МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів І-ІІ курсів
заочного відділення хімічного та біологічного факультетів
напряму підготовки: 6.040101 Хімія; 6.040102 Біологія

ОДЕСА
ОНУ
2015

УДК 543:504
ББК 24.4
Ч 343

Рекомендовано до друку Вченою радою ІМЕМ
ОНУ імені І.І. Мечникова.
Протокол № 2 від 23.10.2014 р.

Рецензенти:

О. В. Перлова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

О. М. Захарія, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Чеботарьов О. М., Щербакова Т. М., Гузенко О. М.

Ч 343 Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів I−II курсів заочного відділення хімічного та біологічного факультетів / О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко. – Одеса: «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2015. − 84 с.

Методичні вказівки складено відповідно з програмою курсу «Аналітична хімія». Вони містять теоретичні основи проведення якісного та кількісного аналізу речовин, класифікацію катіонів та аніонів, методики виконання лабораторних робіт, призначені студентам I−II курсу заочного відділення хімічного та біологічного факультету ОНУ імені І. І. Мечникова.

Можуть бути рекомендовані для самостійної роботи студентів природничих факультетів при підготовці до занять за темами «Якісний метод аналізу», «Гравіметричний метод аналізу», «Титриметричний метод аналізу», «Спектрофотометричний метод аналізу» та «Потенціометричний метод аналізу».

УДК 543:504
ББК 24.4

© О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко, 2015
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2015

ЗМІСТ

ВСТУП ……. 5

РОЗДІЛ І. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ …….. 7

1. Катіони першої аналітичної групи (K^+, Na^+, NH_4^+) ……..…..... 10

2. Катіони другої аналітичної групи (Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}) ……. 11

3. Катіони третьої аналітичної групи (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) ……. 13

4. Катіони четвертої аналітичної групи (Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V)) …… 16

5. Катіони п'ятої аналітичної групи (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Sb(III), Sb(V)) ……..……. 18

6. Катіони шостої аналітичної групи (Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}) …….. 19

7. Перша група аніонів (CO_3^{2-}, BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$,SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, F^-, $C_2O_4^{2-}$) ……. 22

8. Друга група аніонів (Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-}) ……. 24

9. Третя група аніонів (NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-) ……..…… 25

10. Органічні реагенти в якісному аналізі ……..... 26

Контрольні питання до Розділу І – Якісний аналіз …….. 29

РОЗДІЛ ІІ. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ ……..... 30

Опрацювання результатів хімічного аналізу ……. 30

ТЕМА 1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ……... 32

1. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ ……... 32

Теоретична частина …….. 32

Практична частина

Лабораторна робота № 1

Тема: Визначення кристалізаційної води в барію хлориді …….. 35

Контрольні питання до лабораторної роботи № 1 …… 36

2. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ …….…. 37

Теоретична частина …….…. 37

2.1 МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ ……..... 39

Теоретична частина …….. 39

Практична частина

Лабораторна робота № 2

Тема: Ацидиметричне визначення карбонатної (тимчасової) твердості води …… 41

2.2 КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ …….. 45

Теоретична частина …….. 45

Практична частина

Лабораторна робота № 3

Тема: Комплексонометричне визначення загальної твердості води … 48

2.3 ОКИСЛЮВАЛЬНО–ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ 50

Теоретична частина …….. 50

Практична частина
Лабораторна робота № 4
Тема: Перманганатометричне визначення феруму(II) …….. 51
2.4 ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ ……... 54
Теоретична частина …….. 54
Практична частина
Лабораторна робота № 5
Тема: Меркурометричне визначення хлоридів …….. 57
Контрольні питання до теми "Титриметричний аналіз" …….. 59
ТЕМА 2. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ……... 61
3. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ ……. 61
Теоретична частина …….. 61
Практична частина
Лабораторна робота № 6
Тема: Потенціометричне визначення pH розчинів …… 62
Лабораторна робота № 7
Тема: Потенціометричне визначення оцтової кислоти ……. 64
Контрольні питання до теми "Потенціометрія" …….. 65
4. ФОТОМЕТРІЯ …….. 66
Теоретична частина …….. 66
Практична частина
Лабораторна робота № 8
Тема: Фотометричне визначення купруму(II) ..…….. 68
Контрольні питання до теми "Фотометрія" ……..….. 70
РОЗДІЛ III. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ …….…. 71
1. Приклади розв'язування задач з якісного аналізу ……..…….. 71
2. Приклади розв'язування задач з кількісного аналізу……..... 78
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ……... 83

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука, яка розробляє теоретичні основи і методи хімічного аналізу. Практичним завданням аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їхніх сумішей. Аналітична хімія складається з двох розділів: якісного і кількісного аналізу. Метою якісного аналізу є виявлення складових частин невідомої індивідуальної речовини або суміші речовин, а кількісного – визначення кількісного співвідношення складових частин речовин.

Аналітична хімія, як одна з провідних дисциплін, останнім часом зазнала значних змін. Постійне зростання вимог до якості промислових матеріалів та продукції сільського господарства, розвиток науки поряд з необхідністю посилення контролю за станом навколишнього середовища, покращення діагностики захворювань людини та тварин – все це викликало появу та розробку цілого ряду прикладних завдань до багатьох видів хімічного аналізу. Це – технічний, харчовий, сільськогосподарський, біохімічний, фармацевтичний, токсикологічний, санітарно-гігієнічний та багато інших. Теоретичні основи аналітичної хімії розглядаються, виходячи з позицій ряду найбільш важливих законів – періодичного закону, закону діючих мас, протолітичної теорії Бренстеда та Лоурі, що дозволяє більш детально вивчити та пояснити протікання хіміко-аналітичних реакцій. У програмі значна увага приділяється хімічним методам якісного та кількісного аналізу. З числа фізико-хімічних методів аналізу особливе місце займають оптичні та електрохімічні методи.

Метою курсу є оволодіння теоретичними знаннями і практичними навичками якісного і кількісного аналізу речовин, розвиток аналітичного мислення, встановлення взаємозв’язку між будовою речовини та її властивостями.

Основні завдання курсу:

- вивчення студентами теоретичних основ аналітичної хімії, дослідження аналітичних властивостей і аналітичних реакцій речовин, встановлення взаємозв'язку між будовою речовин і їх аналітичними властивостями, використання закону діючих мас, кислотно-основної рівноваги, окислювально-відновних реакцій, комплексних сполук, органічних реагентів в теорії і практиці аналітичної хімії;
- ознайомлення з методами розділення та концентрування елементів, із застосуванням математичної статистики в аналітичній хімії;
- оволодіння технікою якісного напівмікроаналізу, способами підготовки зразків до аналізу;
- оволодіння технікою і методами кількісного аналізу: гравіметричним і титриметричним;
- ознайомлення з фізико-хімічними методами аналізу; оволодіння методами спектрофотометрії і потенціометрії;
- ознайомлення студентів з літературою по аналітичній хімії;
- оволодіння навичками і способами розв'язання основних типів задач з аналітичної хімії, вивчення можливостей їх практичного застосування.

Дані методичні вказівки складаються з трьох розділів: якісний аналіз, кількісний аналіз та приклади розв’язування задач, і передбачають самостійне вивчення студентами необхідних теоретичних питань за допомогою підручників з аналітичної хімії, розв’язання розрахункових завдань в рамках індивідуальної роботи студента, підготовку до поточного та модульного контролю знань, містять екзаменаційні питання.

РОЗДІЛ І. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

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

З чималого різноманіття хімічних і фізичних процесів, у яких може взяти участь елемент, для аналітичних цілей використовують лише ті, які супроводжуються *аналітичним ефектом*, який дозволяє одержати інформацію про наявність і кількість відповідного елементу. Найбільш поширеними аналітичними ефектами є: утворення осаду, виділення газоподібних речовин, утворення кристалів (мікрокристалоскопічні реакції), зміна кольору розчину, проба на забарвлення полум'я у присутності відповідних солей та ін. Процеси (реакції), які супроводжуються аналітичними ефектами, називають *аналітичними*.

При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. В залежності від взятої для аналізу кількості речовини методи аналізу діляться на макрометоди, напівмікрометоди, мікрометоди та ультрамікрометоди аналізу.

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

При *мікроаналізі* використовують, як правило, від 0,001 до 0,010 г речовини або від 0,05 до 0,50 мл розчину, реакції виконують крапельним або мікрокристалоскопічним методом.

Напівмікроаналіз займає проміжне становище між макрометодами та мікрометодами. Для аналізу звичайно використовують від 0,01 до 0,10 г сухої речовини або 0,5–5,0 мл розчину. Аналітичні реакції звичайно проводять у конусних пробірках, дозування розчину проводиться за допомогою крапельниці. Розділення твердої та рідкої фази проводять за допомогою центрифуги.

Щоб виявити і кількісно визначити окремий компонент, використовують певну його властивість, яка відрізняє компонент від інших. У більшості випадків речовину переводять спочатку в розчин, потім визначають у ньому окремі компоненти – іони або

молекули. При виборі реакції обов'язково враховують її *чутливість*, а саме – найменшу кількість (*відкриваний мінімум*) речовини або іонів, які можна виявити за допомогою тієї або іншої реакції в певних умовах. Тобто, чим меншу кількість речовини можна виявити за тією чи іншою реакцією, тим вона чутливіша. Чутливість реакцій значною мірою залежить від умов їх проведення: pH розчину, температури, перемішування, концентрації взаємодіючих речовин тощо. На чутливість реакцій також впливають сторонні іони, які в більшості випадків присутні в досліджуваному розчині. Реакції, проведенню яких не заважають сторонні іони, називають *специфічними*.

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

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

Систематичний хід аналізу заснований на використанні схем розділення іонів на окремі групи. В якісному аналізі для розділення аніонів і катіонів найчастіше використовують реакції осадження з використанням групових реагентів. *Груповим реагентом* називають реактив, який з певною групою елементів дає подібні аналітичні реакції. При цьому елементи поділяються на окремі аналітичні групи, які можна відділити в ході аналізу. Найбільш відомі кислотно-лужна класифікація катіонів (табл. 1) і класифікація аніонів, в основу якої покладена різна розчинність солей барію та аргентуму (табл. 2). Групові реактиви використовуються як для відокремлення груп іонів, так і для перевірки їх присутності в розчині, а саме, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з іонів даної групи.

