присутність Pb^{2+} .

В окремій порції фільтрату 1 виявляють присутність катіонів сульфатної кислоти додаванням насиченого розчину амоній сульфату. При утворенні осаду його відокремлюють фільтруванням. Фільтрат 2 містить катіони першої групи та Ca^{2+} . Осад 2 промивають 2-3 рази холодною водою і переносять в фарфорову чашку для переведення сульфатів у карбонати. Додають Na_2CO_3 і кип'ятять 5-6 хвилин. Відокремлюють утворені карбонати фільтруванням, промивають дистильованою водою і розчиняють в ацетатній кислоті. До розчину добавляють калій йодид до повного осадження Pb^{2+} . Осад PbI_2 відокремлюють фільтруванням та ідентифікують, а в фільтраті виявляють катіони Ba^{2+} та Sr^{2+} .

4. Аналіз фільтрату 2, який містить катіони першої групи та Ca^{2+} . В окремій порції фільтрату відкривають Ca^{2+} діамоній оксалатом. Для виявлення йонів Na^+ , K^+ до порції фільтрату доливають розчин калій або натрій карбонат для повного осадження йонів Ca^{2+} . Утворений осад кальцій карбонату відфільтровують і в фільтраті виявляють Na^+ або K^+ .

4. Катіони 4 аналітичної групи.

До четвертої аналітичної групи відносять катіони, здатні утворювати амфотерні гідроксиди. Для виявлення і розділення катіонів цієї групи широко використовують реакції утворення і розчинення осадів, одержання комплексних сполук, окиснення та відновлення.

Близькі електронна будова і радіус катіонів четвертої аналітичної групи обумовлює однакове їх відношення до сильних основних гідроксидів – лугів.

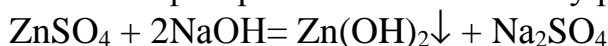
Взаємодія катіонів четвертої аналітичної групи з надлишком лугу (NaOH чи KOH) є груповими реакціями. Продуктами цієї взаємодії є аніони Zn(OH)_4^{2-} , Sn(OH)_4^{2-} , Sn(OH)_6^{2-} , Al(OH)_6^{3-} , Cr(OH)_6^{3-} .

Важливіші реакції виявлення.

11. Реакції йонів Zn^{2+} .

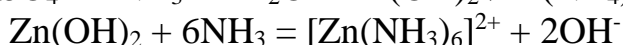
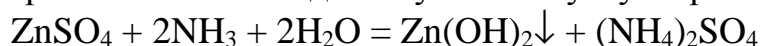
11.1. NaOH, KOH – натрій чи калій гідроксиди.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають 5-6 краплин розчину натрій гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду цинк гідроксиду, який має амфотерні властивості і тому розчиняється в кислотах і лугах.



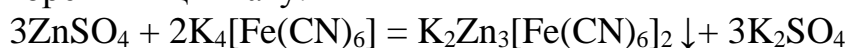
11.2. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають 5-6 краплин розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спостерігають утворення білого осаду цинк гідроксиду, який розчиняється в надлишку амоніаку з утворенням комплексної сполуки.



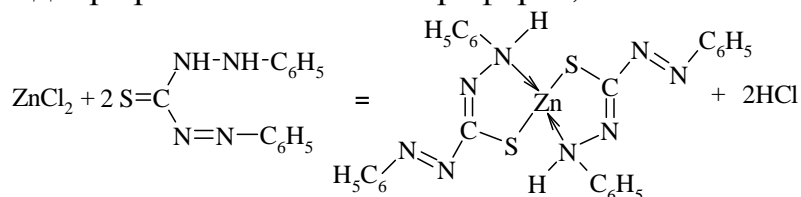
11.3. $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ – калій гексаціаноферат(II).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають стільки ж краплин розчину $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$. Спостерігають утворення білого осаду $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$, який не розчиняється в кислотах, а розчиняється в лугах з утворенням цинкату.



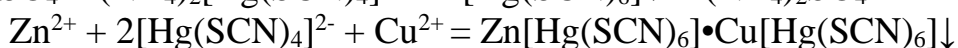
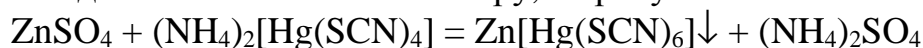
11.4. Дитизон (дифенілтіокарбазон).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають суміш рівних об'ємів розчину ацетатної кислоти й розчину натрій ацетату і 2-4 мл розчиненого в CHCl_3 дитизону. Спостерігають утворення комплексної сполуки червоного кольору, яка добре розчиняється в хлороформі, бензені та інших органічних розчинниках.



11.5. $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg(SCN)}_4]$ - амоній тетрамеркурат (II).

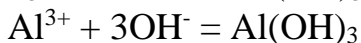
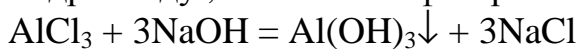
У пробірку поміщають 4-5 крапель розчину солі цинку, додають 2-3 краплі розчину солі $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg(SCN)}_4]$ і спостерігають утворення білого осаду. Реакції заважають йони Co^{2+} та Cu^{2+} . В присутності Cu^{2+} в кислому середовищі утворюється осад оливково-зеленого кольору, а присутності Co^{2+} - темно-синього.



12. Реакції йонів Al^{3+} .

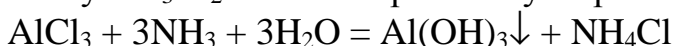
12.1. NaOH , KOH – натрій чи калій гідроксиди.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі алюмінію, додають 5-6 краплин розчину натрій гідроксиду. Спостерігають утворення білого осаду алюміній гідроксиду, який має амфотерні властивості і тому розчиняється в кислотах і лугах.



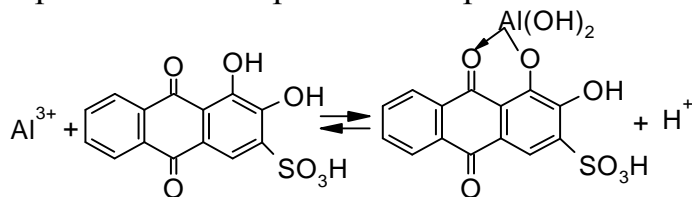
12.2. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі алюмінію, додають 5-6 краплин розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спостерігають утворення білого осаду алюміній гідроксиду.



12.3. Алізариновий червоний S.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі алюмінію, додають розчин натрій гідроксид до сильно лужної реакції. Якщо випадає осад, його відокремлюють і до прозорого розчину додають 1-2 краплі розчину алізарину. Спочатку з'являється фіолетове забарвлення, потім додають краплями розчин ацетатної кислоти до зникнення фіолетового забарвлення. У присутності йонів алюмінію розчин забарвлюється в червоний колір.



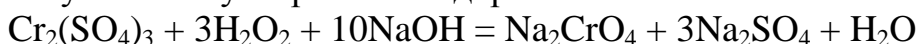
12.4. Алюмініон.

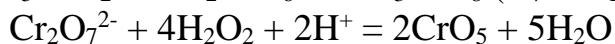
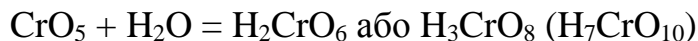
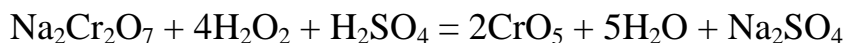
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі алюмінію, додають 2-3 краплі розчину ацетатної кислоти і 3-5 крапель розчину алюмініону. Нагрівають суміш на водяній бані, перемішують, додають розчин амоніаку до лужної реакції (проба на лакмус) і 2-3 краплі амоній карбонату. У присутності йонів алюмінію, залежно від концентрації, розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоний осад.

13. Реакції йонів Cr^{3+} .

13.1. H_2O_2 – окислення гідроген пероксидом.

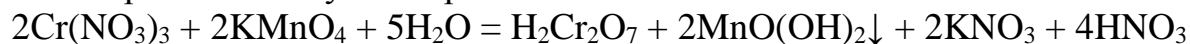
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі хрому, додають розчин лугу (до розчинення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$), 5-7 краплин 3% розчину H_2O_2 . Отриману суміш нагрівають і спостерігають утворення CrO_4^{2-} жовтого кольору. Вміст пробірки охолоджують і додають розведену H_2SO_4 до переходу жовтого забарвлення в оранжеве. У другій пробірці готують суміш із рівних невеликих об'ємів розведеного розчину H_2SO_4 , органічного розчинника (амілового спирту) і 3% розчину H_2O_2 . До отриманої суміші приливають розчин оранжевого кольору з першої пробірки і після енергійного струшування спостерігають синє забарвлення органічного шару, обумовлене утворенням надхромової кислоти.





13.2. KMnO_4 – калій тетраоксоманганат.

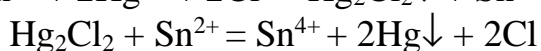
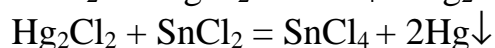
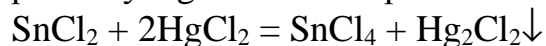
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі хрому, додають 3-4 краплі 2 М розчину H_2SO_4 , 3-4 краплі розчину калій тетраоксоманганату, суміш нагрівають. Спостерігають зміну кольорів.



14. Реакції йонів Sn^{2+} .

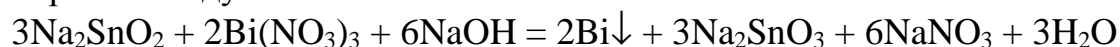
14.1. HgCl_2 – ртуть(II) хлорид.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стануму(II), додають 1-2 краплі розчину HgCl_2 . Спостерігають випадання чорного осаду Hg .



14.2. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ – бісмут(III) нітрат.

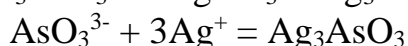
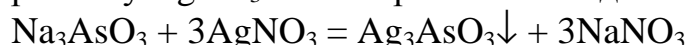
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стануму(II), приливають надлишок NaOH і додають 1-2 краплі розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Спостерігають випадання чорного осаду Bi .



15. Реакції йонів As^{3+} .

15.1. AgNO_3 – срібло нітрат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі Na_3AsO_3 , додають 2-3 краплі розчину AgNO_3 . Спостерігають випадання осаду Ag_3AsO_3 .



Систематичний хід аналізу суміші катіонів 4 аналітичної групи.

Хід аналізу катіонів четвертої групи складається з трьох стадій:

1) виявлення та відокремлення катіонів Al^{3+} , $\text{Sn}(\text{IV})$;

2) виявлення та відокремлення катіонів цинку;

3) виявлення та відокремлення катіонів Cr^{3+} і As^{3+} .

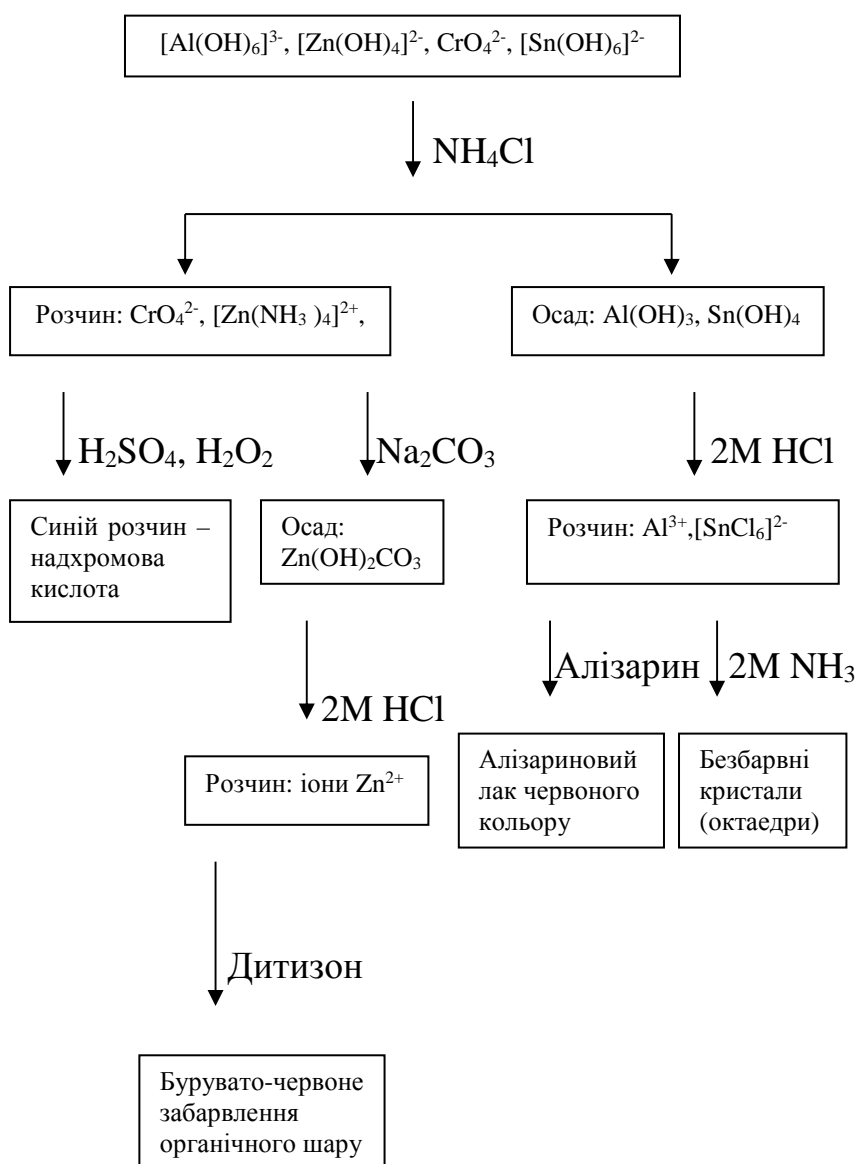
До досліджуваного розчину (об'ємом близько 1 мл) додають 1 мл розчину амоніаку і стільки ж гідроген пероксиду. Суміш нагрівають на водяній бані. Утворений осад алюміній та стануму (IV) гідроксидів відокремлюють центрифугуванням. Осад розчиняють у хлоридній кислоті, розділяють на дві частини і характерними реакціями виявляють йони алюмінію і стануму.

Центрифугат, який може містити йони CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нейтралізують ацетатною кислотою, 2-3 хв. нагрівають на водяній бані і додають розчин натрій

карбонату для осадження цинку. Осад основної солі $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ відокремлюють і розчиняють у невеликій кількості ацетатної кислоти. Виявляють Zn^{2+} у добутому розчині за допомогою дитизону або $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Фільтрат після відокремлення основної солі $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ може містити хромат- і арсенат-аніони. Хромат-аніони виявляють реакцією утворення надхромової кислоти H_2CrO_6 , арсенат-аніон – відновленням до AsH_3 .

Схема ходу аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи.



Дробний метод аналізу суміші катіонів 4 аналітичної групи.

До досліджуваного розчину додають розчин лугу до лужної реакції, 0,5 мл розчину гідроген пероксиду і злегка нагрівають до повного розкладання гідроген пероксиду. При цьому йон Cr^{3+} окислюється до CrO_4^{2-} , а йон AsO_3^{3-} - до AsO_4^{3-} .

Утворений розчин поділяють на 4 частини.

1.Виявляють йон CrO_4^{2-} реакцією окисленням до CrO_5 .	2.Виявляють алюміній алізарином.	3.Виявляють цинк дитизоном або $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.	4.Виявляють станум, додаючи до лужного розчину розчин хлоридної кислоти до кислої реакції та стружок алюмінію. При цьому іон $\text{Sn}(\text{IV})$ перейде в Sn^{2+} , який легко виявити в лужному розчині дією солей бісмуту.
---	----------------------------------	---	---

5. Катіони 5 аналітичної групи.

Катіони 5 аналітичної групи утворюють атоми металічних (Mg, Mn, Fe) і амфотерних елементів (Sb) та елементів, у яких переважають металічні властивості (Bi). Для них властиві змінні стехіометрична валентність, ступінь окиснення і заряд йонів, за винятком Mg^{2+} ; реакції окиснення-відновлення; забарвлення їх йонів і сполук; здатність утворювати координаційні сполуки.

Катіони 5 аналітичної групи взаємодіють з лугами з утворенням гідроксидів, мало розчинних у воді та надлишку лугу, але добре розчинних у мінеральних кислотах (крім свіжо осадженого стибій гідроксиду, що розчиняється і в надлишку лугу).

Важливіші реакції виявлення.

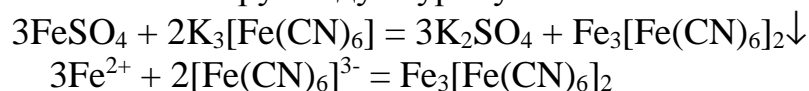
16. Реакції йонів Fe^{2+} .

16.1. О-фенантролін.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю розчину солі феруму (II), додають 2 краплі 0,2 М розчину хлоридної кислоти й краплю розчину фенантроліну. У присутності Fe^{2+} утворюється червона пляма.

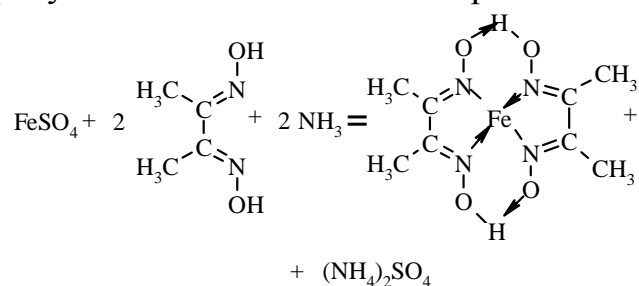
16.2. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - калій гексаціаноферат (III).

У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Спостерігають утворення синього кольору осаду “турнбулевої сині”.



16.3. Диметилгліоксим (реактив Чугаєва).

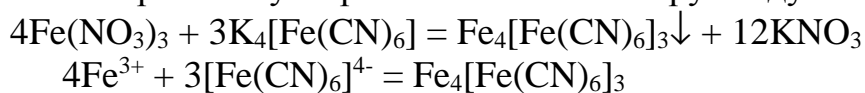
На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (II), додають краплю розчину диметилгліоксиму і краплю розчину амоній гідроксиду. У присутності Fe^{2+} з'являється червона пляма.



17. Реакції йонів Fe^{3+} .

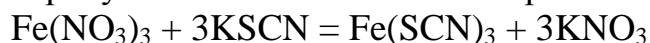
17.1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - калію гексаціаноферат (II).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води, 5-6 крапель розчину HCl і 3-4 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Спостерігають утворення синього кольору осаду “берлінської блакиті”.



17.2. KSCN або NH_4SCN - калій або амоній тіоціанат.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (III), краплю розведеного розчину HCl і 2-3 краплі розчину калій або амоній тіоціанату. У присутності Fe^{3+} з'являється червона пляма.



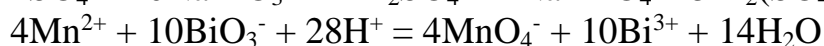
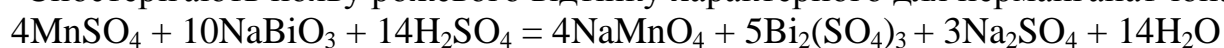
18. Реакції йонів Mn^{2+} .

18.1. H_2O_2 – окислення гідроген пероксидом

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин розчину HNO_3 , 5-7 краплин 3% розчину H_2O_2 і нагрівають до кипіння. Спостерігають утворення осаду манганатної (IV) кислоти.

18.2. NaBiO_3 – окислення натрій бісмутатом.

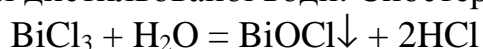
У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі марганцю, додають 4-5 краплин розчину HNO_3 , перемішують і присипають невелику кількість NaBiO_3 . Спостерігають появу рожевого відтінку характерного для перманганат-іона.



19. Реакції йонів Bi^{3+} .

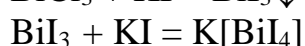
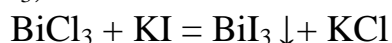
19.1. H_2O (гідроліз солей бісмуту(III)).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі бісмуту(III) і приливають 8-10 мл дистильованої води. Спостерігають утворення білого осаду.

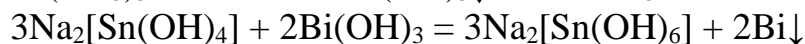
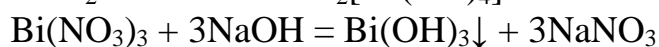


19.2. KI - калій йодид.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі бісмуту, додають краплю розчину KI і спостерігають утворення чорної зони, що відповідає сполуці BiI_3 , а також жовтого кільця (комплекс $\text{K[BiI}_4]$).



19.3. SnCl_2 – відновлення станум(II) хлоридом.

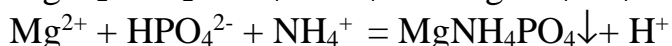
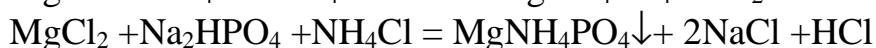
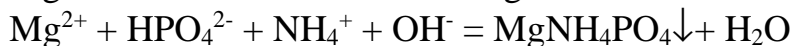
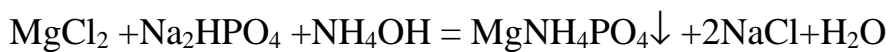


У пробірку поміщають 2-3 краплі свіжоодержаного розчину станум(II) хлориду, краплями додають міцний розчин натрій гідроксиду, поки осад, що утворився, повністю розчиниться в надлишку лугу. До одержаного розчину додають 1-2 краплі розчину солей бісмуту(III). Спостерігають утворення чорного кольору осаду металічного бісмуту.

20. Реакції йонів Mg^{2+} .

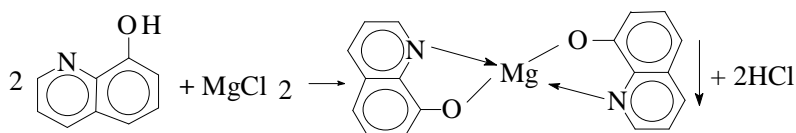
20.1. Na_2HPO_4 - динатрій гідрогенфосфат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі магнію, додають по 1 краплі розчину амоній хлориду, 2-3 краплі розчину амоній гідроксиду і 4-5 крапель розчину Na_2HPO_4 . Спостерігають утворення кристалічного осаду – магній – амоній фосфату білого кольору.



20.2. $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ - 8-Оксихінолін.

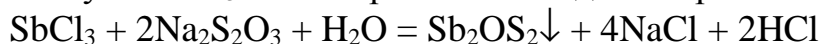
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі магнію, додають 2 краплі розчину амоній гідроксиду, декілька крапель розчину амонію хлориду (до розчинення осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$) і додають 2-3 краплі розчину 8-оксихіноліну. Спостерігають утворення жовто-зеленого кристалічного осаду комплексної сполуки оксихінолінату магнію, який розчиняється в кислотах.



21. Реакції йонів Sb(III) і Sb(V) .

21.1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - динатрій триоксотіосульфат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стибію (III), додають 2-3 краплі розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Спостерігають випадання оранжево-червоного осаду Sb_2OS_2 .



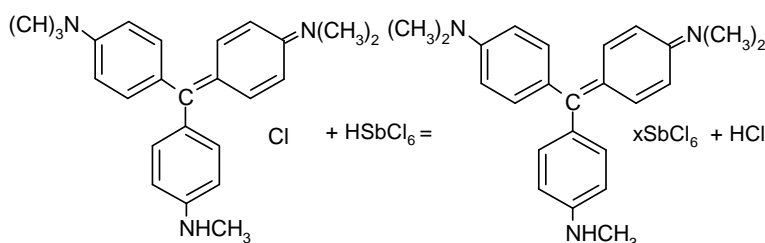
21.2. Залізні або алюмінієві ошурки, магній, цинк.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стибію (III) або стибію (V), додають 2-3 краплі концентрованої HCl , небагато залізних ошурок і нагрівають. Спостерігають виділення елементного стибію.



21.3. Метилловий фіалковий.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стибію (V), додають 2-3 краплі концентрованої HCl , 2-3 краплі гідроген пероксиду 3%, перемішують і злегка нагрівають. Краплю цього розчину переносять на фільтрувальний папір, додають краплю метиленового фіалкового. В присутності стибію (V) пляма забарвлюється у фіолетово-синій колір.



Систематичний хід аналізу суміші катіонів 5 аналітичної групи.

При систематичному ході аналізу суміші катіонів п'ятої аналітичної групи слід врахувати: гідроліз солей бісмуту і стибію, розчинність основних солей стибію у

винній кислоті, нерозчинність оксиду мангану (IV) у розведеній нітратній кислоті та розчинність магній гідроксиду у амоній хлориді.

Спочатку в окремих пробах виявляють Fe^{2+} , Fe^{3+} у присутності всіх інших катіонів за реакціями 16.2 та 17.1.

Якщо катіони п'ятої групи містяться у вигляді осаду гідроксидів, його розчиняють у HCl . Кислий розчин нейтралізують 0,5 М розчином NaOH доти, поки не з'явиться незначна каламуть, яку розчиняють, добавляючи кілька крапель HCl . Потім добавляють п'ятикратний об'єм дистильованої води. У присутності солей бісмуту й стибію випадає **осад (I)** SbOCl , BiOCl , який відокремлюють центрифугуванням і обробляють винною кислотою. У виннокислому розчині за допомогою характерних реакцій виявляють йони стибію.

Осад (II), що містить основні солі бісмуту, розчиняють у концентрованій HCl і відкривають катіони Bi^{3+} стануму(II) хлоридом у лужному розчині (реакція 19.3).

Центрифугат (I) після відділення осаду (I), що містить катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , обробляють розчином їдкого лугу, добавляючи гідроген пероксид, і нагрівають.

Осад (III) відокремлюють центрифугуванням і обробляють амоній хлоридом для розчинення магній гідроксиду. Йони магнію виявляють у центрифугаті за допомогою натрій гідрогенфосфату або магнезону-I.

Осад (IV) (суміші феруму (III) і мангану (IV) гідроксидів) обробляють розведеною HNO_3 для розчинення $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

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

Схема дробного методу аналізу катіонів 5 групи.

В окремих пробах виявляють присутність:

Bi^{3+} дією лужного розчину натрію
тетрагідроксостаніту

Fe^{3+} дією NH_4SCN або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Fe^{2+} дією $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Mn^{2+} дією NaBiO_3 у кислому середовищі

Mg^{2+} дією Na_2HPO_4 у присутності
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sb(III) і Sb(V) реакцією відновлення в
кислому середовищі

6. Катіони 6 аналітичної групи.

Груповим реагентом на катіони 6 аналітичної групи є надлишок водного розчину амоніаку, який переводить катіони в розчинні аміачні комплекси ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ та ін. аналогічні). Сполуки меркурію(II) розчиняються лише в концентрованому розчині амоніаку в присутності натрій хлориду .

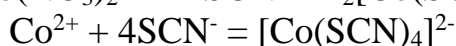
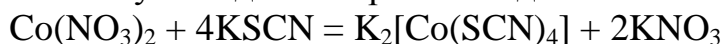
Груповим реагентом на катіони 6 аналітичної групи є розчини їдких лугів, які утворюють з катіонами малорозчинні у воді осаді гідроксидів (або основних солей). Катіони цієї групи можуть проявляти змінний ступінь окиснення. Тому для них властиві реакції окиснення , які часто є характерними якісними реакціями.

Важливіші реакції виявлення.

22. Реакції йонів Co^{2+} .

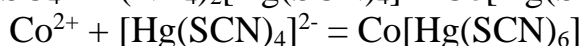
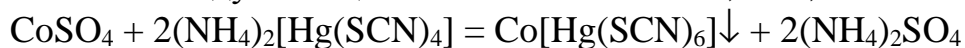
22.1. NH_4SCN або KSCN – амоній або калій тіоціанат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, додають стільки ж насиченого розчину NH_4SCN або KSCN , 1-2 кристалики натрій фториду, суміш амілового спирту й етеру (1:1) об'ємом 0,5 мл, а тоді збовтують. У присутності кобальту неводний шар після відстоювання забарвлюється в синій колір.



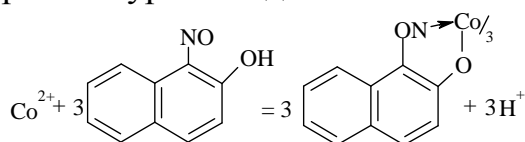
22.2. $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – діамоній тетра(тіоціанато)меркурат (II) .

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, додають 1 краплю розчину ZnSO_4 і 2-3 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Спостерігають утворення синього осаду. Реакції заважають йони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .



22.3. 1-нітрозо-2-гідроксинафталін – реактив Ільїнського .

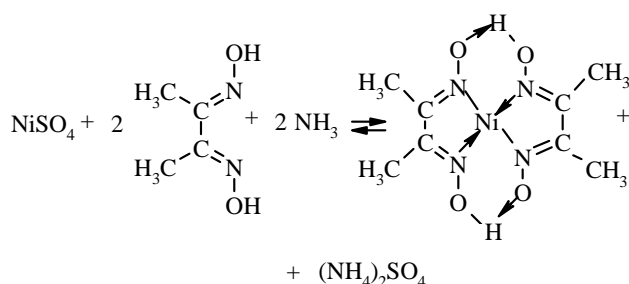
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, додають 3-4 краплі розчину HCl і нагрівають до кипіння, додають свіжо приготовлений насичений розчин 1-нітрозо-2-гідроксинафталіну і знову нагрівають. У присутності кобальту, залежно від концентрації, розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоно-бурий осад.



23. Реакції йонів Ni^{2+} .

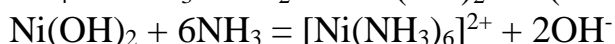
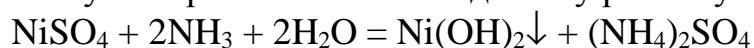
23.1. Диметилглюксим – реактив Чугаєва

На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину солі нікелю, 1 краплю розчину диметилглюксиму і тримають смужку над склянкою з концентрованим розчином аміаку. У присутності нікелю, залежно від концентрації, розчин забарвлюється в рожевий колір або випадає червоно-бурий осад.



23.2. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку.

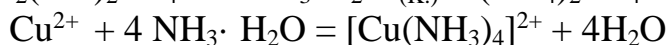
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі нікелю, додають 3-4 краплі розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спостерігають за випаданням зеленого осаду $\text{Ni}(\text{OH})_2$, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку.



24. Реакції йонів Cu^{2+} .

24.1. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі купруму, додають 3-4 краплі розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спостерігають за випаданням осаду, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням аміакату купруму інтенсивного синього кольору.



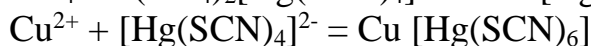
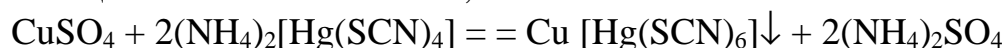
24.2. KI – калію йодид.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі купруму, додають 3-4 краплі розчину KI . Спостерігають утворення осаду CuI та виділення вільного йоду, який ідентифікують за допомогою крохмалю (йодо крохмального папірця).



24.3. $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – тетрароданомеркуріат (II) амонію.

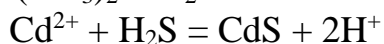
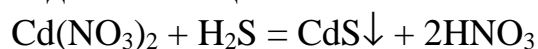
У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі купруму, добавляють 2-3 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Спостерігають утворення “смарагдово-зеленого” осаду. Реакції заважають йони Fe^{3+} , Ni^{2+} .



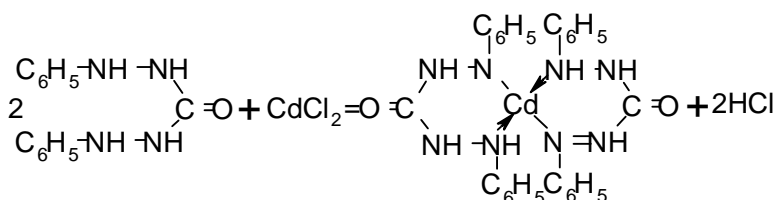
25. Реакції йонів Cd^{2+} .

25.1. Na_2S – натрію сульфід.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі кадмію, додають 3-4 краплі розчину Na_2S . Спостерігають утворення “канарково-жовтого” осаду сульфиду кадмію. Реакції заважають йони Hg , Bi , Cu та інші.



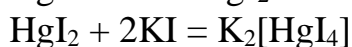
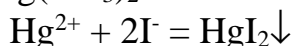
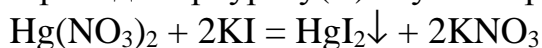
25.2. Дифенілкарбазон



26. Реакції йонів Hg^{2+} .

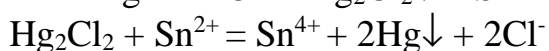
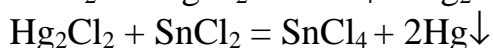
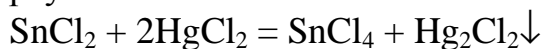
26.1. KI – калій йодид.

На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину солі меркурію (II), 1 краплю розчину KI. Спостерігають утворення плями червоно-оранжевого кольору. Осад HgI_2 легко розчиняється в надлишку KI з утворенням безбарвного калій тетрайодомеркурату(II). Лужний розчин цієї солі називається реактивом Неслера.



26.2. SnCl_2 – станум (II) хлорид.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину хлоридної солі меркурію(II), додають 3-4 краплі розчину SnCl_2 (можна всипати суху сіль). Спостерігають утворення білого осаду меркурію (I) хлориду чи виділення чорного осаду металічної ртуті..



Аналіз суміші катіонів 6 аналітичної групи.

Виявлення присутності катіонів дробним методом:

1. Йони NH_4^+ дією лугу.
2. Йони Mn^{2+} окисненням бісмутатом до манганатної кислоти.
3. Йони Fe^{3+} дією амонію тіоціанату.
4. Йони Fe^{2+} дією $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у солянокислому середовищі.
5. Йони Cu^{2+} дією калію йодиду в присутності толуену.
6. Йони Ni^{2+} дією диметилгліоксиму в амонійно-лужному середовищі.
7. Йони Co^{2+} дією кристалічного амоній тіоціанату в присутності амілового спирту та етеру .
8. Йони Sn^{2+} дією солей бісмуту в лужному середовищі.
9. Йони Hg_2^{2+} , Hg^{2+} за допомогою мідної дротини.

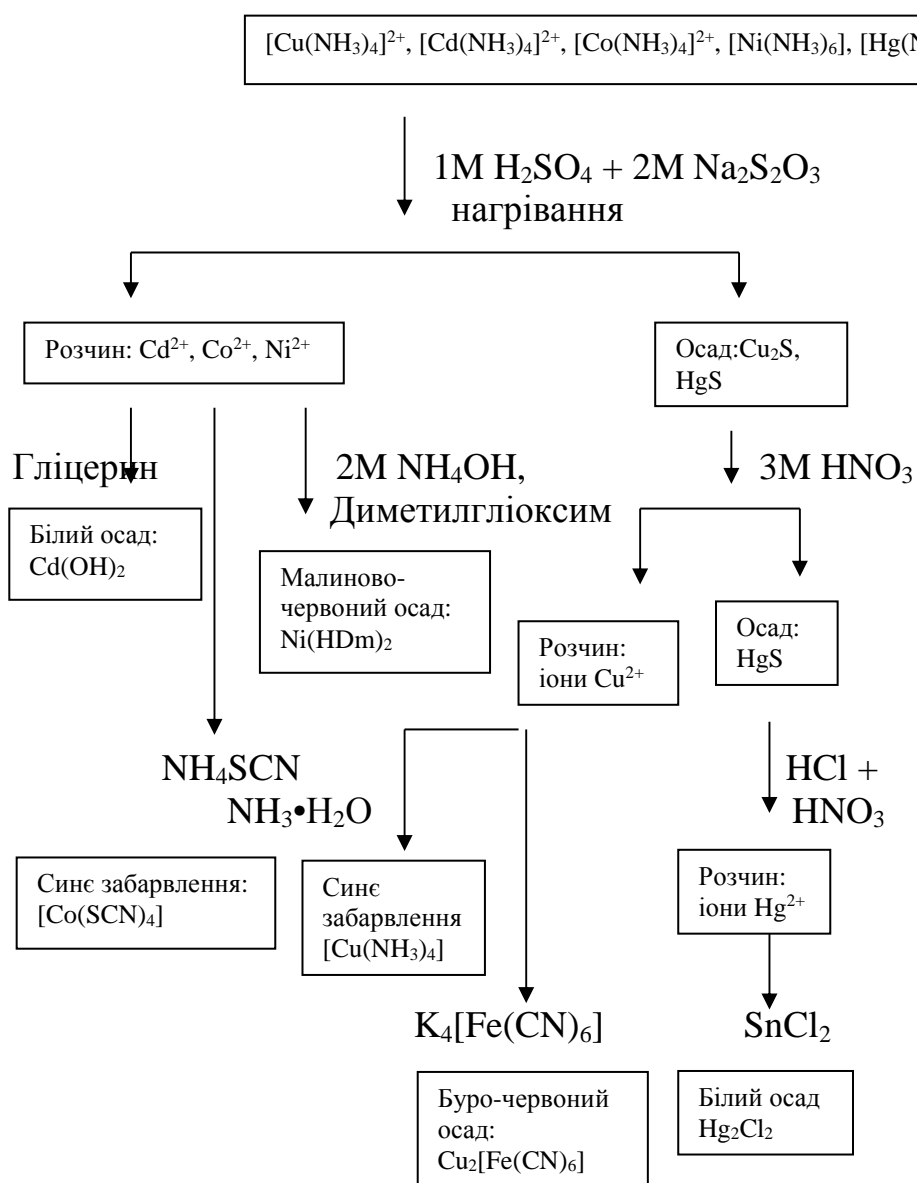
Попередні дослідження:

1. Якщо розчин безбарвний, то відсутні йони Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і, можливо, Fe^{3+}
2. До невеликої кількості досліджуваного розчину додати 2 М розчин HCl . Якщо осад не випадає, то відсутні йони Hg_2^{2+} , Ag^+ і, можливо, Pb^{2+} .

3. До невеликої кількості досліджуваного розчину додають 2 М розчин H_2SO_4 . Якщо осад не випадає, то відсутні йони Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} і, можливо, Ca^{2+} .

4. До окремої порції додаємо розчин натрій гідроксиду й олова (II) хлориду. Якщо чорний осад не з'являється, можна вважати, що в розчині немає катіонів Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} .

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів 6 аналітичної групи.



Досліджуваний розчин суміші катіонів усіх аналітичних груп може бути **без осаду**, а може містити **осад**. Розглянемо хід аналізу досліджуваного розчину в першому й другому випадку.

Аналіз осаду

Якщо в досліджуваному розчині є осад, то він може мати такий склад:

- а) продукти гідролізу солей бісмуту та олова;
- б) хлориди катіонів II групи;
- в) сульфати катіонів III групи та йони Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ при достатній концентрації останніх.

В такому випадку в досліджуваний розчин (з осадом) вливають невелику кількість 2 М розчин HNO_3 і нагрівають до кипіння. При цьому продукти гідролізу стануму та бісмуту переходять у розчин, а хлориди й сульфати залишаються в осаді. Осад відділяють і окремо аналізують осад 1 і фільтрат.

Аналіз осаду 1.

В осаді 1 можуть бути хлориди катіонів II групи або сульфати барію, кальцію, плюмбуму, аргентуму, меркурію(I).

Аналіз хлоридів проводять за систематичним ходом аналізу катіонів II групи.

Аналіз сульфатів у відсутності хлоридів.

Осад обробляють гарячою водою. При цьому в розчин перейде йон Ag^+ . Осад відфільтровують, а фільтрат перевіряють на присутність у ньому йону Ag^+ за допомогою калій йодиду. Осад решти сульфатів обробляють сумішшю 30% амоній ацетату та 2 М розчину амоній гідроксиду. При цьому в розчин переходить йон Pb^{2+} , а від присутності йону Hg_2^{2+} осад стає чорним. Осад відділяють і діють на нього концентрованою HNO_3 при нагріванні. При цьому в осаді залишаються сульфати катіонів III групи, а в розчині буде йон Hg_2^{2+} , який виявляють характерною реакцією.