Таблиця 1

Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

Аналіт. група	Катіони	Груповий реагент	Сполуки, що утворюються	Склад і властивості осадів
I	Li^+, K^+, Na^+, NH_4^+	Немає	———	Хлориди (MeCl), сульфати ($MeSO_4$) та гідроксиди (MeOH) розчиняються у воді
II	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	2н розчин HCl	Осад AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Хлориди (MeCl, $MeCl_2$) нерозчинні у воді та розведених кислотах
III	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	2н розчин H_2SO_4	Осад $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$	Сульфати ($MeSO_4$) нерозчинні у воді та кислотах
IV	Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V)	Надлишок 4н розчину NaOH	Розчин ZnO_2^{2-}, AlO_2^-, CrO_2^-, SnO_2^{2-} SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}	Гідроксиди ($Me(OH)_n$) розчинні в надлишку NaOH
V	Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb(III), Sb(V)	Надлишок 25% розчину NH_4OH	Осад $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$	Гідроксиди ($Me(OH)_n$) нерозчинні в надлишку NaOH та NH_4OH
VI	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Надлишок 25% розчину NH_4OH	Розчин $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	Гідроксиди ($Me(OH)_2$) розчинні в надлишку NH_4OH з утворенням аміакатів

Таблиця 2

Класифікація аніонів

Аналіт. група	Аніони				Дія групового реагенту
I	CO_3^{2-} BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$ SO_4^{2-} SO_3^{2-} $S_2O_3^{2-}$ PO_4^{3-}	- карбонат - борат - сульфат - сульфіт - тіосульфат - фосфат	CrO_4^{2-} SiO_3^{2-} AsO_4^{3-} AsO_3^{3-} F^- $C_2O_4^{2-}$	- хромат - силікат - арсенат - арсеніт - фторид - оксалат	З $AgNO_3$ та $BaCl_2$ утворюються осади, розчинні в HNO_3*
II	Cl^- Br^- J^- S^{2-}	- хлорид - бромід - йодид - сульфід	$[Fe(CN_6)]^{4-}$ $[Fe(CN_6)]^{3-}$ SCN^-	- ферроціанід - ферриціанід - тіоціанат (роданід-)	З $AgNO_3$ утворюються осади, які нерозчинні в HNO_3; з $BaCl_2$ – осади не утворюються
III	NO_3^- NO_2^-	- нітрат - нітрит			Групового реагенту немає, з $AgNO_3$ и $BaCl_2$ – осади не утворюються

* сульфат-іон SO_4^{2-} – виключення з цієї групи. З $AgNO_3$ – осад утворюється тільки в концентрованих розчинах; з $BaCl_2$ – осад, не розчиняється в HNO_3.

1. КАТІОНИ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ K^+, Na^+, NH_4^+

Загальна характеристика групи. До I аналітичної групи відносять катіони лужних металів і NH_4^+. Будова електронних оболонок K^+ та Na^+ подібна та схожа на будову електронних оболонок атомів інертних газів Ar та He відповідно. Поляризаційні властивості цих катіонів малі, тому що вони мають великі радіуси. Усі катіони цієї аналітичної групи утворюють сполуки з іонним типом хімічного зв'язку та більшість з них добре розчиняється у воді. Тому катіони I аналітичної групи не мають групового реагенту. Іони K^+ та Na^+ стійкі по відношенню до окисників та відновників.

Гідратовані іони K^+, Na^+ та NH_4^+ − безбарвні. Солі цих іонів мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони. Наприклад: Na_2CrO_4 − жовтий, $KMnO_4$ − фіолетовий.

В табл. 3 наведено дію деяких реагентів на катіони I аналітичної групи.

Таблиця 3

Дія деяких реагентів на катіони I аналітичної групи

Катіон / Реагент	K^+ катіон калію	Na^+ катіон натрію	NH_4^+ катіон амонію
	Аналітичний ефект та властивості сполук, що утворюються (умови виконання реакцій)		
Натрію гідроксид NaOH, калію гідроксид KOH	—	—	виділяється NH_3 (при нагріванні)
Калію карбонат K_2CO_3, натрію карбонат Na_2CO_3	—	—	виділяється NH_3 (при нагріванні)
Реактив Несслера $K_2[HgI_4]$ + KOH	—	—	$[NH_2Hg_2I_2]I$ рудо-бурий осад (pH 9)
Винна кислота $H_2C_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_6$ – білий кристалічний осад, розчинний у кислотах та лугах (CH_3COONa, pH 5÷7)	—	$NH_4HC_4H_4O_6$ – білий кристалічний осад, розчинний у кислотах та лугах (CH_3COONa, pH 5÷7)
Гексанітро-кобальтат(III) натрію $Na_3[Co(NO_2)_6]$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ – жовтий кристалічний осад, розчинний у мінеральних кислотах	—	$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ – жовтий кристалічний осад, розчинний у мінеральних кислотах

Гексанітрокупрат(II) натрію – плюмбуму $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ – чорний кристалічний осад, розчинний у кислотах та лугах; чорні кубічні кристали (pH 7)	—	$(NH_4)_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ – чорний кристалічний осад
Гексагідроксостібат(V) калію $K[Sb(OH)_6]$	—	$Na[Sb(OH)_6]$ − білий кристалічний осад, розчинний у кислотах та лугах (pH>7)	—
Цинкуранілацетат $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ + CH_3COOH	—	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O\downarrow$, безбарвні тетрагональні й октаедричні кристали	—
Забарвлення полум'я	Фіолетовий колір	Жовтий колір	—

2. КАТІОНИ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}

Загальна характеристика групи. До II аналітичної групи відносяться катіони *d*−елементів Ag^+, Hg_2^{2+} та *p*−елемента Pb^{2+}.

Катіони II аналітичної групи утворюють нерозчинні галогеніди (крім арґентум фториду), сульфати, сульфіди, хромати, фосфати, арсенати, гідроксиди (оксиди) та карбонати, що обумовлено їх високою поляризуючою дією.

Груповий реагент на катіони II аналітичної групи – 2 М розчин HCl, який дозволяє селективно відокремлювати ці катіони у вигляді відповідних осадів хлоридів. Для катіонів цієї групи характерні реакції комплексоутворення, для іонів Hg_2^{2+} – реакції окислення-відновлення.

Солі катіонів цієї групи безбарвні, але якщо до їх складу входять забарвлені аніони, то вони мають забарвлення.

В табл. 4–5 наведено дію деяких реагентів на катіони II аналітичної групи.

Таблиця 4

Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи

Катіон / Реагент	Ag^+ катіон арґентуму	Hg_2^{2+} катіон меркурію(I)	Pb^{2+} катіон плюмбуму
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Хлороводнева кислота HCl	AgCl білий осад, розчинний у NH_4OH; нерозчинний у кислотах	Hg_2Cl_2 білий осад. При взаємодії з NH_4OH утворюється чорний осад $Hg+HgNH_2Cl$	$PbCl_2$ білий осад, розчинний у гарячий воді
Натрію гідроксид NaOH, калію гідроксид KOH	Ag_2O бурий осад, розчинний у NH_4OH та HNO_3	Hg_2O чорний осад, розчинний у HNO_3	$Pb(OH)_2$ білий осад, розчинний у NaOH та KOH, а також у HNO_3
Амонію гідроксид NH_4OH	Ag_2O бурий осад, розчинний в надлишку NH_4OH	Hg_2O чорний осад, розчинний в надлишку NH_4OH	$Pb(OH)_2$ білий осад, нерозчинний в NH_4OH
Натрію сульфід Na_2S, сірководнева кислота H_2S	Ag_2S чорний осад, розчинний у HNO_3	HgS + Hg чорний осад, розчинний у «царській горілці» та бромній воді	PbS чорний осад, розчинний у HNO_3
Калію йодид KI	AgI жовтий осад, нерозчинний у HNO_3 і NH_4OH	Hg_2I_2 зелений осад, розчинний у надлишку KI з утворенням комплексного іону $[HgJ_4]^{2-}$	PbI_2 золотисто-жовтий осад, розчинний у гарячій воді та у розчині CH_3COOH
Калію хромат K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 цегляно-червоний осад, розчинний у NH_4OH та HNO_3, нерозчинний в CH_3COOH	Hg_2CrO_4 червоний осад, розчинний у HNO_3	$PbCrO_4$ жовтий осад, розчинний у NaOH або KOH, а також у HNO_3, нерозчинний CH_3COOH і NH_4OH
Сульфатна кислота H_2SO_4	Ag_2SO_4 білий осад, якій утворюється з концентрованих розчинів, розчинний у гарячій воді	Hg_2SO_4 білий осад, розчинний у «царській горілці»	Pb_2SO_4 білий осад, розчинний у NaOH або KOH, 30%-ному розчині CH_3COONH_4 та концентрованих розчинах HCl та H_2SO_4

Таблиця 5

Реакції виявлення катіонів II аналітичної групи

Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Ag^+	HCl	pH ≤ 7	AgCl↓ білий + NH_4OH → $[Ag(NH_3)_2]Cl$ + +HNO_3 → AgCl↓	Pb^{2+}, Hg_2^{2+}
	KI	pH ≤ 7	AgI↓ жовтий	Pb^{2+}, Hg_2^{2+}
	K_2CrO_4	pH 7	Ag_2CrO_4↓ цегляно-червоний, розчинний в HNO_3	Катіони d-елементів
	HCOH (формалін)	NH_4OH	Ag↓ «срібне дзеркало»	
Hg_2^{2+}	HCl	pH ≤ 7	Hg_2Cl_2↓ білий + NH_4OH → $[HgNH_2]Cl$ + +Hg↓ чорний	Pb^{2+}, Ag^+
	$SnCl_2$ чи Cu		Hg↓ чорний, амальгама на міді	Ag^+
	NaOH		Hg_2O↓ чорний	
	KI		Hg_2I_2↓ брудно-зелений + KI → $K_2[HgI_4]$ + Hg↓ чорний	
	Дифенілкарбазид	HNO_3	синій осад	
	K_2CrO_4		Hg_2CrO_4↓ цегляно-червоний; розчинний в HNO_3	Катіони d-елементів
Pb^{2+}	KI		PbI_2↓ жовтий, CH_3COOH, t°C «золотий дощ»	
	Na_2S		PbS↓ чорний; розчинний в HNO_3	
	K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$	CH_3COOH	$PbCrO_4$↓ жовтий; розчинний в лугах	Катіони d-елементів
	Натрію родизонат	краплинна	осад, синя пляма	Ba^{2+}, Ag^+, Sr^{2+}, Cd^{2+}
	Дитизон у CCl_4	NaOH краплинна	червона пляма на папері або екстракт червоного кольору	Катіони d-елементів

3. КАТІОНИ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}

Загальна характеристика групи. До катіонів III аналітичної групи відносять катіони лужноземельних металів. Електронна будова цих іонів подібна електронній будові інертних газів. Досить висока поляризуюча дія катіонів III аналітичної групи призводить до того, що більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати.

Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є 1 М розчин H_2SO_4 в присутності етилового етеру. Сульфати катіонів II аналітичної групи теж можна осаджувати у вигляді сульфатів, тому катіони III аналітичної групи осаджують груповим реагентом (1 М H_2SO_4 + C_2H_5OH) лише після відділення катіонів II аналітичної групи. Катіони IV–VI аналітичних груп не осаджуються сірчаною кислотою та залишаються в розчині. Подальший хід аналізу катіонів III аналітичної групи базується на переведенні осадів сульфатів цієї групи в карбонати, розчиненні цих карбонатів у розчині CH_3COOH та використанні відповідних реакцій осадження для визначення іонів барію, кальцію та стронцію.

Для катіонів III аналітичної групи не характерні реакції окислення-відновлення, тому що вони мають постійну ступінь окислення.

Більшість сполук, які містять катіони цієї аналітичної групи, білого кольору, а розчини – безбарвні. Забарвлені сполуки утворюються лише з забарвленими аніонами, наприклад, $BaCrO_4$ жовтого кольору.

В табл. 6−7 наведено дію деяких реагентів на катіони III аналітичної групи.

Таблиця 6

Дія деяких реагентів на катіони III аналітичної групи

Катіон / **Реагент**	**Ba^{2+} катіон барію**	**Sr^{2+} катіон стронцію**	**Ca^{2+} катіон кальцію**
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Натрію карбонат Na_2CO_3	$BaCO_3$ білий кристалічний осад, розчинний у кислотах	$SrCO_3$ білий кристалічний осад, розчинний у кислотах	$CaCO_3$ білий кристалічний осад, розчинний у кислотах та $(NH_4)_2SO_4$
Натрію гідрофосфат Na_2HPO_4	$BaHPO_4$ білий аморфний осад, розчинний у CH_3COOH	$SrHPO_4$ білий аморфний осад, розчинний у CH_3COOH	$CaHPO_4$ білий аморфний осад, розчинний у CH_3COOH
Сірчана кислота H_2SO_4; розчинні сульфати $MeSO_4$	$BaSO_4$ білий кристалічний осад, нерозчинний у кислотах та лугах	$SrSO_4$ білий кристалічний осад, нерозчинний у кислотах та лугах	$CaSO_4$ білий кристалічний осад, нерозчинний у кислотах та лугах

Амонію оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$	BaC_2O_4 білий кристалічний осад, розчинний у CH_3COOH на холоду	SrC_2O_4 білий кристалічний осад, розчинний у CH_3COOH при нагріванні	CaC_2O_4 білий кристалічний осад, нерозчинний у CH_3COOH
Кальцію сульфат $CaSO_4$ (гіпсова вода)	$BaSO_4$ білий кристалічний осад, випадає відразу на холоду	$SrSO_4$ білий кристалічний осад, випадає при нагріванні	—
Калію хромат K_2CrO_4	$BaCrO_4$ жовтий кристалічний осад	$SrCrO_4$ жовтий кристалічний осад	—
Забарвлення полум'я	Жовто-зелене	Карміново-червоне	Цегляно-червоне

Таблиця 7

Окремі реакції виявлення катіонів III аналітичної групи

Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	CH_3COOH	CaC_2O_4 білий кристалічний осад, розчинний у кислотах	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}
	H_2SO_4	Мікрокристалоскопічна	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ білі голчасті кристали, нерозчинні в кислотах та лугах	—
	Натрію родизонат	Краплинна реакція (NaOH)	Фіолетовий кристалічний осад	Ba^{2+}, Sr^{2+}
	$K_4[Fe(CN)_6]$	NH_4OH + NH_4Cl	$Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ білий кристалічний осад	Ba^{2+}
	Полум'я	t °C	Колір – цегляно-червоний	–
Sr^{2+}	Натрію родизонат	Краплинна	Червоно-бура пляма (осад); розчинний у кислотах, знебарвлюється 0,5 М HCl	Ba^{2+}, Pb^{2+}
	$CaSO_4$ (гіпсова вода)	t °C	$SrSO_4$ білий кристалічний осад; нерозчинний у кислотах та лугах	Ba^{2+}
	$(NH_4)_2SO_4$	t °C	$SrSO_4$ білий кристалічний осад (відмінність від Ca^{2+})	Ba^{2+}
	Полум'я		Колір – карміново-червоний	—
Ba^{2+}	Натрію родизонат	Краплинна	Червоно-бура пляма (осад)	Pb^{2+}
	$CaSO_4$ (гіпсова вода)	t °C	$BaSO_4$ білий кристалічний осад	Pb^{2+}
	$K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4	CH_3COONa	$BaCrO_4$ жовтий осад, нерозчинний у CH_3COOH	Pb^{2+}
	Полум'я	t °C	Колір – жовто-зелений	

4. КАТІОНИ ЧЕТВЕРТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V)

Загальна характеристика групи. До IV аналітичної групи відносять катіони *p*-елементів: Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V) та *d*-елементів Cr^{3+}, Zn^{2+}.

Катіони *p*- та *d*-елементів мають виражену поляризуючу дію, що обумовлює утворення малорозчинних сполук (сульфідів, фосфатів, карбонатів, гідроксидів та ін.).

Іони *p*-елементів (Sn, As) і *d*-елементів (Cr) з незавершеною 18-електронною оболонкою легко вступають до окислювально-відновних реакцій, які використовують в аналізі при виявленні та розділення цих іонів.

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

Груповим реагентом цієї групи є 6 М розчин NaOH у присутності 3%-ного розчину H_2O_2. При дії групового реагенту спочатку утворюються осади гідроксидів, які розчиняються в надлишку NaOH. Присутність H_2O_2 обумовлює утворення гідроксо- та оксоаніонів цих елементів у вищих ступенях окиснення. При цьому катіони V, VI аналітичних груп осаджуються у вигляді гідроксидів, в той же час гідроксо- та оксоаніони IV аналітичної групи залишаються у розчині. Ці іони здатні до гідролізу, але у різній ступені, що використовується при проведенні систематичного аналізу з метою виділення $[Al(OH)_6]^{3-}$ та $[Sn(OH)_6]^{2-}$-іонів у вигляді відповідних гідроксидів.

У табл. 8–9 наведено дію деяких реагентів на катіони Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}.

Таблиця 8

Дія деяких реагентів на катіони IV аналітичної групи

Катіон / Реагент	Al^{3+} **катіон алюмінію**	Cr^{3+} **катіон хрому(III)**	Zn^{2+} **катіон цинку(II)**
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються		
Натрію гідроксид NaOH	$Al(OH)_3$ білий аморфний осад, розчинний в надлишку NaOH та кислотах	$Cr(OH)_3$ зелений аморфний осад, розчинний в надлишку NaOH та кислотах	$Zn(OH)_2$ білий аморфний осад, розчинний в кислотах та в надлишку NaOH і NH_4OH
Амонію гідроксид NH_4OH	$Al(OH)_3$ білий аморфний осад, розчинний в кислотах та лугах	$Cr(OH)_3$ зелений аморфний осад, розчинний в кислотах та лугах	$Zn(OH)_2$ білий аморфний осад, розчинний в надлишку NH_4OH та в кислотах
Надлишок NaOH у присутності H_2O_2	$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ безбарвний розчин	Na_2CrO_4 жовтий розчин	$Na_2[Zn(OH)_4]$ безбарвний розчин
Амонію сульфід $(NH_4)_2S$ у присутності NH_4OH	$Al(OH)_3$ білий аморфний осад, розчинний в розведених кислотах і лугах	$Cr(OH)_3$ зелений аморфний осад, розчинний в розведених кислотах і лугах	ZnS білий аморфний осад, розчинний в розведених мінеральних кислотах, нерозчинний в оцтовій кислоті

Таблиця 9

Окремі реакції виявлення катіонів IV аналітичної групи

Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Al^{3+}	$Co(NO_3)_2$	Прожарювання	$Co(AlO_2)_2$ синій осад («тенарова синь»)	
	Алізарин	Краплинна, NH_3	Осад, яскраво-червона пляма («алюмінієвий лак»)	Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}
	8-оксихінолін (Ox)	CH_3COONa, CH_3COOH.	$Al(Ox)_3$ жовто-зелений кристалічний осад	Катіони d-елементів
Cr^{3+}	NaOH		$Cr(OH)_3$ зелений осад, розчинний в кислотах та лугах	
	H_2O_2 або Br_2	NaOH, t °C	Na_2CrO_4 жовтий розчин	
	$(NH_4)_2S_2O_8$	H_2SO_4, $AgNO_3$, t °C	$H_2Cr_2O_7$ жовто-гарячий розчин (+ H_2O_2, H_2SO_4) → H_2CrO_6 (органічна фаза синього кольору)	
	$KMnO_4$ або $NaBiO_3$	HNO_3	$H_2Cr_2O_7$ жовто-гарячий розчин	
Zn^{2+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	pH ≤ 7	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ білий кристалічний осад	Катіони d-елементів
	Дитизон	CCl_4, pH 10	Екстракт червоного кольору	Катіони d-елементів
	Na_2S, H_2S	HCl	ZnS білий осад, розчинний в кислотах	Катіони d-елементів
	$NH_4[Hg(CNS)_4]$	$CuSO_4$	$Zn[Hg(SCN)_4]$ + $Cu[Hg(CNS)_4]$, фіолетовий осад	Co^{2+} Fe^{2+}
	$NH_4[Hg(CNS)_4]$	$CoSO_4$	$Zn[Hg(SCN)_4]$ + $Co[Hg(CNS)_4]$, блакитний осад	Cd^{2+}

5. КАТІОНИ П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ
Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Sb(III), Sb(V)

Загальна характеристика групи. До V аналітичної групи відносять катіони *s*-елементів – Mg^{2+}, *p*-елементів – Sb(III), Sb(V), Bi^{3+} та *d*-елементів – Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}. Унаслідок сильної поляризуючої дії катіонів V аналітичної групи більшість їх сполук (гідроксиди, сульфіди, фосфати) у воді нерозчинні, але хлориди, броміди, нітрити, нітрати, ацетати, сульфати розчинні у воді.

Груповим реагентом є концентрований розчин амоніаку, який осаджує катіони V аналітичної групи у вигляді гідроксидів, які нерозчинні у надлишку реагенту.

Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи заснований на різній розчинності гідроксидів цих катіонів у концентрованих розчинах солей амоніаку, кислотах, а також на використанні окислювально-відновних реакцій та реакцій осадження цих катіонів.