Осад обробляють концентрованим розчином амоній сульфату. При цьому йон Ca^{2+} переходить у розчин і його виявляють характерною реакцією. Сульфати, що залишились в осаді, переводять у карбонати, розчиненням в ацетатній кислоті й аналізують по ходу аналізу суміші катіонів III групи.

2.2. АНАЛІЗ АНІОНІВ

Хоча загальноприйнятого поділу аніонів на групи немає, аніони здебільшого класифікують на три аналітичні групи (див. табл. 5). Такий поділ базується на різній розчинності у воді їхніх солей барію та аргентуму.

Для виявлення аніонів використовують багато реакцій, детальні умови виконання яких приводимо раніше. Тому їх детально розглядати нема змісту. Перелік важливіших реагентів для виявлення аніонів, а також рівняння відповідних реакцій приводимо в додатку 2.

1. Аніони 1 аналітичної групи.

До першої групи відносять аніони, які з катіонами барію утворюють мало розчинні у воді солі. Розчинність таких солей у воді та кислотах різна, що можна використати для їх виявлення чи розділення. Так, барій сульфат практично не розчинний у воді та мінеральних кислотах. Оксалат-, сульфід- та фторид барію розчинні у хлоридній, але нерозчинні в ацетатній кислотах. Всі інші барієві солі розчинні у мінеральних та ацетатній кислотах.

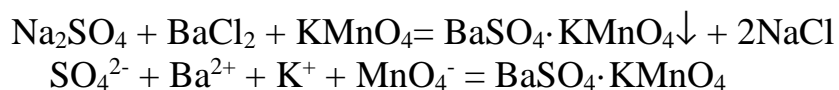
Важливою аналітичною властивістю аніонів 1 групи є відношення їх до дії окисників чи відновників, а також здатність розкладатись з виділенням газів у кислому середовищі. Сульфід-, оксалат-, тіосульфат-іони є відновниками і здатні знебарвлювати розчин калій перманганату в сірчанокиислому середовищі (оксалат – лише при нагріванні). Леткими аніонами є сульфід-, тіосульфат- (у кислому середовищі розкладаються з виділенням SO_2), а також карбонат- і оксалат- (виділяють CO_2).

Важливіші реакції виявлення.

1. Реакції йонів SO_4^{2-} .

1.1. BaCl_2 – барій хлорид (в присутності KMnO_4)

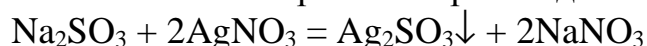
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають 1 краплину розчину KMnO_4 і кілька краплин розчину BaCl_2 . Після завершення осадження додають гідроген пероксид і хлористоводневу кислоту до знебарвлення розчину над осадом. Фіалковий колір осаду повинен залишитись без змін. Така реакція є високо селективною.

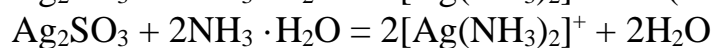
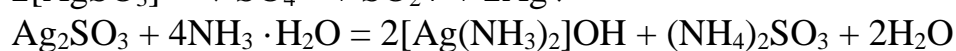
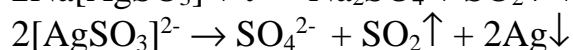
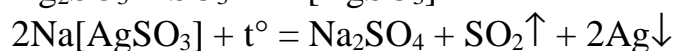
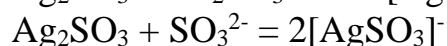
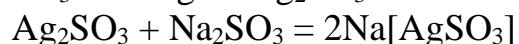
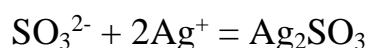


2. Реакції йонів SO_3^{2-} .

2.1. AgNO_3 – аргентум нітрат.

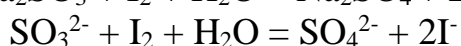
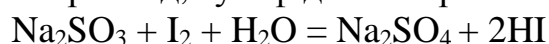
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення білого осаду. Перевіряють його розчинність у мінеральних кислотах, надлишку натрій сульфіту, амоніаку. При кип'ятіння спостерігається розклад солі з виділенням металічного срібла.





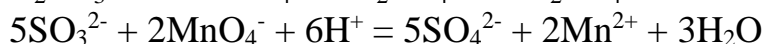
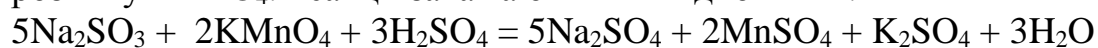
2.2. I_2 , Br_2 – реакція з йодною чи бромною водою.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину Na_2SO_3 , 2-3 краплини розведеної сульфатної кислоти і 1-2 краплини розчину йодної чи бромної води. Спостерігають знебарвлення розчину йодної чи бромної води. Реакції заважають інші відновники, наприклад, сульфід- чи нітрит-іони.



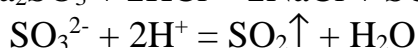
2.3. KMnO_4 – калій перманганат.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину Na_2SO_3 , 2-3 краплини розведеної сульфатної кислоти і 1-2 краплини розчину KMnO_4 . Спостерігають знебарвлення розчину KMnO_4 . Реакції заважають інші відновники.



2.4. Реакція з мінеральними кислотами.

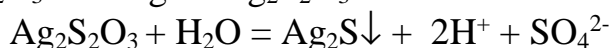
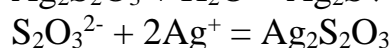
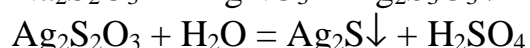
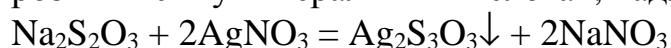
У пробірку, оснащену газовідвідною трубкою, поміщають 6-7 краплин розчину Na_2SO_3 і стільки ж - розведеної сульфатної кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, яку вносять у розчин кальцій гідроксиду (чи баритової води). Спостерігають помутніння розчину. Дослід повторюють, але вносять трубку у розведений розчин KMnO_4 . Спостерігають знебарвлення розчину.



3. Реакції йонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

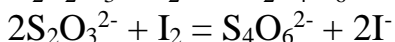
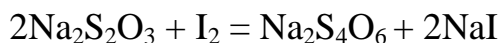
3.1. AgNO_3 – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення білого осаду $\text{Ag}_2\text{S}_3\text{O}_3$, який при стоянні чорніє внаслідок утворення аргентум сульфідів Ag_2S . Перевіряють його розчинність у мінеральних кислотах, надлишку натрій тіосульфату, амоніаку.



3.2. I_2 , – реакція з йодною водою.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2-3 краплини розведеної сульфатної кислоти і 1-2 краплини розчину йодної води. Спостерігають знебарвлення розчину йоду. Реакції заважають інші відновники, наприклад, сульфід-, сульфід- чи нітрит-іони.



3.3. Реакція з мінеральними кислотами.

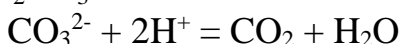
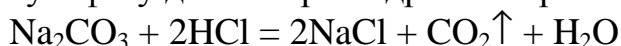
У пробірку, оснащену газовідвідною трубкою, поміщають 6-7 краплин розчину Na_2SO_3 і стільки ж - розведеної сульфатної кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, яку вносять у розведений розчин KMnO_4 . Спостерігають знебарвлення розчину, а також помутніння розчину в пробірці внаслідок утворення сірки.



4. Реакції йонів CO_3^{2-} .

4.1. Реакція з мінеральними кислотами.

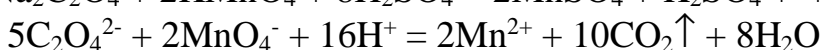
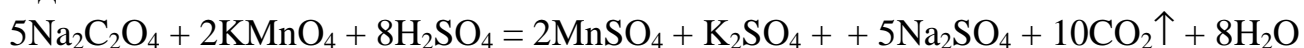
У пробірку, оснащену газовідвідною трубкою, поміщають 6-7 краплин розчину Na_2CO_3 і стільки ж - розведеної сульфатної чи хлористоводневої кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у розчин кальцій гідроксиду (чи баритової води). Спостерігають помутніння розчину. Реакції заважають сульфит- та тіосульфат-іони, які попередньо окислюють до сульфату дією натрій гідроген пероксиду чи калій перманганату.



5. Реакції йонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

5.1. KMnO_4 – калій перманганат.

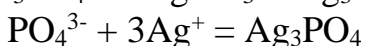
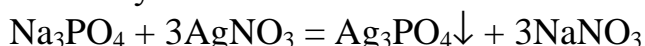
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2-3 краплини розведеної сульфатної кислоти і 1-2 краплини розчину KMnO_4 . Суміш нагрівають (але не до кипіння). Спостерігають знебарвлення розчину KMnO_4 . Реакції заважають інші відновники.



6. Реакції йонів PO_4^{3-} .

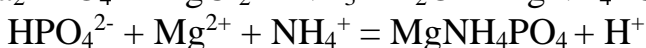
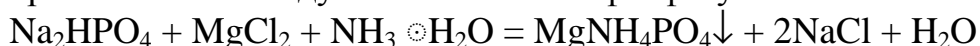
6.1. AgNO_3 – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення жовтого осаду Ag_3PO_4 . Перевіряють його розчинність у мінеральних кислотах, надлишку водного розчину амоніаку.



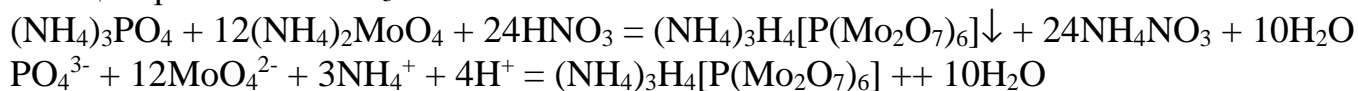
6.2. Суміш $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – магнезіальна суміш.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину магнезіальної суміші. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду - амоній магній фосфату.



6.3. Молибденова рідина (розчини амоній молибдату, амоній нітрату та нітратної кислоти).

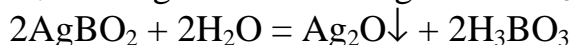
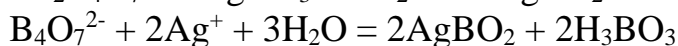
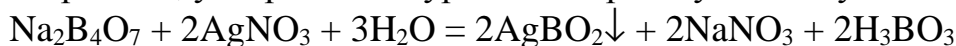
У три пробірки вносять по 4 краплини розчину амоній молибдату, додають 5 краплин розчину HNO_3 , 2-3 краплини розчину NH_4Cl (або NH_4NO_3), 1-2 краплини розчину фосфату (або гідрофосфату) і трохи підігрівують. Спостерігають утворення жовтого кристалічного осаду $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{MoO}_2\text{O}_7)_6]$. Вивчають відношення осаду до дії хлористоводневої кислоти, розчину амоніаку, надлишку фосфату. Реакції заважають відновники, які можна попередньо виділити кип'ятінням з концентрованою HNO_3 .



7. Реакції йонів $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$.

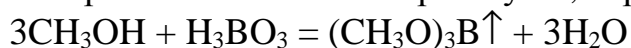
7.1. AgNO_3 –аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення білого осаду аргентум метаборату. У дуже розведених розчинах на холоді, а в більш концентрованих – при нагріванні, утворюється бурий осад аргентум оксиду.



7.2. Проба на забарвлення полум'я.

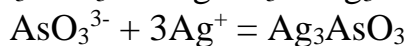
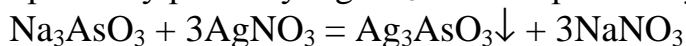
У фарфоровий тигель поміщають 6-10 краплин розчину $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, випаровують досуха й охолоджують. До сухого залишку приливають при перемішуванні скляною паличкою кілька краплин концентрованої сульфатної кислоти (обережно!), а потім 4.-5 краплин спирту (метанол або етанол). Після перемішування суміш запалюють. Спостерігають зелений колір полум'я, характерний для горіння естеру.



8. Реакції йонів AsO_3^{3-} .

8.1. AgNO_3 –аргентум нітрат.

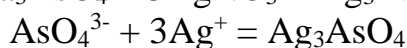
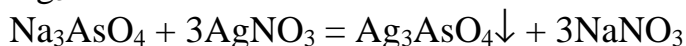
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення жовтого осаду Ag_3AsO_3 .



9. Реакції йонів AsO_4^{3-} .

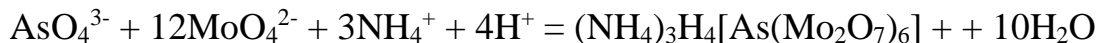
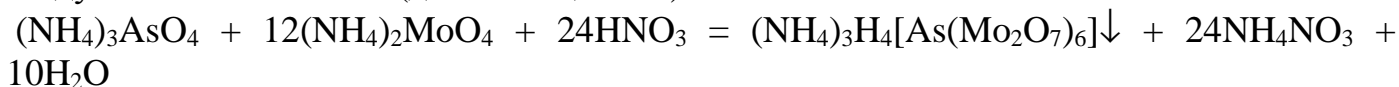
9.1. AgNO_3 –аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення осаду “шоколадного кольору” Ag_3AsO_4 .



9.2. Молибденова рідина

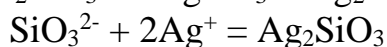
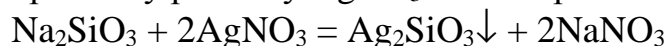
У пробірку вносять кілька краплин розчину молібденової рідини, тоді добавляють кілька краплин досліджуваної проби. Спостерігають утворення жовтого кристалічного осаду $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Реакції заважають фосфат-іони, які ведуть себе аналогічно (див. Реакцію 6.3).



10. Реакції йонів SiO_3^{2-} .

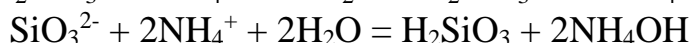
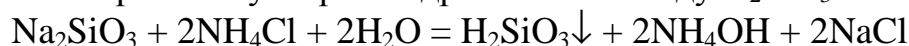
10.1. AgNO_3 –аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення білого осаду.



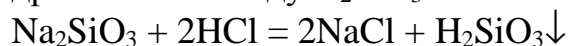
10.2. NH_4Cl – амоній хлорид.

У пробірку наливають 4-6 краплин силікату натрію, добавляють 0,5-1 мл дистильованої води і 2-3 кристалики амоній хлориду. Суміш нагрівають, спостерігають утворення драглистого осаду H_2SiO_3 .



10.3. Реакція з мінеральними кислотами.

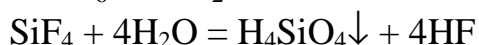
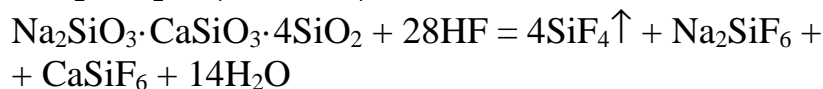
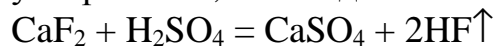
У пробірку поміщають 6-7 краплин розчину натрій силікату і стільки ж - розведеної сульфатної чи хлористоводневої кислоти. Спостерігають утворення драглистого осаду H_2SiO_3 .



11. Реакції йонів F^- .

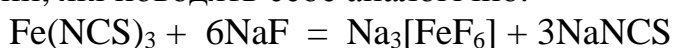
11.1. H_2SO_4 . –концентрована сульфатна кислота.

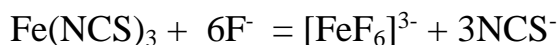
Розчин фториду у пробірці обережно випаровують, тоді охолоджують і добавляють кілька краплин концентрованої H_2SO_4 . Пробірку закривають пробкою з вставленою скляною паличкою, кінець якої змочують. Гідроген фторид, що утворюється, взаємодіє із склом, тому кінець палички мутніє.



11.2. Знебарвлення комплексного тіоціанату феруму(III).

У пробірку вносять 2-3 краплини розчину солі феруму (III) і стільки ж розчину натрій (чи амоній) тіоціанат. Спостерігають утворення комплексного тіоціанату феруму інтенсивно криваво-червоного кольору. Тоді добавляють кілька краплин розчину фториду. Спостерігають знебарвлення розчину. Реакції заважають фосфат-іони, які поводять себе аналогічно.





Аналіз суміші аніонів 1 групи.

Виявлення аніонів у суміші проводять здебільшого дробним методом. Тільки в особливо складних випадках використовують попереднє розділення аніонів. Оптимальною можна вважати наступну схему аналізу.

1. Попередні дослідження.

1.1. Визначення рН розчину (за допомогою індикаторного папірця). В кислих розчинах не можуть бути присутніми аніони летких кислот, а також аніони-відновники, якщо розчин має жовтий колір, притаманний хромат- чи біхромат-іонам.

1.2. Дія розчином барій хлориду в нейтральному й солянокислому середовищі. Якщо осад не утворюється в нейтральному середовищі, це свідчить про відсутній аніонів 1 групи. Утворення осаду в солянокислому середовищі дозволяє стверджувати про присутність сульфат-іонів.

1.3. Знебарвлення розчину калієюй перманганату (в сірчано кислому середовищі) дозволяє встановити присутність йонів-відновників. Якщо знебарвлення відбувається при нагріванні розчину (але не до температури кипіння!), то це може свідчити про присутність оксалат - іонів.

1.4. Виділення вільного йоду при взаємодії досліджуваного розчину з розчином йоду може свідчити про присутність окисників (хромат- чи арсенат-іонів).

1.5. Виділення бульбашок газу при дії на досліджуваний розчин розведеною хлористоводневою чи сульфатною кислотою вказує на присутність аніонів летких кислот (сульфіт-, тіосульфат- карбонат-іони).

2. Ідентифікація окремих аніонів.

2.1. Виявлення аніонів SO_3^{2-} та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Спочатку виявляють $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -іон дією розчином HCl та AgNO_3 (реакції 3.1). Якщо тіосульфат присутній, то проводять відділення дією надлишку розчину солі стронцій хлориду чи нітрату (тіосульфат-іони залишаються в розчині, а осаджуються йони сульфіту у вигляді SrSO_3). Осад відділяють, промивають водою, розчиняють у HCl і виявляють присутність SO_3^{2-} реакцією 2.2 .

2.2. Виявлення аніонів PO_4^{3-} проводять дією розчинами магnezіальної суміші та молібдату амонію (реакції 6.2 або 6.3). У випадку присутності в розчині йонів AsO_4^{3-} , їх маскують розчином винної кислоти.

2.3. Виявлення аніонів CO_3^{2-} проводять дією розведеною хлористоводневою чи сульфатною кислотою. Якщо присутні йони SO_3^{2-} та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, то досліджуваний розчин попередньо обробляють надлишком KMnO_4 (до рожевого забарвлення).

2.4. Виявлення аніонів $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ проводять реакцією утворення борноетилового ефіру, і спостерігають за кольором полум'я при його запалюванні.

2.5. Виявлення аніонів SiO_3^{2-} проводять, діючи сіллю NH_4Cl (кристали). При нагріванні має спостерігатись утворення драглистого осаду $\text{H}_2\text{SiO}_3^{2-}$.

2.6. Аніони F^- можна ідентифікувати за їх здатністю руйнувати комплексний тіоціанат феруму(III) (криваво-червоного забарвлення), що проявляється в його знебарвленні.

2. Аніони 2 аналітичної групи.

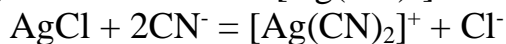
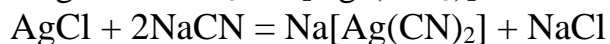
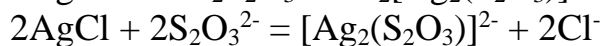
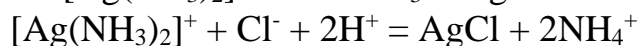
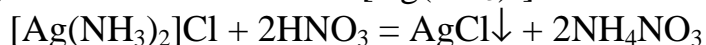
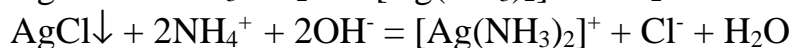
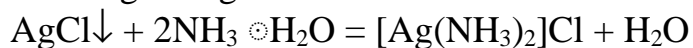
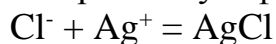
До другої групи відносять аніони, які з катіонами аргентуму утворюють солі, малорозчинні у воді та розведений нітратній кислоті. Важливо проводити розділення катіонів 1 і 2 аналітичних груп з азотнокислого середовища, інакше малорозчинні солі з йонами аргентуму можуть дати і деякі аніони 1 групи (зокрема, фосфат-, арсенат-, силікат-, тіосульфат-іони).

Важливіші реакції виявлення.

12. Реакції йонів Cl^- .

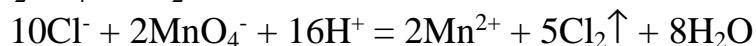
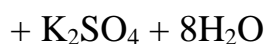
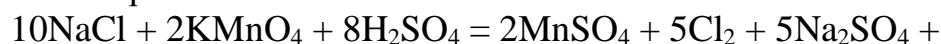
12.1 AgNO_3 –аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплину розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення білого осаду. Перевіряють його розчинність в розведений мінеральній кислоті, водному розчині амоніаку, розчинах натрій тіосульфату та амоній карбонату.



12.2. KMnO_4 – калій перманганат

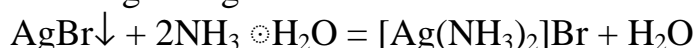
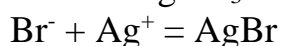
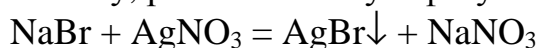
До 3-4 кристалів хлориду натрію (якщо аналізують водний розчин хлориду, то його попередньо випаровують досуха) додають 2-3 кристали KMnO_4 , а тоді 3-4 краплини концентрованої сульфатної кислоти і підігрівують (Обережно! У витяжці!). Краплину утвореної суміші переносять на йод-крохмальний папірець і спостерігають його потемніння.

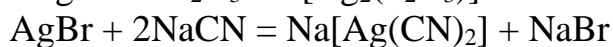
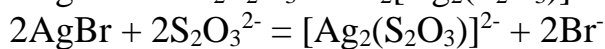
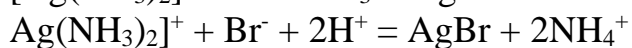
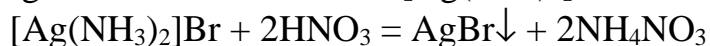
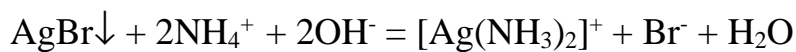


13. Реакції йонів Br^- .

13.1 AgNO_3 –аргентум нітрат.

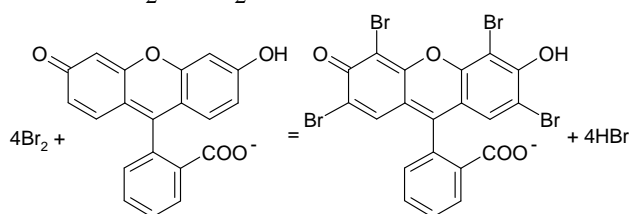
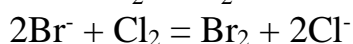
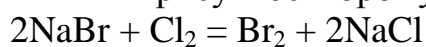
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплину розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення жовтуватого осаду. Перевіряють його розчинність в розведений мінеральній кислоті, водному розчині аміаку, розчинах тіосульфату натрію та карбонату амонію.





13.2. Cl_2 – розчин хлорної води.

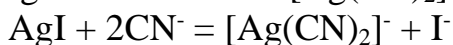
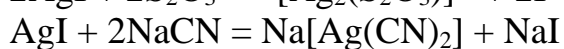
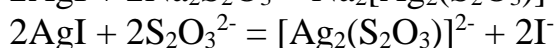
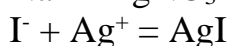
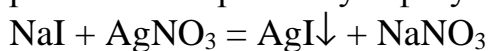
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають стільки ж хлорної води. Спостерігають утворення вільного бром, який добре екстрагується багатьма органічними розчинниками (бензен, хлороформ та ін.), забарвлюючи їх в оранжевий колір. Ідентифікувати бром можна також за допомогою флуоресцеїну, який в присутності бром змінює колір з жовтого на червоний.



14. Реакції йонів I^- .

14.1 AgNO_3 – аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення жовтого осаду. Перевіряють його розчинність в розведеній мінеральній кислоті, водному розчині амоніаку, розчинах натрій тіосульфату та амоній карбонату.



14.2. KMnO_4 – калій перманганат

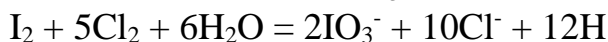
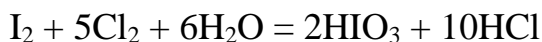
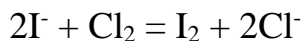
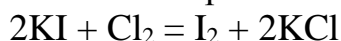
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину KI , додають по 2-3 краплини розчинів H_2SO_4 та KMnO_4 і трохи хлороформу. Після перемішування спостерігають забарвлення хлороформного шару (нижній шар) у червоно-фіолетовий колір внаслідок виділення йоду.



14.3. Cl_2 – розчин хлорної води.

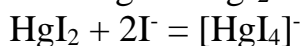
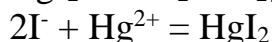
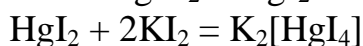
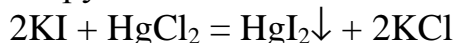
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають стільки ж хлорної води. Спостерігають утворення вільного йоду, який добре екстрагується багатьма органічними розчинниками (бензен, хлороформ та ін.), забарвлюючи їх в червоно-фіолетовий колір. Ідентифікувати йод можна також за посинінням

крохмалю (або йод-крохмального папірця). Якщо хлору ввести надлишок, то фіолетове забарвлення зникає.



14.4. HgCl_2 – ртутій (II) хлорид.

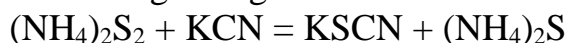
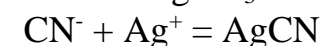
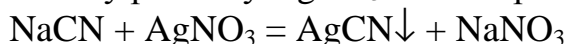
На фільтрувальний папір наносять по 1 краплині розчинів калій йодиду та ртутій (II) хлориду. Спостерігають утворення плями оранжево-червоного кольору.



15. Реакції йонів CN^- .

15.1 AgNO_3 – аргентум нітрат.

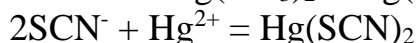
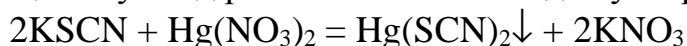
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину AgNO_3 . Спостерігають утворення білого сирнистого осаду.



16. Реакції йонів SCN^- .

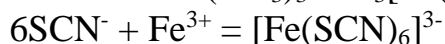
16.1. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – ртутій (II) нітрат.

У пробірку вносять по 3-5 краплин розчинів калій тіоціанату та ртутій (II) нітрату. Спостерігають утворення осаду білого кольору. При дії надлишку калій тіоціанату осад розчиняється внаслідок утворення комплексної сполуки.



16.2. Ферум (III) нітрат.

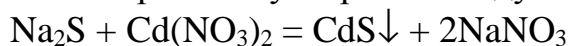
На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (III), краплю розведеного розчину HCl і 2-3 краплі розчину калій або амоній тіоціанату. У присутності Fe^{3+} з'являється червона пляма.

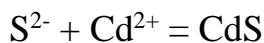


17. Реакції йонів S^{2-}

17.1. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – кадмій нітрат.

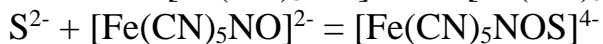
У пробірку вносять по 3-5 краплин розчинів Na_2S та кадмій нітрату $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Спостерігають утворення осаду характерного жовтого кольору.





17.2. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ –натрію нітропрусид.

У пробірку вносять 3-5 краплин розчину Na_2S , додають по 2-3 краплини розчинів натрію нітропрусиду та натрію гідроксиду. Спостерігають утворення комплексної сполуки червоно-фіолетового кольору.



Аналіз суміші аніонів 2 групи.

Аніони 2 групи можуть заважати виявленню один одного, тому їх ідентифікацію слід проводити в певній послідовності.

1. Виявлення S^{2-} -іонів проводять дією хлористоводневої кислоти. У присутності S^{2-} -іонів виділяється H_2S , який можна ідентифікувати за специфічним запахом (обережно, отруйна речовина!) або почорнінням фільтрувального паперу, змоченого сіллю плюмбуму при внесенні його в пари H_2S .

Якщо йіони S^{2-} виявлені, їх слід відділити, так як вони заважають ідентифікації інших аніонів групи. Для цього до досліджуваного розчину додають при нагріванні розчин цинку сульфату до повного осадження ZnS . Осад відділяють центрифугуванням, а в розчині виявляють інші аніони.

2. Виявлення SCN^- -іонів проводять дією розчину хлориду феруму(III). При наявності йонів SCN^- спостерігається інтенсивне кроваво-червоне забарвлення.

3. Виявлення I^- -іонів проводять дією хлорної води й хлороформу. У присутності йодид-іонів хлороформний шар (знизу!) забарвлюється у фіолетовий колір.

3. Аніони 3 аналітичної групи.

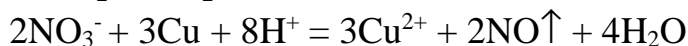
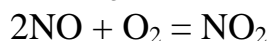
Аніони 3 аналітичної групи не мають групового реагенту. Для їх виявлення використовують дію розчином дифеніламіну в сильно кислому середовищі. Схожу реакцію дають лише хромат- (біхромат-)іони.

Важливіші реакції виявлення.

18. Реакції йонів NO_3^- .

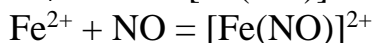
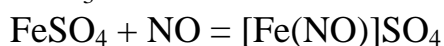
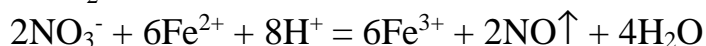
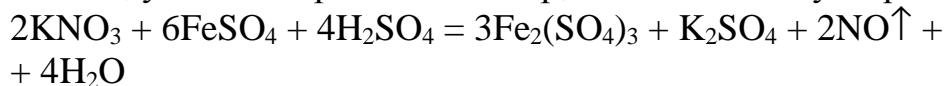
18.1. Металічна мідь.

Очищені металічні стружки поміщають у пробірку, додають (обережно!) 0,5-1 мл концентрованої H_2SO_4 та 3-5 краплин розчину калій нітрату. Суміш нагрівають: спостерігають виділення діоксиду нітрогену NO_2 бурого кольору. Реакцію проводять у витяжній шафі!



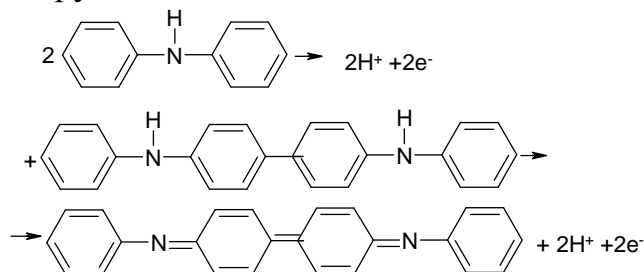
18.2. FeSO_4 – ферум(II) сульфат.

У пробірку поміщають 5-6 краплин розчину KNO_3 , 7-8 краплин насиченого розчину FeSO_4 , перемішують і обережно по стінках пробірки вливають концентрованої H_2SO_4 . Спостерігають забарвлення межі розділу водного шару і H_2SO_4 , у темно-коричневий колір, що викликано утворенням $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.



18.3. Дифеніламін.

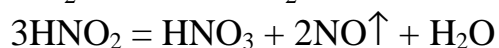
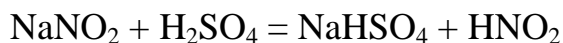
У пробірку вносять 2-3 краплини розчину дифеніламіну, а тоді 1 краплину розчину KNO_3 . Спостерігають утворення на стінках пробірки сполуки синього кольору. Реакції заважають інші окисники (зокрема, аніони NO_2^-).



19. Реакції йонів NO_2^- .

19.1. Реакція з кислотами

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину NaNO_2 і 1-2 краплини розчину H_2SO_4 . Спостерігають виділення оксиду нітрогену NO_2 бурого кольору. Реакцію проводять у витяжній шафі!



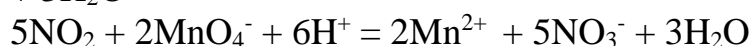
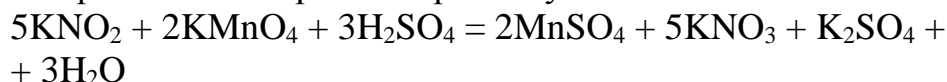
19.2. Металічний алюміній

У пробірку поміщають по 3-5 краплин розчину NaNO_2 і концентрованого розчину натрій гідроксиду. До суміші додають шматок алюмінію і нагрівають. Виділяється амоніак, який ідентифікують внесенням до отвору пробірки змоченого водою червоного лакмусового папірця (колір його змінюється на синій). Йони NO_3^- поведуться аналогічно.



19.3. KMnO_4 – калію перманганат.

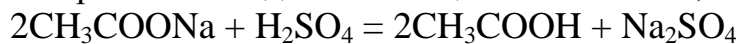
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину KNO_2 , додають 2-3 краплини розчинів H_2SO_4 та 1-2 краплини розчину KMnO_4 . Після перемішування спостерігають знебарвлення розчину KMnO_4 .



20. Реакції йонів CH_3COO^- .

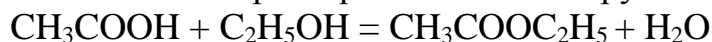
20.1. H_2SO_4 – розведена сульфатна кислота

До 5-6 мл розчину натрій ацетату додають 3-4 мл розведеної H_2SO_4 і обережно нагрівають. Виділяється ацетатна кислота, яку розпізнають за специфічним запахом.



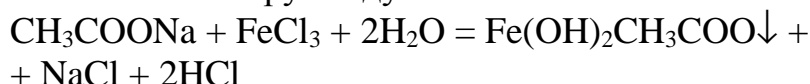
20.2. Реакція утворення естерів

До 5-6 мл розчину натрій ацетату додають 3-4 мл концентрованої H_2SO_4 і стільки ж амілового спирту. Суміш обережно нагрівають на водяній бані, після чого виливають у холодну воду. Спостерігається утворення амілацетату, який розпізнають за характерним запахом “грушевої есенції”.



20.3. FeCl_3 – феруму(III) хлорид

У пробірку поміщають 5-6 краплин розчину FeCl_3 , додають стільки ж краплин розчину натрій ацетату, розводять суміш 1-2 мл дистильованої води і кип'ятять. Спостерігають утворення оранжево-червоного кольору в розчині, а тоді появу такого ж кольору осаду.



2.3. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ ДЕЯКИХ РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТІВ

2.3.1 АНАЛІЗ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

Сплав являє собою твердий розчин кількох металів, або металів і неметалів. В технічно чистих металах вміст основного компонента (метала) складає 95-97%, а інколи доходить до 99,99% і більше. Вміст окремих металів в сплавах, звичайно, становить від кількох десятих процента до кількох процентів. Властивості сплавів залежать як від складу, так і від їх структури. Метали і їх сплави визначаються за такими фізичними ознаками: блиск, твердість, колір, ковкість, інколи магнітність. Залежно від основи (металу, який переважає) сплави поділяють:

а) чорні сплави (на основі заліза) – чавун, сталь, надтверді сплави. Сплави заліза розчиняються в хлоридній та сульфатній кислотах. Концентрована HNO_3 робить “пасивним” залізо і його сплави. Деякі сплави заліза розчиняються в “царській горілці”. Іноді доводиться користуватись окислювачами при розчиненні сплавів в хлоридній та сульфатній кислотах,

б) кольорові сплави (на основі міді) - бронзи, латунь, мельхіор, нейзильбер.

в) легкі сплави (на основі алюмінію та магнію) – дюралюміній, магналій, силумін.

г) важкі сплави (на основі свинцю та олова)– бабіти, припої, друкарські сплави.

Пробу металу необхідно перш за все подрібнити. Якщо стружка забруднена маслом, її необхідно промити органічним розчинником, а потім провести попередні дослідження.

Вибір розчинника. Розчинність зразку в тому чи іншому розчиннику часто являється характерною ознакою того чи іншого металу.

Невеликі кількості порошку або стружки досліджуваного зразку набирають в 5 пробірок і поступово додають:

в першу пробірку - воду

у другу - HCl (1:1);

у третю - HNO_3 (1:2);

в четверту - $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ (1:3);

в п'яту - 6 М розчин NaOH .

Кожну з цих пробірок нагрівають протягом 3-5 хв. на водяній бані або обережно на невеликому полум'ї пальника, час від часу збовтуючи вміст пробірки. Відмічають, в якій із пробірок проба розчиняється повністю. На основі результатів розчинення можна прийти до наступних висновків:

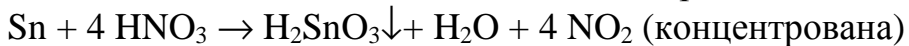
1) якщо зразок розчинився у воді, він складається з лужних і лужноземельних металів;

2) розчинення зразку в HCl з виділенням водню вказує на вміст металів, розміщених в ряді напруги вліво від водню. Хімічно чисті цинк і свинець погано розчиняються в HCl (1:1) і не розчиняються в ній метали, розміщені в ряді напруги вправо від водню, однак, мідь і ртуть частково розчиняються.

Часто також при розчиненні в HCl утворюється нерозчинний темний осад, який складається з вуглецю, карбідів, силіцидів. Цей осад відфільтровують і досліджують

окремо. Крім цього при розчиненні в HCl можуть бути загублені As, P, S, Si, так як вони утворюють при цьому газоподібні сполуки: AsH_3 , PH_3 , H_2S , SiH_4 .

3) при дії HNO_3 (1:2) при нагріванні виділяються білі аморфні осад метасурм'яної і метасурм'яної кислот: всі інші метали розчиняються, крім олова й платини.



4) “царська горілка” розчиняє всі метали й більшість сплавів. Нітратна кислота, яка входить в склад “царської горілки” при нагріванні окислює хлоридну кислоту до вільного хлору, який тут же дуже активно взаємодіє з усіма металами, навіть з платиною.

5) в лугах легко розчинні алюміній, цинк, дещо важче – олово, миш'як. Деякі сплави нерозчинні ні в одному з перерахованих розчинників, тому для їх розчинення приходиться застосовувати суміші кислот, таких як сульфатна з фосфорною і хлорною кислотами або суміш нітратної й плавикової кислот та інші. Для розкладу сплавів, які містять велику кількість кремнію і силікатів, їх сплавляють з содою у співвідношенні (1:6) або із сумішшю натрій - калій карбонатів. Реакція відбувається за таким рівнянням:



Сплав охолоджують, обробляють концентрованою хлоридною кислотою й розчин випарюють досуха. Сухий залишок розчиняють у 2 М хлоридній кислоті, відфільтровують осад, а в розчині виявляють катіони, які входили до складу силікатів.

Після переведення сплаву у розчин, проводять пробні реакції на катіони дробним методом, попередньо нейтралізувавши досліджуваний розчин до слабо кислого середовища. При розчиненні сплаву у нітратній кислоті (царській горілці) надлишок її видаляють випаровуванням до “вологих солей”.

2.3.2. РЕЧОВИНИ, РОЗЧИННІ У ВОДІ (СОЛІ, МІНЕРАЛЬНІ ДОБРИВА)

Аналіз невідомої речовини дає можливість виявити, які катіони й аніони входять до її складу, і встановити хімічну формулу речовини.