Сполуки Fe^{3+} – жовто-бурого кольору, Fe^{2+} – світло-зеленого; розчини сполук усіх других катіонів – безкольорові.

В табл. 10–11 наведено дію деяких реагентів на катіони Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}.

Таблиця 10

Дія деяких реагентів на катіони V аналітичної групи

Катіон / Реагент	Fe^{2+} **катіон феруму(II)**	Fe^{3+} **катіон феруму(III)**	Mn^{2+} **катіон мангану(II)**	Mg^{2+} **катіон магнію**
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються			
Натрію гідроксид NaOH	$Fe(OH)_2$ зелений осад (на повітрі) →$Fe(OH)_3$ червоно-бурий осад, розчинний в NH_4Cl та кислотах	$Fe(OH)_3$ червоно-бурий осад, нерозчинний в NH_4Cl, розчинний в кислотах	$Mn(OH)_2$ білий осад (на повітрі) → $MnO(OH)_2$ бурий осад, розчинний в NH_4Cl та кислотах	$Mg(OH)_2$ білий кристалічний осад, розчинний в NH_4Cl та кислотах
Амонію гідроксид NH_4OH	$Fe(OH)_2$ блідо-зелений осад, нерозчинний в надлишку NH_4OH	$Fe(OH)_3$ червоно-бурий осад, нерозчинний в надлишку NH_4OH	$MnO(OH)_2$ бурий осад, окислювання на повітрі	$Mg(OH)_2$ білий кристалічний осад, нерозчинний в надлишку NH_4OH
NH_4OH у присутності H_2O_2	Fe_2O_3 чорний осад	$Fe(OH)_3$ червоно-бурий осад	$MnO(OH)_2$ бурий осад	$Mg(OH)_2$ білий кристалічний осад
Амонію сульфід $(NH_4)_2S$	FeS чорний осад, розчинний в кислотах	Fe_2S_3 чорний осад, розчинний в кислотах	MnS тілесного кольору осад, розчинний в кислотах	$Mg(OH)_2$ білий кристалічний осад

Таблиця 11

Реакції виявлення катіонів V аналітичної групи

Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Продукт реакції і його властивості	Іони, що заважають
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$ (червона кров'яна сіль)		$KFe[Fe(CN)_6]$ синій осад («турнбулева синь»)	Fe^{3+}
	Диметилгліоксим	NH_4OH	Карміново-червоний осад	Ni^{2+}
	2,2-Фенантролин	H_2SO_4	Темно-червоний розчин	Fe^{3+}
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$ (жовта кров'яна сіль)	HCl	$KFe[Fe(CN)_6]$ синій осад («берлінська лазур»)	Fe^{2+}
	NH_4SCN		$[Fe(SCN)_3]$ криваво-червоний розчин	Hg^{2+}, PO_4^{3-} NO_2^-, F^-
	Сульфосаліцилова кислота	NH_4OH	Жовтий або червоно-фіолетовий розчин	
Mn^{2+}	PbO_2	HNO_3, t °C	$HMnO_4$ червоно-фіолетовий розчин	
	$NaBiO_3$	HNO_3	$HMnO_4$ червоно-фіолетовий розчин	
	$(NH_4)_2S_2O_8$	H_2SO_4, $AgNO_3$, t °C	$HMnO_4$ червоно-фіолетовий розчин	
	$(NH_4)_2S$	pH ≥ 7	MnS тілесного кольору осад, розчинний у кислотах	Катіони d-елементів
Mg^{2+}	Na_2HPO_4	NH_4OH, NH_4Cl	$MgNH_4PO_4$ білий осад, розчинний у кислотах	Катіони d-елементів
	Магнезон-I	Мікрокристалоскопічна	Синій осад	
	8-Оксихінолін (Ox)	pH 9 (NH_4OH+NH_4Cl)	Жовто-зелений осад	Катіони d-елементів

6. КАТІОНИ ШОСТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}

Загальна характеристика групи. До VI аналітичної групи відносять катіони *d*-елементів Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, електронна оболонка яких має вакантні *d*-орбіталі. Тому для катіонів цієї групи характерні реакції комплексоутворення. Більшість сполук (сульфатів, хлоридів, нітратів, ацетатів та ін.) добре розчиняється у воді, а гідроксиди, карбонати, фосфати не розчиняються у воді.

Груповим реагентом на VI аналітичну групу є концентрований розчин амоніаку, який утворює з її катіонами розчинні аміачні комплексні сполуки. Подальшій хід аналізу заснований на руйнуванні цих комплексів шляхом дії 6 М розчину сірчаної кислоти, осадженню сульфідів Cu(I), Hg^{2+} дією кристалічного натрію тіосульфату та різної розчинності цих сульфідів в нітратній кислоті та бромній воді. Визначення катіонів VI аналітичної групи засновано на використанні реакцій комплексоутворення та окислення-відновлення. Усі катіони VI аналітичної групи (за виключенням Hg^{2+}) забарвлені та утворюють забарвлені сполуки.

В табл. 12−13 наведено дію деяких реагентів на катіони VI аналітичної групи.

Таблиця 12

Дія деяких реагентів на катіони VI аналітичної групи

Катіон / Реагент	Co^{2+} катіон кобальту(II)	Cu^{2+} катіон купруму(II)	Cd^{2+} катіон кадмію(II)	Ni^{2+} катіон нікелю(II)	Hg^{2+} катіон меркурію(II)
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються				
Натрію гідроксид NaOH	$Co(OH)_2$ фіолетовий осад, розчинний в кислотах і надлишку NH_4OH	$Cu(OH)_2$ блакитний осад, розчинний в кислотах і надлишку NH_4OH	$Cd(OH)_2$ білий осад, розчинний в кислотах і надлишку NH_4OH	$Ni(OH)_2$ зелений осад, розчинний в кислотах і надлишку NH_4OH	HgO жовтий осад, розчинний в кислотах і надлишку NH_4OH
Амонію гідроксид NH_4OH	CoOHCl синій осад + NH_4OH (надлишок) → $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, жовтий розчин	$(CuOH)_2SO_4$ синьо-зелений осад + NH_4OH (надлишок) → $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ синій розчин	$Cd(O)_2$ білий осад + NH_4OH (надлишок) → $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ безбарвний розчин	NiOCl зелений осад + NH_4OH (надлишок) → $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, синьо-зелений розчин	$HgNH_2Cl$ білий осад + NH_4OH (надлишок) → $[Hg(NH_3)_4]Cl_2$ безбарвний розчин
NH_4OH у присутності H_2O_2	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, жовтий розчин	$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ синій розчин	$[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ безбарвний розчин	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ синьо-зелений розчин	$[Hg(NH_3)_4]Cl_2$ безбарвний розчин
Сірководнева кислота H_2S у присутності амонію сульфіду $(NH_4)_2S$	CoS чорний осад, не розчинний у кислотах, розчинний при нагріванні в HNO_3 та «царській горілці»	CuS чорний осад, нерозчинний в NH_4OH, розчинний при нагріванні в HNO_3.	CdS жовтий осад, нерозчинний в NH_4OH, Na_2S, розчинний в HNO_3	NiS чорний осад, нерозчинний в кислотах, розчинний при нагріванні в «царській горілці»	HgS чорний осад, нерозчинний в HNO_3, розчинний в Na_2S і «царській горілці»

Таблиця 13

Реакції виявлення катіонів VI аналітичної групи

Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Co^{2+}	NH_4SCN (осад)	аміловий спирт	$(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ синьо-блакитний екстракт	Fe^{3+}, Cu^{2+}
	NH_4SCN (розчин)	краплинна, NH_3	блакитна пляма	—
	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	$ZnSO_4$	$ZnCo[Hg(SCN)_4]_2$ блакитний осад	Cu^{2+}, Fe^{3+}
	Нітрозо-R-сіль	CH_3COOH, t °C	$[Co(NR)_3]$ червоний осад	
Cu^{2+}	NH_4OH	pH ≥ 9	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ яскраво-синій розчин	
	NaOH		$Cu(OH)_2$ блакитний осад (t °C) → CuO чорний осад	
	KI		CuI тілесний осад + I_2 (бурий розчин)	
	Fe чи Zn		Cu червоний осад	
	$K_4[Fe(CN)_6]$	pH ≤ 7	$Cu_2[Fe(CN)_6]$ червоно-бурий осад	Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}
	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	$ZnSO_4$	$ZnCu[Hg(SCN)_4]_2$ фіолетовий розчин	
	Полум'я	t °C	Колір – зелений	
Cd^{2+}	Na_2S або H_2S		CdS жовтий осад, нерозчинний в кислотах	Катіони d-елементів
Hg^{2+}	NaOH		HgO жовтий осад, нерозчинний в кислотах	
	KI	pH < 7	HgI_2 червоний осад + KI → $K_2[HgI_4]$ (безбарвний розчин)	Cu^{2+}, Ag^{+}
	$SnCl_2$ чи Cu	краплинна чи в розчині	Hg чорний осад, амальгама на міді	Ag^{+}, Hg_2^{2+} Cu^{2+}
	Дифенілкарбазид	HNO_3	Синій або фіолетовий розчин	Hg_2^{2+}
Ni^{2+}	Диметилгліоксим	NH_4OH	Червоний осад	Fe^{2+}, Cu^{2+}

Аніони можна визначити в окремих порціях розчину дробними реакціями у будь-якій послідовності, але для спрощення аналізу їх поділяють на групи. У більшості випадків класифікація аніонів заснована на різній розчинності солей барію та арґентуму відповідних аніонів (див. табл. 2).

Групові реагенти в аналізі аніонів використовують для визначення відповідних груп. Для спрощення аналізу аніонів виконують, так звані групові проби, які дозволяють виявити наявність відповідних груп аніонів:

– проба на аніони-окислювачі ($C_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-}, NO_3^-) – аніони визначають дією розчину KJ в кислому середовищі в присутності хлороформу, який у випадку їх присутності забарвлюється в червоно-фіолетовий колір;
– проба на аніони-відновники ($C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, J^-, NO_2^-) – аніони визначають шляхом фіксування знебарвлення розчину йоду у слабокислому середовищі за виключенням AsO_3^{3-} іонів, які визначають у слаболужному середовищі;
– проба на аніони нестійких кислот (H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, H_2CO_3 та інш.) проводиться дією HCl, внаслідок чого утворюються газоподібні продукти (SO_2, CO_2, H_2S та ін.);
– проба на аніони (Cl^-, Br^-, J^-,$C_2O_4^{2-}$, NO_3^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ та інш.) проводиться дією концентрованої H_2SO_4 на їх солі, внаслідок чого утворюються газоподібні продукти (Cl_2, J_2, CO_2 та ін.).

7. ПЕРША ГРУПА АНІОНІВ

CO_3^{2-}, BO_2^-, $B_4O_7^{2-}SO_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, F^-, $C_2O_4^{2-}$

До I аналітичної групи відносять аніони наступних кислот: карбонатної, метаборної, сульфатної, сульфітної, тіосульфатної, ортофосфорної, силікатної та інших. При вивченні реакцій аніонів I групи використовують розчини натрієвих або калієвих солей.

Груповим реагентом на аніони I аналітичної групи є розчини барію хлорид ($BaCl_2$) або нітрат ($Ba(NO_3)_2$) у нейтральному або слабколужному середовищі (pH 7÷9). У цих умовах аніони утворюють з іонами Ba^{2+} солі, які важко розчиняються у воді, але розчиняються в розведеній хлороводневій кислоті, за виключенням $BaSO_4$.

В табл. 14−15 наведено дію деяких реагентів на аніони I аналітичної групи**.**

Таблиця 14

Дія деяких реагентів на аніони I аналітичної групи

Аніон / Реагент	CO_3^{2-}		BO_2^-	SO_4^{2-}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються			
Барію хлорид $BaCl_2$	$BaCO_3$ білий осад, розчиняється в HNO_3 з виділенням CO_2		$Ba(BO_2)_2$ білий осад, розчиняється в HNO_3	$BaSO_4$ білий осад, не розчиняється в HNO_3
Арґентуму нітрат $AgNO_3$	Ag_2CO_3 білий осад, при нагріванні розкладається з виділенням CO_2; розчиняється в кислотах з виділенням CO_2		$AgBO_2$ білий осад, розчиняється в HNO_3	Ag_2SO_4 білий осад, розчиняється в HNO_3
	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
Барію хлорид $BaCl_2$	$BaSO_3$ білий осад, розчиняється в HNO_3 з виділенням SO_2	BaS_2O_3 білий осад, розчиняється в HNO_3 з виділенням SO_2+S↑	$BaHPO_4$ білий осад, розчиняється в HNO_3	$BaSiO_3$ білий осад, розчиняється в HNO_3 з виділенням H_2SiO_3
Арґентуму нітрат $AgNO_3$	Ag_2SO_3 білий осад, розчиняється в HNO_3 з виділенням SO_2	$Ag_2S_2O_3$ білий осад, який переходить в Ag_2S, осад чорного кольору	Ag_3PO_4 жовтий осад	Ag_2SiO_3 жовтий осад

Таблиця 15

Реакції виявлення аніонів I групи

Аніон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Заважають іони
SO_4^{2-}	$BaCl_2$		$BaSO_4$ білий осад, нерозчинний в кислотах та лугах	
	$BaCl_2 + KMnO_4$		$BaSO_4$ рожевий осад	
	$BaCl_2$ + родизонат натрію	Краплинна	Знебарвлення плями	
	$Pb(CH_3COO)_2$		$PbSO_4$ білий осад, розчинний в лугах, CH_3COONH_4	
SO_3^{2-}	$KMnO_4$		Знебарвлення розчину $KMnO_4$	
	I_2 чи Br_2		Знебарвлення I_2 чи Br_2	
	HCl	$Ca(OH)_2$ розчин	Помутніння вапняної води	CO_3^{2-}, I^-, Br^-, NO_2^-
	Zn↓+ HCl		H_2S↑	
CO_3^{2-}	HCl	$Ca(OH)_2$ розчин	$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3$ білий осад	SO_3^{2-}
	$MgSO_4$		$MgCO_3$ білий осад, розчинний в кислотах	
PO_4^{3-}	$AgNO_3$		Ag_3PO_4 жовтий осад, розчинний в HNO_3 та NH_4OH	AsO_4^{3-}
	$MgCl_2 + (NH_4OH + NH_4Cl)$		$MgNH_4PO_4$ білий осад	
	$(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$		$(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ жовтий осад	

8. ДРУГА ГРУПА АНІОНІВ

Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-}

До II аналітичної групи відносять аніони наступних кислот: хлороводневої, бромистоводневої, йодистоводневої, сірководневої. При вивченні реакцій аніонів цієї групи використовують розчини NaCl або KCl, NaBr або KBr, NaJ або KJ, Na_2S або K_2S (або сірководневу воду).

Груповим реагентом на аніони II аналітичної групи є розчин арґентуму нітрату в присутності 2 М розчину HNO_3. Аніони цієї групи утворюють з катіонами Ag^+ осади, які нерозчинні в розведеній HNO_3.

В табл. 16–17 наведено дію деяких реагентів на аніони II аналітичної групи.

Таблиця 16

Дія деяких реагентів на аніони I аналітичної групи

Аніон / Реагент	Cl^-	Br^-	J^-	S^{2-}
	Аналітичний ефект реакції та властивості сполук, що утворюються			
Арґентуму нітрат ($AgNO_3$) в присутності HNO_3	AgCl білий осад, розчиняється в $(NH_4)_2CO_3$ та NH_4Cl з утворенням $[Ag(NH_3)_2]_2CO_3$ або $[Ag(NH_3)_2]Cl$	AgBr жовтий осад, розчинний в $(NH_4)_2CO_3$ з утворенням $[Ag(NH_3)_2]Br$	AgJ жовтий осад, нерозчинний в $(NH_4)_2CO_3$	Ag_2S чорний осад, нерозчинний в $(NH_4)_2CO_3$ та NH_4OH
Сірчана кислота H_2SO_4 (конц.)	$HCl\uparrow$ почервоніння лакмусового папірця чи білий дим у присутності NH_3	$SO_2 + Br_2\uparrow$ буре забарвлення газів, посиніння йодкрохмального паперу	$I_2 + H_2S\uparrow$ (запах) темно-бурий розчин; у $CHCl_3$ фіолетовий; посиніння крохмального паперу	

Таблиця 17

Реакції виявлення аніонів II аналітичної групи

Аніон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект
Cl^-	$KMnO_4$, MnO_2 чи PbO_2	H_2SO_4 (конц.), йодкрохмальний папір	$Cl_2 + KI \rightarrow I_2 \rightarrow$ крохмаль, синій колір

	$AgNO_3$		$Ag^+ + Cl \rightarrow AgCl\downarrow + NH_4OH \rightarrow$ $\rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + HNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow$ білий
Br^-	MnO_2 чи Cl_2 (хлорна вода)		$Br_2 + CHCl_3$; жовтогарячий екстракт; Br_2 + флюоресцеїн → еозин (червоний розчин)
I^-	$Pb(NO_3)_2$		PbI_2 жовтий осад
	$Cu(NO_3)_2$		CuI_2 тілесного кольору осад
	$Hg(NO_3)_2$		HgI_2 червоний осад
	Cl_2 (хлорна вода)		I_2 темно-бурий осад + $CHCl_3$→ фіолетовий екстракт
	$KMnO_4$	H_2SO_4 (розв.)	Знебарвлення $KMnO_4$

9. ТРЕТЯ ГРУПА АНІОНІВ

NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-

До III групи відносять аніони нітратної кислоти HNO_3, нітритної кислоти HNO_2 та оцтової кислоти CH_3COOH. Аніони цієї групи з більшістю катіонів утворюють солі, які добре розчиняються у воді, тому не мають групового реагенту.

Окремі реакції виявлення аніонів III аналітичної групи наведені у табл. 18.

Таблиця 18

Реакції виявлення аніонів III аналітичної групи

Аніон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
NO_3^-	Дифеніламін + H_2SO_4 (конц.)	Краплинна на склі	Продукт окислювання дифеніламіну – синій розчин	NO_2^-
	Al мет.	NaOH, t °C	$NH_3\uparrow$ + фенолфталеїн → почервоніння або запах	
	$FeSO_4\downarrow$	H_2SO_4 (конц.)	$NO + FeSO_4 \rightarrow$ $[FeNO]SO_4$, буре кільце	
NO_2^-	HCl		NO, NO_2 – бурі пари	
	KI		NO, I_2 – посиніння крохмалю	
	$KMnO_4$	H_2SO_4 (розв.), t °C	$MnSO_4$ знебарвлення	
	Сульфанілова кислота + α-нафтіламін (реактив Гриса)	CH_3COOH, краплинна або в пробірці	Азосполука, яскраво-червоний розчин	
	Дифеніламін + H_2SO_4 (конц.)	краплинна на склі	Продукт окислювання дифеніламіну – синій розчин	NO_3^-

CH_3COO^-	HCl		CH_3COOH, запах оцту	
	$FeCl_3$		$[Fe_3O(CH_3COO)_6(OH)]$, червоно-бурий осад	CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SCN^-
	C_2H_5OH	H_2SO_4	$CH_3COOC_2H_5$, запах етилацетату	

10. ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ

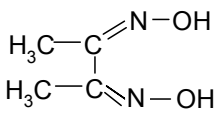
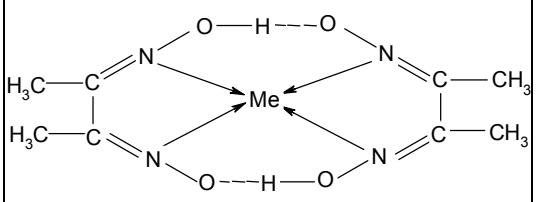
Органічні реагенти – це органічні сполуки (мономерні або полімерні) різних класів, що застосовуються для якісного або кількісного визначення неорганічних і органічних речовин, а також для розділення, концентрування, маскування та інших допоміжних або попередніх операцій, які супроводжують визначення речовин будь-якими методами.