Взяту для аналізу суху сполуку слід уважно розглянути й визначити деякі її властивості, звертаючи увагу на колір та кристалічну структуру. Забарвлення й характер кристалів можуть бути додатковим фактором при визначенні даної сполуки. Якщо кристалики рожеві, можна передбачити сполуку марганцю. Зелений колір мають сполуки нікелю та хрому. Синьо-блакитний колір – сполуки купруму, червоний колір – сполуки кобальту, жовто-коричневий та жовто-зелений – сполуки феруму.

Досліджуваний зразок розділяють на дві частини: першу використовують для виявлення катіонів і аніонів, а другу – для проведення повторних досліджень.

Сушу речовину розчиняють в дистильованій воді і перевіряють кислотність розчину індикатором. Посиніння лакмусового папірця, наприклад, покаже, що дана сполука являє собою:

- а) розчин у воді гідроксиду або окису металу;
- б) розчин солі сильної основи і слабкої кислоти.

Якщо індикатор покаже кисле середовище, то можуть бути присутніми солі сильної кислоти і слабкої основи.

Після визначення середовища приступають до виявлення катіонів і аніонів. З окремих проб за допомогою групових і деяких загально аналітичних реакцій визначають належність до тієї чи іншої групи катіонів чи аніонів. Потім характерними реакціями виявляють окремі катіони чи аніони даної групи.

2.3.3. АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ, НЕРОЗЧИННОЇ У ВОДІ

При аналізі сухої речовини, що не розчиняється у воді, перед аналітиком ставиться завдання підібрати відповідний розчинник і умови розчинення.

Для цього невелику порцію досліджуваної речовини обробляють (на холоді або при нагріванні) невеликою кількістю 2 М мінеральної кислоти (хлоридної, сульфатної, нітратної). Якщо досліджувана речовина розчиняється в будь-якій з цих кислот, то тоді аналізують розчин на виявлення катіонів за методикою, описаною в пункті 3.2. Але при аналізі такого розчину слід пам'ятати:

- 1) що розчин має кислу реакцію;
- 2) що даний розчин не містить катіонів 1 групи.
- 3) якщо при розчиненні в кислоті виділяються бульбашки газу, то досліджувана речовина може бути сіллю карбонатної, сульфатної(IV), сульфідної (сірководневої) та інших кислот.
- 4) коли речовина розчинилася в хлоридній кислоті, то в розчині не може бути катіонів II групи; коли розчинилася в сульфатній, то відсутні катіони III групи та йон Pb^{2+} .
- 5) деякі солі гідролізуються і, коли додати кислоти, легко переходять у розчин (солі стануму, бісмуту, феруму та інші).

2.4. АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Якісний аналіз органічних сполук тісно пов'язаний з якісним аналізом неорганічних речовин, але має ряд характерних особливостей: складність складу і відмінність в будові органічних речовин від неорганічних, однотипність властивостей органічних речовин одного класу та інші. Якісний аналіз невідомої органічної сполуки складається з етапу перевірки або виявлення присутності тих чи інших хімічних елементів – **елементний** аналіз, встановлення присутності тих чи інших функціональних груп – **функціональний** аналіз, визначення класу органічної сполуки – **молекулярний** аналіз та **ідентифікація** індивідуальної сполуки.

При аналізі органічних речовин використовують переважно хроматографічні методи, але в багатьох випадках можна скористатись і хімічними методами якісного аналізу.

Якісний елементний аналіз органічних речовин.

Переважним чином до складу органічних речовини входить карбон, гідроген, кисень, нітроген. Для проведення якісного аналізу необхідно перевести органічні речовини в неорганічні сполуки.

Визначення карбону.

Невелику кількість органічної речовини змішують з великим надлишком прокаленого купрум (II) оксиду. Суміш поміщають в пробірку, закриту пробкою із вставленою скляною трубкою, наповненою CuSO_4 . Вільний кінець трубки вставляють у насичений розчин гідроксиду кальцію. Вміст пробірки нагрівають. Виділення диоксиду карбону визиває помутніння розчину барій гідроксиду, а пари води - посиніння купрум (II) сульфату.

Визначення нітрогену. 5-10 мг органічної речовини (наприклад, сечовини) поміщають в суху пробірку, додають металічного натрію (обережно!) і нагрівають до однорідного стану. Після остивання пробірки додають 5 краплин етанолу. Після закінчення виділення газу додають 5 краплин води і нагрівають до розчинення. Тоді додають краплями розчини фенолфталеїну і феруму (II) сульфату. В центр листа фільтрувального паперу наносять краплину мутного розчину з пробірки, а тоді краплину 2М розчину HCl . Синій колір плями свідчить про присутність в зразку нітрогену.

Визначення сульфур. Декілька кристалів органічної речовини (наприклад, стрептоцид, сульфанілова кислота) поміщають в суху пробірку, додають металічного натрію (обережно!) і нагрівають, встановлюючи пробірку вертикально. Після остивання пробірки додають 5 краплин етанолу. Після закінчення виділення газу додають 5 краплин води і нагрівають до розчинення. Рідину наносять в 2 різні місця фільтрувального паперу. Так як в рідині сульфур міститься у вигляді сульфідів, то його виявляють дією плюмбуму ацетату (появляється темно-коричнєве забарвлення) та нітропрусиду (появляється червоно-фіалкове забарвлення).

Нижче приводимо приклади виконання якісних реакцій **функціонального аналізу** деяких органічних речовин.

Виявлення вуглеводнів.

Аналіт змішують з великим надлишком прокаленого оксиду купруму і суміш поміщають в пробірку, закриту пробкою із вставленою скляною трубкою. Вільний кінець трубки вставляють у насичений розчин гідроксиду кальцію. Вміст пробірки сильно нагрівають і спостерігають помутніння розчин гідроксиду внаслідок виділення газу.

Про наявність гідрогену можна судити по утворенню краплин води у верхній частині пробірки. Але надійніше виявляти гідроген прокалюванням суміші досліджуваної речовини із сульфітом чи тіосульфатом натрію. Виділяється сірководень, який ідентифікують або по запаху (тухлих яєць) або утворенню чорного осаду при пропусканні газу через розчин солі плюмбуму.

Для виявлення алкенів, до досліджуваного розчину добавляють 30% розчин SbCl_3 у хлороформі і спостерігають появу жовто-коричневого кольору. Надійним є також метод, що базується на здатності алкенів знебарвлювати розчин бром.

Виявлення фенолів.

1. Феноли реагують із ферум (III) хлоридом (1%-розчин), утворюючи інтенсивно-забарвлені комплексні сполуки (фіалкового чи синього кольору). Інтенсивність кольору підвищується із збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулах фенолів.

2. За реакцією Лібермана можна виявляти фенол і його похідні. Для цього кілька крапель досліджуваного розчину добавляють в пробірку і випаровують. В окремій пробірці готують 1% розчин NaNO_2 в концентрованій H_2SO_4 . Кілька крапель цієї суміші додають до випареного досліджуваного розчину. Через 3-4 хв. додають (**дуже обережно!**) краплю дистильованої води і створюють лужне середовище 4 М розчином NaOH . Поява фіолетово-синього забарвлення, яке переходить в червоний, а потім в зелений свідчить про наявність фенолу.

Виявлення етерів.

Розчин йоду в дисульфіді сульфуру об'ємом 1-2 мл вносять в пробірку і добавляють до нього 0,5-1 мл досліджуваного зразка. При наявності в зразку етеру спостерігається зміна кольору розчину йоду з фіолетового-червоного до світло-жовтого.

Виявлення альдегідів.

1. Невелику кількість хромотропової кислоти розчиняють у декількох мілілітрах концентрованої сульфатної кислоти. До цього розчину добавляють одну краплину досліджуваного розчину і нагрівають на водяній бані до 60°C . У присутності формальдегіду спостерігається інтенсивно синє забарвлення.

2. Для виявлення ацетальдегіду використовують суміш 1 мл 1%-ного розчину диметиламіну і 1 мл 1%-ного розчину натрій нітропрусида. Присутність у зразку ацетальдегіду стверджується появою синього кольору, що повільно переходить у фіалкову.

Виявлення кетонів.

Для виявлення кетонів розчиняють декілька м-динітробензолу в етанолі, добавляють 3-5 краплин 15%-ного розчину натрій гідроксиду і декілька краплин досліджуваного зразка. Спостерігають появу продукту червоно-фіолетового кольору.

Для ідентифікації ацетону досліджуваний зразок розчиняють в 5 мл води, додають 2 мл 1% розчину натрій нітропрусиду і 10 краплин 15% розчину натрій гідроксиду. При наявності ацетону спостерігається поява коричнево-червоного кольору.

Виявлення органічних кислот.

До невеликої кількості досліджуваного зразка додають надлишок метанолу (можна використати абсолютний етанол) і концентрованої сульфатної кислоти. Суміш обережно нагрівають протягом 2 хвилин, охолоджують і виливають у розчин карбонату натрію. Присутність карбонових кислот установлюють за характерним фруктовим запахом.

Виявлення амінів.

Розчин нікель сульфату (7,7 г/л) змішують з 1% етанольним розчином диметилглюксиму, осад відфільтровують, а до розчину додають зразок, що містить амін. Спостерігають утворення червоного осаду діацетилдіоксимату нікелю.

2.5. ТЕСТ-МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Тест - швидка та проста оцінка наявності та (або) вмісту хімічних компонентів досліджуваного зразку за допомогою тест-засобів. Загальний принцип більшості тест-методів полягає у використанні кольорових реакцій за умов, які дозволяють просто і швидко зафіксувати ефект реакції – візуально, рідше – за допомогою спеціальних пристроїв.

За принципом дії тест-методи можна умовно поділити на хімічні, біохімічні і біологічні. В основі хімічних тест-методів лежать реакції і реагенти, які дозволяють візуально або за допомогою портативного пристрою спостерігати аналітичний ефект. Біохімічні включають ферментні і імунологічні методи. Біологічні ґрунтовані на використанні мікроорганізмів, комах та більш високоорганізованих організмів.

Історично першими поширеними формами аналітичних реагентів для тест-систем є кислотно-основні індикаторні папірці для визначення кислотності (pH). Розвиток діагностичних тестів почався з появи індикаторних папірців для визначення глюкози в сечі (50-і роки 20 ст.). В останній час інтенсивно розвиваються тест-методи визначення неорганічних і органічних забруднювачів природних об'єктів.

Аналітичні реакції проводять на різного роду носіях: паперах, силікагелях, іонообмінниках. Найбільш поширеними носіями є волокнисті матеріали, наповнені іонообмінниками, які володіють високими сорбційними і кінетичними властивостями, а також стійкістю до хімічних і механічних взаємодій. Основою створення тест-засобів є іммобілізація реагентів на твердих основах. Відомі чотири методи закріплення реагентів на поверхні інертних матриць, які застосовуються в тест-методах: хімічна іммобілізація (ковалентне закріплення),

імпрегнування, фізична іммобілізація (фізична адсорбція і абсорбція), золь-гель метод.

Фізична іммобілізація. Відносно слабка фіксація адсорбційно закріплених водорозчинних реагентів на поверхні носія і за рахунок цього часткове змішування їх при контакті з розчином, що і є головним недоліком даного методу іммобілізації. Надають перевагу малорозчинним у воді реагентам, так як вони утворюють більш стійкі при зберіганні тест-форми. При іммобілізації цих реагентів використовують їх розчини в органічних розчинниках або наносять на носії у вигляді тонкодисперсного порошка.

Хімічна іммобілізація. В 1964р. був запропонований спосіб одержання кислотно-основних папірців із ковалентним закріпленням індикатора на папір-основу. Згодом був запропонований технічно легший спосіб одержання індикаторних папірців. В якості носіїв використовують уже хроматографічний папір, модифікований гліцидилметакрилатом і епіхлоргідрином. Папір насичують етанольним розчином метилового червоного, етилового червоного, бутилового червоного та ін. висушують і піддають термічній обробці при 140°C протягом 0,5-1 год. промивають папір еталоном і знов висушують. Одержаний папір використовується для тест-визначення заліза, міді, ртуті, цинку. Ковалентні закріплення реагентів, на відміну від адсорбційних, призводять до того, що їх можна використовувати неодноразово, після руйнування утвореного при визначенні комплексу, наприклад, промивання водою або кислотою.

В хімічних тест-методах присутність чи концентрацію компонентів визначають, як правило, візуально або за допомогою спеціальних пристроїв за інтенсивністю забарвлення носія або ж рідини, після внесення в неї реагентів. Для концентрування продуктів реакції через носій пропускають певний об'єм проби або перемішують розчин з носієм для сорбції визначуваного компоненту.

Зручним є використання готових сумішей реактивів у вигляді таблеток чи порошків. Але самим простим методом визначення концентрації є занурення в досліджуваний розчин індикаторних папірців (ІП), які насичені необхідними реактивами. ІП є дуже практичними і простими у виготовленні.

Оцінка інтенсивності забарвлення реакційної основи. Одним із найпоширеніших методів визначення концентрації є тест-системи, в яких аналітичний реагент іммобілізований на твердих носіях і, як правило, це є целюлозний папір. Вміст компонентів визначають по інтенсивності забарвлення, яке виникає після контактування носія з досліджуваною рідиною, шляхом порівняння її з кольоровою шкалою (рис.9).

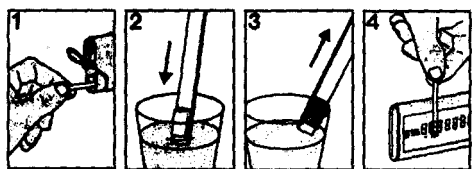


Рис. 9. Процедура тестування досліджуваного розчину

Такі тест-системи придатні і для більш складних аналізів, наприклад, визначення кислотності атмосферних осадів (рис.10).

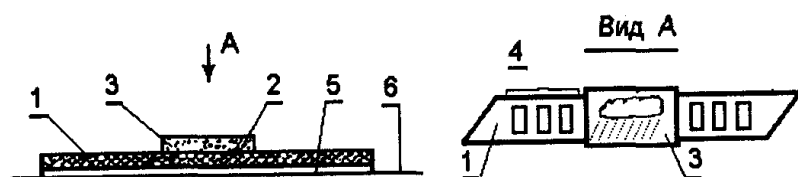
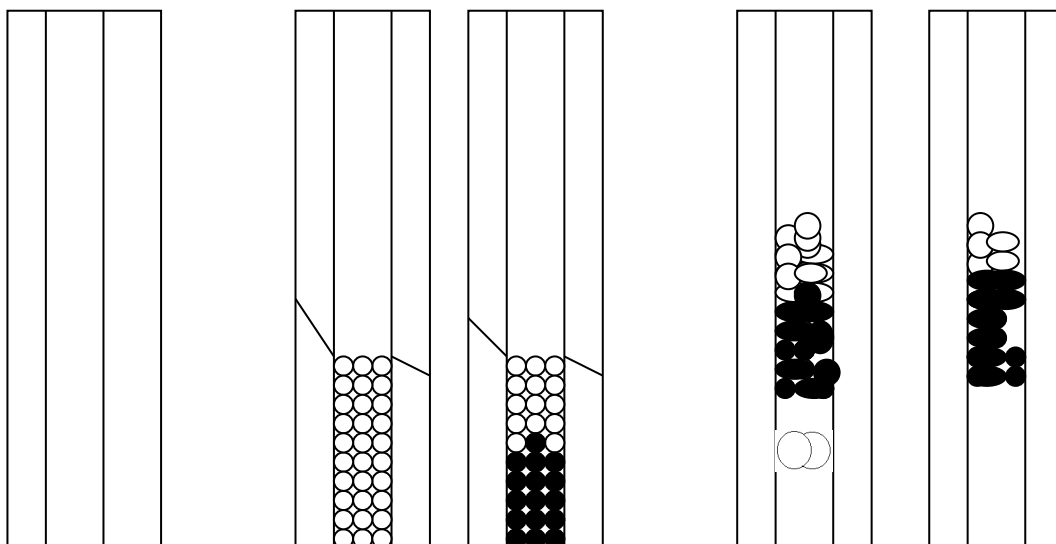


Рис. 10. Екологічний індикатор кислотності атмосферних осадів

Вимірювання довжини забарвленої чи знебарвленої зони паперових тест-смужок. Залежність площі забарвленої плями від концентрації визначають у паперовій хроматографії (пляма досліджуваної речовини знаходиться у вужчій частині паперу, де її і вимірюють). Ці ж принципи використані і тест-методах аналізу, але на відміну від паперової хроматографії, використовують носії, які вже містять реагенти, а рухомою фазою є досліджувана рідина. Місце контакту рідини та реакційного папірця обмежують прозорою полімерною плівкою. При піднятті досліджуваної рідини за рахунок капілярних сил по ІП, досліджуваний компонент утворює малорозчинні сполуки з реагентом, який нанесений на папір. При цьому на тест-смужці утворюється забарвлена чи знебарвлена зона, площа поверхні чи довжина якої пропорційна концентрації (див. рис. 11).



Для визначення концентрації даним методом сформовані спеціальні вимоги для підбору імпрегуюваних на папері реактивів:

Мала розчинність у воді іммобілізованих на папері реагентів (при різних значеннях рН та іонній силі розчину).

Мала розчинність утвореного на папері продукту реакції ($K_s \leq 10^{-10}$). Продукт реакції, який утворюється, повинен залишатись в порах паперу на місці його утворення та не вимиватись потоком рухливої рідини.

У випадку забарвлених реагентів чи з'єднань, продукт реакції повинен бути або забарвлений або знебарвлений з контрастністю $\Delta\lambda \geq 60$ нм, так як менша контрастність перешкоджає візуальному аналізу довжини забарвленої зони продукту реакції.

Швидкість реакції повинна бути достатньою для утворення продуктів реакції (3-5 хв.) .

Основна перевага тест-систем – можливість швидкого якісного і кількісного аналізу в польових та екстремальних умовах. Головним недоліком їх є обмежена селективність та невисока точність визначення.

Розроблено широкий асортимент тест-систем: індикаторні трубки (ІТ), індикаторні пінополіуретани (ППУ), індикаторні порошки (ІП), реагентні індикаторні папірці (РІП), силікагельні таблетки (СТ), диски з волокнистих сорбентів, наповнені йонітами (ВС). Кожна з форм має свої переваги щодо чутливості та вибіркового тестування об'єктів (табл. 11).

Таблиця 11

Визначення ідеяких інгредієнтів у зразках вод за допомогою тест-засобів

Визначувана речовина	Межа виявлення, мг/л (форма)				
	ІТ	ППУ	ІП	РІП	ВС
Аніонні ПАР	18	1		100	
Катіонні ПАР	10	0,4		0,1	
Фенол		0,01	0,001	0,01	
Ферум ()	0,05	0,02		0,01	0,1
Кобальт	0,06	0,1	0,06	0,05	0,05
Купрум	0,06		0,001	0,001	0,05
Нітрат	10			5	
Нітрит	0,5	0,3		0,01	

РОЗДІЛ 3. ТИТРИМЕТРІЯ

3.1. Відбір і підготовка проб.

Аналітичне дослідження включає ряд послідовних операцій, результатом яких є отримання достовірних даних відносно якісного і кількісного складу зразку. До основних етапів аналітичного дослідження відносять:

1. Відбір представницької проби досліджуваного зразку;
2. Отримання інформації стосовно якісного складу проби;
3. Вибір оптимального методу кількісного визначення відповідних компонентів;
4. Обробка проби для її перетворення в зручну для визначення форму;
5. Вимірювання аналітичного сигналу, за яким визначається кількість компоненту;
6. Обчислення і статистична обробка отриманих результатів.

Класифікація проб.

Реальні зразки зазвичай не бувають однорідними. Тому відбір середньої проби і правильна її підготовка мають важливе значення. Якщо проба взята невірно і не характеризує досліджуваний об'єкт як єдине ціле, то результат аналізу в жодному випадку буде невірним. Щоб проба була представницькою, вона повинна адекватно відображати загальний склад досліджуваного об'єкту, враховувати всі особливості розподілу компонентів в пробі. Розрізняють наступні види проб:

Середня (або первинна) проба – невелика кількість речовини, середній склад якої ідентичний середньому хімічному складу всього досліджуваного об'єкту.

Проба матеріалу, представлена в лабораторію, називається лабораторною пробою. Інколи з неї відбирають аналітичні проби для визначення того чи іншого компоненту, а також для повторних визначень.

Спосіб відбору проб залежить від агрегатного стану і ступеня однорідності досліджуваного об'єкту. Найпростіше відбирати проби газів та рідин; найважче – проби крупнозернистих і великих шматків твердих матеріалів.

Відбір проби газів здійснюють за допомогою скляних (рідше металічних) газових піпеток. В системах, що знаходяться під вакуумом, проби відбирають в евакуйовані посудини – аспіратори. Розрізняють наступні види проб газів:

Середня проба газу – характеризує середній склад потоку газу за даний період часу. При зміні швидкості потоку змінюється і час відбору проби.

Верхня, центральна, нижня проба – відбирається із різних частин апарату або горизонтально розміщеної трубки.

Складна проба – суміш різних проб, взятих в різний час із одного й того ж апарату.

Періодична проба – відбирається через певний проміжок часу.

Разова проба – відбирають із балону, цистерни.

Відбір проби рідин. Рідини можуть бути гомогенні і гетерогенні. Перші відбирають піпетками, бюретками чи мірними колбами. Інколи відбирають пробу на різній глибині батометрами, які являють собою циліндричну ємність 1 – 3 л, закриту зверху і знизу. Гетерогенні рідкі проби відбирають по об'єму і масі. Рідину або гомогенізують (змінюючи температуру, перемішуючи, піддаючи вібраційній дії) або, навпаки, дають осаду осісти.

Відбір проби твердих речовин. Тверді проби використовують у вигляді порошоків, а також шматків різного розміру, стержнів, злитків, зазвичай – неоднорідних. Тому відбирають достатньо велику кількість первинної проби, яку за певними правилами переводять у лабораторну пробу. Обов'язковою стадією є гомогенізація проби. Для цього первинну пробу подрібнюють в кульових млинах, ступках (фарфорових, агатових, кварцевих). Тоді її добре перемішують і скорочують квартуванням, шаховим способом або за допомогою спеціальних механічних пристроїв.

Щоб провести аналіз проби, її необхідно перевести в зручну для аналізу форму (найчастіше – розчинну). Це надзвичайно відповідальний етап при проведенні хімічного аналізу. Найчастіше проводять три етапи підготовки проби до аналізу:

1. Висушування;
2. Розклад;
3. Видалення сторонніх (тих, що заважають аналізу) компонентів.

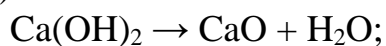
Зразок містить змінну кількість води. Це може бути хімічно незв'язана вода:

- а) адсорбована на поверхні проби твердої речовини;
- б) сорбована щілинами і капілярами аморфних речовин;
- в) оклюдована порожнинами мінералів, руд, гірських порід.

Кількість води змінюється в залежності від температури, вологості, способу відбору проби, її зберігання, ступеню подрібнення тощо.

Крім того, в зразку може бути хімічно зв'язана вода:

- а) кристалізаційна вода ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);
- б) конституційна вода (гідроксиди, оксигенвмісні кислоти, кислі та основні солі):



Для видалення води найчастіше зразок висушують в сушильних шафах до сталої маси при температурі 105 – 120 °С. Інколи пробу сушать в ексікаторах, наповнених $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (драйєрит), CaCl_2 , P_2O_5 . Можна використати вакуумну сушку або мікрохвильове випромінювання.

Переведення проби в розчин.

При розчиненні проби слід врахувати її хімічний склад, хімічні властивості визначуваних компонентів, природу основи (матриці),

Розрізняють “сухі” (термічний розклад, сплавлення, спікання) і “мокрі” (розчинення в кислотах, лугах) способи розкладу проб.

В таблиці приведено найбільш поширені рідкі реагенти для розчинення деяких твердих проб.

Табл.

Реагенти для розчинення твердих проб

Кислота	Об'єкт
HCl	Метали, оксиди металів, залізні руди, карбонати, органічні аміни.
HF	Силікатні породи, мінерали, скла, кераміка.
HNO ₃ (к)	Метали (окрім Au, Pt, Cr, Al, сплави, сульфідів),

	арсеніди, органічні сполуки).
H_2SO_4 (к)	Метали (Sb, Sn), оксиди металів, арсеніди, феротитан, органічні сполуки.
HClO_4 (к)	Сплави заліза, нержавіюча сталь.
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Більшість неорганічних речовин, органічні сполуки.
$\text{HF} + \text{HNO}_3$	Сплави W, Mo, Ta, Zr, силікати, феромолібден.
$\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	Сплави рідких та розсіяних елементів, кераміка.
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1)	Au, Pt, Pd, сульфідні руди, органічні сполуки.
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Феросплави, залізні руди.
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2$	Метали (Zn, Sb), деякі органічні сполуки.

Рідше використовуються “сухі” методи, так як тут можливе зростання похибки внаслідок втрати летких сполук при високотемпературній обробці та забруднення проби введенням великих надлишків плавнів. При сплавленні пробу змішують з 8-10 кратною кількістю плавня і нагрівають до 300 – 1000 °С. Приклади використання сплавлення для пробопідготовки деяких об’єктів приведено в таблиці

Табл.

Умови сплавлення деяких проб

Плавні	Температура	Об’єкти	Тигель
Na_2CO_3	853	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
K_2CO_3	903	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
KOH	380	Карбіди, силікати	Au, Ag, Ni
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1000 – 11000	Алюмосилікати, кисневі сполуки Al, Sn, Zn, PЗЕ	Pt
B_2O_3	577	Силікати, оксиди металів	Pt

При аналізі органічних речовин використовують термічний розклад без (піроліз) і в присутності (сухе озолення) речовин, що реагують із сполукою.

Піроліз ведуть в присутності інертного газу (азот, гелій) або у вакуумі. Вперше його було використано при аналізі каучуку. Для сухого озолення найчастіше використовують кисень. Для зменшення леткості компонентів додають H_2SO_4 , інколи карбонати або оксиди лужних металів. Рідше проводять розклад з використанням відновлення воднем чи аміаком.

3.2. Принцип методу

Титриметричний аналіз базується на тому, що речовини реагують між собою згідно своїх хімічних еквівалентів. Назва методу зв’язана із словом “титр” (французьке “titre”) - одним з способів вираження концентрації розчину (г/см^3 чи г/мл). Звідси: процес приливання одного розчину (який міститься в бюретці) до іншого розчину для визначення концентрації одного з них називають **титруванням**, а розчин з точно відомою концентрацією - **титрованим** (стандартним).

Методи титриметрії класифікують за типом реакції, покладеної в основу методу (кисотно-основна, окисно-відновна, осаджувальна, комплексоутворююча), за робочим розчином методу (наприклад: аргентометрія, хроматометрія, йодометрія); за способом титрування (пряма та непряма, методи заміщення та залишків).

Так як при титруванні витрачається кількість реагенту, еквівалентна кількості титруємої речовини, необхідно вміти зафіксувати кінець реакції (точку еквівалентності). Точку еквівалентності вираховують за допомогою кривих титрування - графічних залежностей зміни якогось параметру системи, зв'язаного з концентрацією визначуваної речовини (наприклад: рН, потенціалу), від складу розчину в процесі титрування (рис.12). На будь-якій кривій є область різкої зміни розрахованого параметру, що називається **стрибком** титрування. Здебільшого точка еквівалентності знаходиться посередині стрибка титрування. Практично за допомогою індикатора визначають не точку еквівалентності, а точку кінця титрування. Якщо індикатор підібраний вірно, то різниця між цими точками незначна (індикаторна похибка близька до нуля).

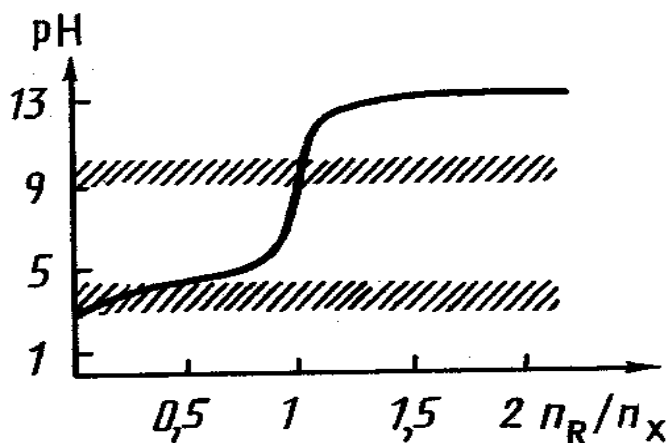


Рис. 12. Типова крива титрування в кислотно-основному методі

При вивченні будь-якого методу титриметрії треба звертати увагу на такі питання: а) засвоєння суті методу і тих теоретичних питань, на основі яких ґрунтується даний метод; б) ознайомлення з методикою й умовами виконання аналізу (виготовлення робочих розчинів, вивчення хімічних реакцій тощо); в) для аналізу яких речовин або складових частин суміші даний метод можна застосовувати.

Чітке уявлення процесів, які відбуваються під час аналізу, знання хімічних і фізичних властивостей утворюваних при цьому сполук є запорукою уникнення помилок.

В методі титриметрії визначення кількості досліджуваної речовини або її складової частини в основному встановлюється проведенням певної хімічної реакції визначуваної речовини з відповідним реагентом. При цьому на основі відомих концентрації та об'єму витраченого на реакцію реагенту обчисленням встановлюється вміст визначуваної речовини в досліджуваному розчині.

Для виконання кількісного аналізу методом титриметрії треба добре ознайомитися з вимірювальним посудом (піпеткою, бюреткою, мірними колбами тощо) і навчитися ними користуватися.

3.1.1. Стандартні розчини

В титриметрії для кількісних визначень використовують *стандартні (титровані) розчини*, тобто розчини, концентрації яких точно відомі.

Для виготовлення стандартних розчинів використовують три способи:

1. Приблизно обчислену кількість речовини, яка призначена для виготовлення у мірній колбі розчину потрібної концентрації, точно зважуємо на аналітичних терезах. Для цього спочатку точно зважуємо годинникове скло (за відсутності скла можна взяти фарфорову чашку малого розміру чи скляний стакан) на аналітичних терезах. Потім скло переносимо на хіміко-технічні терези і зважуємо обчислену кількість речовин, насипаючи її на середину скла. Далі скло з речовиною переносимо на аналітичні терези і точно зважуємо. При цьому речовину вже не засипаємо і не відсипаємо, а зважуємо точно ту її кількість, яка є на склі. Різниця між масою скла з речовиною і власною масою скла і буде наважкою. Далі скло з наважкою переносимо до мірної колби і через лійку змиваємо речовину струменем дистильованої води з промивалки так, щоб вона без усяких втрат перейшла у колбу. Промивши скло й лійку, знімаємо лійку і в колбу приливаємо води більше половини її об'єму. Далі, тримаючи шийку колби рукою, покручуємо колбу так, щоб розчин перемішувався. Лише після повного розчинення наважки доливаємо води майже до риски на шийці колби. При використанні стакану чи фарфорової чашки операції розчинення проби проводять доливанням розчинника безпосередньо в тару. Після розчинення зразку розчин кількісно переносять в мірну колбу, а залишок речовини в стакані ще декілька разів промивають розчинником, збираючи всі порції в мірну колбу.

Потім ставимо колбу на стіл і приливаємо воду краплинами до риски так, щоб риска стала дотичною до угнутості меніска. Після цього отвір шийки колби закриваємо чистою гумовою пробкою (якщо для колби є добре пришліфована скляна пробка, то колбу закриваємо нею) і перемішуємо розчин. Для забезпечення доброго перемішування розчину колбу перевертають кілька разів, щоб розчин був увесь час в русі.

Втрата наважки або частини розчину, переливання води вище мітки під час наповнення колби та інші помилки роблять розчин непридатним для користування. В такому випадку розчин слід вилити, колбу сполоснути дистильованою водою й розчин приготувати заново з нової наважки. Лише чисто й акуратно проведена робота може гарантувати правильність виготовлення титрованого розчину.

Точно виготовити розчин певної концентрації можна лише з таких речовин, які:

- а) не містять сторонніх домішок;
- б) мають певну відому молекулярну формулу;
- в) не змінюють свого складу під час зважування і зберігаються в розчині достатньо довгий час без змін.

Речовини, які задовольняють зазначеним вимогам, називаються *вихідними*, а розчини їх називають *первинними стандартами*.

2. Більшість речовин, розчинами яких користуються в титриметрії, не можуть бути вихідними, бо не відповідають вказаним вище вимогам. Наприклад, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і NaOH змінюють свій склад від вбирання вуглекислого газу з повітря, пари води і тому не є вихідними. Титровані розчини цих речовин називатимемо *робочими розчинами*. Робочі розчини виготовляють безпосереднім розчиненням речовин приблизно потрібної концентрації. Точна концентрація їх встановлюється за допомогою розчинів вихідних речовин: титруванням розчинами первинних стандартів. Розчини з встановленою таким чином концентрацією називають ще вторинними стандартами.

3. Для виготовлення ряду робочих титрованих розчинів часто користуються **фіксаналами**, які містять точну наважку (0,1 моль-екв) вихідної речовини, що вміщена і зберігається в спеціальній запаяній скляній ампулі. Ампула на обох кінцях має скло, угнуте всередину пробірки у вигляді півкулястих ямок. Скло стінок ямок тонке і легко протикається поштовхом скляної палички або спеціальним пристроєм.

Користування фіксаналом набагато скорочує час, який витрачається на виготовлення титрованих розчинів і гарантує точність концентрації їх.

3.1.2. Правила користування хіміко-аналітичним посудом та титрування

Для проведення кількісного аналізу, окрім звичайного скляного хімічного посуду (стакани, колби тощо), необхідно мати точно градуйований мірний посуд, яким є бюретки, піпетки, вимірювальні колби. В кількісному аналізі можна користуватися тільки дуже чистим посудом. На забруднених стінках посуду після виливання з нього розчину залишається втраченою для аналізу значна кількість крапель розчину; забруднення також впливає на виразність і форму меніска і заважає правильно провести відлік об'ємів, що позначається на точності аналізу.

Через те, що мити посуд зобов'язаний сам працюючий, треба добре засвоїти техніку очищення скла. При цьому слід звернути увагу на додержання обережності при виготовленні хромової суміші або лугу та при користуванні ними. Хромово суміш і луг при попаданні на одяг або шкіру роз'їдають їх. При очищенні посуду механічним способом - протиранням йоржиком тощо, потрібно, щоб йоржик сам був чистий, щоб не попали крупинки піску і щоб місце протирання обов'язково було вкрите водою.

Найкращою ознакою чистоти стінок посуду може бути відсутність збирання крапель води на них після виливання з посуду дистильованої води. З чистих стінок вода стікає рівномірно і не збирається в краплі.

Після промивання звичайною водою хімічний посуд треба обов'язково споліскувати дистильованою водою.

Хімічний посуд не витирають зсередини, а лише зовні.

Від правильного користування вимірювальним посудом в значній мірі залежить точність вимірювання об'ємів рідини, а звідси і точність аналізу. Необхідно засвоїти правила користування бюретками, піпетками і мірними колбами.

Бюретки (рис. 13) призначені для відмірювання довільного об'єму розчину в межах об'єму, зазначеного рисками на них.

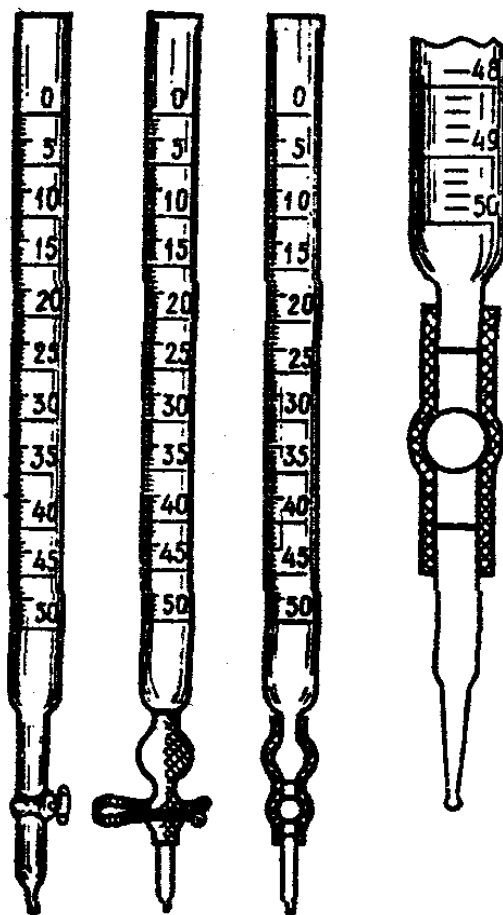


Рис. 13. Бюретки

Чисту бюретку перед наповненням розчином реактиву ополіскують 5-10 мл цього розчину. Потім розчин випускають крізь капіляр бюретки в зливний посуд і за допомогою лапки закріплюють бюретку в штативі у вертикальному положенні. Після цього в бюретку наливають розчин реактиву (на 3-5 см вище від нульової риски) і випусканням розчину через капіляр (стискуванням затискувача чи повертанням крана) досягають повного заповнення розчином нижньої частини бюретки (пухирці повітря не повинні залишатися). Якщо цього не вдається досягти, то бюретку заповнюють розчином знизу (при відкритому крані), зтягуючи розчин за допомогою груші. Далі виливанням розчину по краплях через капіляр встановлюють рівень так, щоб нульова риска бюретки стала дотичною до угнутості меніска розчину.

Для правильного встановлення положення меніска рідини потрібно, щоб око працюючого обов'язково було на рівні дотичної до угнутості меніска (рис.14). Якщо ця дотична розміщується між рисками, то приблизно оцінюють положення угнутості меніска в сотих долях мілілітра.

Виливати рідину з бюретки треба повільно, щоб рідина встигала стікати її стінками.

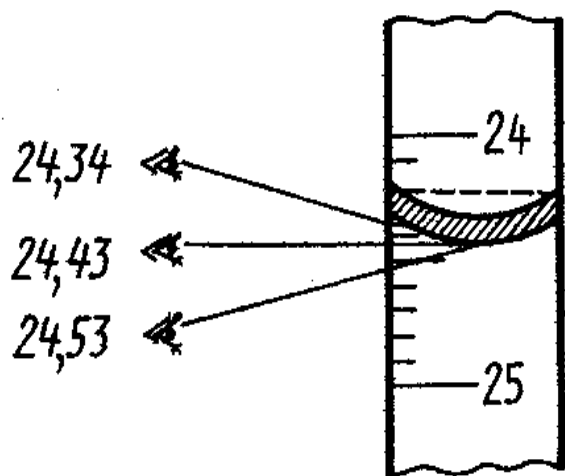


Рис. 14. Відлік показів бюретками

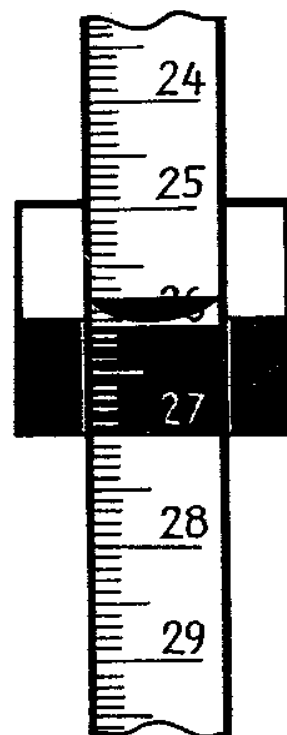
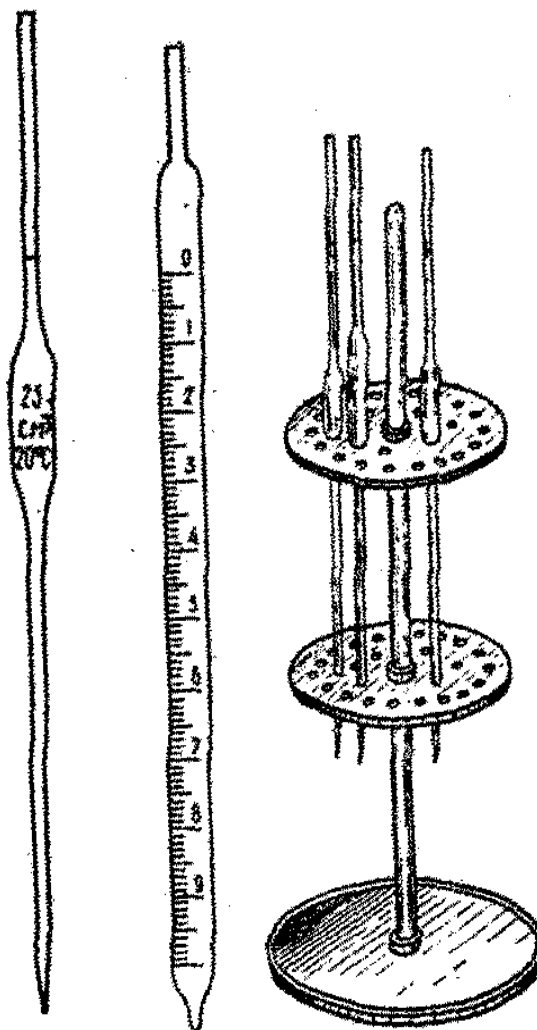


Рис. 15. Піпетки для титриметрії



Піпетки (рис. 15) призначаються для відмірювання лише певних постійних об'ємів і виготовляються переважно місткістю 10, 20, 25, 50 і 100 мл. Для відмірювання невеликих змінних об'ємів рідин іноді користуються вимірювальними піпетками, які градуйовані так само, як і бюретки. Зверху вони закінчуються відтягнутою вузькою трубкою, а знизу - відтягнутим капіляром, через який втягується або виливається потрібний об'єм рідини. Відмірювання ними постійного об'єму менш точне, ніж звичайними піпетками, і тому в об'ємному аналізі користуватися ними не рекомендуємо.

Слід добре ознайомитися з правилами користування піпетками.

Під час всмоктування рідини положення зануреної в рідину піпетки необхідно фіксувати, тримаючи твердо лівою рукою нижню трубку її й одночасно посуд так, щоб капіляр піпетки не міг висунутися з рідини, а верхню трубку тримати між великим і середнім пальцями з відхиленим вказівним пальцем правої руки так, щоб після всмоктування рідини зручно було кінцем вказівного пальця притиснути верхній отвір піпетки. Для всмоктування рідини верхній кінець трубки беремо губами і всмоктуємо повітря (зручніше для цього скористатися грушею!). При цьому піпетку тримаємо настільки похило, щоб можна було бачити риску, якою позначено рівень її об'єму. Натягнувши рідину на 3-5 см вище риски піпетки, швидко затискаємо кінцем вказівного (не великого!) пальця отвір трубки. Потім

піпетку виймаємо з розчину і, тримаючи її у вертикальному положенні, ослабленням натиску вказівного пальця (не відкривати отвору трубки) випускаємо краплями рідину так, щоб вона повільно знижувала свій рівень до риски. За рівнем рідини спостерігаємо оком, яке обов'язково повинно бути на рівні риски. Коли риска трубки стане дотичною до меніска, тоді торкаємось капіляром піпетки до стінки близько до дна посуду і, відхиливши вказівного пальця, даємо витікати рідині з піпетки. Після витікання рідини через певний, завжди рівний проміжок часу (наприклад, по лічбі до трьох), віднімаємо капіляр від стінки посуду і відкладаємо піпетку. Перед тим як набирати в піпетку порцію розчину реактиву, потрібно прополоскати її цим розчином для видалення води, якою змочені стінки піпетки.

Мірні колби (рис. 16) використовують для вимірювання постійних об'ємів при виготовленні в них розчинів заданої концентрації. Найбільш вживані мірні колби місткістю 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 мл. Вказані об'єми на вимірювальних колбах зазвичай помічено круговою рисою на довгій, вузькій шийці.

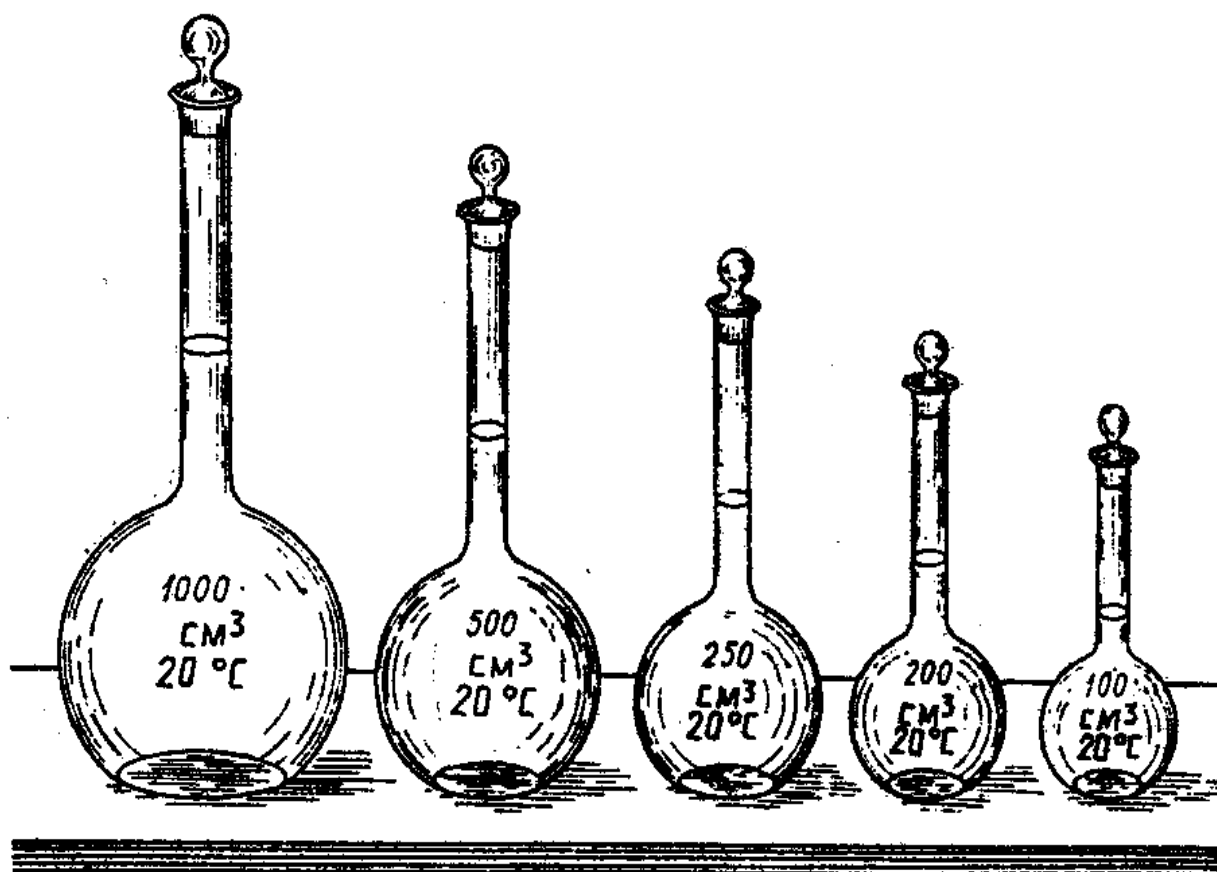


Рис. 16. Мірні колби

Для наповнення мірної колби спочатку рідину наливаємо крізь лійку нижче від риски на шийці, а потім обережно піпеткою доливаємо, доки від останньої краплі риска не стане дотичною до увігнутості меніска рідини. Стежачи за рівнем рідини, треба обов'язково тримати око на рівні риски.

Нагрівання мірних колб з метою прискорення розчинення речовини не допускається, бо колби при цьому змінюють свою місткість і стають непридатними для подальшого використання.

Температура, при якій калібруються вимірювальні прилади, проставляється на стінках. Різниця в температурі на декілька градусів практично мало позначається на зміні об'єму розчину і її можна не брати до уваги. Значні відхилення температури калібрування приладу зменшуватимуть точність аналізу, тому потребують поправок на встановлення об'єму.

Правила титрування. При титруванні слід дотримуватись наступних правил. Робоче місце має бути підготовлене і добре освітлене. На основу штативу із закріпленою бюреткою ставлять лист білого паперу (можна білу плитку). Бюретка має бути закріплена вертикально. Титрують невеликими порціями, відкриваючи кран бюретки лівою рукою, а колбу для титрування тримають в правій. При цьому постійно перемішують вміст колби обертальними рухами руки. Відлік ведуть за нижнім (безбарвні розчини) чи верхнім (забарвлені розчини) меніском. Для отримання достовірних результатів повторюють титрування не менше трьох разів (відхилення не повинні перевищувати $0,1 \text{ см}^3$). Об'єм розчину, взятого для титрування (аліквота) здебільшого становить 10-25 см^3). Приблизно такий же об'єм титранту повинен витратитись на титрування.

3.1.3. Техніка приготування розчинів реактивів.

Реактиви, які застосовуються для приготування розчинів, не є абсолютно чистими. Вони можуть містити деяку кількість домішок, інколи - навіть домішки визначуваних компонентів. За ступенем чистоти реактиви поділяються на марки: "ч" – чисті, "ч.д.а." – чисті для аналізу, "х.ч."- хімічно чисті. Реактиви спеціального призначення для прецизійних аналізів мають марку "ос.ч" – особливо чисті. Зазвичай на етикетках вітчизняних та імпортованих реактивних розфасовок вказана марка реактиву, а також наведена додаткова інформація, щодо вмісту основного компоненту та окремих домішок.

Для маркування реактивів високої чистоти застосовують спосіб, що базується на десяткових індексах. У відповідності до цього речовини поділяють на три класи: А, В, С і десять підкласів: $A_1 - A_2$; $B_3 - B_6$; $C_7 - C_{10}$. Вміст домішок у підкласі не перевищує $10^{-n} \%$, де n – номер підкласу.

В окремих випадках, з врахуванням специфіки методів аналізу, використовують реактиви спеціальних марок. Наприклад, розчинники для ІЧ-спектроскопії інколи мають кваліфікацію "спектроскопічно чистий" або "спектрально чистий". В таких реактивах вміст води має бути мінімальним, оскільки вода має широкі, інтенсивні смуги поглинання в області характеристичних частот багатьох органічних сполук.

Найбільш поширеним розчинником для приготування розчинів є вода. Достатній чистоті для проведення більшості звичайних аналізів задовільняє дистильована вода. В окремих випадках при проведенні аналізів використовують бідистильовану воду або деіонізовану, очищену за допомогою іонітів. При довготривалому збереженні дистильована вода може поглинати CO_2 з повітря, а також вилужувати йони натрію та кремневу кислоту з скла. З врахуванням цих особливостей для

приготування особливо чистих розчинів необхідно використовувати свіжоперегнану дистильовану воду і зберігати її в поліетиленовому або фторопластовому посуді.

Розчини реагентів готують, використовуючи такі загальні прийоми, що забезпечать безпеку роботи.

1. Розраховують за відповідними формулами наважку (в грамах) чи об'єм рідкого реактиву. При цьому для сухого реактиву враховують наявність кристалізаційної води, а для рідини - густину.
2. Сухі реактиви для швидшого розчинення перед зважуванням розтирають у фарфоровій ступці.
3. Реактиви зважують на технічних чи аналітичних вагах в спеціальній тарі - годинниковому склі, хімічному стакані, іноді на кальці (в залежності від маси реактиву). Масу реактиву знаходять за різницею мас тари з та без реактиву. *Точні наважки беруть на аналітичних терезах, попередньо знайшовши приблизну масу на технічних терезах.* Рідкі реактиви відмірюють за допомогою сухих, чистих мензурок, циліндрів, мірних колб, піпеток (в залежності від необхідної точності).
4. Розчинення реактивів проводять в хімічних стаканах, колбах, приливши спочатку невеликий об'єм (менше половини) розчинника (найчастіше дистильованої води). Розчинення прискорюють перемішуванням розчину скляною паличкою. Іноді розчин нагрівають. Після розчинення та охолодження доливають розчинник до потрібного об'єму.
5. Рідкі реактиви - концентровані кислоти, луги тощо розчиняють (розводять), вливаючи їх повільно у воду. Такі операції проводять у витяжній шафі.
6. Точну наважку розчиненої речовини вносять у мірну колбу через лійку. Потім лійку добре промивають дистильованою водою , а тоді заповнюють мірну колбу водою до мітки. Останні краплини розчинника додають обережно за допомогою піпетки чи промивалки (рис. 17), доводячи рівень розчину до потрібного об'єму за меніском, що співпадає з міткою на колбі. Колба при цьому повинна стояти вертикально, спостерігають за рівнем розчину в колбі в горизонтальній площині з міткою колби. Тоді колбу закривають пробкою й вміст добре перемішують, декілька раз повертаючи її отвором вниз і повертаючи у вихідне положення.

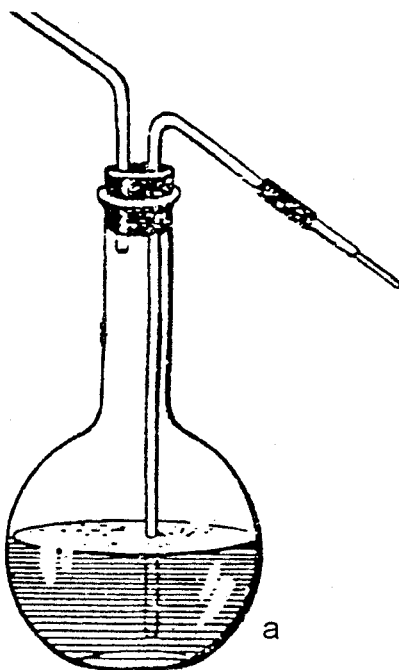


Рис. 17. Промивалка

Технохімічні ваги.

Рис. 18. Технохімічні терези

Зважування, що не потребують високої точності, проводять на технохімічних, рис.18 (до 200 г) чи технічних (до 1000 г) терезах. Тягар поміщають на ліву шальку терезів. На праву шальку накладають гирі з комплекту різноважок (рис. 19) до зрівноваження, яке визначають по встановленню стрілки терезів в нульове (середнє) положення. **Якщо терези мають аретир**, то всі операції зняття чи накладання гир на шальки проводять при закритому аретирі.

Рис. 19. Різноважки

Рис. 20. Аналітичні терези

Аналітичні терези (рис. 20) використовуються для точнішого зважування. Вони дуже чутливі і вимагають обережного й дбайливого ставлення. Терези знаходяться у футлярі, що оберігає їх від руху повітря, дихання, пилу, вологості. Футляр має 2 бокові дверцята, які відкривають при загрузці терезів. **При зважуванні слід дотримуватись наступних правил:**

- ✓ Маса тягарю не повинна перевищувати 200 г.
- ✓ Температура предметів повинна бути кімнатною.
- ✓ Речовини, що зважуються, поміщають в спеціальну тару (бюкси, чашки, стакани, тиглі тощо).

- ✓ Предмети, що зважуються, ставлять на ліву шальку, гири - на праву.
- ✓ Гири та предмети ставлять і знімають лише при закритому аретирі через бокові дверцята.
- ✓ Перед і після кожного зважування перевіряють нульову точку ваг.
- ✓ Предмет врівноважують лише грамовими гирями. Десяті та соті частки граму навішуються на праве коромисло за допомогою спеціальних важелів (рис. 21). Міліграми та десяті частки міліграмів відраховують по освітній мікروشкалі.
- ✓ Після закінчення зважування аретир закривають, записують результат, знімають тягар і закривають дверцята.

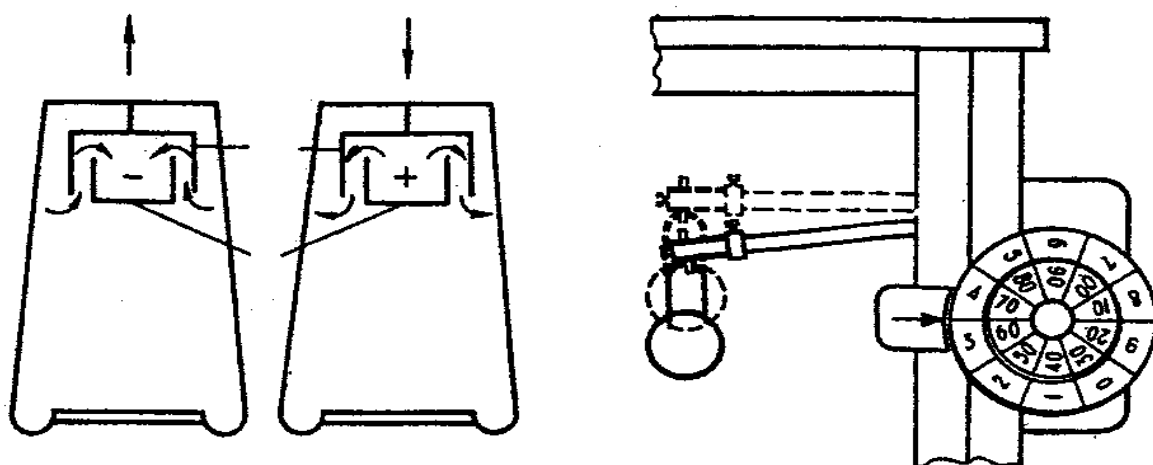


Рис. 21. Принцип дії аналітичних терезів

3.1.4. Розрахунки в титриметрії

Для проведення розрахунків в титриметричному аналізі студент повинен отримати навички користування величинами моль, моль-еквівалент, молярна та моль-еквівалентна - "нормальна" концентрації.

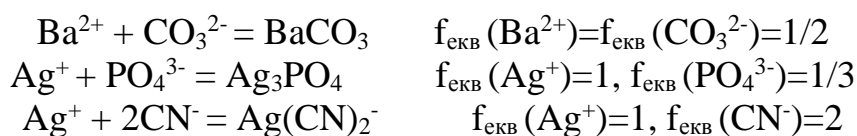
В основі всіх розрахунків у титриметрії лежить закон еквівалентів. Згадаємо, що еквівалент - це умовна частинка, що може приєднувати, звільняти або якимось іншим чином взаємодіяти з одним йоном гідрогену або одним електроном. Звідси - фактор еквівалентності - число, що показує, яка частка умовної частини речовини реагує (еквівалентна) з одним йоном гідрогену чи електроном, а молярна маса еквіваленту речовини - маса одного моля еквівалентів речовини, що рівна добутку фактора еквівалентності f на молярну масу речовини:

$$M_{\text{екв.}} = f_{\text{екв.}} \cdot M_r \quad (3.1)$$

Фактор еквівалентності для різних типів реакцій вираховується по різному. Так, в кислотно-основному титруванні враховується число реакційноздатних йонів гідрогену:

$$f_{\text{екв}}(\text{HCl}) = 1, f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ або } 1/2, f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \text{ або } 1/2 \text{ або } 1/3.$$

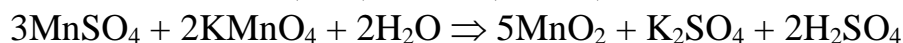
Для осаджувального чи комплексоутворюючого титрування фактор еквівалентності визначається як частка від ділення 1 на заряд йону. Фактор еквівалентності аніону визначається через число еквівалентів йону металу, з яким аніон взаємодіє. Наприклад, для реакцій:



При розрахунку фактору еквівалентності окисників чи відновників слід поділити 1 на число електронів, які речовина віддає чи приєднує при окисно-відновних перетвореннях. Наприклад, для реакцій:



$$f_{\text{екв}}(\text{Fe}^{2+}) = 1, f_{\text{екв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$$



$$f_{\text{екв}}(\text{Mn}^{2+}) = 1/2, f_{\text{екв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3$$

Знаючи величину $f_{\text{екв}}$, можна вирахувати молярну масу еквіваленту речовини:

$$M_{\text{екв.}} = f_{\text{екв}} \cdot M_r \quad (3.1)$$

Перейшовши до концентрації, отримаємо рівняння, що виражає закон еквівалентів:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2, \quad (3.2)$$

де V - об'єм, а C - молярна концентрація - відношення кількості речовини еквівалента до об'єму розчину:

$$C = n/V \quad (3.3)$$

Термін кількість речовини поширюється на будь-який вид умовних частинок (атоми, молекули, йони, частини речовини тощо). Таким чином, молярну концентрацію вимірюють в моль·дм⁻³ або моль·л⁻¹. Часто використовують скорочене позначення (М). Наприклад, $C(\text{HNO}_3) = 0,1$ моль·л⁻¹ або 0,1 М; $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,02$ моль·л⁻¹ або 0,02 М.

Не рекомендується використовувати термін “нормальна” концентрація – це молярна концентрація еквіваленту.

Рідше використовуються інші види концентрації:

Масова концентрація – відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину:

$C = m/V$ (г·дм⁻³ або г·л⁻¹). Допускається до використання в титриметрії спосіб вираження масової концентрації, що має назву Титр (г·см⁻³ або г·мл⁻¹):

$$T = \frac{m}{V} = \frac{C \cdot f \cdot M}{1000} \quad (3.4)$$

Інколи треба знайти масу речовини (в грамах). Тоді скористаємось формулою:

$$m = \frac{C \cdot V \cdot f_{\text{екв}} \cdot Mr}{1000} \quad (3.5)$$

Часто склад розчину чи інших об'єктів виражають в долях: як відношення числа частинок компоненту до загального числа частинок об'єкту. Розрізняють молярну (α), масову (ω), об'ємну (φ) долі:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n} \quad (3.6)$$

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m} \quad (3.7)$$

$$\varphi = \frac{V_i}{\sum V} \quad (3.8)$$

Долю виражають у відсотках – процентна концентрація, %; проміле (тисячна доля), мільйонних долях (ppm), мільярдних долях (ppb). При цьому долю слід помножити відповідно на 10^3 , 10^6 , 10^9 .

Масову частку речовини в аналізованому зразку за результатами титрування вираховуємо за формулою:

$$X(\%) = \frac{C \cdot V \cdot f_{екв} \cdot M_r}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_{ал}} \quad (3.9)$$

При титруванні за методом залишків використовуємо формулу:

$$X(\%) = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f_{екв} \cdot M_r}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_{ал}} \quad (3.10)$$

3.1.5. Статистична обробка результатів аналізу.

При будь-якому кількісному визначенні допускається якась похибка. Завдання хіміка-аналітика - оцінити точність та достовірність результатів.

За *способом вираження* розрізняють абсолютні та відносні похибки, за *походженням* - систематичні та випадкові. *Систематичними* називають похибки, викликані відомими причинами або причини яких піддаються встановленню при детальному розгляді процедури хімічного аналізу. Такі похибки визначають **правильність методу**, тобто ступінь наближеності отриманого результату до істинного.

Відтворюваність характеризує відхилення окремих результатів вимірів від середнього арифметичного значення. Часто відтворюваність називають *випадковою похибкою*.

Визначення відтворюваності необхідне для :

- Порівняння різних методик аналізу
- Контролю якості роботи аналітика
- Виявлення грубих помилок (Q-тест)
- Встановлення довірчої межі результату аналізу.

Мірою відтворюваності є стандартне відхилення (S) та довірчий інтервал.

Найбільш складними при аналітичних визначеннях є систематичні похибки, так як їх не завжди вдається виявити. Для цього можна рекомендувати такі прийоми:

1. Порівняння результатів визначення якоїсь речовини з вмістом її в стандартному зразку, тобто зразку з точно відомим вмістом компонентів.
2. Виконання аналізу декількома (двома) різними методами аналізу.
3. Виконання аналізу методом добавок.

Інколи користуються прийомами релятивізації (нівелювання похибок при проведенні аналізу в ідентичних умовах) та рандомізації (переведення систематичної похибки у випадкову) похибок.

При статистичній обробці результатів хімічного аналізу вираховують:

1. *Середнє значення* (\bar{X}) – середнє арифметичне значень виборки:

$$\bar{x} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}. \quad (3.11)$$

При невеликій кількості дослідів правильніше використовувати *медіану* M – середнє значення ряду послідовних величин. Якщо n парне, то медіану розраховують як середнє значення середніх результатів виборки. При симетричному розподілі результатів M рівне \bar{X} .

Іноді для оцінки центру розподілу серії результатів використовують *моду* – значення, яке найбільш часто зустрічається у виборці. Перевагою використання моди є простота і швидкість її знаходження. При симетричному розподілі результатів мода, медіана і середнє є тотожними.

2. *Стандартне відхилення* (S) – його виражають як квадратний корінь середнього значення квадратів окремих відхилень від середнього:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.12)$$

3. *Відносне стандартне відхилення* (S_r) – використовують частіше, так як воно має теоретичну основу і може використовуватись для оцінки відтворюваності різних методів:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (3.13)$$

4. *Інтервал достовірних значень* може бути використаний і для оцінки правильності методу, якщо він позбавлений систематичної похибки. Особливо важливо передбачити, в яких межах найбільш ймовірна відповідність середнього значення істинному (μ). Ймовірність такого передбачення не може бути 100%; завжди є довірча ймовірність P . Для більшості аналітичних методів ця величина приймається рівною 95%. Інтервал довірчих значень визначається кривою t -розподілу (розподіл Стюдента) і розраховується за формулою:

$$\epsilon_{P,n} = t_{P,n} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (3.14)$$

де $t_{P,n}$ - коефіцієнт Стюдента при ймовірності $P=0,95$ в залежності від кількості паралельних дослідів n набуває значень:

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{P,n}$	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2,31	2,26

5. Результати аналізу представляють у вигляді:

$$(\bar{X} \pm \epsilon_{p,n}) \quad (3.15)$$

6. Іноді доцільно обрахувати відносну похибку визначення (W):

$$W = \frac{\epsilon_{p,n}}{\bar{X}} \bullet 100\% \quad (3.16)$$

3.1.6. Оцінка сумнівних результатів. Q-тест.

Для того, щоб визначити, чи слід відкинути сумнівні результати при $3 < n < 10$, використовують Q-тест. Для цього розміщують результати в порядку наростання їх величини (X_1, X_2, \dots, X_n). Тоді перевіряють найменше значення величини (X_1):

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (3.17)$$

Після цього перевіряють найбільше значення величини (X_n):

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (3.18)$$

Для найменшого та найбільшого значення порівнюють отримані значення Q із $Q_{\text{табл.}}$ (див. табл.11).

Табл. 11

Значення Q-критерію

N	Q _{табл.}		
	P=0,90	P=0,95	P=0,99
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

Якщо розраховане значення Q рівне або більше $Q_{\text{табл.}}$ сумнівний результат не беруть до уваги.

3.1.7. Оцінка адекватності результатів, отриманих декількома методами.

Часто виникає необхідність порівняти результати двох різних методів аналізу тієї ж речовини. Для вирішення цього завдання зазвичай використовують t-критерій

Стьюдента. При цьому попередньо проводять статистичну обробку результатів аналізу, виконаних кожним з методів і знаходять величини середнього значення X_A , X_B , а також стандартні відхилення S_A , S_B (див. розд. 3.1.5).

Тоді знаходять середнє стандартне відхилення $S_{A,B}$:

$$S_{A,B} = \sqrt{\frac{(n_A - 1) \cdot S_A^2 + (n_B - 1) \cdot S_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (3.19)$$

Тоді

$$S(X_A - X_B) = S_{A,B} \sqrt{\frac{(n_A + n_B)}{n_A \cdot n_B}} \quad (3.20)$$

Тепер можна оцінити значимість розбіжності середніх значень X_A , X_B при певній довірчій ймовірності (як правило, $P=0,95$):

$$t_{A,B} = \frac{X_A - X_B}{S_{A,B}} \cdot \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \quad (3.21)$$

Розраховане значення $t_{A,B}$ порівнюють із значенням коефіцієнту Стьюдента (число ступеней волі $f=n-2$). При $t_{A,B} < t_{\text{табл.}}$ розходження двох методів незначне і викликане випадковими похибками. Якщо ж $t_{A,B} > t_{\text{табл.}}$, то методи неадекватні.

На практиці зручно вираховувати значення $t_{A,B}$ зразу за об'єднаною формулою:

$$t_{A,B} = \frac{X_A - X_B}{\sqrt{\frac{[(n_A - 1) \cdot S_A^2 + (n_B - 1) \cdot S_B^2](n_A + n_B)}{(n_A + n_B - 2) \cdot n_A \cdot n_B}}} \quad (3.22)$$

3.1.8. Значущі цифри і правила заокруглення.

Вимірюючи будь-яку величину, експериментатор одержує певний набір цифр. Але результатом вимірювання мають бути лише *значущі цифри* – всі достовірно відомі цифри з урахуванням першої з недостовірних цифр. **Отже, усі результати слід заокруглювати до першої недостовірної цифри.** Не завжди просто визначити, які з експериментально одержаних цифр достовірні. Для оцінки достовірності результатів аналізу слід знати реальні можливості застосованого методу. Якщо відсутні метрологічні критерії (стандартне відхилення, розмах варіювання, довірчий інтервал), то недостовірність приймають як таку, що дорівнює ± 1 в останній значущій цифрі. Нуль у числах може бути значущим і незначущим. Нулі, які знаходяться на початку числа, завжди є незначущими і використовуються тільки для зазначення місця коми десяткового дробу. Нулі, які знаходяться між цифрами, завжди є значущими. Наприклад, в числі 0,001 є одна значуща цифра, в числі 0,305 є три значущі цифри. Нулі в кінці числа вважають значущими. Якщо ж нуль служить, щоб вказати місце коми в десятковому дробі, його слід виключити й записати число, використовуючи множення на 10^n . Наприклад, в числі 120000, значущими є всі

шість цифр. Якщо ж вважають, що значущих цифр лише три, його слід записати у вигляді $1,20 \cdot 10^5$.

При будь-яких розрахунках слід вміти визначити кількість значущих цифр у числі, одержаному в результаті арифметичних дій з числами, заданими експериментально, розрахунком або взятими з таблиці.

Заокруглення чисел. Результат обрахунків повинен містити лише значущі цифри незалежно від того, скільки цифр входило в числа, використані при розрахунках. Зазвичай незначущі цифри відкидають, закругляючи число, при цьому останню цифру збільшують на одиницю, якщо наступна цифра більша чи рівна 5. Якщо цифра менша 5, то останню цифру залишають без змін.

Додавання і віднімання – значущість суми або різниці визначається значущістю числа з найменшою кількістю десяткових знаків:

$$25,1 + 4 + 0,25 = 29,35 \text{ слід заокруглити до } 29.$$

Числа, що містять ступені, перетворюють, приводячи показники ступенів до найбільшого. Наприклад, при додаванні чисел $4,00 \cdot 10^{-2}$, $5,55 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-6}$ перетворюємо їх таким чином, щоб всі експоненти були рівні: $4,00 \cdot 10^{-2}$, $0,555 \cdot 10^{-2}$, $0,0001 \cdot 10^{-2}$. Отримуємо число 4,5551, яке заокруглюємо до $4,56 \cdot 10^{-2}$.

Множення і ділення – використовують наступне правило: значущість добутку або частки визначається значущістю співмножника з найменшим числом значущих цифр. Наприклад, при множенні чисел $1,5 \times 2,35 = 3,5$ (а не 3,525). Проте коректніше опиратись на порівнянні недостовірностей співмножників і добутку (чи частки). Наприклад, при діленні 98 на 87,25 недостовірною є друга цифра після коми, отже $98:87,25 = 1,12$ (а не 1,1232....).

Піднесення до степеня – відносна недостовірність результатів збільшується в число разів, що дорівнює показнику степеня. Так, при піднесенні до квадрату вона подвоюється.

Добування кореня – відносна недостовірність результату вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого числа. Наприклад, $\sqrt{1,00} = 1,000$, тому що відносна недостовірність числа 1,00 дорівнює 0,01, а результат добування кореня – 0,005. Тобто, невизначеність закладено в третьому знаку після коми.

Логарифмування – кількість значущих цифр у мантиї дорівнює кількості цифр, які має нестепеневий член числа. Наприклад, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$. При обчисленні антилогарифмів чисел кількість значущих цифр зменшується, наприклад, $\text{ant } \lg 10,23 = 1,7 \cdot 10^{-10}$.

3.2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Метод базується на використанні протолітичних реакцій, зокрема, для водних розчинів - реакції



Метод дозволяє визначати концентрацію багатьох неорганічних та органічних речовин, що володіють кислотно-основними властивостями.

Розрізняють ацидиметричне (титрант - кислота) та алкаліметричне (титрант - основа) титрування. Можливість кислотно-основного титрування й підбір індикатора здійснюють за допомогою кривих титрування, які будують в координатах рН - об'єм (частка) титранта.

При титруванні кислотами та основами користуються різними методами встановлення точки еквівалентності. Найбільш широко використовуються для цього різні органічні речовини, які мають характер кислот чи основ і змінюють своє забарвлення в залежності від величини рН розчину.

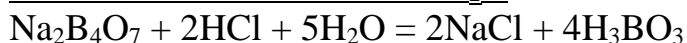
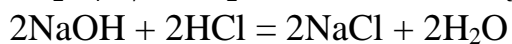
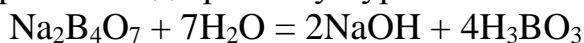
Основною вимогою при виборі індикатора є близькість значень показника титрування індикатора (рТ) і рН точки еквівалентності. Таким чином, для вибору індикатора необхідно, перш за все, скласти рівняння реакції і підрахувати рН розчину в точці еквівалентності. Далі знаходять індикатор, в якого величина рТ якомога ближча до величини рН в точці еквівалентності. У принципі задовільні результати титрування можна отримати і для тих індикаторів, значення інтервалу переходу забарвлення яких попадає в межі стрибка титрування.

Як робочі титровані розчини, найчастіше використовуються сильні кислоти й основи. Шляхом безпосереднього титрування можна визначити наступні групи електролітів: сильні і слабкі основи, солі слабких кислот і сильних основ і, аналогічно, сильні й слабкі кислоти, а також солі слабких основ і сильних кислот. Деякі речовини зручніше визначати методами непрямого титрування.

3.2.1. Вихідні речовини. Приготування робочого розчину бури

Як вихідні речовини найчастіше використовують буру, карбонат натрію, оксид меркурію, йодат натрію, оксалат натрію та ін.

Розглянемо детальніше властивості бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), як вихідної речовини. При взаємодії розчину бури із соляною кислотою проходить реакція:



Перевага бури, як вихідної речовини, у великій еквівалентній масі:

$$M_{\text{екв}} = f \cdot M_r = 0,5 \cdot 381,42 = 190,71 \text{ г}$$

Недоліком бури є те, що десяти водна сіль при зберіганні поступово втрачає частину кристалізаційної води й склад такої вивіреної солі не відповідає хімічній формулі; тому буру потрібно перекристалізувати перед тим, як використати її для встановлення концентрації кислоти.

Для приготування 250 мл розчину бури з концентрацією 0,1 моль-екв/л необхідно на аналітичних терезах відважити потрібну кількість бури, вираховану з формули:

$m = 0,1 \cdot 250 \cdot 381,4/2 \cdot 1000 = 4,7678$ г,
тобто наважка має дорівнювати 4,7678 г.

Наважку зважують в стакані ємністю 100-150 мл, приливають в стакан 30-50 мл гарячої води і переносять через лійку в мірну колбу ємністю 250 мл. Стакан і лійку промивають декілька раз водою, збираючи промивну воду в ту ж мірну колбу. Потім доводять розчин водою до мітки і добре перемішують вміст колби. Точну концентрацію (в моль-екв/л) приготованого розчину вираховуємо за формулою:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M_r}$$

3.2.2. Приготування розчину хлоридної (соляної) кислоти.

Спочатку готують приблизно 0,1 моль-екв/л розчин кислоти, а точну концентрацію її потім встановлюють за якою-небудь вихідною речовиною (наприклад, бурою).

Кількість кислоти, необхідної для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину, підраховують так. Концентрована кислота ($1,19$ г/см³) є приблизно 37%-ною, тобто в 100 г такої кислоти міститься 37 г HCl.

Молекулярна маса кислоти дорівнює 36,46, тому для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину потрібно взяти 1,823 г HCl.

Така кількість HCl міститься приблизно в 5 г концентрованої кислоти .

Концентровану кислоту зручніше міряти, ніж важити. Для визначення об'єму знайдену масу ділять на питому густину :

$$V = \frac{5}{1,19} \approx 4,4 \text{ мл.}$$

Таким чином, для приготування 500 мл приблизно 0,1 моль-екв/л хлористоводневої кислоти відмірюють циліндром чи мензуркою 4,4 мл концентрованої кислоти і доводять водою об'єм до 500 мл.

3.2.3. Стандартизація розчину HCl

Для встановлення концентрації приготованого розчину HCl відбирають в конічну колбу на 100 мл мірною піпеткою аліквоту (10-25 мл) розчину бури і прибавляють до розчину 2-3 краплі індикатора.

Індикатор вибирають, виходячи з наступного. В точці еквівалентності розчин повинен містити лише хлористий натрій і борну кислоту, яка обумовлює слабо кислу реакцію розчину. Значення рН розчину в точці еквівалентності можна підрахувати, якщо виходити з величини константи дисоціації борної кислоти. Відомо, що для слабкої кислоти

$$pH = \frac{1}{2}pK - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}}$$

Концентрація борної кислоти в кінці титрування дорівнює приблизно 0,1 моль-екв/л, а $pK=9,2$. Значить,

$$pH = 4,6 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 4,6 + 0,5 = 5,1.$$

Титрування буде найбільш точним в тому випадку, якщо взяти індикатор з показником титрування 5,1, або найбільш близьким до цього значення. Найкраще підходить метил-червоний, так як його значення $pT=5$. Можна взяти також метил-

оранжевий, хоч при титруванні з цим індикатором витрачається деяка надлишкова кількість HCl , що може бути враховано за допомогою “холостого досліду”.

Для того, щоб полегшити спостереження за переходом забарвлення, можна титрувати “із свідком”, В ролі “свідка” беруть небагато розчину бури, доводячи його водою до об’єму, однакового з об’ємом досліджуваного розчину в кінці титрування. При користуванні таким “свідком” титрують до появи в досліджуваному розчині оранжевого відтінку, що легко бачити при порівнянні з жовтим забарвленням “свідка”.

Концентрацію кислоти вважають встановленою правильно, якщо результати щонайменше трьох послідовних титрувань показують розходження не більше 0,1 мл. Тоді для підрахунку концентрації кислоти беруть середнє арифметичне з одержаних даних.

Розрахунок точної концентрації розчину хлоридної (соляної) кислоти проводять з формули:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

де: C_1 – концентрація розчину бури,
 V_1 - об’єм розчину бури, взятого для титрування (в мл),
 C_2 - концентрація розчину HCl ,
 V_2 - об’єм кислоти, витраченої на титрування бури (в мл).

Робочий титрований розчин кислоти зберігають в склянці з пробкою. На склянку наклеюють етикетку, на якій вказують назву кислоти, її концентрацію, дату встановлення концентрації й прізвище виконавця.

3.2.4. Приготування робочого розчину лугу

Для титрування найчастіше використовують розчин гідроксиду калію чи натрію. Розчин їдкового натру підходить більше, бо його легше одержати вільним від домішок карбонатів.

Гідроксид натрію не володіє властивостями вихідної речовини: він гігроскопічний, легко реагує з вуглекислим газом повітря, в ньому часто бувають інші домішки. Тому спочатку готують його розчин приблизно 0,1 моль-екв/л, а потім точну концентрацію встановлюють за вихідною речовиною (можна за відтитрованим розчином HCl). Кількість NaOH , необхідну для приготування 500 мл 0,1 моль-екв/л розчину, підраховують за формулою:

$$m = 0,1 \cdot 500 \cdot 0,040 = 2 \text{ г}$$

Зважують на технічних вагах 2 г гідроксиду натрію в стакані ємністю 100-150 мл і розчиняють в 30-50 мл води. Після повного розчинення наважки розчин переносять в циліндр і доводять об’єм до 500 мл водою.