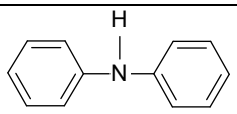
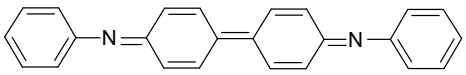
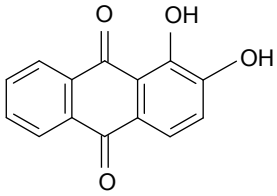
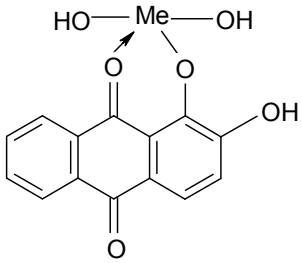
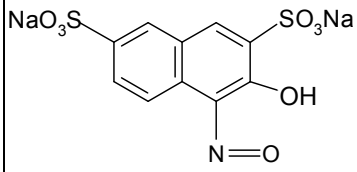
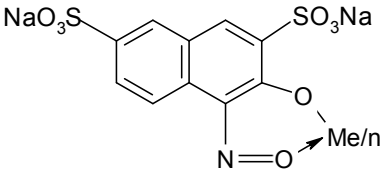
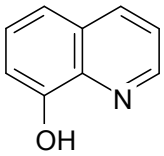
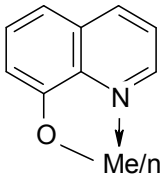
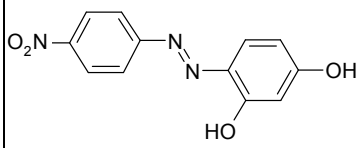
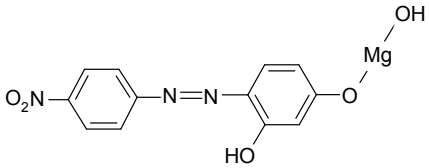
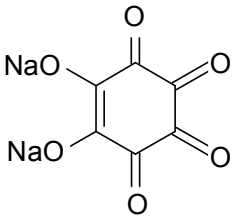
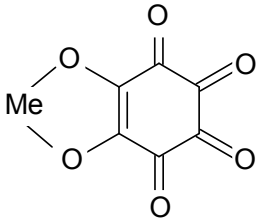
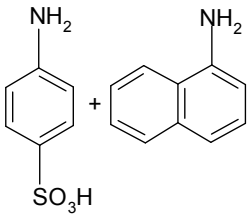
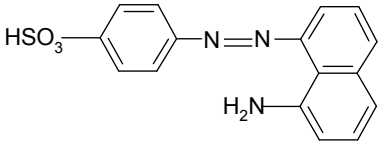
Для того щоб органічна сполука могла виступати в ролі органічного реагенту, в складі його молекули повинна бути присутня сукупність функціональних груп, так званих *функціонально-аналітичних угрупувань* (ФАУ).

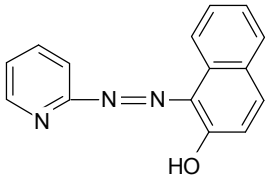
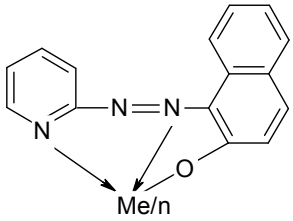
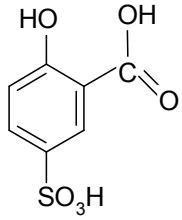
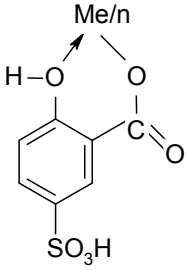
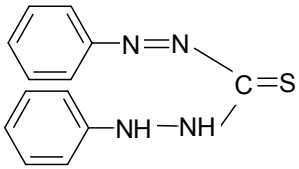
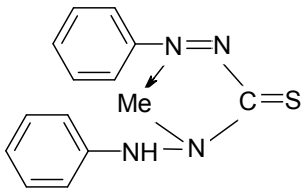
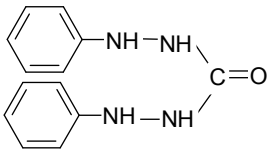
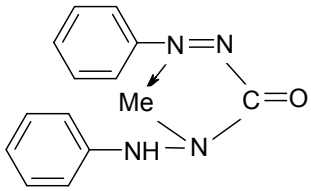
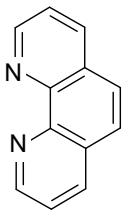
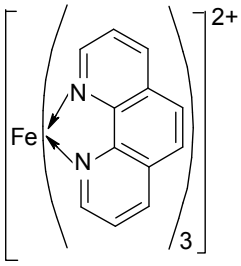
Одна з найбільш широких областей застосування органічних реагентів в аналітичній хімії – одержання комплексних сполук з іонами металів (табл. 19).

Таблиця 19

Органічні реагенти в якісному аналізі

Найменування та властивості реагенту	**Формула реагенту**	**Формула комплексу**	**Застосування, посилання на джерело літератури***
Диметил-гліоксим (реактив Чугаєва). Білий порошок, розчинний в етанолі, нерозчинний у воді			Виявлення: Ni^{2+}, Fe^{2+} [1]- с. 227; [2]- с. 35; [3]- с. 227, 416 [4]- с. 101-104

Дифеніламін			NO_2^-, NO_3^-
Алізарин. Оранжево-червоний порошок, розчинний в етанолі, етиловому ефірі			Виявлення: Al^{3+} [1]- с. 240 [2]-с. 35 [3]- с. 376 [4]- с. 74-78
Нитрозо-R-сіль. Жовтий порошок, розчинний у воді, слаборозчинний в етанолі			Виявлення: Co^{2+}, Fe^{3+} [1]- с. 226 [3]- с. 414 [4]- с. 91
8-оксихінолін. Жовтий порошок, р. в етанолі, хлороформі, слабо розчинний у воді			Виявлення: Mg^{2+}, Al^{3+} [1]- с. 210 [3]- с. 385 [4]- с. 83-88
Магнезон-I. Розчинний в етанолі			Виявлення: Mg^{2+} [1]- с. 210 [3]- с. 385
Натрію родизонат			Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} [1]- с. 211-214 [3]- с. 365-371 [4]- с. 62
Реактив Грісса			NO_2^-

Піридилазо-2-нафтол (ПАН)			Mn^{2+} [4]- с. 111
Сульфосаліцилова кислота. Безбарвні кристали, добре розчиняються в воді			[1]- с. 225 [3]- с. 399 [4]- с. 68
Дитизон (розчинний в CCl_4). Коричневий порошок, малорозчинний у етанолі, нерозчинний у воді.			Виявлення: Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+},Zn^{2+} [1]- с. 231, 248 [2]- с. 35 [3]- с. 227, 373 [4]- с. 143-148
Дифенілкарбазид ↔ Дифенілкарбазон. Дрібні безбарвні або рожеві кристали, розчинні в спирті при нагріванні			Hg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} [1]- с. 234 [3]- с. 409 [4]- с. 100, 101
1,10-фенантролін			Fe^{2+}

*Література до таблиці:

[1] – В. Д. Пономарев. Аналитическая химия. Теоретические основы. Часть 1. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.

[2] – А. П. Крешков и др. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа. – М.: Высшая школа, 1979. – 137 с.

[3] – Ю. Я. Харитонов. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов. – М.: Высшая школа, 2003. – 615 с.

[4] – А. Т. Пилипенко. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. – Київ: Вища школа,1972. – 216 с.

Контрольні питання до розділу І – Якісний аналіз

1. Дайте визначення поняттю “Аналітична хімія”.
2. Дайте визначення поняттю “Якісний аналіз”.
3. Дайте визначення поняттю “Кількісний аналіз”.
4. Сформулюйте, що розуміють під поняттям “аналітичний ефект реакції”.
5. Які аналітичні ефекти можна використовувати при проведенні аналізу речовини?
6. Які існують методи аналізу залежно від маси та об’єму речовини, що аналізують?
7. Що розуміють під поняттям “чутливість реакції”?
8. Що розуміють під поняттям “специфічна реакція”?
9. У чому полягає принцип дробного та систематичного ходу аналізу речовини?
10. Які реактиви називають “груповими реагентами”?
11. Які іони входять до І та ІІ аналітичної групи катіонів, згідно кислотно-основної класифікації?
12. Які іони входять до ІІІ та IV аналітичної групи катіонів, згідно кислотно-основної класифікації?
13. Які іони входять до V та VI аналітичної групи катіонів, згідно кислотно-основної класифікації?
14. Які іони входять до І, ІІ та ІІІ групи аніонів?
15. Наведіть основні органічні реагенти, які використовують при визначенні катіонів та аніонів у якісному аналізі.

РОЗДІЛ ІІ. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

ОПРАЦЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

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

Найбільш поширені варіанти класифікації похибок – наступні:

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

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

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

де $t_{P,f}$ – розподіл Стьюдента; s – стандартне відхилення вимірюваної величини, яке розраховано для вибіркової сукупності з n значень ($f = n - 1$); P – довірча вірогідність (звичайно приймають рівної 0,95) (табл. 20); $x_{icm.}$ – істинне значення величини, що визначається.

Таблиця 20

Значення f для різних довірчих інтервалів вірогідності

Довірча вірогідність	**Число ступенів свободи**									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
0,90	6,31	2,92	2,35	2,13	2,02	1,94	1,90	1,86	1,83	1,81
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	63,6	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17
0,999	636	31,6	12,9	8,61	6,86	5,96	5,41	5,04	4,78	4,59

ТЕМА І. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

В гравіметричних методах відгонки компонент, якій визначають, виділяють з проби і кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки. При цьому можна визначати: 1) масу речовини, що відганяють (наприклад, масу CO_2 в $CaCO_3$, після поглинання CO_2 трубкою з NaOH) – прямий метод відгонки; 2) масу речовини, що залишилась після відгонки леткої сполуки (масу компонента знаходять за різницею між масами проби до та після відгонки) – непрямий метод відгонки (наприклад, визначення кристалізаційної води).

Гравіметричні методи осадження засновані на виділенні із системи певного елемента у вигляді важкорозчинної сполуки точно відомого складу (осаджувана форма), яку після фільтрування, промивання, висушування або прожарювання зважують (вагова, гравіметрична форма). До осаджуваної та гравіметричної форм пред'являють вимоги, які наведені в табл. 21.

Таблиця 21

Вимоги до осаджуваної та гравіметричної форм

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

Основними *етапами гравіметричного аналізу* вважають:

1. *Зважування:* маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначається та структури осаду (табл. 22).

Таблиця 22

Залежність маси вагової форми від характеру осаду

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

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

$$\underset{\text{визначувана речовина}}{Ba(NO_3)_2} + \underset{\text{реагент}}{H_2SO_4} \rightarrow \underset{\text{осаджувана форма, співпадає з ваговою формою}}{BaSO_4\downarrow} + \underset{\text{інші продукти реакції}}{2HNO_3}$$

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

$$\underset{\text{визначувана речовина}}{2FeSO_4} \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow \underset{\text{осаджувана форма}}{2Fe(OH)_3\downarrow} \rightarrow \underset{\text{вагова форма}}{Fe_2O_3}$$

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

$$F = \frac{2 \cdot M(FeSO_4)}{M(Fe_2O_3)}.$$

За масою гравіметричної форми $m(Fe_2O_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

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

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

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

2. *Розчинення наважки*

3. *Осадження*

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

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

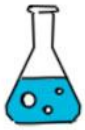
Подальша обробка осадів зводиться до:

4. *Фільтрування осаду*

5. *Промивання осаду*

6. *Переводу осаду в потрібну вагову форму* шляхом висушування в сушильній шафі ($t = 110$ ºС ÷ 120 ºС) або прожарювання в муфельній печі ($t \geq 800$ ºС).