При приготуванні розчину лугу необхідно розбавляти розчин водою, вільною від вуглекислого газу. Дистильовану воду з великим вмістом вуглекислого газу необхідно попередньо прокип’ятити.

3.2.5. Стандартизація розчину гідроксиду натрію

При встановленні концентрації розчину лугу за робочим титрованим розчином хлоридної кислоти можна використовувати як сильні, так і слабкі індикатори. Поблизу точки еквівалентності відбувається велика зміна рН, в межах якої знаходяться показники титрування багатьох індикаторів

У зв'язку з присутністю в розчині NaOH домішок карбонату натрію краще титрування проводити з метилоранжем.

Для встановлення концентрації лугу в конічну колбу на 100 мл відбирають піпеткою аликвоту розчину NaOH, додають до розчину 2-3 краплі метилоранжу і титрують із бюретки робочим розчином хлоридної кислоти до появи оранжевого забарвлення.

Титрування повторюють 3-4 рази і для підрахунку концентрації беруть середнє з результатів, що добре сходяться.

Розрахунок точної концентрації розчину NaOH проводять за формулою:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

де C_1 - концентрація розчину лугу,

V_1 - об'єм лугу, взятого для титрування (в мл),

C_2 - концентрація розчину кислоти,

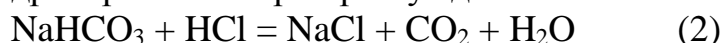
V_2 - об'єм кислоти, витраченої на титрування (в мл)

3.2.6. Визначення Na_2CO_3 та NaHCO_3 в суміші

Принцип методу ґрунтується на тому, що реакція між карбонатом натрію і хлоридною кислотою проходить в дві стадії. Спочатку кислота нейтралізує Na_2CO_3 “наполовину”, за реакцією:



Потім утворений гідрокарбонат натрію реагує далі з кислотою:



Тобто, крива титрування соди кислотою має два скачки й реакція характеризується двома точками еквівалентності.

Перша точка еквівалентності настає після того, як весь карбонат натрію нейтралізується кислотою за рівнянням (1) і розчин містить лише гідрокарбонат і хлорид натрію. Величина рН в першій точці еквівалентності рівна:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35$$

де K_1 і K_2 - константи кислотності карбонатної кислоти.

Найбільше підходить, як індикатор для титрування до першої точки еквівалентності, фенолфталеїн.

Друга точка еквівалентності настає після того, як весь гідрокарбонат натрію прореагує за рівнянням (2).

Розчин в другій точці еквівалентності містить хлорид натрію і, крім того, насичений вуглекислим газом.

Чисельне значення рН в другій точці еквівалентності можна розрахувати за рівнянням:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_1 - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кисл}}; \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 6,5 - \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 3$$

де: $C_{\text{кисл.}}$ - концентрація кислоти,

K_1 - перша константа дисоціації карбонатної кислоти.

Найкращими індикаторами для титрування до першої точки еквівалентності є фенолфталеїн, до другої точки еквівалентності - метиловий оранжевий.

ХІД АНАЛІЗУ

Наважку 1,0-1,5 г досліджуваного зразку, зважену на аналітичних вагах, розчиняють у воді і доводять об'єм розчину в мірній колбі до 250 мл. Для кожного титрування відбирають піпеткою аліквоту розчину в конічну колбу, прибавляють 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують розчином хлоридної кислоти до знебарвлення малинового кольору фенолфталеїну.

Після того, як досягнута перша точка еквівалентності, роблять підрахунок по шкалі бюретки кількості кислоти, що пішла на титрування (V_1). Потім до розчину прибавляють 2-3 краплі метилоранжу і продовжують титрувати до одержання оранжевого забарвлення. Роблять другий підрахунок по шкалі бюретки (V_2).

Вміст Na_2CO_3 і NaHCO_3 в пробі підраховують так. Нехай на титрування з фенолфталеїном пішло V_1 мл 0,1 М розчину хлоридної кислоти, а загальний об'єм кислоти, затраченої на все титрування (з фенолфталеїном та метилоранжем), рівний V_2 мл. Тоді масова частка карбонату натрію дорівнює:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{C \cdot 2V_1 \cdot f \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_h}{V}$$

де: C – концентрація розчину хлоридної кислоти (моль/л)

f – фактор еквівалентності (1/2)

M – молекулярна маса

На титрування NaHCO_3 витрачено ($V_2 - V_1$) мл кислоти. Проте не всю кількість кислоти можна приймати в розрахунок при підрахунку результатів аналізу. Дійсно, ($V_2 - V_1$) мл хлоридної кислоти витрачено на титрування не лише того NaHCO_3 , який був в пробі, але і на нейтралізацію NaHCO_3 , одержаного при реакції (1) між карбонатом натрію й кислотою. На титрування Na_2CO_3 до NaHCO_3 витрачено V_1 мл кислоти, значить на нейтралізацію NaHCO_3 , утвореного при реакції між Na_2CO_3 і кислотою було затрачено ще таку ж кількість хлоридної кислоти, тобто V_1 мл. Тому кількість кислоти, затраченої на титрування NaHCO_3 , що була в пробі, дорівнює: ($V_2 - 2V_1$) мл.

Масову частку гідрокарбонату натрію підраховують за формулою:

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{C \cdot (V_2 - 2V_1) \cdot f \cdot M_{\text{NaHCO}_3}}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_h}{V}$$

3.2.7. Визначення аміаку в солях чи мінеральних добривах

За допомогою методу кислотно-основного титрування можна визначити вміст аміаку в солях амонію (мінеральних добривах). Так як безпосередньо титрувати сіль амонію лугом не можна через відсутність достатньо великого стрибка на кривій титрування, приходиться використовувати непрямі методи титрування, а саме – метод зворотного титрування (залишків) чи метод заміщення.

Метод зворотного титрування

Досліджуваний розчин обробляють надлишком гідроксиду натрію. Аміак, що утворюється, відганяють, збираючи відгін в робочий титрований розчин хлоридної кислоти, після чого титрують залишок лугу кислотою.

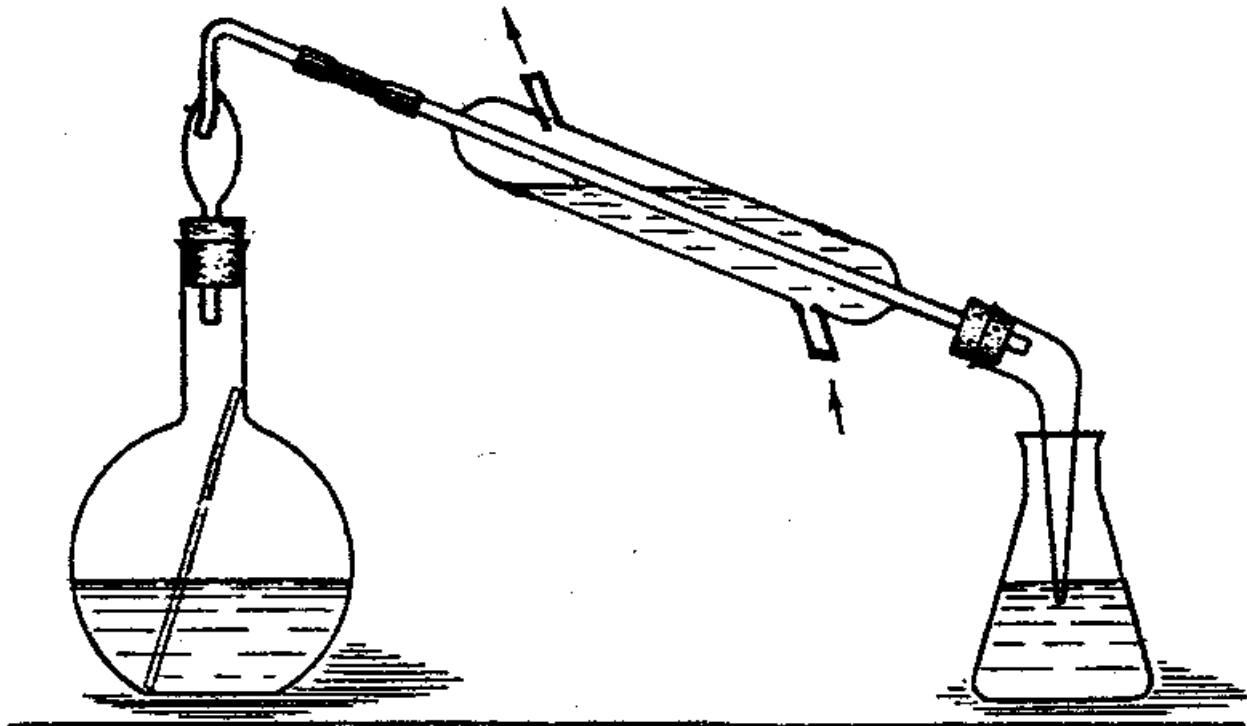


Рис. 22. Визначення аміаку за методом залишку

Цей метод може використовуватись в усіх випадках, незалежно від присутності в аналізованому розчині сторонніх кислот, лугів, солей алюмінію, феруму і т.д. Проте відганяти аміак треба в перегінному апараті, що займає досить багато часу. Тому для аналізу препаратів амонійних солей, що не містять вільних кислот і лугів, використовують інший спосіб.

Амонійну сіль обробляють надлишком робочого розчину гідроксиду натрію й аміак, що утворюється, відганяють кип'ятінням. Залишок NaOH титрують розчином хлоридної кислоти.

ХІД ВИЗНАЧЕННЯ

Зважують на аналітичних вагах наважку амонійної солі з таким розрахунком, щоб одержати 250 мл приблизно 0,1 моль-екв/л розчину (див. формулу 4).

Так, при аналізі сульфату амонію, величина наважки рівна:

$$m = 0,1 \cdot 250 \cdot 0,066 = 1,47 \text{ г}$$

Наважку розчиняють в стакані, переносять в мірну колбу на 250 мл і доводять об'єм розчину до мітки. Відбирають із колби піпеткою аліквоту (10-25 мл) розчину, переносять в конічну колбу на 200 мл і прибавляють 50 мл робочого розчину NaOH. Вміст колби кип'ятять до повного видалення аміаку (контролюють введенням в пар червоного лакмусового папірця, або папірця, змоченого розчином нітрату меркурію(I). Якщо аміаку нема, лакмусовий папірець не повинен синіти, а папірець, змочений $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, не повинен чорніти. Коли весь аміак видалено, розчин охолоджують і титрують 0,1 М робочим розчином хлоридної кислоти в присутності метилоранжу. Вміст аміаку в амонійній солі підраховують за формулою:

$$\% \text{NH}_3 = \frac{(C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot M_{\text{NH}_3}}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

де:

C_{NaOH} , C_{HCl} – концентрації розчинів гідроксиду натрію і хлоридної кислоти,

V_{NaOH} , V_{HCl} - об'єм розчинів гідроксиду натрію і хлоридної кислоти, затраченої на титрування, у мл;

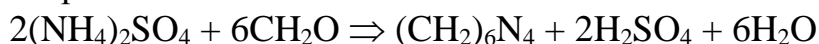
$V_{\text{к}}$ - загальний об'єм аналізуючого розчину в мл (250 мл)

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл

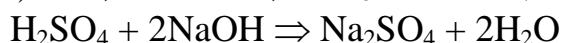
g - наважка проби, в г.

Метод заміщення

Метод заміщення полягає в тому, що будь-яку речовину, яку не вдається прямо титрувати відповідним робочим розчином, замішують еквівалентною кількістю іншої речовини, яка титрується. В даному випадку таке заміщення проводять, прибавляючи до розчину солі амонію розчин формальдегіду HCOH (формалін), що реагує з $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за рівнянням:



Утворювана при реакції сполука $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ називається гексаметилентетрааміном (або уротропіном). Так як кількість H_2SO_4 , що утворюється в реакції, еквівалентна взятій кількості $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то, відтитрувавши H_2SO_4 розчином NaOH , легко підрахувати кількість $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а значить, і NH_3 в наважці:



ХІД ВИЗНАЧЕННЯ

Відбирають аліквотну частину аналізуючого розчину амонійної солі (див. “Метод зворотного титрування”), додають 5 мл 40%-ного розчину формаліну і декілька краплин розчину фенолфталеїну. (Розчин формаліну попередньо повинен бути точно нейтралізований лугом, так як формалін завжди містить домішки мурашиної кислоти HCOOH . Якщо її не нейтралізувати, то визначення дає невірний результат.)

Суміш залишають на декілька хвилин, після чого відтитровують кислоту розчином NaOH до слабо рожевого забарвлення, що не зникає від однієї краплі протягом 30 секунд.

Вміст аміаку в амонійній солі підраховують за формулою:

$$\% \text{NH}_3 = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NH}_3}}{10q} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}};$$

3.3. МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (Редоксиметрія)

Методи титриметрії, що базуються на передачі електронів, відносяться до методів окислення-відновлення (редоксиметрія). Найважливішими з них є: перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія, броматометрія та інші.

Реакції окислення-відновлення більш складні, ніж кислотно-основні. Для цих реакцій важливе значення має величина окисно-відновного потенціалу учасників реакції. Знаючи їх величину, можна передбачити напрямок процесів.

Величина потенціалу залежить від природи речовин, середовища, концентрації окисленої та відновленої форм і виражається формулою Нернста:

$$E_x = E_o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{\text{окисл}}]}{[A_{\text{відн}}]}$$

де E_x – окисно-відновний потенціал системи ($A_{\text{окисл.}} + ne^- = A_{\text{відн.}}$) за даних умов

E_o - нормальний (стандартний) потенціал

R - газова постійна

T - абсолютна температура

n - число електронів в даній електронно-іонній рівновазі

F - число Фарадея

$A_{\text{окисл.}}$ і $A_{\text{відн.}}$ – активності (рівноважні концентрації) окисленої та відновної форм.

Підставляючи відповідні значення постійних величин, одержимо для нормальних умов простіший вираз:

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[C_{\text{ок.}}]}{[C_{\text{від.}}]}$$

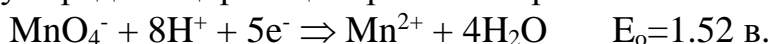
Цією формулою користуються для розрахунку впливу концентрації взаємодіючих іонів на окисно-відновний потенціал.

3.3.1. ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ

Перманганатометрія - метод аналізу, робочим розчином якого служить перманганат калію KMnO_4 . Метод було вперше запропоновано для визначення феруму Маргерітом в 1846 році.

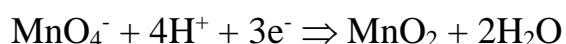
Застосування перманганату ґрунтується на його здатності залежно від умов (кислотність середовища), кількісно відновлюватись до двовалентного або чотиривалентного мангану.

У сильно кислому середовищі реакція протікає за рівнянням:



Кислоту слід вводити в такій кількості, щоб розчин був приблизно 1 моль/л по відношенню до іонів гідрогену. Найбільш ефективно використовувати для цього сульфатну кислоту.

В слабо кислих, нейтральних або слабо лужних розчинах перманганат відновлюється до чотиривалентного мангану, який виділяється з розчину у вигляді нерозчинного осаду:



Осад MnO_2 затрудняє спостереження точки кінця титрування і робить визначення менш зручним. Однак, титрування в слабо кислому або лужному розчині при відповідних умовах може дати непогані результати, наприклад, при визначенні мангану й хрому.

Перманганат калію не має властивостей вихідної речовини, препарат завжди містить більшу або меншу кількість домішок, яких важко позбутись. Крім того, концентрація розчину перманганату калію з часом змінюється внаслідок його самовільного відновлення під впливом світла, невеликих кількостей органічних речовин, які попадають у розчин у вигляді пилу, тощо. Тому розчин перманганату калію точно відомої концентрації не можна приготувати безпосередньо з наважки, взятої на аналітичних терезах. Потрібну кількість препарату відважують на технічних терезах і готують розчин приблизної концентрації. Точну концентрацію розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами. Найчастіше для цього користуються оксалатною кислотою або оксалатом натрію. Іноді використовують

також сіль Мора $-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times \text{FeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, оксид арсену As_2O_3 , йодид калію, йодат калію KIO_3 , гексаціаноферит (II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ферум Fe, аргентум Ag, стибій Sb та інші.

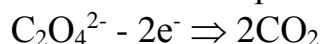
Для кількісних визначень найзручніше користуватися 0,05-0,1 моль-екв/л розчинами перманганату калію. Розчини більшої концентрації не застосовують через обмежену розчинність KMnO_4 у воді. Більш розведені розчини нестійкі і швидко розкладаються.

При титруванні розчином перманганату, звичайно не застосовують індикаторів. Точку еквівалентності встановлюють за рожевим забарвленням, яке виникає від невеликого надлишку добавленого розчину перманганату; отже, індикатором є сам робочий розчин.

Проте у випадках, коли досліджуваний розчин забарвлений і в ньому важко помітити рожеве забарвлення від однієї надлишкової краплі перманганату, необхідно використовувати індикатори. Найбільш широке застосування в перманганатометрії знайшли такі індикатори, як дифеніламін, індиго, феніл-антранілова кислота.

3.3.1.1. Приготування розчину оксалатної кислоти

Оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ окислюється розчином перманганату калію:



При окисленні кожний йон $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ втрачає два електрони, отже, фактор еквівалентності для оксалатної кислоти дорівнює 1/2 частини молекулярної маси (63,034 г).

Таким чином, для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину оксалатної кислоти слід взяти наважку :

$$m_{\text{о.к.}} = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,063034 = 0,7876 \text{ г.}$$

Відважте на аналітичних терезах (з точністю до четвертого знаку) близьку до теоретично розрахованої (0,7876 г) кількості оксалатної кислоти. Розчиніть у дистильованій воді, кількісно перенесіть у мірну колбу на 250 мл і доведіть об'єм водою до риски, після чого розчин у колбі старанно перемішайте.

Концентрацію розчину оксалатної кислоти визначають за формулою:

$$C_{\text{о.к.}} = \frac{m \cdot 1000}{V_{\text{о.к.}} \cdot f \cdot M_{\text{о.к.}}},$$

де $C_{\text{о.к.}}$ - концентрація оксалатної кислоти, моль/л

$V_{\text{о.к.}}$ - об'єм оксалатної кислоти, в мл

m - наважка кислоти, г

$M_{\text{о.к.}}$ - молекулярна маса оксалатної кислоти,

f - фактор еквівалентності.

3.3.1.2. Приготування робочого розчину перманганату калію

При титруванні розчином перманганату в кислому середовищі фактор еквівалентності KMnO_4 дорівнює 1/5. Отже, для приготування 500 мл 0,05 моль-екв/л розчину слід взяти наважку:

$$m = 0,05 \cdot 500 \cdot 0,0313 = 0,7902 \approx 0,8 \text{ г.}$$

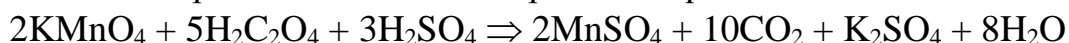
Відважте на технічних терезах близько 0,8 г KMnO_4 . Відміряйте циліндром 500 мл дистильованої води і біля 250 мл її нагрійте майже до кипіння. Невеликими порціями гарячої води обробляйте наважку KMnO_4 , час від часу зливаючи в чисто вимиту й промиту дистильованою водою склянку на 500 мл. Розчинивши таким чином всю наважку KMnO_4 , долийте в ту ж саму склянку залишок води і добре перемішайте розчин. Приготовлений розчин KMnO_4 зберігають в склянці з темного скла, закритій скляною пробкою.

3.3.1.3. Стандартизація розчину перманганату калію

Дотримуючись всіх правил, відбирають піпеткою аліквоту приготовленого розчину оксалатної кислоти і переносять у конічну колбу для титрування. Додавають 5-10 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають на електричній плитці до температури 70-80°C. При цьому треба стежити за тим, щоб стінки колби вище рівня рідини надто не нагрівались, що може призвести до розкладу оксалатної кислоти:



Замість нагрівання на плитці можна до розчину оксалатної кислоти долити певну кількість кип'яченої води з таким розрахунком, щоб температура суміші в колбі після цього дорівнювала 70-80°C. Паралельно з цим готують бюретку з розчином KMnO_4 . Рівень рідини зручно встановлювати за верхнім меніском. При титруванні оксалатної кислоти перманганатом калію проходить реакція:



Реакція прискорюється не тільки за рахунок нагрівання й надлишку іонів H^+ , але й за рахунок каталізуючої дії Mn^{2+} , що утворюється в процесі самої реакції. Через це перші краплини розчину перманганату знебарвлюються дуже повільно. Коли ж утвориться достатня кількість йонів Mn^{2+} , титрування йде швидко і робочий розчин можна добавляти більшими порціями.

Наприкінці титрування розчин забарвлюється в рожевий колір, який не зникає протягом 1-2 хвилин, що є ознакою кінця титрування.

Визначення треба повторити з новими кількостями розчину оксалатної кислоти ще 2-3 рази, причому розходження між окремими паралельними пробами не повинно перевищувати 0,1 мл. Визначте середній об'єм розчину KMnO_4 , який пішов на титрування.

Концентрацію розчину перманганату обчислюють за рівнянням:

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

3.3.1.4. Визначення оксалатної кислоти в розчині

Одержану у керівника кількість розчину оксалатної кислоти розведіть водою у мірній колбі до риски і старанно перемішайте. Після цього відберіть в конічну колбу для титрування аліквоту цього розчину і добавте до нього 5-10 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), а тоді нагрійте суміш до 70-80°C і відтитруйте розчином перманганату. Остання крапля розчину KMnO_4 повинна забарвити всю рідину в рожевий колір, який не зникає протягом 1-2 хвилин. Титрування з близькими

результатами проведіть щонайменше 2-3 рази, визначте середній об'єм перманганату, що пішов на титрування аліквоти досліджуваного розчину. Обчисліть масу кислоти в розчині за формулою:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot f \cdot M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}.$$

3.3.1.5. Визначення феруму в солі Мора

Визначення ґрунтується на окисненні двовалентного феруму перманганатом калію:

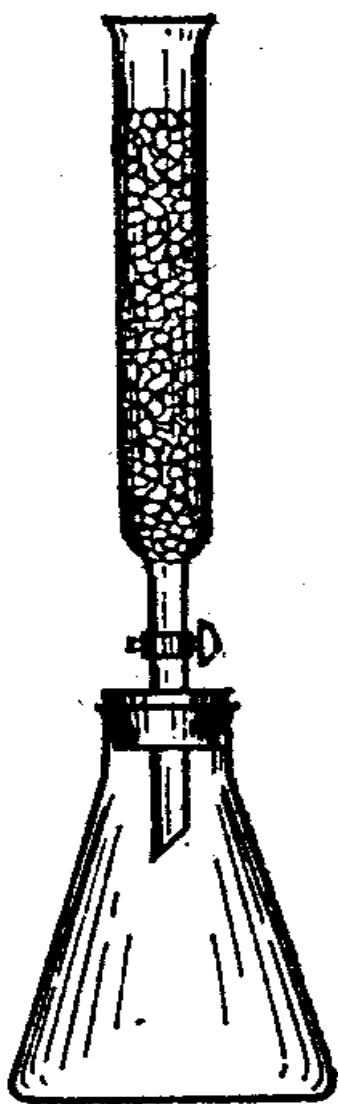


Так як реакція між сіллю Мора й перманганатом супроводжується втратою одного електрону йонами двовалентного феруму Fe^{2+} , що входять в молекулу солі Мора, то фактор еквівалентності дорівнює 1. Оскільки молекулярна маса солі Мора становить 392,1 г, для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину слід взяти наважку:

$$m_{\text{солі Мора}} = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,3921 = 4,9 \text{ г}$$

При аналізі зразків, що містять ферум в обидвох ступенях окислення, зручно використати для попереднього відновлення феруму (III) до феруму (II) редуктор (рис. 23).

Рис. 23. Редуктор для попереднього відновлення феруму



Хід аналізу

Відважте на аналітичних терезах з точністю до четвертого знаку певну кількість (1-5 г) солі Мора. Розчиніть її, перенесіть кількісно у мірну колбу на 250 мл, додайте 10 мл сульфатної кислоти (1:4). Після цього дистильованою водою доведіть об'єм до мітки й вміст колби старанно перемішайте. Відберіть піпеткою аліквоту приготовленого розчину солі Мора і перенесіть у конічну колбу, додаючи туди ж 5-10 мл розчину H_2SO_4 (1:4). Відтитровують розчином перманганату калію до рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1-2 хвилин. Масову частку феруму в зразку обчислюють за формулою:

$$\%Fe = \frac{C \cdot V \cdot M}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса феруму

Q - наважка досліджуваного зразку (солі Мора), г.

3.3.1.6. Визначення окислювальності води

Окислювальність води характеризується кількістю грамів кисню, яка потрібна для окислення органічних речовин, що містяться в 100 мл води. Для питної води цей показник не повинен перевищувати 1 мг/дц³. Окислення ведуть за допомогою розчину перманганату в середовищі сульфатної кислоти.

Відберіть 100 мл досліджуваного зразку води і перелийте в конічну колбу об'ємом 300 мл, потім долийте туди ж 5 мл сульфатної кислоти (1:3) і 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину перманганату калію. Суміш нагрівають до кипіння і кип'ятять 10 хв. (В колбу кидають кусочки фарфору або пемзи). Знебарвлення розчину свідчить про недостатню кількість введенного окислювача; у цьому випадку відбирають ще пробу води й визначення повторюють з більшою кількістю перманганату. Після кип'ятіння протягом 10 хвилин до розчину додають 10 мл 0,05 моль-екв/л розчину оксалатної кислоти й надлишок її відтитровують 0,05 моль-екв/л розчином перманганату калію.

Окислювальність води обчислюють за формулою:

$$X = [(V_1 + V_2) \cdot C_{KMnO_4} - V_3 \cdot C_{H_2C_2O_4}] \cdot 1000 \cdot 0.008$$

де X - окислювальність води;

V_1 - об'єм перманганату калію, який додають до води перед кип'ятінням, мл;

V_2 - об'єм перманганату калію, який пішов на титрування надлишку оксалатної кислоти, мл;

V_3 - об'єм добавленої оксалатної кислоти;

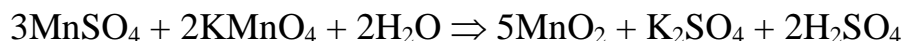
C_{KMnO_4} - концентрація розчину перманганату калію;

0.008 - тисячна частина грам-еквіваленту кисню;

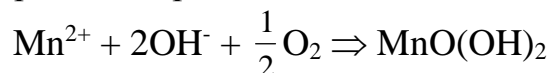
1000 - коефіцієнт перерахунку.

3.3.1.7. Визначення двовалентного мангану

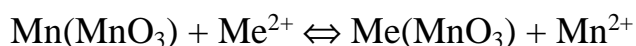
Солі двовалентного мангану окислюються перманганатом калію в слабо кислому, нейтральному або слабо лужному розчині до MnO_2 ; при цьому перманганат калію відновлюється теж до MnO_2 :



Найбільш сприятливим середовищем є розчин, рН якого дорівнює 5 - 6. В цих умовах концентрація йонів гідрогену понижена достатньо для того, щоб змістити рівновагу реакції вправо, і в той же час концентрація гідроксильних йонів ще недостатня для того, щоб проходила реакція:



Проте йони двовалентного мангану, що знаходяться в розчині, адсорбуються свіжо осадженим діоксидом мангану, внаслідок чого при титруванні витрачається менша кількість KMnO_4 , ніж це потрібно за рівнянням реакції. Для того, щоб видалити з осаду йони двовалентного мангану, необхідно додати до розчину інші (активніші) катіони, які б могли витіснити йони Mn^{2+} :



Як показали дослідження, найкращі результати одержуються при введенні йонів цинку(II).

Так як процес окислення проходить за участі двох електронів, то фактор еквівалентності становить 1/2.

Хід аналізу

Одержану у керівника певну кількість розчину солі двовалентного мангану розведіть дистильованою водою і старанно перемішайте. Після цього відберіть в конічну колбу для титрування аліквоту досліджуваного розчину, додайте перемішаний у воді $\text{Zn}(\text{OH})_2$ до появи невеликої кількості білого осаду (або муті), розведіть гарячою водою до 300 мл, нагрійте до кипіння і титруйте перманганатом. Після прибавлення чергової порції перманганату рідину в колбі добре перемішайте, далі почекайте до тих пір, поки не осяде MnO_2 і спостерігайте забарвлення рідини над осадом. Наприкінці титрування коагуляція колоїдного розчину MnO_2 відбувається швидше і діоксид мангану збирається на дні колби у вигляді щільного осаду. Титрування вважається закінченим, коли розчин над осадом забарвлюється в слабкий, але ясний фіолетово-рожевий колір.

Під час титрування потрібно слідкувати за тим, щоб рідина в колбі була нагріта майже до кипіння. Зручніше при відстоюванні розчину ставити його на водяну баню. Нагрівання на плитці слід вести дуже обережно, тому що осад на дні колби легко перегрівається, внаслідок чого розчин може викинути з колби. Через це рідину протягом нагрівання на плитці весь час необхідно перемішувати. При титруванні першої порції досліджуваного розчину одержують тільки орієнтовочний результат. При титруванні другої порції цього ж розчину, потрібно знайдений об'єм перманганату прилити зразу ж і дотитрувати, доливаючи останні порції KMnO_4 по краплях. Для переконання в одержанні правильного результату титрування проводять не менше трьох разів і беруть середнє із близьких за значеннями паралельних проб.

При обчисленні результатів потрібно мати на увазі, що концентрація розчину KMnO_4 була визначена по оксалатній кислоті, отже, фактор еквівалентності KMnO_4

дорівнював 1/5. В даній реакції перманганат відновлюється тільки до MnO_2 і, значить, фактор еквівалентності дорівнює 1/3. В зв'язку з цим концентрація розчину перманганату калію, у випадку визначення двовалентного мангану, становить 3/5 його концентрації, встановленої при титруванні оксалатною кислотою:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{3}{5} C_0$$

Тому при обчисленні результатів необхідно користуватись формулою з врахуванням поправочного коефіцієнту (3/5):

$$m_{\text{Mn}} = 0.6 \cdot C_0 \cdot V \cdot f \cdot M \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

m_{Mn} - маса мангану в досліджуваному розчині (г);

C_0 - концентрація розчину перманганату калію;

V - об'єм розчину перманганату калію, витраченого на титрування;

$V_{\text{к}}$ - загальний об'єм аналізуючого розчину;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл;

3.3.1.8. Визначення кальцію

Метод заміщення

Наважку солі кальцію розраховують за формулою(4):

$$m_{\text{Mn}} = 0.6 \cdot C_0 \cdot V \cdot f M_{\text{екв}} \cdot \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}}$$

m_{Mn} - кількість марганцю в досліджуваному розчині (г);

C_0 - нормальність розчину перманганату калію;

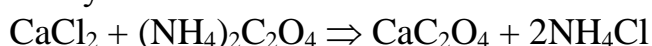
V - об'єм розчину перманганату калію, який пішов на титрування;

$V_{\text{к}}$ - загальний об'єм аналізуючого розчину;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл;

Метод заміщення

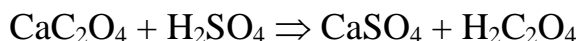
Для визначення іонів кальцію потрібно їх осадити з гарячого досліджуваного розчину оксалатною кислотою або оксалатом амонію:



Пробу (0,5-1,5 г) зважують на аналітичних вагах, розчиняють, переносять в мірну колбу на 250 мл і доводять об'єм водою до мітки. Відбирають в стакан для осадження 25 мл кислого досліджуваного розчину, добавляють надлишок оксалатної кислоти й суміш нагрівають до кипіння. Тоді добавляють до суміші 2-3 краплини метилоранжу й осаджують оксалат кальцію, поволі приливаючи водний розчин аміаку до зміни кольору індикатора від червоного до жовтого.

Після того, як осад збереться на дні стакану (приблизно через 1 годину), фільтрують прозорий розчин через щільний фільтр і промивають осад в стакані 2-3 рази (метод декантації) холодною водою. Далі переносять осад на фільтр, промивають його водою (поки не зникає реакція на хлорид-іони дією р-ном AgNO_3). Після цього нахиляють лійку над стаканом і зливають основну частину з фільтра в стакан, в якому проводилося осадження. Тоді ставлять лійку над стаканом і обробляють залишки осаду декілька разів гарячою розведеною (1:5) сульфатною

кислотою, збираючи фільтрат в той же стакан з осадом. Вміст стакану старанно перемішують і нагрівають до розчинення осаду, при цьому виділяється еквівалентна кальцію кількість оксалатної кислоти:



Фільтр промивають гарячою дистильованою водою і промивні води приєднують до фільтрату від обробки осаду сірчаною кислотою. Фільтрат кількісно переносять у мірну колбу, доводять об'єм розчину до мітки і старанно перемішують. Далі відбирають в конічну колбу для титрування аліквоту цього розчину, додають до нього 15-20 мл розчину сірчаної кислоти (1:4), нагрівають суміш до 70-80°C і відтитровують розчином перманганату. Остання капля розчину повинна забарвити всю рідину в рожевий колір, який не зникає протягом 1-2 хвилин. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 раз і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування аліквоти досліджуваного розчину. Обчислюють масову частку кальцію в % за формулою:

$$\% \text{Ca} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10 \cdot Q} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса кальцію; f=1/2.

Q - наважка солі кальцію в об'ємі, який взятий для аналізу;

V_к - загальний об'єм аналізуючого розчину;

V_п - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл.

Метод зворотного титрування

Кальцій можна визначити перманганатометрично, якщо для осадження скористатись відміряним об'ємом титрованого розчину оксалатної кислоти або оксалату амонію: надлишок оксалат-іонів, що не прореагували із Ca²⁺ відтитровують перманганатом. Знаючи кількість оксалатної кислоти, прибавленої для осадження Ca²⁺, і знаючи її надлишок, по різниці обчислюють кількість щавелевої кислоти, яка вступила в реакцію з Ca²⁺. Кальцій осаджують оксалатною кислотою, звичайно, з гарячого розчину, після цього охолоджують розчин і (разом з осадом) переливають у мірну колбу. Посуд, в якому проводиться осадження, споліскують дистильованою водою, яку теж зливають у мірну колбу, і доводять об'єм до риски. Після того, як осад повністю осяде (приблизно через 1 годину) для кожного титрування відбирають з колби аліквотну частину прозорого розчину. Перед титруванням (як і раніше) прилити сульфатну кислоту, нагріти суміш до 70-80°C і відтитрувати розчином KMnO₄ до рожевого кольору, який не зникає протягом 1-2 хвилин. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 разів і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування надлишкової кількості оксалатної кислоти.

Масову частку кальцію в зразку (в %) визначають за формулою:

$$\% \text{Ca} = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10 \cdot q} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

де: C₁ і V₁ - відповідно концентрація й об'єм розчину оксалатної кислоти;

C_2 і V_2 - відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса кальцію;

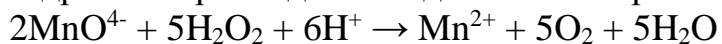
q - наважка солі кальцію, взята для аналізу;

V_K - загальний об'єм аналізуючого розчину;

$V_{п}$ - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування.

3.3.1.9. Визначення вмісту гідроген пероксиду в розчині.

Гідроген пероксид взаємодіє з калій перманганатом за наступним рівнянням:



$$f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2$$

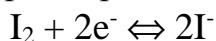
$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) M(\text{H}_2\text{O}_2) = 17,01 \text{ г/моль}$$

Одержану у керівника кількість розчину гідроген пероксиду переносять піпеткою в мірну колбу місткістю 100 см^3 , доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. У конічну колбу на титрування вносять $10,0 \text{ см}^3$ одержаного розчину, додають 10 см^3 2М розчину сульфатної кислоти і титрують до появи блідо-рожевого забарлення. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 разів і визначають середній об'єм перманганату, що пішов на титрування. На основі отриманих результатів обчислюють масу гідроген пероксиду за формулою:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot f \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{V_K}{V_n}$$

3.3.2. ЙОДОМЕТРИЯ

Йодометрією називають метод титриметрії, в основі якого лежить процес:



Тобто, цей метод заснований на вимірюванні кількості виділеного або поглиненого йоду.

Нормальний окисно-відновний потенціал системи $\text{I}_2/2\text{I}^-$ $E^0=0,54 \text{ В}$. Тому метод може використовуватися як для визначення речовин-відновників, так і речовин-окисників. Речовини, потенціал яких більший вказаної величини, є окисниками по відношенню до I^- -іонів. В цьому випадку реакція направлена справа наліво з виділенням вільного йоду. До таких речовин відносяться, наприклад, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KMnO_4 , Cl_2 , Br_2 та інші.

Речовини, окисно-відновний потенціал яких менший вказаної величини, ($E < 0,54 \text{ В}$) є відновниками по відношенню до вільного йоду. При цьому реакція направлена зліва направо і відбувається з поглиненням йоду. До таких речовин відносяться, наприклад, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2S , SnCl_2 та інші.

Вимірюючи кількість йоду, виділеного окисниками або поглиненого відновниками, можна розрахувати ту кількість окисників або відновників, що вступили в реакцію.

Робочими розчинами йодометричних визначень служать стандартні розчини тіосульфату натрію та біхромату калію.

3.3.2.1. Визначення кінця реакції

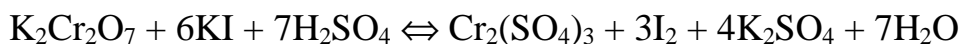
Відомо, що розчин йоду має інтенсивне забарвлення (від жовтого до червоно-бурого в залежності від його концентрації). Кінцеву точку титрування можна було б визначити за появою або зникненням такого забарвлення, тобто обійтись без використання індикатора. Проте краще йодометричне титрування проводити в присутності специфічного індикатора - розчину крохмалю.

Чутливість крохмалю до водного розчину йоду порівняно невелика, але в присутності йодистого калію (утворюється I_3^-) різко підвищується. Крохмаль при цьому утворює адсорбційну сполуку інтенсивно синього кольору. В точці еквівалентності синє забарвлення зникає. Особливістю титрування є необхідність додавання крохмалю в кінці титрування (в кількості 1-3 мл).

3.3.2.2. Приготування робочого розчину біхромату калію

Найчастіше в якості первинного стандарту методу використовують біхромат калію, $K_2Cr_2O_7$. Його легко одержати в хімічно чистому виді перекристалізацією з водного розчину, він не містить кристалізаційної води, розчини його стійкі тривалий час.

Реакція, що проходить між біхроматом калію й йодидом калію, може бути виражена рівнянням:



В цій реакції фактор еквівалентності біхромату калію дорівнює 1/6, а його молекулярна маса еквіваленту:

$$M_{\text{екв}} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294.21}{6} = 49.04$$

Для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину біхромату слід взяти наважку:

$$m = 250 \cdot 0.05 \cdot 0.04904 = 0.6125 \text{ г.}$$

Потрібну наважку зважують на аналітичних вагах, розчиняють в дистильованій воді, кількісно переносять розчин в мірну колбу на 250 мл, доводять об'єм до мітки і старанно перемішують. Концентрацію одержаного розчину біхромату калію розраховують з формули:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M}$$

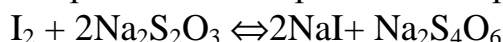
де m - практично взята наважка $K_2Cr_2O_7$;

V - об'єм розчину;

M - молекулярна маса $K_2Cr_2O_7$.