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА



Лабораторна робота №1

Тема: Визначення кристалізаційної води в барію хлориді

Склад кристалогідратів виражають за формулою речовини та кількості молекул кристалізаційної води, які відповідають одній молекулі речовини. Наприклад, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ і т. д. Вміст кристалізаційної води у різних солях визначають за втратою маси солі при нагріванні. Для кожного кристалогідрату підбирають таку температуру, при якій не відбувається розклад або розкладання солі, і кристалізаційна вода повністю випаровується. Барію хлорид повністю втрачає кристалізаційну воду при нагріванні до температури 120÷125 °С.

Реактиви та обладнання:

1. Сіль кристалогідрату $BaCl_2 \cdot nH_2O$;
2. Металічний бюкс;
3. Аналітичні та технічні ваги;
4. Ексикатор;
5. Сушильна шафа.

Методика визначення

Ретельно очищений бюкс висушують у сушильної шафі при температурі 120÷125 °С на протязі 20÷25 хвилин (при цьому кришка бюкса повинна бути відкрита та поставлена на ньому ребром). Після проходження цього часу, бюкс поміщують в ексикатор для остигання. Через 20÷30 хвилин бюкс разом з кришкою зважують на аналітичних вагах та записують результат зважування у робочий зошит. У підготовлений таким чином бюкс насипають від 1 до 1,6 г солі $BaCl_2$, зачиняють його кришкою та зважують на аналітичних вагах. Потім бюкс з сіллю поміщують у сушильну шафу, де витримують на протязі 2 годин при температурі 120 ÷ 125 °С. При цьому кришку бюкса відкривають (водяні пари повинні вільно випаровуватися з солі). Після висушування бюкс поміщують в ексикатор для остигання на 20÷25 хвилин, а потім знову зважують на аналітичних вагах. Процедуру висушування повторюють доки маса бюкса з сіллю не буде відрізнятися від попереднього зважування не більше, ніж на 0,0002 г. Видалення кристалізаційної води вважають

повним, якщо в результаті двох послідовних зважувань бюкса з сіллю, його маса залишається незмінною.

Усі результати зважувань та відповідних розрахунків записують у наступному вигляді:

1. Маса бюкса без речовини, г	$m_б$ =
2. Маса бюкса з сіллю, г	$m_{б+с}$ =
3. Маса наважки речовини, г	$m_н$ =
4. Маса бюкса з сіллю після прокалювання, г:	
– перше зважування	$m_{1(б+с)}$ =
– друге зважування	$m_{2(б+с)}$ =
– трете зважування	$m_{3(б+с)}$ =
*Середнє значення результатів зважування після прокалювання, г	$m_{сер} = \frac{m_{2(б+с)} + m_{3(б+с)}}{2}$
Вміст кристалізаційної води у солі, %	$\omega_{H_2O} = \frac{m_{б+с} - m_{сер}}{m_н} \cdot 100$

*$m_{сер}$ розраховують тільки за результатами останніх двох зважувань

Контрольні питання до лабораторної роботи №1

1. У чому суть гравіметричного методу аналізу?
2. Прямі та непрямі методи гравіметричного аналізу.
3. Яки етапи включає виконання гравіметричного аналізу?
4. Якім вимогам повинні відповідати осаджувана та гравіметрична форми?
5. За допомогою якої формули розраховують гравіметричний фактор?
6. При яких умовах утворюються кристалічні та аморфні осади?
7. За допомогою яких формул обчислюють масу аналізованої речовини у методі гравіметрії?
8. Яким чином з використанням методу гравіметрії можна визначити вміст кристалізаційної види у кристалогідратах? Наведіть приклади.

2. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

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

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

Вихідні речовини для приготування первинних стандартів повинні відповідати таким *вимогам*:

– відповідність реального складу речовини її хімічній формулі;
– розчини повинні бути стійкими і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись при зберіганні;
– вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином у відповідності з рівнянням реакції;
– бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку речовини, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

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

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

Вторинні стандарти (***робочі розчини***) – це розчини, які не відповідають хоч одній з наведених вище умов. Їх готують

приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують за відповідним первинним стандартом.

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

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

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

де C_1 та C_2 – молярні концентрації еквіваленту титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 та V_2 – об'єми титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно.

Кінцеву точку титрування можна встановлювати:

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

Обрана *хімічна реакція повинна відповідати наступним вимогам*:

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

Залежно від типу хімічної реакції, яку використовують, методи титриметричного аналізу поділяються на відповідні групи згідно з назвою титранту (табл. 23).

Таблиця 23

Характеристики титриметричних методів аналізу

Тип хімічної реакції та характеристичні величини	*Назва методу*		*Стандарти*	
			Вторинні	*Первинні*
Реакція нейтралізації (pH)	Метод нейтралізації (кислотно-основне титрування)	Ацидиметрія	HCl	$Na_2B_4O_7$
		Алкаліметрія	NaOH	$H_2C_2O_4$
Реакція окислення-відновлення (E)	Метод окислення-відновлення	Перманганато-метрія	$KMnO_4$	$H_2C_2O_4$
		Йодометрія	$Na_2S_2O_3$, I_2	$K_2Cr_2O_7$
Реакція осадження (ДР)	Метод осаджувального титрування	Аргентометрія	$AgNO_3$	NaCl
		Меркурометрія	$Hg_2(NO_3)_2$	NaCl
Реакція комплек-соутворення ($K_{ст}$)	Метод комплексоутворення	Трилонометрія	Трилон Б	$MgSO_4$

2.1. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Сутність методу полягає в застосуванні реакції нейтралізації, яка може бути представлена у вигляді: $H^+ + OH^- = H_2O$. Цим методом можна визначити кислоти (алкаліметрія), луги (ацидиметрія) та солі, що гідролізуються. В якості титрантів використовують сильні кислоти (ацидиметрія) та луги (алкаліметрія). Якщо реакція нейтралізації не супроводжується зміною забарвлення розчину, то для встановлення кінцевої точки титрування використовують індикатори. Кислотно-основними індикаторами служать органічні кислоти або основи, забарвлення яких змінюється при зміні pH розчину, тобто молекулярна форма органічної речовини має інше забарвлення, ніж її іонна форма:

$$\underset{\text{колір I}}{HInd} \rightleftarrows \underset{\text{колір II}}{H^+ + Ind^-}; \qquad K_{Ind} = \frac{[H^+]\cdot[Ind^-]}{[HInd]},$$

де HInd – протонована форма індикатору; Ind^- – депротонована форма індикатору; K_{Ind} – константа іонізації індикатору; $[H^+]$, $[Ind^-]$, [HInd] – рівноважні концентрації іонів та молекул у розчині.

Кислотно-основні індикатори характеризуються:

– *інтервалом переходу індикатора* – це інтервал pH розчину, в межах якого відбувається помітна для людського ока зміна забарвлення індикатора (з похибкою ±10%). Він розраховується формулою: $pH = pK_{Ind} \pm 1$ (pK_{Ind} – показник константи іонізації індикатора);
– *показником титрування* (pT) – це те значення pH у межах інтервалу переходу індикатора, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора $pT \approx pK_{Ind}$. Величина pT індикатора визначає значення pH наприкінці титрування.

Розрахунковий спосіб вибору індикатору:

1. Запис рівняння хімічної реакції, що відображає процес кислотно-основного титрування;
2. Вибір речовини, яка визначає pH в точці стехіометричності (серед речовин, що утворюються в результаті реакції);
3. Вибір необхідної формули для розрахунку pH в точці стехіометричності та розрахунок $pH_{т.с.}$ з врахуванням речовин, що утворюються в результаті реакції;
4. Вибір індикатора, pT якого близький до величини $pH_{т.с.}$ ($pT \approx pH_{т.с.}$) (табл. 24).

Таблиця 24

Загальна характеристика кислотно-основних індикаторів

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

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 2

Тема: Ацидиметричне визначення карбонатної (тимчасової) твердості води

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

Приготування розчину хлороводневої кислоти (вторинний стандарт)

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

Для встановлення молярної концентрації еквівалента HCl застосовують розчин тетраборату натрію (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (первинний стандарт).

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

100 г – 37 г

X г – 3,65 г

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

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

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

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

Таким чином, для приготування 1 л приблизно 0,1 моль/л розчину кислоти відмірюють за допомогою мірного циліндра обчислений об'єм концентрованої кислоти, додають її в дистильовану воду та

доливають водою до 1 л. Отриманий розчин ретельно перемішують, після чого приступають до визначення його молярної концентрації еквівалента (до четвертого знаку після коми, $1 \cdot 10^{-4}$ г).

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

Молярна маса еквівалента $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ дорівнює:

$$M_e = \frac{M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ (г/моль).}$$

$$C_н = \frac{m_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{M_e \cdot V}.$$

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

$$m_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = C_н \cdot M_e \cdot v = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,25 = 4,7875 \text{ (г).}$$

Потім поміщають у бюкс (або на скло), попередньо зважений на технічних терезах, кількість тетраборату натрію (4–5 г), точно зважують бюкс із речовиною на аналітичних терезах. Далі обережно переносять тетраборат натрію через суху воронку в ретельно вимиту мірну колбу. Бюкс з крупинками, що залишилися в ньому, знову точно зважують і за різницею знаходять масу тетраборату натрію, насипаного в колбу. Струменем гарячої води з промивалки (у холодній воді тетраборат натрію розчиняється погано) добре змивають тетраборат натрію з воронки в колбу. Після розчинення наважки розчин охолоджують, доводять дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують.

Стандартизація хлороводневої кислоти

Вибір індикатора

1. Записують рівняння реакції

$$2HCl + Na_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

2. Визначають, від якого продукту реакції залежить pH у точці стехіометричності (у нашому випадку – це H_3BO_3, слабка кислота).
3. Вибирають формулу для розрахунку pH розчину в точці стехіометричності. Вона буде дорівнювати pH слабкої кислоти (H_3BO_3):

$$pH_{т.с.} = \frac{1}{2} \cdot pK^1_{H_3BO_3} - \frac{1}{2} \cdot lgC_{H_3BO_3};$$

$$pK^1_{H_3BO_3} = 9{,}24;\ C_{H_3BO_3} = 0{,}1 \text{ моль/л.}$$

Розраховують pH у точці стехіометричності:

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

4. Порівнюють отримане значення $pH_{т.с.}$ зі значеннями pT відомих індикаторів.