3.3.2.3. Приготування робочого розчину тіосульфату натрію

Реакція між тіосульфатом натрію й йодом проходить за рівнянням:



Як видно з рівняння реакції, дві молекули тіосульфату натрію реагують з двома атомами йоду. Таким чином, молекулярна маса еквіваленту тіосульфату натрію при реакції з йодом дорівнює молекулярній масі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, тобто:

$$M_{\text{екв}} = M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248.19$$

При зберіганні суха сіль поступово втрачає частину кристалізаційної води. Крім того, свіжо приготований розчин спочатку повільно змінює свій титр внаслідок розкладання $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тому, звичайно готують розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приблизної концентрації, а потім встановлюють її точну концентрацію за іншою вихідною речовиною. Найкраще це робити через 8-10 днів після приготування розчину, коли концентрація його стабілізується.

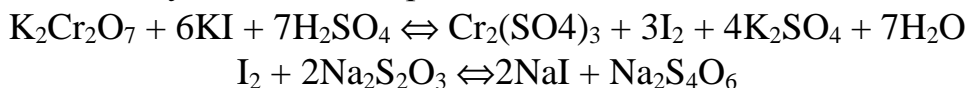
Для приготування 500 мл 0,05 моль-екв/л розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ слід взяти наважку:

$$m = 500 \cdot 0.05 \cdot 0.2481 = 6.1 \text{ г}$$

На технічних вагах зважують потрібну кількість тіосульфату натрію і цю наважку солі розчиняють в мірному циліндрі у відповідній кількості дистильованої води. Розчин повинен зберігатись в темному місці в добре закритій посудині.

3.3.2.4. Встановлення концентрації розчину тіосульфату натрію за біхроматом калію

Біхромат калію є хорошою вихідною речовиною для встановлення титру $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Але безпосереднє титрування біхромату калію тіосульфатом або навпаки, не дає вірних результатів. Тому визначення проводять способом заміщення:



Як видно з приведених рівнянь реакції біхромат калію, як сильний окисник, виділяє з надлишкової кількості йодиду калію вільний йод в кількості, еквівалентній кількості біхромату калію. Йод, який виділився, титрують розчином тіосульфату.

Практично поступають наступним чином:

Відбирають в конічну колбу аліквоту розчину біхромату калію, додають 3-4-кратний надлишок йодиду калію (10 мл 10%-ого розчину KI) і 10 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти. Розчину дають постояти біля 5 хвилин і титрують тіосульфатом натрію до світло жовтого кольору. Тоді додають 2-3 мл свіжо приготованого розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення темно-синього забарвлення розчину й появи світло-зеленого, властивого йонам тривалентного хрому.

З даних титрування вираховують концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за формулою:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$$

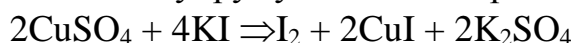
де: C_1, C_2 - концентрації розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

V_2 - об'єм розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ взятого для титрування;

V_1 - об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування.

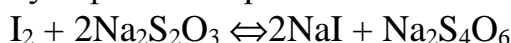
3.3.2.5. ЙОДОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ

Йодометричний метод визначення купруму є одним з найбільш точних методів. Реакція між солями двовалентного купруму і йодидом проходить за рівнянням:



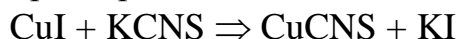
Кількість йоду, що виділився в реакції, еквівалентний кількості двовалентного купруму.

Вільний йод титрують тіосульфатом натрію:



Так як KI є досить дорогим реагентом, його доцільно замінити на суміш KI+KCNS (15 г KI+150 г KCNS в 1л розчину), суміш Брунса.

Тіоціанат одновалентного купруму приблизно в 15 раз менш розчинний, ніж йодид, тому осад CuI здатен перетворюватися в CuCNS.



Як видно з рівняння реакції йодид, витрачений на утворення CuI, знову повертається у розчин, що дозволяє використовувати значно меншу його кількість. Крім того, внаслідок меншої розчинності осаду CuCNS реакція є менш оборотною, що дає можливість одержати точніші результати.

Хід аналізу

Наважку досліджуваного зразку (1,0-1,5 г) розчиняють в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 100 мл, старанно перемішуючи. В колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину, додають 2-4 мл 2 М розчину H₂SO₄, 10 мл суміші Брунса і титрують розчином тіосульфату натрію. Крохмаль додають перед кінцем титрування.

Виходячи з об'єму розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, вираховують масову частку купруму в зразку:

$$\% \text{Cu} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування;

q - наважка досліджуваного зразку;

V_к - загальний об'єм аналізуючого розчину;

V_п - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл.

3.3.2.6. ВИЗНАЧЕННЯ “АКТИВНОГО” ХЛОРУ У ВОДІ ЧИ ХЛОРНОМУ ВАПНІ

До відібраного зразку води (0,2-1,0 л води) додають 5 мл ацетатної кислоти і близько 1 грама твердого йодиду калію. Дають розчину постояти біля 5 хвилин, додають 1-3 мл свіжо приготованого розчину крохмалю і титрують тіосульфатом натрію до зникнення темно-синього забарвлення розчину. Аналогічно титрують “холосту пробу” (зразок дистильованої води). Вміст “активного” хлору вираховують за формулою:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{т}} \cdot 35,45 \cdot 1000}{V}$$

V₁, V₂ – об'єми розчину тіосульфату натрію, витрачені відповідно на титрування досліджуваного зразку та холостого досліді;

C_т - концентрація тіосульфату натрію;

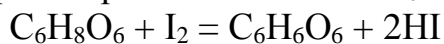
V - об'єм зразку води, мл

При визначенні хлору у вапні відбирають 2-3 г зразку хлорного вапна, розтирають його з невеликою кількістю води, переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, доводять об'єм до мітки і добре перемішують. Тоді негайно (не дозволяючи

частинкам суспензії осісти) відбирають аліквотну частину (20-25 мл) і далі визначення проводять, як у випадку аналізу води.

3.3.2.7. ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ

Аскорбінова кислота, або вітамін С при тривалому зберіганні втрачає свою активність внаслідок окиснення киснем повітря. Визначення аскорбінової кислоти ґрунтується на тому, що вона швидко кількісно окиснюється йодом до дегідроаскорбінової кислоти $C_6H_6O_6$ за рівнянням:



$$f_{\text{екв}}(C_6H_8O_6) = 1/2$$

$$M_{\text{екв}}(C_6H_8O_6) = f_{\text{екв}}(C_6H_8O_6) M(C_6H_8O_6) = 88,06 \text{ г/моль}$$

Для визначення вмісту аскорбінової кислоти, одержану у керівника кількість препарату (близько 0,176 г) переносять в мірну колбу місткістю 100 мл, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. У конічну колбу для титрування вносять 10,0 мл одержаного розчину, додають 10 мл 4 М розчину сульфатної кислоти і титрують робочим розчином йоду в присутності крохмалю до появи синього забарвлення розчину. Титрування з близькими результатами проводять не менше 2-3 разів і визначають середній об'єм розчину йоду, що пішов на титрування. На основі отриманих результатів обчислюють масову частку аскорбінової кислоти в препараті за формулою:

$$\% = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину йоду, витраченого на титрування;

q - наважка досліджуваного зразку;

V_k - загальний об'єм аналізуючого розчину;

V_n - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, в мл.

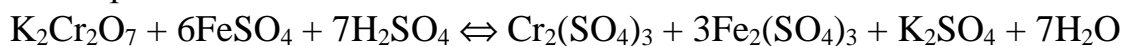
3.3.3. ХРОМАТОМЕТРІЯ

Хроматометрією називають метод титриметрії, в якому робочим розчином служить біхромат або хромат калію. Кінець титрування встановлюють за допомогою окисно-відновних індикаторів (дифеніламін, фенілантранілова кислота).

Розчин біхромату, виготовлений раніше, використовується тут як робочий розчин.

3.3.3.1. Визначення двовалентного феруму

Реакція, яка проходить при титруванні двовалентного феруму біхроматом, може бути виражена рівнянням:



Кінець реакції визначають, використовуючи дифеніламін як внутрішній індикатор.

Хід аналізу

Наважку досліджуваного зразку (1-5 г солі Мора) розчиняють у дистильованій воді з додаванням невеликої кількості сульфатної кислоти (для запобігання гідролізу), а тоді доводять об'єм до 100 мл в мірній колбі.

В колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину, додають краплю розчину дифеніламіну, 2-5 мл фосфатної кислоти і 10 мл сульфатної кислоти (1:4). Титрують біхроматом калію до появи фіолетово-синього забарвлення.

Розраховують % вміст двовалентного феруму в досліджуваному зразку за формулою:

$$\% \text{Fe} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм розчину біхромату калію, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса феруму;

q - наважка зразку (солі Мора), г;

V_k - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аліквоти, мл.

3.3.4. БРОМАТОМЕТРИЯ

Броматометрія є одним з методів редоксиметрії, в якому використовуються реакції окислення бромат-іоном BrO_3^- :



Звідси фактор еквівалентності KBrO_3 рівний $1/6$, а його молекулярна маса еквіваленту:

$$M_{\text{екв}} = \frac{M_r}{6} = \frac{167.04}{6} = 27.84$$

Бромат калію є сильним окисником: значення стандартного потенціалу пари $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ($E^\circ = +1,45\text{В}$), проте швидкість реакцій окислення ним не досить велика. Для прискорення реакцій титрування ведуть при нагріванні в сильноокислому розчині.

При титруванні BrO_3^- -іони відновлюються до Br^- -іонів, які в момент появи в розчині невеликого надлишку бромату, тут же реагують з ним:



Вільний бром забарвлює розчин в блідо-жовтий колір, проте точку еквівалентності без індикатора зафіксувати важко. В броматометрії частіше всього застосовують кислотно-основні індикатори: метиловий оранжевий, метиловий червоний. Окислення даних індикаторів, яке супроводиться знебарвленням їх, є процесом необоротним, тому під кінець титрування необхідно додати ще декілька крапель індикатора. При повторних титруваннях індикатор вводять в розчин лише після того, коли додано майже весь необхідний об'єм розчину KBrO_3 .

3.3.4.1. Приготування робочого розчину бромату калію

Робочий розчин KBrO_3 готують розчиненням точної наважки його у воді і розводять в мірній колбі до риски. Для приготування 250 мл 0,1 моль-екв/л розчину KBrO_3 розраховують наважку з формули:

$$m = C \cdot V \cdot f \cdot M / 1000$$

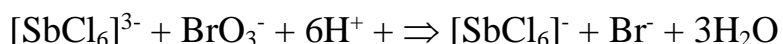
$$m = 0.1 \cdot 250 \cdot 0.0278 = 0.6950 \text{ г}$$

Відважують на аналітичних вагах 0,6-0,8 г KBrO_3 (з точністю до четвертого знаку), розчиняють в дистильованій воді, кількісно переносять розчин в мірну колбу на 250 мл, доводять об'єм до мітки і старанно перемішують. Концентрацію одержаного розчину бромату калію розраховують з формули:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M}$$

3.3.4.2. Визначення стибію

При титруванні розчину стибію(III) броматом калію в присутності HCl проходить реакція:



Аліквотну частину (15,0-25,0 мл) досліджуваного розчину розбавляють в конічній колбі водою до 100 мл, додають 15 мл концентрованої HCl і нагрівають до $\approx 70^\circ\text{C}$. Додають 2-3 краплі метилового оранжевого (або метилового червоного) і відтитровують робочим розчином KBrO_3 . Під кінець титрування, коли розчин стає бліднішим, додають ще декілька крапель індикатора і продовжують титрування до різкої зміни забарвлення.

При повторному титруванні доливають із бюретки спочатку на 0,5-1 мл розчину KBrO_3 менше, ніж було витрачено при першому титруванні, знову підігрівають розчин до $\approx 70^\circ\text{C}$ і тільки після цього додають індикатор. Повільно відтитровують розчин до знебарвлення індикатора.

Титрування повторюють ще 2-3 рази; з одержаних результатів для обрахунків беруть середнє.

Масову частку стибію в зразку розраховують з формули:

$$\% \text{Sb} = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм робочого розчину KBrO_3 , витраченого на титрування;

q - наважка зразку, г;

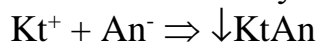
$V_{\text{к}}$ - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, мл.

3.4. МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ

Метод осаджувального титрування об'єднує ті визначення, при яких в результаті реакції проходить кількісне осадження визначуваної речовини.

Основну реакцію методу осадження в загальному виді можна виразити рівнянням:



Реакції осадження є надзвичайно поширеними в аналітичній хімії. Однак, широкому використанню їх в титриметрії заважають наступні проблеми:

а) в момент еквівалентності між визначуваною речовиною і добавленим титрованим розчином реактиву часто не буває досить повного осадження визначуваного йону.

б) в результаті реакцій осадження часто утворюються аморфні осади. Останні адсорбують на своїй поверхні визначувані та сторонні йони, що заважає точному встановленню точки кінця титрування.

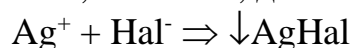
в) випадальний осад заважає спостереженню зміни забарвлення індикатора.

г) в зв'язку з різноманітністю складу осадів не існує індикаторів, загальних для методу осадження. Частіше всього в кожному окремому методі користуються спеціальним індикатором.

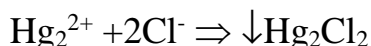
Основною вимогою, що ставиться до реакції, яка застосовується в методах осадження, є мінімальна розчинність утвореного осаду.

3.4.1. Класифікація методів осаджувального титрування

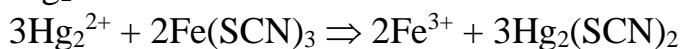
1. Аргентометрія - метод титриметрії, оснований на застосуванні стандартного розчину $AgNO_3$. Використовується, зазвичай, для визначення галогенід-іонів:



2. Меркурометрія - метод титриметрії, оснований на утворенні малорозчинних сполук одновалентного ртуті:



В якості індикатора в меркурометрії використовують розчин тіоціанату феруму (характерного "криваво-червоного" забарвлення), який знебарвлюється в присутності надлишку Hg_2^{2+} -іонів:



або дифенілкарбазон, який утворює з Hg_2^{2+} -іонами комплексну сполуку синього кольору (власне забарвлення індикатора червоне).

3. Сульфатометрія - метод осаджувального титрування, оснований на застосуванні стандартного розчину Na_2SO_4 . Точку кінця титрування встановлюють за допомогою металохромних індикаторів (нітхромазо та ін.). В зв'язку з обмеженою розчинністю титрування проводять у водно-органічних середовищах.

3.4.2. Аргентометрія

3.4.2.1. Метод Гей-Люсака дозволяє встановити точку кінця титрування реакції, яка проходить між Ag^{+} та Hal^{-} без індикатора.

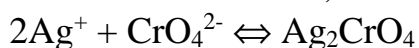
Для цього до аналіту, що містить Cl^{-} -іони, доливають із бюретки малими порціями стандартний розчин $AgNO_3$. При цьому утворюються колоїдні частки й

розчин стає мутним. Кожну наступну порцію розчину AgNO_3 вводять лише після того, як розчин над осадом злегка просвітліє. Доливання з бюретки стандартного розчину закінчують в той момент, коли наступна крапля долитого розчину AgNO_3 не викличе утворення нових кількостей осаду AgCl . В точці еквівалентності розчин над осадом стає прозорим внаслідок коагуляції AgCl .

Точніші результати можна отримати при визначення точки еквівалентності за методом “рівного помутніння”. В момент, близький до точки еквівалентності, відбирають невеликі кількості проби в 2 пробірки і проводять в них реакції з AgNO_3 і NaCl . Точка еквівалентності досягається в момент “рівного помутніння” в обох пробірках.

3.4.2.2. Метод Мора оснований на реакції, яка проходить між Ag^+ і Cl^- йонами в присутності розчину хромату калію (як індикатору).

Визначення проводять наступним чином. До аналіту доливають краплями з бюретки стандартний розчин AgNO_3 . При цьому утворюється осад AgCl . Утворення AgCl продовжується до тих пір, поки до досліджуемого розчину не буде добавлена достатня кількість розчину AgNO_3 (еквівалентна вмісту Cl^- іонів в аналізованому розчині). Лишня крапля титрованого розчину AgNO_3 , добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе випадання червоного осаду Ag_2CrO_4 :

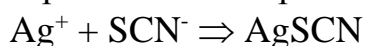


Визначення I^- , CNS^- методом Мора не дає задовільних результатів внаслідок адсорбції їх осадом, що утворився.

Метод Мора можна застосувати лише в нейтральному або слаболужному середовищі (pH 7-10), так як в кислому середовищі проходить розчинення Ag_2CrO_4 , а в сильно-лужному - утворюється бурий осад Ag_2O .

3.4.2.3. Метод Фольгарда оснований на реакції, яка протікає між Ag^+ і SCN^- йонами в присутності індикатору - йонів Fe^{3+} .

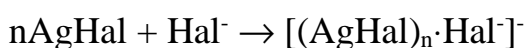
Визначення ведеться наступним чином. До аналіту, що містить Ag^+ -іони, доливають краплинами з бюретки стандартний розчин NH_4SCN . При цьому утворюється важкорозчинний осад AgSCN :

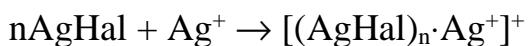


Утворення AgSCN продовжується до тих пір, поки до досліджуваного розчину не буде добавлено еквівалентну кількість розчину NH_4SCN . Лишня крапля розчину NH_4SCN , добавлена після досягнення точки еквівалентності, викличе появу криваво-червоного забарвлення внаслідок взаємодії SCN^- іонів з йонами індикатору: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$

Визначення можна проводити в кислому середовищі.

3.4.2.4. Метод Фаянса базується на великій адсорбційній здатності аморфних осадів. При цьому, вони адсорбують на своїй поверхні переважно ті йони, з яких самі утворені. Це веде до того, що заряд частинок осаду змінюється в процесі титрування. При титруванні, наприклад, йонів I^- (або Cl^-) розчином AgNO_3 частинки осаду AgI до точки еквівалентності мають від'ємний заряд, в точці еквівалентності - нульовий, а після точки еквівалентності (в присутності надлишку AgNO_3) - позитивний:





Таким чином, в той момент, коли титрування переходить через точку еквівалентності, проходить зміна заряду поверхні осаду. Якщо під час титрування будемо мати в розчині барвник, у якого забарвленим є аніон, то до кінця титрування, поки поверхня осаду заряджена негативно, забарвлені аніони барвника, очевидно, будуть відштовхуватися від однойменно зарядженої поверхні осаду й осад буде залишатися незабарвленим. Коли титрування закінчиться й пройде зміна заряду поверхні осаду, забарвлені аніони барвника почнуть притягуватися до протилежно зарядженої поверхні осаду і він забарвиться.

Відомо багато барвників, які можуть бути використані в якості адсорбційних індикаторів. Найчастіше використовують флуоресцеїн, ерітрозин та еозин.

3.4.3. Робочі розчини аргентометрії

В якості стандартних розчинів в даному методі використовують:

NaCl, AgNO₃, NH₄CNS

3.4.3.1. Приготування стандартного розчину NaCl.

Наважку, необхідну для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину NaCl, розраховують за формулою:

$$m = C \cdot V \cdot f \cdot 0,001M$$

де m - наважка NaCl;
 C – концентрація розчину NaCl;
 V - об'єм розчину NaCl;
 M - молекулярна маса NaCl.

$$m = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,05845 = 0,73 \text{ г.}$$

Зважену на аналітичних терезах наважку хлориду натрію розчиняють в дистильованій воді, кількісно переносять в мірну колбу на 250 мл, доводять розчин водою до мітки, а тоді старанно перемішують. Концентрацію розчину вираховують за формулою:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot f \cdot M}$$

3.4.3.2. Приготування розчину AgNO₃.

Розчин AgNO₃ (0,05 моль-екв/л) готують розчиненням розрахованої кількості хімічно чистого кристалічного AgNO₃. Розчин зберігають в темних склянках або посуді, обвитій чорним папером. Точну концентрацію розчину AgNO₃ встановлюють за розчином NaCl.

3.4.3.3. Приготування стандартного розчину NH₄CNS (KCNS) та їх стандартизація.

Для приготування 250 мл 0,05 моль-екв/л розчину вищевказаних солей необхідно взяти відповідну наважку:

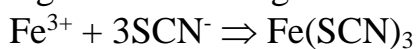
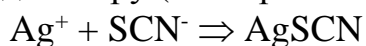
$$m_{\text{NH}_4\text{CNS}} = C \cdot V \cdot f \cdot M = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,0761 = 0,9513 \text{ г}$$

$$m_{\text{KCNS}} = 0,05 \cdot 250 \cdot 0,0972 = 1,2145 \text{ г}$$

Як KCNS, так і NH₄CNS внаслідок їх гігроскопічності не придатні як вихідні речовини. Тому готують робочий розчин тіоціанату приблизної концентрації, а тоді встановлюють титр його за іншою вихідною речовиною.

Зважують розраховану кількість тіоціанату на технічних вагах у стакані. Потім обережно переносять наважку через лійку в склянку місткістю 250 мл. Туди ж наливають відміряну циліндром необхідну кількість дистильованої води. Вміст склянки добре перемішують і потім приступають до встановлення титру одержаного розчину за стандартним розчином AgNO₃.

Бюретку заповнюють розчином тіоціанату. В конічну колбу для титрування відбирають точний об'єм (аліквота - 10-25 мл) стандартного розчину AgNO₃. Титрування тіоціанатом ведуть при енергійному помішуванні в присутності індикатору (солі тривалентного феруму). При цьому протікають такі реакції:



В точці кінця титрування розчин набуває коричнево-червоного відтінку, що не зникає при перемішуванні.

Розрахунок концентрації проводять за формулою:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$\text{звідси: } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$$

де: C_1 – концентрація розчину тіоціанату;

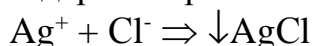
C_2 - концентрація розчину AgNO₃;

V_1 - об'єм розчину тіоціанату, який пішов на титрування, мл;

V_2 - об'єм розчину AgNO₃, мл.

3.4.3.4. Визначення Cl⁻ в технічній повареній солі за методом Мора

Визначення йонів хлору базується на прямому титруванні розчину аналіту стандартним розчином AgNO₃ в присутності індикатору K₂CrO₄:



Розраховану наважку технічної повареної солі ($m = C \cdot V \cdot f \cdot 0,001M$) або її розчин переносять в мірну колбу, доводять об'єм водою до мітки і старанно перемішують. Відбирають піпеткою аліквоту (10-25 мл) одержаного розчину і титрують розчином AgNO₃ в присутності індикатору K₂CrO₄ до утворення червоного осаду.

Масову частку NaCl або Cl⁻ в пробі розраховують за формулою:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм робочого розчину AgNO₃, витраченого на титрування;

M - молекулярна маса хлору;

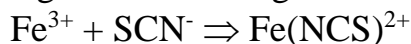
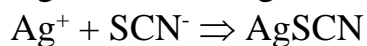
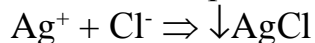
q - наважка проби, г;

V_k - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, мл.

3.4.3.5. Визначення йонів хлору за методом Фольгарда

Визначення хлорид-іонів за методом Фольгарда проводять методом зворотного титрування. Хлорид-іони спочатку осаджують відповідним об'ємом стандартного розчину AgNO_3 , взятого в надлишку, а тоді відтитровують залишок AgNO_3 стандартним розчином NH_4CNS в присутності залізо-амонійних квасців. За різницею результатів титрувань визначають об'єм розчину AgNO_3 , який пішов на осадження хлорид-іонів. Таким чином, в системі поступово протікають три реакції:



Масову частку NaCl або Cl^- в пробі вираховують за формулою:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{п}}} \quad \text{де:}$$

C_1, V_1 - концентрація та об'єм розчину AgNO_3 ;

C_2, V_2 - концентрація та об'єм розчину NH_4CNS ;

V_k - загальний об'єм аналізуемого розчину, мл;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуемого розчину, взятого для титрування, мл

M - молекулярна маса хлору;

q - наважка проби, взятої для аналізу, г.

3.4.3.6. Визначення хлоридів за методом Фаянса

Метод Фаянса базується на прямому титруванні галогенідів стандартним розчином AgNO_3 в присутності адсорбційних індикаторів.

Наважку зразку кількісно переносять в мірну колбу, розчиняють в невеликому об'ємі води, доводять об'єм розчину водою до мітки і старанно перемішують. Для визначення вмісту хлориду відбирають аліквотну частину досліджуемого розчину (10-25 мл), переносять в конічну колбу, додають 5 крапель розчину флуоресцеїну і титрують стандартним розчином AgNO_3 при неперервному енергійному перемішуванні.

Титрування закінчують, коли білий осад забарвиться в червоний колір.

Масову частку NaCl або Cl^- в пробі вираховують за формулою:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{п}}}$$

де: C і V - відповідно концентрація й об'єм робочого розчину AgNO_3 , витраченого на титрування;

M - молекулярна маса хлору;

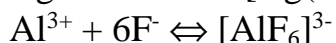
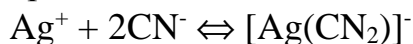
q - наважка проби, г;

V_k - загальний об'єм досліджуваного розчину, мл;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізуючого розчину, взятого для титрування, мл.

3.5. МЕТОДИ КОМПЛЕКСИМЕТРІЇ

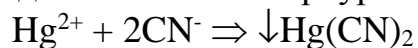
Методи комплексиметрії ґрунтовані на використанні реакцій комплексоутворення, наприклад:



Користуючись методами комплексоутворення, можна кількісно визначити різні катіони (Ag^+ , Hg^{2+} , Al^{3+} та інші) і аніони (CN^- , F^- , Cl^- та інші), здатні вступати в реакцію комплексоутворення. Особливе місце серед методів комплексоутворення займає комплексометрія: метод, що базується на використанні реакцій утворення стійких комплексних сполук елементів з амінополікарбоновими кислотами, найчастіше трилоном Б.

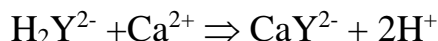
Серед важливіших методів комплексоутворюючого титрування слід відмітити наступні.

1. Меркуриметрія - метод комплексоутворюючого титрування, ґрунтований на утворенні комплексних сполук двовалентного ртуті HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$:



В якості індикатору в меркуриметрії використовують розчин нітропруси́ду натрію $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який реагує з Hg^{2+} -іонами з утворенням білого осаду $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, або дифенілкарбазон, який з надлишком йонів ртуті утворює комплексні сполуки, забарвлені в синьо-фіолетовий колір (власне забарвлення індикатора червоне).

2. Комплексометрія - метод титриметрії, ґрунтований на використанні реакцій комплексоутворення за допомогою комплексонів:



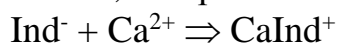
де: HY^{2-} - аніон комплексону.

Комплексони є похідними амінополікарбонових кислот. Найбільшого значення набула етилендіамінтетраацетатна кислота ЕДТА - комплексон II (H_4Y). На практиці зазвичай застосовують динатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти, яку називають ще комплексоном III або трилоном Б (скорочено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

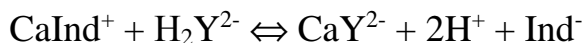
Точку кінця титрування встановлюють за допомогою індикаторів – органічних барвників, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки (металохромні індикатори).

При титруванні комплексоном III такої забарвленої комплексної сполуки вона поступово розкладається внаслідок утворення нової більш стійкої внутрікомплексної сполуки катіону з комплексоном. В точці еквівалентності початковий колір комплексної сполуки, утвореної металохромним індикатором з певним катіоном, зникає й з'явиться забарвлення, властиве вільній формі індикатору.

Наприклад, в кислому або нейтральному середовищі індикатор мурексид (амонійна сіль одноосновної пурпурової кислоти) забарвлює розчин в червоний колір, а в лужному середовищі (при $\text{pH} > 9$) аніон пурпурової кислоти надає розчину характерного "лілового" забарвлення. З йонами Ca^{2+} аніон пурпурової кислоти в лужному середовищі утворює комплекс, забарвлений в червоний колір:



Цей комплекс менш стійкий, ніж комплексна сполука Ca^{2+} з трилоном, і при титруванні останнім в точці еквівалентності проходить різка зміна кольору з червоного в синій:

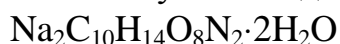


Метод комплексонометричного титрування придатний для визначення багатьох елементів і поділяється на:

- а) метод прямого титрування;
- б) метод зворотного титрування;
- в) метод титрування замісника;
- г) метод алкаліметричного титрування.

3.5.1. Приготування робочого розчину трилону Б

Трилон Б кристалізується з двома молекулами води. Його загальна формула:



Молекулярна маса еквіваленту трилону Б рівна:

$$M = \frac{Mr_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}}{2} = \frac{372.24}{2} = 186.12 \text{ г.}$$

Для приготування 1 л 0,1 моль-екв/л розчину трилону Б розчиняють 18,612 г його в гарячій дистильованій воді. Якщо потрібно – фільтрують, а тоді об'єм розчину доводять до 1 л. Розчин трилону Б стандартної концентрації зручно готувати з фіксаналу. Тоді його точну концентрацію не потрібно встановлювати.

3.5.2. Встановлення концентрації розчину трилону Б

Відбирають в конічну колбу піпеткою аліквоту виготовленого стандартного розчину кальцію (0,1 моль-екв/л), додають 50 мл дистильованої води, 25 мл аміачної буферної суміші, 2-3 краплі індикатору еріохром чорного Т і титрують 0,1 моль-екв/л розчином трилону Б до зміни кольору з червоного в синій. Титрування під кінець реакції слід проводити дуже повільно при енергійному перемішуванні розчину. Титрування повторюють 2-3 рази, знаходять середнє значення витраченого на титрування об'єму трилону Б і вираховують його концентрацію за формулою:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$$

3.5.3. Визначення “твердості води”

Твердість води виражають числом міліграм-еквівалентів кальцію й магнію в 1 л розчину.

Відбирають в колбу для титрування 50-100 мл проби досліджуваної води і приливають 5 мл аміачного буферного розчину. Потім додають 2-3 краплини розчину (можна всипати трохи сухого порошку) індикатору еріохром чорного Т до одержання “винно-червоного” кольору і титрують робочим розчином трилону Б до зміни забарвлення в синє (із зеленуватим відтінком).

Твердість води в міліграм-еквівалентах (Н) вираховуємо за формулою:

$$H = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_x}$$

де: V - об'єм робочого розчину трилону Б, затрачений на титрування, мл;
 C - концентрація розчину трилону Б;
 V_x - об'єм води, взятої для визначення, мл.

3.5.3.Визначення кальцію

Визначивши загальну твердість води за допомогою трилону Б, знаходимо суму мг-екв кальцію й магнію. Потім за допомогою трилону Б в присутності індикатора мурексиду визначають вміст кальцію і за різницею - вміст магнію.

В конічну колбу місткістю 200-250 мл відбирають піпеткою 50-100 мл досліджуваної води. Додають 2 мл 2 М розчину NaOH і 10-15 мг сухого індикатору мурексиду. Титрують розчином трилону Б при інтенсивному перемішуванні. Перехід забарвлення від червоного до "лілового" свідчить про кінець титрування.

Вміст йонів Ca^{2+} в досліджуваній воді розраховують за формулою:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_x}$$

де: V - об'єм робочого розчину трилону Б, затрачений на титрування, мл;
 C - концентрація розчину трилону Б;
 V_x - об'єм води, взятої для визначення, мл.

Вміст йонів Mg^{2+} вираховують за різницею (H-X).

РОЗДІЛ 4. ГРАВІМЕТРІЯ

4.1. Принцип методу

Гравіметриєю називають метод кількісного хімічного аналізу, що базується на точному визначенні маси досліджуваної речовини чи її складових частин. Розрізняють методи відгонки та осадження. Першим дуже часто визначають вміст води (води) в зразку. Особливо важливим є використання методу гравіметрії для визначення елементів, що містяться в розчині у вигляді простих чи складних іонів. При цьому визначуваний компонент виділяється у вигляді малорозчинної сполуки (осаджена форма) і осад зважується після виділення, очистки й висушування чи прокалення (гравіметрична форма). Склад осадженої й гравіметричної форм може як співпадати, так і відрізнятися (табл.12):

Табл. 12

Осаджена та гравіметричні форми

Визначуваний іон	Осаджена форма	Гравіметрична форма
Al^{3+}	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times n \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n \text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3
Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	CaO
SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4
K^+	KClO_4	KClO_4
Mg^{2+}	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Ca^{2+}	CaC_2O_4	CaCO_3
Ag^+	AgCl	AgCl
Pb^{2+}	PbSO_4	PbSO_4
Sn	$\text{SnO}_2 \times n \text{H}_2\text{O}$	SnO_2
F^-	PbClF	PbClF

За формою осади поділяють на кристалічні та аморфні. Форма осаду визначається як природою сполуки, так і умовами її отримання. При гравіметричних визначеннях бажано мати справу з крупнокристалічними осадами. Найбільш ефективним способом їх одержання є метод гомогенного осадження. В цьому методі осаджуючий реагент не добавляється безпосередньо до розчину, а поступово утворюється в ньому внаслідок гомогенної хімічної реакції, наприклад:



Приклади реагентів, що використовуються для осадження з гомогенного розчину, приводяться в таблиці 13.

Табл. 13

Реагенти, що використовуються для осадження з гомогенного розчину

Реагент	Іон-осаджувач
Сечовина NH_2CONH_2	OH^-
Диетилксалат $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Триметилфосфат $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$	PO_4^{3-}
Сульфамінова кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	SO_4^{2-}

Тіоацетамід CH_3CSNH_2	S^{2-}
--	-----------------

При утворенні аморфних осадів важливою є стадія колоїдоутворення, тому слід звернути особливу увагу на умови осадження й утворення добре коагульованих форм осадів.

Для правильного й свідомого виконання аналізу потрібно добре зрозуміти умови взаємодії реактиву-осаджувача з визначуваним елементом, а також взаємодію його з усіма іншими присутніми в розчині складовими частинами аналізованої суміші. Так, якщо реактив-осаджувач утворює осад з іншими складовими частинами, що містяться в розчині, і від цих домішок не можна позбавитися під час очистки, то здійснення аналізу стає неможливим.

Важливим також є знання властивостей осаду й впливу фізичних та хімічних факторів на процес осадження. Співосадження сторонніх речовин, стадія колоїдоутворення, зміна розчинності із зміною температури, кислотності, йонної сили розчину тощо можуть суттєво вплинути на результат аналізу. Наприклад, якщо осаджувати йони барію Ba^{2+} сульфатом калію, то утворений осад BaSO_4 настільки міцно утримує адсорбований K_2SO_4 , що звільнитися від нього промиванням осаду водою не вдається. Помилка аналізу досягає в такому випадку кількох відсотків. При застосуванні H_2SO_4 замість K_2SO_4 утворений осад BaSO_4 від адсорбованої H_2SO_4 легко звільняється під час прожарювання (при прожарюванні осаду BaSO_4 адсорбована H_2SO_4 звітряється).

Особливу увагу слід приділяти розчинності утворюваних осадів. Розчинність осаду характеризується добутком розчинності ДР, тобто добутком концентрацій іонів, на які дисоціює малорозчинна сполука електроліту в рівноважних умовах. Значення добутків розчинності практично нерозчинних солей, з якими доводиться працювати в кількісному аналізі, наводять в хімічних довідниках, в підручниках з якісного й кількісного аналізу.

Студентові слід добре ознайомитися за підручниками з усіма питаннями, які пов'язані з виконанням аналізу гравіметричним методом. Ці питання легко можна засвоїти самостійно, без спеціальних вказівок.

4.2. Техніка гравіметричних операцій.

4.2.1. Фільтрування та промивання осадів.

Для фільтрування використовують беззольні фільтри, маса залишка яких після спалювання мінімальна. Для фільтрування аморфних осадів використовують фільтри з червоною стрічкою, для фільтрування кристалічних - з білою стрічкою, (для дрібнокристалічних - з синьою). Розмір фільтру вибирають таким чином, щоб осад займав не більше половини об'єму звернутого фільтру, а сам фільтр був нижчим від краю лійки на 0,5-1 см.

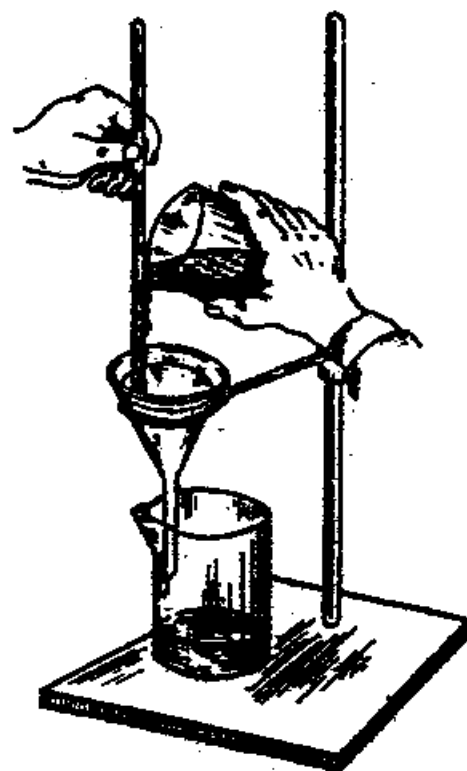
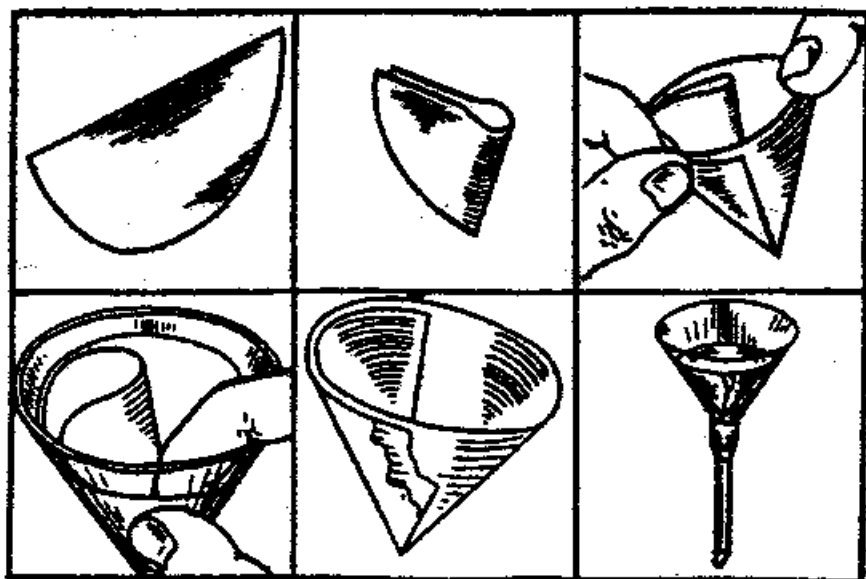


Рис. 24. Операції процесу фільтрування

Лійку з фільтром ставлять в кільце штатива, підставляють під неї стакан так, щоб кінець трубки торкався стінки стакану. Рідину на фільтр зливають по скляній паличці, нижній кінець якої повинен бути близько до фільтра, але не торкатись його. В праву руку беруть стакан з рідиною і, торкаючись носиком стакану палички, обережно зливають рідину на фільтр, заповнюючи його на $\frac{2}{3}$ вмісту. Коли вся рідина відфільтрується, знову наливають рідину на фільтр. Після того, як на фільтр буде перенесено всю рідину, що знаходиться над осадом, промивають осад *декантацією*. Для цього до осаду додають невеликий об'єм промивної рідини, перемішують, дозволяють осаду осісти й зливають рідину по паличці на фільтр. Так роблять 4-5 разів. Після декантації осад кількісно переносять на фільтр. Для цього осад перемішують з невеликою кількістю промивної рідини і тут же переносять на фільтр. Для перенесення слідів осаду, що залишаються на стінках стакану, акуратно витирають внутрішню поверхню стакану кусочками беззольного фільтру, які поміщають на фільтр. Тоді промивають осад (при необхідності) до повного відмивання домішок.

4.2.2. Висушування і прокалювання осаду.

Осад сушать при 100°C у сушильній шафі. Лійку з осадом закривають папером, який проколюють в кількох місцях скляною паличкою. Після висушування фільтр виймають з лійки, складають в конверт і ставлять у тигель з встановленою масою. (Тигель попередньо прокалюють до отримання сталої маси).

Проводять озолення, після чого тигель з осадом прокалюють в муфельній печі при певній температурі до сталої маси.

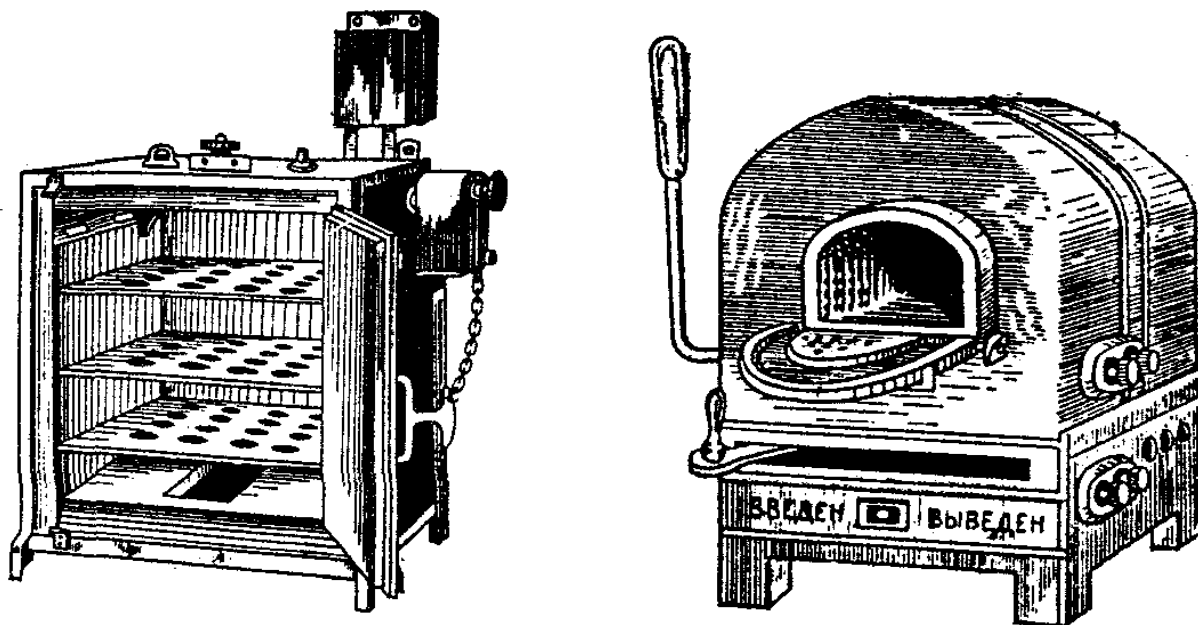


Рис. 25. Сушильна шафа та муфельна піч

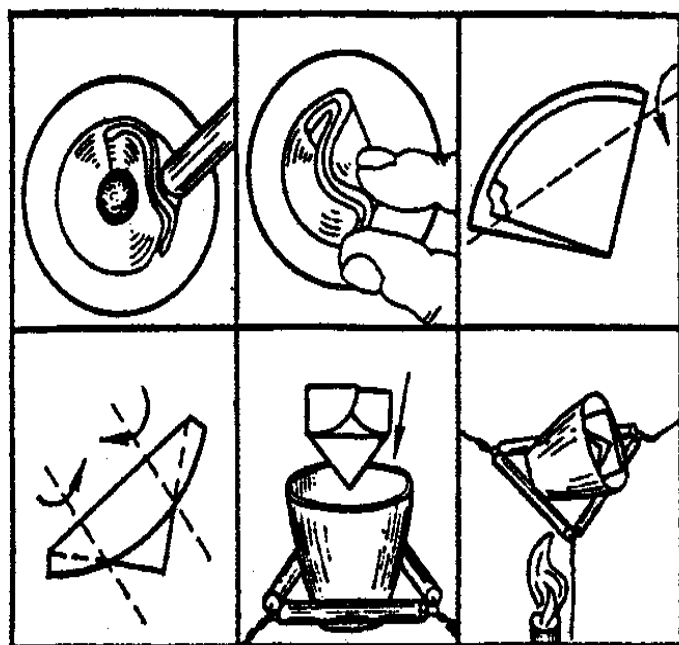


Рис. 26. Складання фільтру перед прожарюванням

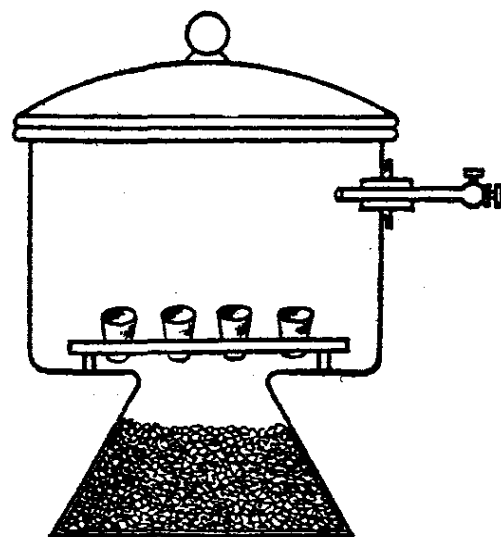


Рис. 27. Ексикатор

4.3. Гравіметричне визначення сульфатів

Метод базується на реакції взаємодії сульфату з йонами барію, що супроводжується утворенням малорозчинного мілко кристалічного осаду сульфату барію. Осад сульфату барію очищають, зважують і розраховують вміст визначуваних сульфатів. На цьому принципі базується визначення “вільної, піритної і сульфідної сірки” в кам'яному вугіллі, рудах і мінералах з тою лише різницею, що сірку попередньо окислюють до сульфату.

ХІД АНАЛІЗУ

На аналітичних терезах зважують 1-5 г аналізованого зразку і розчиняють його в 100 мл дистильованої води. До розчину додають 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого і кілька крапель концентрованої хлоридної кислоти до появи червоного забарвлення, а тоді ще кілька крапель цієї ж кислоти.

Осаджувач готують розчиненням 2 г хлориду барію в 50 мл гарячої води. Аналізований розчин нагрівають до кипіння і поступово по краплях додають до нього гарячий розчин хлориду барію. Для цього можна пропускати розчин через лійку з щільним фільтром. Доливання осаджувача продовжують до тих пір, поки не буде досягнута повнота осадження.

Стакан з осадом залишають на 2-3 години для того, щоб сульфат барію повністю виділився з пересиченого розчину (краще залишити стояти до наступного заняття). Відділення осаду від розчину ведуть декантацією. Потім осад переносять на фільтр і промивають 6-7 разів холодною водою. Промивання закінчують тоді, коли проба на повноту промивання дає негативну реакцію на йони Cl^- і Ba^{2+} (з AgNO_3 і H_2SO_4).

Лійку з фільтром ставлять в сушильну шафу. Після висушування фільтр з осадом поміщають в зважений фарфоровий тигель і прожарюють в муфельній печі 30-40 хв. при температурі 600-800 °С. Прожарювання осаду і його зважування повторюють до тих пір, поки не одержать постійної маси.

Масову частку сульфату в пробі вираховують за формулою:

$$X(\%) = \frac{a \cdot M_1}{m \cdot M_2} \cdot 100$$

де: M_1 - молекулярна маса сульфат-іону

M_2 - молекулярна маса гравіметричної форми визначуваної речовини (BaSO_4)

m - наважка аналізованої речовини, г

a - маса гравіметричної форми визначуваної речовини, г

Оскільки відношення (M_1/M_2) є фактором перерахунку F , формула прийме спрощений вигляд:

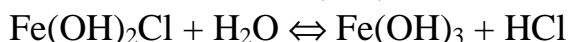
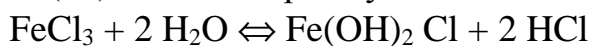
$$X(\%) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100$$

4.4. Гравіметричне визначення феруму (III)

При гравіметричному визначенні феруму (III) його осаджують розчином аміаку у вигляді аморфного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осад відділяють фільтруванням, очищають, прожарюють і зважують у вигляді Fe_2O_3 .

Гідрооксид феруму (III) є типовим аморфним осадом, який легко утворює колоїдні розчини. Для запобігання цьому осадженню слід вести при нагріванні, в

присутності електроліта-коагулятора. Потрібно також мати на увазі, що при нагріванні розчинів йони Fe(III) сильно гідролізують:



Тому розчин перед нагріванням підкислюють нітратною кислотою для запобігання гідролізу, що перешкоджає випаданню осаду. Надалі кислоту нейтралізують аміаком: нітрат амонію, який утворюється при цьому, відіграє роль електроліта-коагулятора.

ХІД АНАЛІЗУ

На аналітичних терезах зважують 1-5 г аналізованого зразку, розчиняють його в 20-30 мл дистильованої води, а тоді підкислюють 3-5 мл HNO_3 .

Розчин нагрівають до кипіння. До гарячого розчину обережно додають краплями до слабкого запаху концентрованого розчину аміаку (1-2 мл). Після цього розчин в стакані енергійно перемішують скляною паличкою, для зменшення адсорбції розбавляють приблизно 100 мл гарячої дистильованої води і залишають на 3-5 хв., доки осад повністю не збереться на дні стакану. Перевіряють повноту осадження обережним додаванням 1-2 крапель розведеного розчину NH_3 , а тоді негайно приступають до фільтрування.

Гарячий прозорий розчин зливають по паличці на фільтр (фільтр треба брати нещільний) так, щоб осад залишався на дні стакану. Потім доливають до осаду 5-10 мл гарячої води, добре перемішують і після відстоювання зливають прозорий розчин на фільтр. Таке декантування повторюють 2-3 рази. Після цього переносять осад на фільтр, промивають 5-6 разів на фільтрі гарячою водою до тих пір, поки порція промивної води не перестане давати реакцію на присутність хлорид- або сульфат-іонів (в залежності від того, яка сіль була взята для аналізу).

Фільтр з промитим осадом висушують в сушильній шафі, складають в конверт і переносять в попередньо прожарений фарфоровий тигель. Спочатку озольють фільтр при більш низькій температурі, а тоді прожарюють при температурі 900-1000 °C до постійної маси.

Масову частку феруму в пробі вираховують за формулою:

$$X(\%) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100$$

де F – фактор перерахунку: $F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$

4.5. Визначення води в технічному зразку хлориду барію.

У висушеному й зваженому на аналітичних терезах бюксі (рис. 28) зважують 1,0-1,5 г хлориду барію спочатку на технохімічних, а тоді аналітичних терезах і поміщають в сушильну шафу, не закриваючи кришку бюкса. Висушують при 120°C протягом 1,5-2 годин, після чого бюкс переносять в ексикатор і після охолодження зважують, закривши кришкою. Висушування зразку повторюють протягом 1 години при тій же температурі, після чого бюкс знову охолоджують і зважують. Результати

зважувань не повинні відрізнятися більше, ніж на 0,0005 г. Якщо відмінність більша, висушування повторяють.

Вміст води визначають за формулою:

$$\% (\text{H}_2\text{O}) = (a - a_1) \cdot 100 / a ,$$

де a - наважка зразку перед висушуванням, г;

a_1 - наважка зразку після висушування, г.

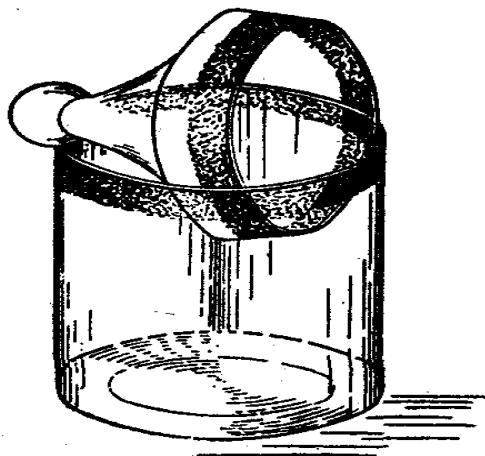


Рис. 28. Положення кришки бюкса при сушці

5. Завдання для НДРС

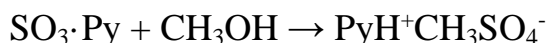
5.1. Визначення води методом Карла Фішера

Кількісне визначення води, особливо в органічних матеріалах, є важливою аналітичною задачею, яку можна вирішити з допомогою відомого методу Фішера.

Метод базується в титруванні води розчином безводного метанолу, що містить йод, діоксид сульфуру та надлишок піридину (Py). Титрування базується на реакції між йодом і діоксидом сульфуру, що протікає лише в присутності води:



Продукт реакції $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ взаємодіє далі з метанолом, утворюючи метансульфат-аніон:



Як видно з приведених рівнянь, на кожен моль води припадає моль йоду. Тому зразок після розчинення прямо титрують реагентом Фішера до появи забарвлення, притаманного йоду (жовто-коричневий колір).

5.2. Визначення галогенів у органічних речовинах.

Наважку досліджуваного зразку масою 100-200 мг помішують в круглодонну колбу об'ємом 250 мл, попередньо заповнену абсолютним етанолом (30 мл). Колбу з'єднують із зворотнім холодильником (довжиною не менше 75 см), поміщають у киплячу водяну баню і витримують в ній до повного розчинення досліджуваного зразку. Після розчинення через холодильник (обережно!) протягом 15-20 хвилин вносять невеликими порціями металічний натрій, попередньо очищений фільтрувальним папером від окисного шару (кількість натрію беруть у 15-20-кратному надлишку по відношенні до наважки зразку). Після цього колбу охолоджують і розводять її вміст дистильованою водою до об'єму 180-200 мл. Тоді додають 2-3 краплі фенолфталеїну і підкислюють суміш нітратною кислотою. Вводять 50 мл 0,1 М розчину аргентуму нітрату, надлишок якого відтитровують 0,1 М розчином тіоціанату амонію в присутності індикатору – 5 мл 10% розчину залізо-амонійних квасців. Точку кінця титрування фіксують за появою червоного кольору. Вміст галогену вираховують за формулою

$$\% \text{Cl}^- = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \quad \text{де:}$$

C_1, V_1 - концентрація та об'єм розчину AgNO_3 ;

C_2, V_2 - концентрація та об'єм розчину NH_4CNS ;

$V_{\text{к}}$ - загальний об'єм аналізованого розчину, мл;

$V_{\text{п}}$ - об'єм аналізованого розчину, взятого для титрування, мл

M - молекулярна маса галогену;

q - наважка проби, взятої для аналізу, г.

5.3. Визначення сульфуру в органічних речовинах

Наважку досліджуваного зразку масою 8-10 мг загортають у беззольний фільтрувальний папір і обмотують платиновою дротиною, яку прикріплюють до

пробки колби. Фітиль підпалюють і вносять у колбу, яка попередньо заповнена киснем і містить 20 мл 6% розчину гідроген пероксиду. Після спалювання вміст колби збовтують протягом 20 хвилин, відкривають пробку і кип'ятять вміст колби протягом 4-5 хвилин (для видалення вуглекислого газу та надлишку гідроген пероксиду). Одержаний розчин, що містить сульфатну кислоту, титрують 0,02 М розчином гідроксидом натрію в присутності 2-3 краплин індикатору – метилового червоного.

Масову частку сульфуру вираховують за формулою:

$$\%S = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M \cdot 100}{q}$$

5.4. Визначення “бромного числа” полімеру

Бромним числом називають кількість бромну (в г), затраченого на приєднання до 100 г досліджуваного зразку.

В колбі об'ємом 500 мл, яка оснащена притертою пробкою з припаяним краном Гейслера, розчиняють або суспендують 0,2-1,0 г досліджуваного зразку полімеру в 100 мл чотирихлористого карбону. Тоді додають 20 мл 0,2 М розчину бромну (в CCl_4), закривають колбу і залишають її стояти в темряві 18 годин. Після цього колбу поміщують в охолоджувальну суміш, щоб створити невелике розрідження. Бокову трубку крану Гейслера занурюють у воду і відкривають кран, набираючи до 20 мл води. Вміст колби добре струшують, тоді доливають 20-30 мл 10% розчину KI і, доливши ще 75 мл води, титрують 0,1 М розчином тіосульфату натрію в присутності індикатору крохмалю. Для визначення початкової кількості бромну проводять “холостий” дослід. Загальна кількість бромну, який вступив у реакцію, відповідає різниці між його кількістю, яка міститься у взятому розчині бромну, та кількістю бромну, що еквівалентна йоду, що виділився. Після закінчення титрування до зразку додають 5 мл 2% розчину KIO_3 . Кількість йоду, що при цьому виділяється, є еквівалентною кількості бромоводню, що утворюється в реакції заміщення. Виділений йод титрують 0,1М розчином тіосульфату натрію і знаходять кількість бромну, що пішла на заміщення гідрогену в полімері.

Бромне число розраховують за формулою:

$$Б.Ч. = \frac{(a - b - d) \cdot C \cdot f_{екв} \cdot M \cdot 100}{Q \cdot 1000}$$

де а - об'єм розчину тіосульфату натрію в холостому досліді

б - об'єм розчину тіосульфату натрію при титруванні йоду, еквівалентного бромну

д - об'єм розчину тіосульфату натрію при титруванні йоду, еквівалентного бромоводню

С - концентрація розчину тіосульфату натрію

Q – наважка зразку

5.5. Визначення фенолу

Наважку досліджуваного зразку 1-2 г розчиняють в дистильованій воді, переносять в мірну колбу об'ємом 1000 мл, і доводять об'єм до мітки. Відбирають аліквоту в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 250 мл і додають 50 мл 0,1

М розчину бромід-броматного розчину (9,9167 г KBr і 2,7830 г KBrO₃ в 1 літрі водного розчину) і 5 мл концентрованої HCl. Колбу закривають пробкою, зжовтують і витримують 150 хвилин. Тоді додають 2 г калію йодиду і витримують ще 5 хвилин. Виділений йод титрують 0,1 М розчином тіосульфату натрію в присутності індикатору крохмалю до зникнення синього кольору. Паралельно проводять холостий дослід.

Вміст фенолу розраховують за формулою:

$$W, \% = \frac{C \cdot (V_2 - V_1) \cdot f_{\text{екв.}} \cdot M \cdot 100 \cdot V_k}{Q \cdot V_{\text{ал}}}$$

$$f_{\text{екв.}} = 1/6$$

5.6. Визначення естерного числа

Наважку досліджуваного зразка масою 0,5-1,2 г вносять в конічну колбу, розчиняють в 5 мл етанолу і додають 15 мл 1М розчину гідроксиду натрію. Тоді в колбу кидають 2-3 куски кип'ятильника, оздоблюють її зворотнім холодильником і гріють на водяній бані 2 години. Після цього колбу охолоджують і вміст її титрують 1 М розчином хлоридної кислоти в присутності фенолфталеїну. Для уточнення результатів залишок кислоти відтитровують 1М розчином гідроксиду натрію до появи рожевого кольору.

Молекулярну масу естеру вираховують за формулою:

$$M = \frac{1000 \cdot Q}{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}$$

5.7. Визначення карбонових кислот.

Як відомо, більшість карбонових кислот мають значення рК_к менше 5, тобто є слабкими кислотами. Виходячи з цього, були розроблені методики їх титриметричного визначення. В якості титранту можна використовувати розчини гідроксиду натрію, метилат натрію, гідроксид тетрабутиламіну та ін. При титруванні кислот, нерозчинних у воді, використовують водно-спиртові розчини або розчиняють їх у певній кількості лужного титранту, залишок якого потім відтитровують кислотою. Для аналізу дуже слабких кислот (рК = 6-12) використовують титрування гідроксидом тетрабутиламонію в неводному середовищі (піридин, диетилформамід, ацетон).

Наважку зразку 0,1-0,2 г розчиняють в 15-20 мл води, додають 2-3 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином гідроксиду натрію до появи рожевого кольору.

При аналізі нерозчинних у воді зразків до 0,1-0,2 г проби додають 20-25 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію, після розчинення додають 2-3 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином хлоридної кислоти до зникнення забарвлення індикатора.

Вираховують вміст кислоти в зразку.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ

I. Теоретичні основи аналітичної хімії. Якісний аналіз

Тема 1.

Рівноваги в розчинах

1. Що таке аналітичні реакції? Назвіть області їх використання.
2. Сформулюйте вимоги до аналітичних реакцій.
3. Якими параметрами (величинами) характеризується чутливість реакцій? Дайте їх стислу характеристику.
4. Назвіть способи підвищення чутливості аналітичних реакцій.
5. Наведіть приклади підвищення селективності реакцій.
6. На чому ґрунтується поділ катіонів на аналітичні групи.
7. Як поділяють хімічні реакції за ознакою оборотності? Наведіть 2-3 приклади. Чим зумовлена незворотність реакції?
8. Що таке хімічна рівновага? В чому полягає принцип рухомої (динамічної) рівноваги Ле Шательє?
9. Як формулюється закон дії мас? Яке його застосування в аналітичній хімії.
10. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації.
11. Назвіть кількісні характеристики процесу дисоціації.
12. Що таке ступінь електролітичної дисоціації? Які фактори впливають на її величину?
13. Як пов'язаний ступінь дисоціації з концентрацією електроліту?
14. Що таке константа рівноваги хімічної реакції? Напишіть вираз для константи рівноваги.
15. Запишіть вираз для константи рівноваги реакції взаємодії гідроксиду натрію і сульфату феруму (III).
16. Запишіть рівняння реакції взаємодії хлориду феруму (III) із тіоціанатом калію в молекулярній та йонній формах та вираз константи рівноваги цієї реакції.
17. Границі застосування закону дії мас.
18. Як пов'язані термодинамічна, концентраційна та умовна константи рівноваги?
19. Що таке активність сильного електроліту й коефіцієнт активності? Яке його значення з точки зору термодинаміки?
20. Як пов'язані активність йону та його рівноважна концентрація?
21. Що таке йонна сила розчину? Як змінюється коефіцієнт активності в розведених розчинах електролітів із зміною йонної сили розчину?
22. Наведіть формули Дебая-Гюккеля та Девіса для обрахунку коефіцієнта активності електроліту залежно від йонної сили.
23. Що таке сольватація й гідратація йонів? Які умови сприяють більш сильній гідратації йонів?
24. Що таке асоціація йонів? Які умови сприяють асоціації йонів? Як впливає асоціація йонів на коефіцієнт активності?
25. Напишіть вираз константи дисоціації для сульфідної кислоти, ацетатної кислоти, водного розчину амоніаку. Знайдіть у довіднику числові значення констант.

Тема 2. Кисотно-основні реакції.

1. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Ареніуса. Наведіть приклади таких речовин.
2. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Льюїса. Наведіть приклади таких речовин.
3. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Бренстеда-Лоурі. Наведіть приклади таких речовин.
4. Назвіть переваги теорії Бренстеда-Лоурі перед класичною теорією Ареніуса.
5. Що таке спряжена кислотно-основна пара? Наведіть приклади.
6. Як за допомогою величин pK_a і pK_b можна оцінити силу кислот і основ?
7. В чому полягає нівелюючий ефект розчинника?
8. В чому полягає диференціюючий ефект розчинника?
9. Що таке амфоліти? Наведіть приклади амфолітів.
10. Що таке йонний добуток води? Напишіть математичний вираз у звичайній формі й системі зворотних логарифмів (pH і pOH).
11. Що таке реакція автопротолізу? Що таке йони ліату та ліонію?
12. Якими величинами користуються для оцінки кислотності середовища?
13. Які суміші називають буферними розчинами? Наведіть приклади.
14. Що таке буферна ємність? Які фактори впливають на величину буферної ємності?
15. Наведіть приклади буферних систем і поясніть механізм їх дії.
16. Наведіть приклади використання буферних розчинів в якісному аналізі.
17. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$ та pH у розчинах сильних кислот.
18. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$ та pH у розчинах сильних основ.
19. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$ та pH у розчинах слабких основ.
20. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$ та pH у розчинах слабких основ.
21. Яке середовище в розчині, якщо: а) $[H^+] = 9,1 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³; б) $pH = 2$; в) $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; г) $pOH = 11$.
22. Як розраховують концентрацію йонів гідрогену з врахуванням йонної сили розчину?
23. Яку реакцію мають водні розчини наступних солей: $FeCl_2$, CH_3COOK , $Bi(NO_3)_3$, CH_3COONH_4 , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2S$, $NaNO_3$?
24. Вирахуйте pH розчину гідроксиду калію, якщо в 200 см³ розчину міститься 1,4 г КОН.
25. Розрахуйте pH 0,01 М розчину HCl без врахування йонної сили та з врахуванням йонної сили.
26. Вирахуйте pH розчину, в 1 дм³ якого міститься 2,3 г амоніаку.
27. 20 см³ 0,1 М розчину КОН розвели водою до об'єму 100 см³. Визначити pH отриманого розведеного розчину.
28. 20 см³ 4% розчину HCl (густина 1,173 г/см³) розвели водою до 1 дм³. Вирахуйте $[H^+]$ і pH отриманого розчину?

29. Поясніть властивості буферних розчинів на прикладі дії сильної кислоти на ацетатний буферний розчин.
30. Напишіть рівняння реакції, які пояснюють механізм дії фосфатного ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$) і карбонатного ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) буферних розчинів.
31. Виведіть формули для визначення $[\text{H}^+]$ і pH ацетатного буферного розчину.
32. Виведіть формули для визначення $[\text{H}^+]$ і pH амонійного буферного розчину.
33. Поясніть механізм дії амонійного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH .
34. Поясніть механізм дії ацетатного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH .
35. Чи зміниться pH буферного розчину від розведення його водою в 10 раз?
36. До 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину CH_3COOH додали 100 см^3 $0,01 \text{ М}$ розчину NaOH . Вирахуйте pH отриманого розчину.
37. Вирахуйте pH розчину, отриманого при змішуванні 19 см^3 $6,2 \text{ М}$ розчину CH_3COOH з 1 см^3 $2,0 \text{ М}$ розчину CH_3COONa . (Відповідь: 2,99.)
38. До 15 см^3 $0,05 \text{ М}$ розчину CH_3COOH додали $20,00 \text{ см}^3$ $0,02 \text{ М}$ розчину KOH . Визначте pH отриманого розчину. (Відповідь: 4,81.)
39. До 80 см^3 $0,20 \text{ М}$ розчину NH_4OH додали 70 см^3 $0,20 \text{ М}$ розчину HCl . Вирахуйте pH цього розчину. (Відповідь: 8,4.)

Тема 3.

Реакції осадження-розчинення.

1. Назвіть фізико – хімічну константу, яка є мірою розчинності малорозчинних електролітів.
2. Виведіть формулу добутку розчинності малорозчинних електролітів.
3. До яких електролітів і якого розчину застосовується вираз добутку розчинності ?
4. Який зв'язок між добутками розчинності та активності?
5. Як пов'язані добутки рівноважних концентрацій йонів та добутки розчинності в умовах ненасиченого та пересиченого розчинів.
6. Виведіть формулу для розрахунку розчинності сполуки A_xB_y .
7. Як впливають конкуруючі хімічні реакції на розчинність осаду? Наведіть кілька прикладів.
8. Напишіть математичний вираз добутку розчинності для наступних сполук: PbSO_4 , CaC_2O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2S_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO})_4$. Знайдіть величину добутку розчинності вказаних сполук у довідниковій таблиці.
9. Як розрахувати константу рівноваги реакції розчинення малорозчинних сполук у кислоті?
10. Як впливають однойменні йони на розчинність осадів? Наведіть кілька прикладів.
11. Як розрахувати константу рівноваги реакції розчинення малорозчинних сполук за рахунок утворення комплексів?

12. Як впливають конкуруючі реакції окислення-відновлення на розчинність осаду? Наведіть кілька прикладів.
13. Як досягти повноти осадження суміші йонів барію, кальцію, стронцію дією карбонату амонію.
14. Чому в ацетатно-кислому середовищі із суміші йонів барію, кальцію, стронцію осаджується лише хромат барію?
15. Який вплив на розчинність осаду матиме введення в насичений розчин сульфату барію однойменного йону
16. Який вплив на розчинність осаду матиме введення в насичений розчин аргентум хлориду однойменного йону .
17. Сформулюйте поняття про дробне осадження. Користуючись табличними даними про ДР хлориду і хромату срібла, поясніть, який осад буде випадати першим і чому?
18. Осади якого складу утворюються при дії на суміш йонів алюмінію, ніколу та цинку сульфід амонію. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
19. Як дією водного розчину амоніаку відділити йони ніколу та кобальту від алюмінію та феруму. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
20. Як можна виділити зі складної суміші йони аргентуму та плюмбуму. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
21. Як дією водного розчину лугу відділити йони алюмінію та цинку від мангану та бісмуту. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
22. Які аніони утворюють у кислому середовищі малорозчинні сполуки. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
23. Розчинність у воді BaSO_4 при кімнатній температурі дорівнює $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Обчисліть ДР_{BaSO4} і отримані дані порівняйте з табличними.
24. $\text{ДР}_{\text{AgJ}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$. Обчисліть розчинність AgJ у моль/дм³ і г/дм³ .
25. Скільки грамів барію міститься в 200 см³ насиченого водного розчину BaCO_3 ? (Відповідь: $1,93 \cdot 10^{-3}$ г.)
26. Чи випаде осад, якщо до 1 дм³ 0,1 М розчину хлоридної кислоти додати 1 см³ 0,01 М розчину AgNO_3 ? (Відповідь: випаде.)
27. Який осад випадає першим і чому, якщо до розчину, який містить йони Ba^{2+} і Sr^{2+} у рівних концентраціях, поступово додавати розчин H_2SO_4 ?
28. Розрахуйте розчинність CaC_2O_4 в 0,01 М розчині $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. (Відповідь: $3,8 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³).
29. Якою повинна бути концентрація йонів S^{2-} для того, щоб концентрація йонів Cd^{2+} у розчині була не більшою, ніж 10^{-7} моль/дм³. (Відповідь: $[\text{S}^{2-}] \geq 1,2 \cdot 10^{-21}$ моль/дм³).
30. Напишіть формулу для міцели й гранули колоїдної частинки гідроксиду феруму (III).
31. Що називається коагуляцією й пептизацією колоїдних розчинів? Перерахуйте фактори, що сприяють і перешкоджають утворенню колоїдних систем.
32. Як попередити утворення колоїдів у хімічному аналізі? Наведіть приклади використання утворення колоїду в хімічному аналізі.

Тема 4. Окисно-відновні реакції.

1. Які реакції відносять до окисно-відновних. Наведіть приклади.
2. Що називають окисно-відновним потенціалом. Як його визначають.
3. Запишіть рівняння Нернста і поясніть значення величин, що входять до нього.
4. В чому різниця між реальним, формальним та стандартним потенціалами.
5. Як можна за величиною стандартних окисно-відновних потенціалів визначити перебіг окисно-відновних реакцій?
6. Як впливає кислотність середовища на величину окисно-відновного потенціалу.
7. Запишіть формулу залежності потенціалу від рН для напівреакцій, що відбуваються за участю йонів гідрогену.
8. Запишіть формулу залежності потенціалу від рН для напівреакцій, що відбуваються за участю йонів гідроксиду.
9. Як впливає йонна сила розчину на величину окисно-відновного потенціалу.
10. Як за допомогою конкуруючої реакції осадження можна змінити величину окисно-відновного потенціалу.
11. Як за допомогою конкуруючої реакції комплексоутворення можна змінити величину окисно-відновного потенціалу.
12. Виведіть формулу для розрахунку константи рівноваги окисно-відновної реакції.
13. Перерахуйте важливіші речовини-окисники, що використовуються в аналітичній хімії.
14. Перерахуйте важливіші речовини-відновники, що використовуються в аналітичній хімії.
15. Напишіть приклади окисно-відновних реакцій, що пояснюють роль каталізаторів.
16. Наведіть приклад спряжених окисно-відновних реакцій. Вкажіть речовини, що виконують функції актора, акцептора, індуктора.
17. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна розділити йони купруму та кадмію.
18. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна розділити йони мангану(II) та магнію.
19. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна виявити йони бісмуту та ртуті.
20. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна виявити йони мангану(II) та хрому(III) .
21. Як дією розчину перманганату калію встановити присутність в розчині аніонів-відновників? Які самі йони можна виявити.
22. Як дією розчину йоду встановити присутність в розчині аніонів-відновників? Які самі йони можна виявити.
23. Як дією розчину йодиду калію встановити присутність в розчині катіонів-окисників? Які самі йони можна виявити.
24. Запишіть рівняння реакцій взаємодії бромід- та йодид-іонів з хлорною водою. Як ідентифікувати речовини, що утворюються в результаті реакції.

25. Якою реакцією окислення-відновлення можна видалити з розчину нітрит-іони.
26. За яких умов відбувається реакція виявлення оксалат-іонів дією перманганату калію.
27. За яких умов проводять окислення речовин дією персульфату амонію? Запишіть рівняння відповідних реакцій.
28. Обрахуйте потенціал системи $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ при pH 1.
29. Обрахуйте потенціал системи $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при pH 2.
30. Обрахуйте потенціал системи $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2^-$ при pH 4.
31. Обрахуйте константу рівноваги окисно-відновної реакції: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$, використавши величини відповідних стандартних потенціалів пар.
32. Обрахуйте константу рівноваги окисно-відновної реакції: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + 2\text{Fe}^{2+}$, використавши величини відповідних стандартних потенціалів пар.

Тема 5.

Комплексні сполуки в хімічному аналізі

1. Що таке комплексна сполука? Наведіть приклади комплексів.
2. В чому полягає відмінність комплексних сполук від подвійних солей.
3. Як класифікують комплексні сполуки в аналітичній хімії.
4. Назвіть основні типи комплексних сполук.
5. Наведіть приклади однорідно- та різнолігандних комплексів.
6. Наведіть приклади моно- та поліядерних комплексів.
7. Що таке координаційне число? Наведіть приклади комплексів із різним координаційним числом центрального йону.
8. Що таке дентатність ліганду? Наведіть приклади комплексів із різною дентатністю лігандів.
9. Наведіть приклади координаційно-насичених та координаційно-ненасичених комплексів.
10. Що таке хелат? Наведіть приклади хелатів.
11. Що таке внутрішньоконкомплексні сполуки? Наведіть приклади внутрішньоконкомплексних сполук.
12. Що таке йонні асоціати? Наведіть приклади йонних асоціатів.
13. В чому полягають основні переваги органічних реагентів?
14. Як за допомогою реакцій конкомпексоутворення можна розчинити сульфіді стибію, стануму, арсену? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
15. Як за допомогою реакцій конкомпексоутворення можна розчинити хлориди аргентуму та меркурію(I)? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
16. Як за допомогою реакцій конкомпексоутворення можна розчинити гідроксиди алюмінію, цинку, плюмбуму? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
17. Як за допомогою реакцій конкомпексоутворення можна розчинити фосфати ніколу, кобальту, цинку, купруму? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

18. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна провести маскування заважаючих йонів? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
19. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для виявлення катіонів.
20. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для виявлення аніонів.
21. Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення катіонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
22. Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення аніонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
23. Наведіть приклади використання органічних реагентів для маскування заважаючих йонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
24. Розрахуйте умовну константу утворення комплексонату кальцію при рН 5 (Відповідь: $1,8 \cdot 10^4$).
25. Розрахуйте умовну константу утворення гексафториду феруму при рН 1.
26. Розрахуйте ступінь утворення трихлориду ртуті, якщо відомо, що рівноважна концентрація хлорид-іона в розчині 0,01 М (Відповідь: 6,1%).
27. Який комплекс домінує в розчині, що містить 0,01 М кадмію та 1 М амоніаку.

II. КІЛЬКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Тема 1. Основи кількісного аналізу. Оцінка достовірності результатів

1. Сформулюйте основні завдання кількісного аналізу.
2. Вкажіть основні стадії кількісного визначення речовини.
3. Які методи кількісного хімічного аналізу ви знаєте? Чим відрізняються хімічні методи від фізичних та фізико-хімічних методів аналізу?
4. Вкажіть класифікацію методів кількісного хімічного аналізу. Ї
5. Дайте порівняльну характеристику титриметричного та гравіметричного методів, вкажіть їх переваги та недоліки.
6. Чим відрізняються макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометоди аналізу? Вкажіть переваги та недоліки.
7. Які вимоги ставляться до реакцій, що застосовуються в кількісному аналізі?
8. Які типи хімічних реакцій використовуються в хімічному аналізі?
9. Які є види аналізу за складністю?
10. Що таке аналітичний сигнал? Яку інформацію він несе?
11. Яким чином за величиною аналітичного сигналу визначають концентрацію речовини.
12. В чому полягає різниця між прямими та непрямими методами аналізу. Наведіть приклади.
13. В чому полягає різниця між методом наважок та методом аліквот. Порівняйте можливості цих двох методів.
14. Що таке паралельні визначення? Для чого їх проводять.
15. Що таке середнє значення, мода та медіана? Як їх обраховують?
16. Які джерела похибок кількісних визначень?
17. В чому різниця між істинним значенням та середнім результатом аналізу?
18. Що таке систематичні та випадкові похибки? В чому полягають відмінності між ними?
19. Як оцінюють правильність результатів аналізу?
20. Як оцінюють відтворюваність результатів аналізу?
21. Які відомі способи виявлення систематичних похибок?
22. В чому полягає різниця між нормальним розподілом випадкових величин Гауса та розподілом Стюдента?
23. Як визначають дисперсію та стандартне відхилення результатів аналізу?
24. Що таке “холостий дослід” і як він допомагає підвищенню точності визначення? Що називають матрицею?
25. Як виявляють та вилучають грубі похибки (промахи)?
26. Що таке рандомізація похибок? Як її зазвичай проводять?
27. Що таке стандартний зразок? Як його виготовляють?
28. Істинний вміст Fe_2O_3 у зразку 6,25%, а знайдений в результаті аналізу 6,15%. Визначити абсолютну та відносну похибки.

29. Знайдіть середнє значення та медіану результатів визначення кальцію у зразку природної води: 4,25; 4,00; 4,11; 4,32; 4,61; 4, 55.
30. Студент при титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримав такі результати (см^3): 12,3; 12,6; 12,5; 12,6; 12,8. Вирахуйте відносне стандартне відхилення.

Тема 2. Титриметричний (об'ємний) аналіз

1. В чому сутність титриметричного аналізу.
2. За яким принципом класифікують методи титриметричного аналізу?
3. Які способи титриметричних визначень ви знаєте?
4. Який посуд використовується в титриметричному аналізі і які вимоги ставляться до нього?
5. Як проводять калібрування мірного посуду.
6. Що таке "холостий дослід" та розчин-свідок, як вони допомагають підвищенню точності визначень?
7. Які розчини відносять до стандартних?
8. Що називають титром стандартного розчину. Як вираховують титр за визначуваною речовиною?
9. Як розрахувати молярну концентрацію еквіваленту й титр розчину, якщо відомі маса речовини (m) у даному об'ємі розчину (V)?
10. Який титр розчину NaOH , якщо в 50 см^3 розчину міститься $2,000 \text{ г NaOH}$?
11. Що таке точка еквівалентності та точка кінця титрування? В чому полягає відмінність між ними?
12. На які етапи поділяється процес титрування?
13. Як підбираються індикатори для встановлення кінця титрування?
14. Яке практичне застосування мають криві титрування?
15. Які є види індикаторних похибок?
16. Перерахуйте способи визначення точки еквівалентності.
17. Що таке стрибок титрування? Від яких факторів залежить величина стрибка титрування?
18. Які вимоги ставляться до вихідних речовин в титриметрії?
19. Чому рівний фактор еквівалентності калію дихромату в реакціях взаємодії: а) з барію хлоридом; б) із калію йодидом в кислому середовищі? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
20. Як встановлюють титр методом піпетування і методом окремих наважок? Який з методів швидший? Який точніший?
21. Як готують розчини стандартів з фіксааналів?
22. Як встановити титр HCl за Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?
23. Розрахуйте наважку (в г), необхідну для приготування 250 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину гідрокарбонату натрію.
24. Скільки розчину хлоридної кислоти (густина $1,179 \text{ г/см}^3$) потрібно взяти для приготування 1 дм^3 розчину HCl , що має титр $0,003646 \text{ г/см}^3$?

25. Скільки потрібно взяти KBrO_3 для приготування 3 дм³ розчину, 1 см³ якого відповідатиме 0,02 г арсену?
26. При взаємодії 20 см³ розчину HCl з аргентуму нітратом отримано 0,5735 г осаду. Визначте концентрацію розчину кислоти.

Тема 3. Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації)

1. Сформулюйте сутність методу кислотно-основного титрування. Яка основна реакція методу?
2. Для визначення яких речовин застосовують метод кислотно-основного титрування?
3. Як підбирають індикатор при титруванні кислотами та основами?
4. Які теорія пояснюють зміну забарвлення індикаторів кислотно-основного титрування.
5. Що таке показник титрування індикатора? Які фактори впливають на показник титрування?
6. Напишіть рівняння для розрахунку інтервалу зміни забарвлення індикатора.
7. Напишіть рівняння таутомерних перетворень індикаторів метилового оранжевого та фенолфталеїну під впливом рН середовища.
8. Чи можна титрувати слабкими кислотами слабкі основи? Відповідь обґрунтуйте.
9. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну CH_3COOH 0,1 М розчином KOH . Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
10. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну HCl 0,1 М розчином KOH . Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
11. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну HCl 0,1 М розчином NH_3 . Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
12. При якому рН розчину досягається точка еквівалентності при титруванні 0,2 М розчину NH_4OH 0,2 М розчином HCl ?
13. Вирахувати індикаторну похибку при титруванні 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH з індикатором фенолфталеїном?
14. В чому полягають особливості та переваги неводного титрування?
15. Як встановити титр розчину HCl ?
16. Як приготувати 600 см³ 0,1 М розчину HCl з концентрованої HCl (густина 1,35)?
17. Як приготувати 0,1 М розчин NaOH , що не містить домішок карбонату?
18. Які індикатори слід застосувати при визначенні вмісту H_3PO_4 титруванням до NaH_2PO_4 і до Na_2HPO_4 ?
19. Як визначають вміст амоніаку в амонійних солях за методом заміщення? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
20. Як визначають вміст аміаку в амонійних солях за методом залишків? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
21. На чому основані методи визначення карбонатів та гідрокарбонатів в суміші? Обґрунтуйте застосування індикаторів.

22. Обчислити титр і концентрацію розчину HCl, якщо на титрування 0,1907 г тетраборату натрію витрачається 10 см³ розчину HCl. (Відповідь: C = 0.1 М, T = 0.003046 г/см³.)
23. На нейтралізацію 0,5 г суміші, що складається з карбонату натрію та карбонату калію при титруванні з метилоранжем затрачено 40,3 см³ 0,2 М розчину HCl. Розрахуйте, скільки карбонату натрію містить дана суміш? (Відповідь: 37,52 %.)
24. Із 100 см³ розчину хлориду натрію відібрали 10 см³ і пропустили через колонку з катіонітом КУ-2 в Н-формі. На титрування фільтрату витратили 5,05 см³ розчину їдкового натру з $T_{\text{NaOH/NaCl}} = 0.005844$ г/см³. Скільки хлориду натрію містилося у колбі? (Відповідь: 0,2951 г.)
25. Наважку сплаву 0,5412 г розчинили в кислоті, цинк з розчину осадили гідрофосфатом натрію в присутності аміачного буферу. Осад відфільтрували, промили й розчинили в 50 см³ 0,1 М розчину H₂SO₄, а надлишок кислоти відтитрували з фенолфталеїном 15,85 см³ 0,12 М розчину NaOH. Визначте масову частку цинку у сплаві. (Відповідь: 25,34 %).

Тема 4. Методи окислення-відновлення (редоксиметрія)

- Що таке редокс-потенціал? В чому полягає різниця між стандартним, реальним та формальним потенціалом?
- Користуючись таблицею окисно-відновних потенціалів, визначити, в якому напрямку підуть такі реакції :

$$\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$$

$$2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KMnO}_4 + 10\text{HI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$
- Як залежить величина редокс-потенціалу від співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм та від температури?
- В яких випадках і як залежить величина потенціалу від концентрацій йонів гідрогену?
- Як зміниться редокс-потенціал пари Fe³⁺/ Fe²⁺ якщо в розчин ввести в надлишку H₃PO₄?
- Розрахуйте константи рівноваги реакцій:
 - а) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ge}^{3+}$;
 - б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ge}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- В чому полягає сутність перманганатометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
- Як стандартизують розчин перманганату?
- В чому полягає сутність йодометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
- Який робочий розчин використовують в йодометрії? Як його стандартизують?
- В чому полягає сутність хроматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
- Порівняйте можливості перманганатометричного та хроматометричного методів визначення феруму.
- Як підбирають індикатори в хроматометрії.
- В чому полягає сутність броматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.

15. Яким типом індикаторів користуються в методі броматометрії.
16. Як вирахувати інтервал зміни забарвлення та показник титрування окисно-відновних індикаторів.
17. На прикладі дифеніламіну поясніть зміну забарвлення окисно-відновних індикаторів.
18. Концентрація розчину перманганату дорівнює 0,02200 М. Чому рівний його титр: а) по безводній оксалатній кислоті; б) по феруму; в) по H_2O_2 ?
19. Розрахуйте редокс-потенціал в точці еквівалентності при перманганатометричному титруванні 0,05 М розчину FeSO_4 0,05 М розчином KMnO_4 в присутності H_2SO_4 ($[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$).
20. Що таке індуковані (спряжені) реакції? Яка спряжена реакція протікає при окисненні KMnO_4 йону Fe^{2+} в середовищі HCl ?
21. Які способи визначення точки еквівалентності в редокс-методах Вам відомі?
22. Які групи індикаторів застосовуються в редокс-методах? Чому розчином KMnO_4 можна титрувати без індикатора?
23. Визначте масу еквіваленту KMnO_4 в кислому, нейтральному та сильно лужному середовищах. Чому перманганатометричне титрування краще проводити в кислому середовищі, ніж у лужному або нейтральному?
24. Поясніть, чому перші краплі перманганату при титруванні оксалатів знебарвлюються повільно, а далі це знебарвлення відбувається миттєво? Які фактори впливають на швидкість реакції в перманганатометрії?
25. Які стандартні та допоміжні розчини застосовуються в йодометрії? Які причини зумовлюють нестійкість розчинів йоду та тіосульфату?
26. Як готують та зберігають розчини тіосульфату та йоду?
27. Запишіть рівняння реакції взаємодії йоду з натрію тіосульфатом.
28. Чому при стандартизації розчину тіосульфату натрію по біхромату калію беруть у надлишку KI ? Визначте масу еквіваленту тіосульфату натрію в його реакції з йодом?
29. Обрахуйте концентрацію розчину йоду, якщо на титрування 40 см^3 затрачено $24,68 \text{ см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що має титр 0,02475.
30. Як йодометрично визначають окисники, наприклад, бромати, хлор.
31. Як йодометрично визначають відновники – сульфід натрію, сірководень?
32. Як йодометрично визначити кислоти? Напишіть рівняння реакцій, складіть схему розрахунків результатів аналізу.
33. Розрахуйте масу еквіваленту KIO_3 при йодометричному визначенні.
34. Як йодометрично визначають купрум?
35. Скільки арсену було в розчині арсеніту, якщо на титрування його пішло $18,40 \text{ см}^3$ 0,1050 М розчину йоду?
36. Які переваги та недоліки має хроматометричний метод? Як визначають точку еквівалентності при титруванні?
37. Як визначається концентрація бромату в броматометрії? Як встановлюють точку еквівалентності?
38. Яка повинна бути наважка руди, що містить біля 50% заліза, щоб після розчинення її на відновлення феруму (III) до феруму (II) витрачалось не більше 25 см^3 0,1 М розчину перманганату?

- 39.Наважку 0,5 г гематиту, що містить 69,96% заліза, розчинили в кислотах, отриманий розчин, розчинили в мірній колбі на 250 см³. Який об'єм 0,1215 М КМnO₄ потрібно на титрування феруму (III), відновлених до феруму (II), в 100 см³ цього розчину?
- 40.На наважку 0,1065 г йоду затрачено 42,07 см³ розчину тіосульфату натрію. Обрахуйте титр цього розчину.
- 41.Наважка 0,6813 г біхромату калію розчинена в 300 см³ води. Який об'єм цього розчину слід взяти, щоб після додавання до нього надлишку йодиду калію на титрування затратилося 23,16 см³ 0,1 М розчину тіосульфату?

Тема 5. Методи осадження і комплексоутворення.

1. Як класифікують методи осаджувального титрування ?
2. Яким умовам повинна відповідати реакція осадження, щоб її можна було використовувати для кількісного визначення?
3. Як приготувати стандартні розчини аргентометрії?
4. На чому ґрунтуються застосування хромату калію як індикатора при титруванні хлоридів розчином нітрату аргентуму?
5. Дайте обґрунтування застосування без індикаторного способу визначення точки еквівалентності в аргентометрії (метод Гей-Люссака).
6. Вкажіть умови застосування методу Фаянса. Поясніть механізм дії адсорбційних індикаторів в аргентометрії. Які речовини застосовують в якості адсорбційних індикаторів?
7. Які реакції покладені в основу визначення сполук аргентуму і галогенідів методом Фольгарда?
8. Які реакції покладені в основу меркурометричного методу?
9. Які стандартні розчини та індикатори використовують в методі меркурометрії.
10. Як проводять визначення хлорид-іонів меркурометричним методом.
11. Які речовини можна визначати сульфатометрично? Які стандартні розчини та індикатори використовуються?
12. В чому полягає сутність комплексонометрії. Які речовини можна визначити даним методом?
13. Які органічні реактиви називають “комплексонами”? Які групи в “комплексонах” визначають їх кислотні властивості та їх здатність утворювати комплекси?
14. Що таке трилон Б? Якими характерними властивостями володіють комплексні сполуки катіонів металів із трилоном Б та іншими комплексонами?
15. Як приготувати стандартний розчин трилону Б?
16. Які індикатори застосовуються в комплексонометрії?
17. Як визначити інтервал зміни забарвлення металохромних індикаторів.
18. Яких умов необхідно дотримуватися при комплексонометричному титруванні? Вкажіть найбільш часто застосовувані в комплексонометрії буферні розчини.
19. На чому ґрунтується комплексонометричне визначення загальної твердості води?

20. Як проводиться зворотне комплексонометричне визначення алюмінію? Напишіть рівняння реакції.
21. Як можна визначати аніони комплексонометричним методом?
22. Які фактори впливають на величину стрибка титрування в комплексонометрії?
23. Як визначити хлориди та йодиди мекрурометричним методом ? Чи можна проводити титрування йодидів без індикатора ? Напишіть рівняння реакції.
24. Скільки потрібно додати води до 4 дм³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K=1,037$), щоб отримати точно 0,05 М розчин?
25. До якого об'єму потрібно розвести розчин, що приготований з фіксаналу, який міститься в ампулі 0,01 еквівалентній масі нітрату аргентуму, щоб 15 см³ отриманого розчину були еквівалентними 0,008775 г хлориду натрію?
26. Знайти концентрацію розчину натрію хлориду , якщо на титруванні 23,65 см³ затрачено 25,63 см³ 0,09928 М розчину нітрату аргентуму?
27. Скільки відсотків хлориду калію містить зразок, якщо наважка в 2,586 г розчинена у воді. Розчин розведений в мірній колбі до 250 см³. На титрування 20,0 см³ даного розчину витрачається 18,5 см³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K = 1,289$)? .
28. 4,0 г сплаву, що містить 80 % аргентуму, розчинено в мірній колбі на 250 см³. Якої нормальності повинен бути розчин тіоціанату, щоб на титрування йонів аргентуму із 20 см³ розчину затрачалося 23,74 см³ його ? (Відповідь: 0,1 М)
29. Розрахуйте наважку речовини, що містить біля 35 % кальцію, щоб при комплексонометричному визначення кальцію витрачалося не більше 20 см³ 0,1 М розчину комплексону ІІІ. (Відповідь: не більше 0,2286.)
30. Визначити твердість води, якщо до 50 мл води добавлено 25 см³ 0,05 М розчину комплексону ІІІ, надлишок якого відтитровано 20,5 см³ 0,05 М розчину сульфату магнію? (Відповідь: 9,0 мг-екв.)

Тема 6. Гравіметричний аналіз.

1. В чому полягає сутність гравіметричного аналізу?
2. Що таке насичений, ненасичений та пересичений розчин? Сформулюйте умови утворення осаду з точки зору добутку розчинності.
3. Мотивуйте різницю в прийомах осадження кристалічних та аморфних осадів в гравіметричному аналізі?
4. Як слід проводити осадження?
5. Як слід проводити фільтрування?
6. Для чого слід проводити промивання осаду? Що таке декантація?
7. Як проводиться висушування осаду?
8. Чому необхідне спалювання фільтру, як воно впливає на осад?
9. Що означає прокалювання зразку до постійної маси?
10. Від яких факторів залежить чутливість терез? В чому вона виражається?
11. Перерахуйте основні складові частини аналітичних терез? Для чого служить аретир?
12. З якою точністю можна зважувати на технохімічних та аналітичних терезах ?

13. Перерахуйте правила, які необхідно виконувати під час зважування.
14. Як обраховують фактор перерахунку?
15. Який об'єм хлориду амонію ($C = 53,6 \text{ г/дм}^3$), необхідний для осадження $0,25 \text{ г}$ аргентуму
16. Що називають осаджуваною формою? Перерахуйте основні вимоги, що ставляться до осаджувальної форми?
17. Що розуміють під практично повним осадженням? Які втрати допустимі при кількісному осадженні?
18. Що називають ваговою (гравіметричною) формою? Які вимоги повинна задовільняти ця форма?
19. Яким реактивом – їдким натром або гідроксидом амонію – ви будете осаджувати гідроксиди феруму та алюмінію.
20. Чому при перебуванні кристалів в маточному розчині вони збільшуються? Що розуміють під старінням осаду?
21. Приведіть приклади осадження кристалічних осадів. Напишіть рівняння реакції. Охарактеризуйте розчинність цих осадів?
22. При яких умовах необхідно проводити осадження аморфних осадів? Співставте умови осадження аморфних та кристалічних осадів. Чому осадження аморфних осадів вигідніше проводити з нерозбавлених розчинів із наступним додаванням гарячої води.
23. Що називають співосадженням? Чим воно обумовлено?
24. Вкажіть типи співосадження. Чим співосадження відрізняється від хімічного осадження йонів?
25. В чому полягає сутність адсорбції? Які осади (крупно-, мілко кристалічні або аморфні) краще адсорбують в розчиненні речовини?
26. В чому полягає сутність оклюзії та ізоморфного співосадження? Наведіть приклади.
27. Як очистити осад від оклюдованих забрудників? За якими закономірностями йони заміщують один одного в кристалічній ґратці?
28. Які переваги мають органічні осаджувачі перед неорганічними?
29. Як визначити йони магнію та алюмінію за допомогою 8-оксихіноліну?
30. Як визначити йони Нікелю (II) за допомогою диметилгліоксиму?
31. Розрахуйте масову частку карбонату кальцію в доломіті, якщо в результаті аналізу з наважки в $1,0 \text{ г}$ отримано $0,3515 \text{ г}$ оксиду кальцію.
32. Для аналізу взяли наважку сплаву $10,18 \text{ г}$. Після розчинення сплаву розчин довели в мірній колбі до 250 мл . Аналіз показав, що в 50 мл вказаного розчину міститься $0,1628 \text{ г}$ пірофосфату мангану. Розрахуйте масову частку мангану в сплаві.
33. Аналіз хромату натрію показав, що він містить $15,21 \%$ хрому і $52,64 \%$ кристалізаційної води. Скільки хрому (в %) міститься в абсолютно сухому зразку?

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО ЕКЗАМЕНУ

1. Класифікація хімічних методів аналізу.
2. Важливіші види аналізу.
3. Поняття про аналітичний сигнал.
4. Основні характеристики аналітичних реакцій – чутливість та селективність.
5. Основні методи виявлення речовин “сухим” шляхом.
6. Основні методи виявлення речовин “мокрим” шляхом.
7. Поняття групових та характерних реакцій.
8. Класифікація катіонів на групи сірководневим способом.
9. Класифікація катіонів на групи кислотно-основним способом.
10. Класифікація катіонів на групи аміачно-фосфатним способом.
11. Класифікація аніонів на групи.
12. Основні методи розділення.
13. Загальна характеристика методів концентрування.
14. Дробний та систематичний аналіз.
15. Стан електролітів у розчині.
16. Поняття концентрації та активності.
17. Кислотно-основна теорія Бренстеда-Лоурі.
18. Кислотно-основна теорія Ареніуса та Льюїса.
19. Нівелююча та диференціююча дія розчинників.
20. Йонний добуток води.
21. Поняття про рН та рОН.
22. Доведення розрахунку рН водного розчину сильної кислоти.
23. Доведення розрахунку рН водного розчину слабкої кислоти.
24. Доведення розрахунку рН водного розчину сильної основи.
25. Доведення розрахунку рН водного розчину слабкої основи.
26. Буферні розчини, буферна ємність.
27. Розрахунок рН буферних розчинів.
28. Використання кислотно-основних реакцій в аналізі.
29. Добуток розчинності, добуток активності.
30. Розрахунок розчинності солей.
31. Розчинність осадів у кислотах.
32. Властивості та будова колоїдних частинок.
33. Співосадження.
34. Використання реакцій осадження в аналізі.
35. Уявлення про будову комплексів.
36. Класифікація комплексів.
37. Приклади використання комплексів в аналізі.
38. Константа рівноваги реакцій комплексоутворення.
39. Поняття окисно-відновного потенціалу. Рівняння Нернста.
40. Константа рівноваги реакції окислення-відновлення.
41. Використання реакцій окислення-відновлення в аналізі.
42. Органічні реагенти, їх переваги.
43. Використання реакцій комплексоутворення в аналізі.

44. Попередні дослідження при аналізі аніонів.
45. Аналіз сплаву.
46. Аналіз невідомої речовини.
47. Аналіз зразку стічної води.
48. Схема аналізу катіонів 1 групи.
49. Схема аналізу катіонів 2 групи.
50. Схема аналізу катіонів 3 групи.
51. Схема аналізу аніонів 1 групи.
52. Схема аналізу аніонів 2 групи.
53. Схема аналізу аніонів 3 групи.
54. Реакції виявлення аніонів-відновників.
55. Реакції виявлення аніонів-окисників.
56. Наведіть 2-3 рівняння реакцій виявлення різних йонів.
57. Основні стадії аналітичного процесу.
58. Відбір і підготовка проб.
59. Особливості відбору проб неоднорідних матеріалів.
60. Класифікація похибок.
61. Систематичні та відносні похибки.
62. Правильність аналізу, перевірка.
63. Оцінка відтворюваності результатів аналізу.
64. Нормальний розподіл Гауса та t-розподіл.
65. Статистична обробка результатів аналізу.
66. Виявлення промахів. Q-тест.
67. Порівняння адекватності двох методів аналізу.
68. Класифікація титриметричних методів аналізу.
69. Вимоги до реакцій в методі.
70. Точки еквівалентності та кінця титрування.
71. Індикатори, їх класифікація.
72. Види титриметричних визначень.
73. Концентрація розчинів(масова та об'ємна частки, молярна, молярна еквіваленту).
74. Розрахунки в титриметрії.
75. Титранти. Первинні та вторинні стандарти.
76. Способи приготування первинних стандартів.
77. Встановлення концентрації вторинних стандартів.
78. Важливіші операції титриметрії.
79. Загальна оцінка методу.
80. Індикатори методу.
81. Інтервал переходу, показник титрування індикатору.
82. Важливіші представники кислотно-основних індикаторів.
83. Теорії зміни забарвлення індикаторів.
84. Криві титрування, їх призначення.
85. Побудова кривих титрування кислот основами різної сили.
86. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування.
87. Підбір індикаторів у методі.

88. Індикаторні похибки, формули для їх обрахунку.
89. Первинні стандарти методу.
90. Титранти методу. Встановлення їх концентрації.
91. Визначення вмісту карбонатів та гідрокарбонатів в зразку соди.
92. Визначення вмісту аміаку в добривах.
93. Принцип та особливості методу.
94. Класифікація методу.
95. Способи фіксування кінцевої точки титрування.
96. Важливіші представники окисно-відновних індикаторів. Інтервал переходу, показник титрування індикатору.
97. Криві титрування, їх призначення.
98. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування.
99. Підбір індикаторів у методі.
100. Попередня обробка проб в редоксиметрії.
101. Загальна характеристика та особливості методу перманганатометрії.
102. Важливіші перманганатометричні методи визначення (ферум, кальцій, манган, окислювальність води).
103. Загальна характеристика та особливості методу хроматометрії.
104. Хроматометричне визначення феруму
105. Загальна характеристика та особливості методу йодометрії.
106. Йодометричне визначення купруму.
107. Визначення активного хлору у воді.
108. Загальна характеристика та особливості методу броматометрії.
109. Броматометричне визначення стибію.
110. Загальна характеристика та особливості методу йодатометрії та цериметрії.
111. Принцип та особливості методу.
112. Побудова кривих титрування.
113. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування.
114. Основні типи індикаторів.
115. Підбір індикаторів у методі.
116. Безіндикаторні методи аргентометрії.
117. Індикаторні методи аргентометрії.
118. Метод Мора.
119. Метод Фольгарда.
120. Метод Фаянса.
121. Загальна характеристика та особливості методу меркуриметрії.
122. Загальна характеристика та особливості методу сульфатометрії.
123. Приклади визначень речовин.
124. Поняття про комплекси. Особливості та переваги комплексонів.
125. Принцип та особливості методу комплексометрії.
126. Металохромні індикатори, принцип дії.
127. Інтервал переходу, показник титрування металохромного індикатору.
128. Криві титрування, їх призначення.
129. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування.
130. Підбір індикаторів у методі.

131. Основні способи комплексонометричного титрування.
132. Титрування сумішей речовин.
133. Можливість визначення аніонів непрямими способами титрування.
134. Визначення твердості води.
135. Суть гравіметрії і загальна схема аналізу.
136. Вимоги до осадів. Критерій практичної нерозчинності осадів. Методи зменшення розчинності осадів.
137. Методи виникаючих реагентів (гомогенне осадження).
138. Механізм утворення осадів, відносне пересичення розчину, теорія кристалізації.
139. Аморфні та кристалічні осади. Залежність форми осадів від швидкості утворення первинних кристалів (зародків) та від швидкості їх росту.
140. Співосадження. Причини співосадження на аморфних та кристалічних осадах..
141. Класифікація різних видів співосадження.
142. Органічні співосаджувачі. Методи усунення (зменшення) співосадження та його використання в аналізі.
143. Важливіші операції гравіметрії.
144. Гравіметричне визначення феруму.
145. Гравіметричне визначення сульфату.
146. Гравіметричне визначення води (вологості).

Література

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа.- М.:Химия, 1973.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ.- М.:Химия, 1972.
3. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – К.:Вища школа, 1974.
4. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. -Л.:Химия, 1978.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия, Т.1.-М. :Высш.шк., 1989.
6. Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. -М.:Химия, 1981.
7. Дорохова Є.М., Прохорова Г.В. Задачі та запитання з аналітичної хімії.-К.:КНУ, 2001.
8. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. - К.:Вища школа, 1982.
9. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. -М.:Химия, 1977.
- 10.Крешков А.П. Основы аналитической химии, Т.1,2.-М.:Химия, 1976.
- 11.Лайтинен Г., Харрис В. Химический анализ, т.1,2. - М.: Химия, 1978.
- 12.Основы аналитической химии, Т.1,2. /Под ред. Ю.А.Золотова/ -М.: Высш. шк., 2000.
- 13.Петерс Д., Хайес Д., Хифтье Т. Химическое разделение и измерение, Т.1,2.- М.:Химия, 1978.
- 14.Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия, Т.1,2.-М.: Химия, 1990.
- 15.Пономарев В.Д. Практикум по аналитической химии. -М.:Высш. шк., 1983.
- 16.Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа. - М.:Высш.шк., 1989.
- 17.Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, Т.1,2.-М.:Мир, 1979.
- 18.Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. – М.:Мир, 1978.
- 19.Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. -М.:Высш.шк., 1987.
- 20.Christian G.D. Analytical Chemistry. - New York, J.Wiley & Sons, 1994.
- 21.Kellner J.R., Mermet M., Otto M., Widmer H.M. Analytical Chemistry. Verlag Chemie. Weinheim - New York, 1998.
- 22.Otto M. Analytische Chemie. Verlag Chemie. Weinheim- New York, 1995.

Примітка: підкреслено підручники, видані українською мовою.

ДОДАТОК 1.
КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ ДЕЯКИХ КИСЛОТ ТА ОСНОВ.

Кислоти

Назва	Формула	K_a	pK_a
Адипінова K_1 K_2	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$ $3,9 \cdot 10^{-6}$	4,41 5,41
Азидоводнева	HN_3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотиста	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Акрилова	$CH_2=CHCOOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
Антрانیлова	$H_2NC_6H_4COOH$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,74
Амінооцтова	H_2NCH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойна	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борна K_1 K_2 K_3	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,74 13,80
Валеріанова	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Винна K_1 K_2	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Вольфрамова K_1 K_2	H_2WO_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-4}$	2,20 3,70
Галлова	$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Гідрохінон	$C_6H_4(OH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Гліколева	$CH_2(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Дихлороцтова	$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Йодна	HIO_4	$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
Йодновата	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Йодноватиста	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Каприлова	$CH_3(CH_2)_6COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89
Капронова	$CH_3(CH_2)_4COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89
Малеїнові K_1 K_2	$HOOCCH=CHCOOH$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $6,0 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,22
Малонова K_1 K_2	$HOOCCH_2COOH$	$4,2 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-6}$	1,38 5,68
Масляна	$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Молочна	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Мурашинна	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Оцтова	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
о-Нітробензойна	$O_2NC_6H_4COOH$ (1,2)	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
м-Нітробензойна	$O_2NC_6H_4COOH$ (1,3)	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
п-Нітробензойна	$O_2NC_6H_4COOH$ (1,4)	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
8-Оксихінолін	C_9H_7OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пероксид водню	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пікринова	$HOC_6H_2(NO_2)_3$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Пірогалол K_1 K_2 K_3	$C_6H_3(OH)_3$	$8,9 \cdot 10^{-10}$ $6,5 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-14}$	9,05 11,19 14,00
Пірокатехін K_1 K_2	$C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	$3,6 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-13}$	9,45 12,89
Пропіонова	CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Резорцин K_1 K_2	$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	$5,0 \cdot 10^{-10}$ $8,7 \cdot 10^{-12}$	9,30 11,06
Тіоціанатна	$HSCN$	10	-1,0
Саліцилова K_1 K_2	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,6 \cdot 10^{-14}$	2,95 13,59
Селенатна K_2	H_2SeO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Селенітна K_1 K_2	H_2SeO_3	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-9}$	2,75 8,50
Селеноводнева K_1 K_2	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$	3,89 11,00

Сірководнева	K ₁	H ₂ S	1,0·10 ⁻⁷	6,99
	K ₂		2,5·10 ⁻¹³	12,60
Сульфатна	K ₂	H ₂ SO ₄	1,15·10 ⁻²	1,94
Сульфідна	K ₁	H ₂ SO ₃	1,4·10 ⁻²	1,85
	K ₂		6,2·10 ⁻⁸	7,20
Сульфосаліцилова	K ₂	C ₆ H ₃ (OH)(COOH)SO ₃ H	3,1·10 ⁻³	2,51
	K ₃		2,0·10 ⁻¹²	11,70
Телуроводнева	K ₁	H ₂ Te	2,3·10 ⁻³	2,64
	K ₂		6,9·10 ⁻¹³	12,16
Телуритна	K ₁	H ₂ TeO ₃	2,7·10 ⁻³	2,57
	K ₂		1,8·10 ⁻⁸	7,74
Трихлороцтова		CCl ₃ COOH	2,0·10 ⁻¹	0,70
Карбонатна	K ₁	CO ₂ ·H ₂ O	4,5·10 ⁻⁷	6,35
	K ₂		4,8·10 ⁻¹¹	10,32
Фенол		C ₆ H ₅ OH	1,0·10 ⁻¹⁰	10,0
Фосфорна	K ₁	H ₃ PO ₄	7,1·10 ⁻³	2,15
	K ₂		6,2·10 ⁻⁸	7,21
	K ₃		5,0·10 ⁻¹³	12,30
о-Фталева	K ₁	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1,2)	1,2·10 ⁻³	2,93
	K ₂		3,9·10 ⁻⁶	5,41
м-Фталева	K ₁	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1,3)	2,0·10 ⁻⁴	3,70
	K ₂		2,5·10 ⁻⁵	4,60
п-Фталева	K ₁	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1,4)	2,9·10 ⁻⁴	3,54
	K ₂		3,5·10 ⁻⁵	4,46
Фтороводнева		HF	6,2·10 ⁻¹	3,21
Хлороцтова		CH ₂ ClCOOH	1,4·10 ⁻³	2,86
Хромов	K ₁	H ₂ CrO ₄	1,6·10 ⁻¹	0,80
	K ₂		3,2·10 ⁻⁷	6,50
Щавелева	K ₁	H ₂ C ₂ O ₄	5,6·10 ⁻²	1,25
	K ₂		5,4·10 ⁻⁵	4,27
Етилендіамін-тетраоцтова	K ₁	(HOOCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	1,0·10 ⁻²	2,00
	K ₂		2,1·10 ⁻³	2,67
	K ₃		6,9·10 ⁻⁷	6,16
	K ₄		5,5·10 ⁻¹¹	10,26
Ціановоднева		HCN	5,5·10 ⁻¹⁰	9,30

Основи

Назва	Формула	K _b	pK _b
Аміак (водний розчин)	NH ₃ ·H ₂ O	1,76·10 ⁻⁵	4,755
Анілін (гідрат)	C ₆ H ₅ NH ₂ ·H ₂ O	4,3·10 ⁻¹⁰	9,37
Бензиламін (гідрат)	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂ ·H ₂ O	2,1·10 ⁻⁵	4,67
Бутиламін (гідрат)	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂ ·H ₂ O	6,0·10 ⁻⁴	3,22
Гексаметилендіамін (гідрат) K ₁	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ ·H ₂ O	1,3·10 ⁻³	2,9
Гексаметилентетрамін (гідрат) K ₁	(CH ₂) ₆ N ₄	1,4·10 ⁻⁹	8,87
Гідразин (гідрат)	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	9,3·10 ⁻⁷	6,03
Гідроксид барію K ₂	Ba(OH) ₂	2,3·10 ⁻¹	0,64
Гідроксид кальцію K ₂	Ca(OH) ₂	4,0·10 ⁻²	1,40
Гідроксид літію	LiOH	6,8·10 ⁻¹	0,17
Гідроксиламін (гідрат) K ₁	NH ₂ OH·H ₂ O	8,9·10 ⁻⁹	8,05
Диетиламін (гідрат)	(C ₂ H ₅) ₂ NH·H ₂ O	1,2·10 ⁻³	2,91
Диметиламін (гідрат)	(CH ₃) ₂ NH·H ₂ O	5,4·10 ⁻⁴	3,27
Дифеніламін (гідрат)	(C ₆ H ₅) ₂ NH·H ₂ O	6,2·10 ⁻¹⁴	13,21
Метиламін (гідрат)	CH ₃ NH ₂ ·H ₂ O	4,6·10 ⁻³	3,34

ДОДАТОК 2.
 КОНСТАНТИ РОЗЧИННОСТІ ДЕЯКИХ ВАЖКОРОЗЧИННИХ РЕЧОВИН

pK_s^T	K_s^T	Формула
10,46	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$
10,00	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
11,95	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ag_2CrO_4
49,70	$2,0 \cdot 10^{-50}$	Ag_2S
4,80	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Ag_2SO_4
19,89	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Ag_3PO_4
12,28	$5,3 \cdot 10^{-13}$	AgBr
9,75	$1,8 \cdot 10^{-10}$	AgCl
15,84	$1,4 \cdot 10^{-16}$	AgCN
11,09	$1,2 \cdot 10^{-12}$	AgCO_3
16,08	$8,3 \cdot 10^{-17}$	AgI
11,97	$1,1 \cdot 10^{-12}$	AgSCN
32,00	$11,0 \cdot 10^{-32}$	Al(OH)_3
18,24	$5,75 \cdot 10^{-19}$	AlPO_4
38,22	$6,0 \cdot 10^{-39}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$
6,96	$1,1 \cdot 10^{-7}$	BaC_2O_4
8,40	$5,1 \cdot 10^{-9}$	BaCO_3
9,93	$1,2 \cdot 10^{-10}$	BaCrO_4
6,10	$8,0 \cdot 10^{-7}$	BaSO_3
9,97	$1,1 \cdot 10^{-10}$	BaSO_4
97,0	$1,0 \cdot 10^{-97}$	Bi_2S_3
22,90	$1,3 \cdot 10^{-23}$	BiPO_4
28,70	$2,0 \cdot 10^{-29}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
8,64	$2,3 \cdot 10^{-9}$	CaC_2O_4
8,42	$3,8 \cdot 10^{-9}$	CaCO_3
10,40	$4,0 \cdot 10^{-11}$	CaF_2
4,60	$2,5 \cdot 10^{-5}$	CaSO_4
13,66	$2,2 \cdot 10^{-14}$	Cd(OH)_2
12,0	$1,0 \cdot 10^{-12}$	CdCO_3
27,8	$1,6 \cdot 10^{-28}$	CdS
14,2	$6,3 \cdot 10^{-15}$	Co(OH)_2
24,70	$2,0 \cdot 10^{-25}$	CoS
30,20	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Cr(OH)_3
22,62	$2,4 \cdot 10^{-23}$	CrPO_4
19,66	$2,2 \cdot 10^{-20}$	Cu(OH)_2
8,28	$5,25 \cdot 10^{-9}$	CuBr
9,60	$2,5 \cdot 10^{-10}$	CuCO_3
11,96	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuJ
35,20	$6,3 \cdot 10^{-36}$	CuS
15,10	$8,0 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH)_2
37,20	$6,3 \cdot 10^{-38}$	Fe(OH)_3
40,52	$3,0 \cdot 10^{-41}$	$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$
10,46	$3,5 \cdot 10^{-11}$	FeCO_3
21,90	$1,3 \cdot 10^{-22}$	FePO_4
17,30	$5,0 \cdot 10^{-18}$	FeS
19,52	$3,0 \cdot 10^{-20}$	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$
17,88	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Hg_2Cl_2
28,35	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Hg_2I_2
6,17	$6,8 \cdot 10^{-7}$	Hg_2SO_4
51,80	$1,6 \cdot 10^{-52}$	HgS
10,66	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co(NO}_2)_6]$
11,15	$7,1 \cdot 10^{-12}$	Mg(OH)_2
13,00	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
4,07	$8,5 \cdot 10^{-5}$	MgC_2O_4
4,67	$2,1 \cdot 10^{-5}$	MgCO_3
12,00	$1,0 \cdot 10^{-12}$	MgNH_4PO_4

12,72	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Mn(OH)_2
36,00	$1,0 \cdot 10^{-36}$	Mn(OH)_3
10,74	$1,8 \cdot 10^{-11}$	MnCO_3
56,00	$1,0 \cdot 10^{-56}$	$\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9,60	$2,5 \cdot 10^{-10}$	MnS
24,64	$2,3 \cdot 10^{-25}$	$\text{Ni(C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{H}_2)_2$ диметилглюксимат
24,00	$1,0 \cdot 10^{-24}$	NiS
15,10	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Pb(OH)_2
42,10	$7,9 \cdot 10^{-43}$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
4,79	$1,6 \cdot 10^{-5}$	PbCl_2
13,75	$1,8 \cdot 10^{-14}$	PbCrO_4
8,98	$1,1 \cdot 10^{-9}$	PbJ_2
26,60	$2,5 \cdot 10^{-27}$	PbS
7,80	$1,6 \cdot 10^{-8}$	PbSO_4
29,70	$2,0 \cdot 10^{-30}$	Sb(OH)_3
26,20	$6,3 \cdot 10^{-27}$	Sn(OH)_2
26,60	$2,5 \cdot 10^{-27}$	SnS
31,00	$1,1 \cdot 10^{-31}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$
9,96	$1,1 \cdot 10^{-10}$	SrCO_3
6,49	$3,2 \cdot 10^{-7}$	SrSO_4
16,92	$1,2 \cdot 10^{-17}$	Zn(OH)_2
23,80	$9,1 \cdot 10^{-33}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
10,84	$1,45 \cdot 10^{-11}$	ZnCO_3

ДОДАТОК 3.
КОНСТАНТИ УТВОРЕННЯ (СТІЙКОСТІ) ДЕЯКИХ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ

Комплексний іон	$\lg \beta_n$					
	1	2	3	4	5	6
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$	3.32	7.23	-	-	-	-
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_n]^+$	-	27.00	-	-	-	-
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	2.51	4.47	5.77	6.56	6.26	4.56
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	1.99	3.50	4.43	5.07	5.13	4.39
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+$	5.93	10.86	-	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	3.99	7.33	10.06	12.03	11.43	8.90
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	2.67	4.79	6.40	7.47	8.10	8.01
$[\text{AgBr}_n]^{1-n}$	4.38	7.34	8.00	8.73	8.44	-
$[\text{AgJ}_n]^{1-n}$	6.58	11.74	13.68	13.10	-	-
$[\text{AgCl}_n]^{1-n}$	3.04	5.04	5.04	5.30	-	-
$[\text{AuCl}_n]^{1-n}$	-	9.42	-	-	-	-
$[\text{CuCl}_n]^{1-n}$	-	5.35	5.63	-	-	-
$[\text{TiCl}_n]^{1-n}$	0.52	0.09	-0.80	-	-	-
$[\text{Ag}(\text{SCN})_n]^{1-n}$	4.75	8.23	9.45	9.67	-	-
$[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$	3.03	4.33	4.63	4.53	4.23	3.23
$[\text{Cd}(\text{SCN})_n]^{2-n}$	1.74	2.40	2.30	2.91	-	-
$[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n}$	1.72	1.60	1.80	-0.30	-	-
$[\text{Cu}(\text{SCN})_n]^{2-n}$	2.30	3.65	5.19	6.52	-	-
$[\text{Cu}(\text{SCN})_n]^{1-n}$	-	-	9.90	10.05	9.59	9.27
$[\text{Hg}(\text{SCN})_n]^{2-n}$	-	17.60	20.40	21.20	-	-
$[\text{Pb}(\text{SCN})_n]^{2-n}$	1.09	2.52	1.90	0.85	-	-
$[\text{Zn}(\text{SCN})_n]^{2-n}$	1.57	1.56	1.51	3.02	-	-
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{1-2n}$	8.82	13.46	14.15	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{1-2n}$	10.35	12.27	13.71	-	-	-
$[\text{AlF}_n]^{3-n}$	7.10	11.98	15.83	18.53	20.20	20.67

ДЛЯ ПОДАТОК

Blank lined area for notes.

ДЛЯ ПОТАТОК

Lined area for notes, consisting of 30 horizontal lines.

ДЛЯ НОТАТОК

[illegible]

ДЛЯ ПОДАТОК

Blank lined area for notes.

ДЛЯ ПОДАТОК

Blank lined area for notes.

ДЛЯ НОТАТОК

This image shows a full page of blank white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, providing a template for writing or drawing. There are no margins, text, or other markings on the page.

ДЛЯ ПОДАТОК

Blank lined area for notes.

ДЛЯ ПОТАТОК

Lined area for notes, consisting of multiple horizontal lines.

ДЛЯ НОТАТОК

[illegible]