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

Реактиви: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, стандартний розчин; HCl, 0,1 моль/л водний розчин; індикатор метиловий червоний, 0,1 % спиртової розчин.

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

Результати аналізу

№	V_{HCl}, мл
1	
2	
3	

$$V_{HCl\ (серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Молярну концентрацію еквіваленту розчину HCl визначають, за формулою:

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

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

Визначення карбонатної твердості води

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

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

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

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

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

Вибір індикатора

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2CO_3.$$

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

$$pH_{т.с.} = \frac{1}{2} \cdot pK_{к\text{-}ти} - \frac{1}{2} \cdot lgC_{к\text{-}ти}.$$

Оскільки H_2CO_3 – двухосновна кислота, то вона має дві константи дисоціації. Для розрахунків досить взяти тільки першу константу: $pK_1 = 6{,}25$; $C_{H_2CO_3} = 0{,}1$ моль/л.

$$pH_{т.с.} = \frac{1}{2} \cdot 6{,}25 - \frac{1}{2} \cdot lg0{,}1 = 3{,}76.$$

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

Методика визначення карбонатної твердості води

Для визначення відбирають піпеткою в колбу для титрування 50 або 100 мл аналізованої води, додають 2–3 краплі індикатору

метилового оранжевого та потім титрують стандартизованим розчином HCl до переходу забарвлення розчину з жовтого в оранжево-рожевий. Титрування повторюють 2–3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	V_{HCl}, мл
1	
2	
3	

$$V_{HCl\ (серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Тимчасову твердість розраховують за формулою:

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

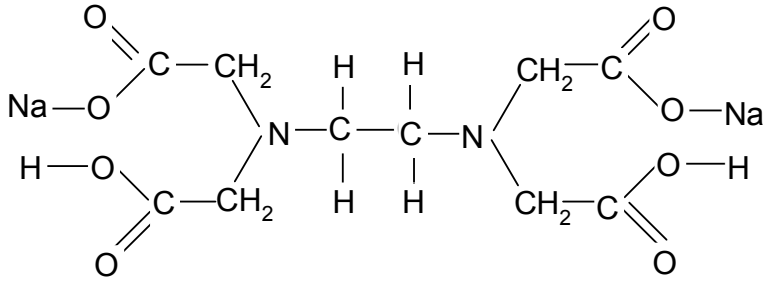
де T_{H_2O} – карбонатна (тимчасова) твердість води, [ммоль/л]; C_{HCl} – молярна концентрація еквівалента розчину хлороводневої кислоти, [н]; $V_{HCl\ (серед.)}$ – середній об'єм хлороводневої кислоти, витраченої на титрування аналізованої проби води, [мл]; V_{H_2O} – об'єм аналізованої води, [мл].

2.2. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Зростаюча роль комплексних сполук в аналітичній хімії викликала швидкий розвиток хімії полідентатних органічних реагентів. Однак, широке застосування метод комплексометрії отримав з того часу, коли в практику аналітичної хімії ввійшли амінополікарбонові кислоти та їх солі, які одержали назву «комплексони». Найцікавішими і перспективними сполуками цього типу є органічні сполуки, які утворюють з іонами більшості металів розчинні у воді комплекси, що використовуються в методі комплексонометричного титрування. Розділ титриметрії, в якому в якості титрантів використовуються комплексони, одержав назву *комплексонометрії* (хелатометрії). Найбільш часто при цьому використовують етилендіамінтетра-

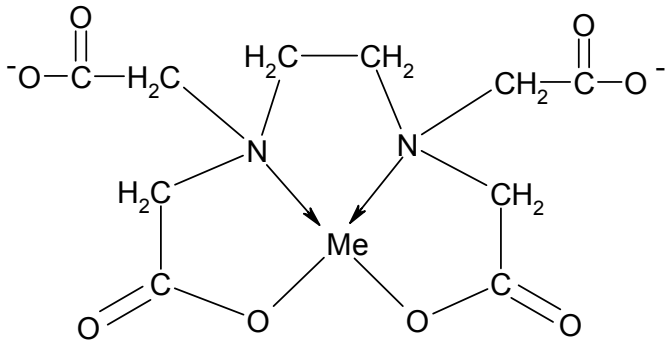
оцтову кислоту (комплексон II, ЕДТО). У зв'язку з тим, що ЕДТО малорозчинна кислота у воді, то, зазвичай, використовують її двозаміщену натрієву сіль (комплексон III, ЕДТА або трилон Б):



Схематично молекулу трилону Б позначають як Na_2H_2Y.

Багато іонів металів здатні заміщати атоми водню карбоксильних груп ЕДТА за кислотно-основним механізмом, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногрупи за донорно-акцепторним механізмом. Внаслідок цього утворюються досить стійкі сполуки, що містять декілька п'ятичленних циклів.

Будову комплексу з іонами металів можна схематично представити таким чином:



Важливо те, що з різними металами у відповідних умовах утворюються стійкі та безбарвні комплексні сполуки зі сталою стехіометрією, у яких відношення металу до ліганду дорівнює 1:1.

Індикатори методу комплексонометрії

Кінцеву точку титрування в методі комплексонометрії встановлюють за допомогою металохромних індикаторів, що утворюють з

іонами металів розчинні забарвлені комплексні сполуки, причому менш стійкі, ніж комплексонати цих металів. Комплексні сполуки металів з індикаторами відрізняються від самих індикаторів кольорами.

$$\underset{\textit{забарвл. 1}}{[MeInd]^-} + \underset{\textit{безбарвн.}}{H_2Y^{2-}} \rightleftarrows \underset{\textit{безбарвн.}}{[MeY]^{2-}} + \underset{\textit{забарвл. 2}}{HInd^{2-}} + H^+,$$

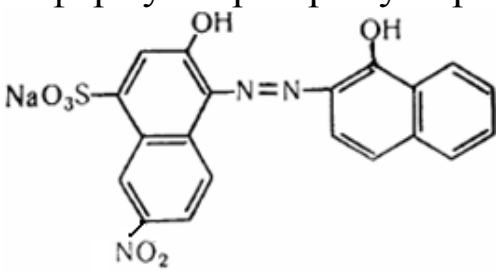
де $[MeInd]^-$ – комплексна сполука іону металу з індикатором; H_2Y^{2-} – умовна позначка трилону Б; $[MeY]^{2-}$ – комплексна сполука іону металу з трилоном Б; $HInd^{2-}$ – індикатор.

У групі металохромних індикаторів розрізняють універсальні індикатори, які взаємодіють з багатьма іонами металів (еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий, мурексид тощо) і специфічні, які реагують з іонами тільки даного металу.

Металохромні індикатори у водних розчинах нестійкі, тому їх застосовують у вигляді суміші з інертним "наповнювачем", наприклад, з натрію хлоридом або калію хлоридом у співвідношенні 1:100 або 1:200. Суміш ретельно перетирають у ступці, та вносять у розчин перед титруванням приблизно 20÷30 мг.

Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т), як і більшість металохромних індикаторів, виявляє кислотно-основні властивості і, залежно від pH середовища, може існувати у трьох по-різному забарвлених формах: при pH < 7 реагент винно-червоний, при pH 7÷11 – синій, а при pH 11,5 – помаранчево-жовтий. У слаболужному середовищі (pH 7÷11) він взаємодіє з іонами магнію, кальцію, цинку, кадмію тощо, утворюючи забарвлені у винно-червоний колір комплексні сполуки.

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



Механізм зміни забарвлення ЕХЧ-Т можна умовно зобразити наступним чином:

$$\underset{\textit{винно-червоний}}{[MeInd]^-} + \underset{\textit{безбарвн.}}{H_2Y^{2-}} \rightleftarrows \underset{\textit{безбарвн.}}{[MeY]^{2-}} + \underset{\textit{синій}}{HInd^{2-}} + H^+.$$

Така реакція можлива за умови, якщо константа стійкості комплексу $[MeInd]^-$ менша за константу стійкості комплексної сполуки $[MeY]^{2-}$. Аналогічні реакції відбуваються і з іншими металохромними індикаторами, наприклад, мурексидом.

При додаванні ЕДТА іони металу утворюють з ним більш стійкі комплексні сполуки, ніж з індикатором і в точці стехіометричності розчин набуває синього кольору, який має еріохром чорний Т при pH 7÷11.

Вплив pH середовища на комплексонометричне титрування

При комплексонометричному титруванні найбільш важливе значення має pH розчину, що титрується. При утворенні комплексу певного катіону металу з комплексоном у результаті вищенаведеної реакції виділяються іони водню і pH розчину зменшується. Щоб підтримувати pH середовища на постійному і заданому рівні, необхідно проводити титрування в присутності аміачної буферної суміші (pH 8÷9) або лугів. Для запобігання утворення осадів і з метою маскування окремих супутніх катіонів у розчин вводять комплексоутворюючі ліганди: тартрати, оксалати, фториди тощо.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 3

Тема: Комплексонометричне визначення загальної твердості води

Приготування розчину трилону Б (вторинний стандарт)

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

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

Стандартизація розчину трилону Б

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

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

Результати аналізу

№	$V_{трБ}$, мл
1	
2	
3	

$$V_{трБ(серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Визначають молярну концентрацію еквіваленту трилону Б за формулою:

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

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

Визначення загальної твердості води

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

Реактиви: трилон Б, стандартизований розчин; аміачна буферна суміш, pH 8÷9; індикатор – еріохром чорний Т, суха суміш з NaCl у співвідношенні 1:100.

Для визначення загальної твердості води за допомогою мірної піпетки відбирають 50 або 100 мл води, додають 10 мл аміачної буферної суміші та 20÷30 мг індикатора еріохрому чорного Т з кінчика

шпателя. Титрують із бюретки розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синій колір. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів розраховують середнє значення.

Результати аналізу

№	$V_{трБ}$, мл
1	
2	
3	

$$V_{ср} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Визначають загальну твердість води за формулою:

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

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

2.3. ОКИСЛЮВАЛЬНО–ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окислення відновників перманганат-іоном. Окислення можна проводити в кислому, нейтральному або лужному середовищах. В сильнокислому розчині манган(VII) в складі $KMnO_4$ відновлюється до Mn^{2+}:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$.

Молярна маса еквівалента перманганату калію дорівнює:

$M_e(1/5\ KMnO_4) = M_e(KMnO_4)/5 = 158{,}03/5 = 31{,}61$ г.

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

$$MnO_4^- + 3H_2O + 3\bar{e} = MnO(OH)_2\downarrow + 4OH^-.$$

Отже, величина молярної маси еквівалента перманганату калію дорівнює: $M_e(1/3\ KMnO_4) = M_e(KMnO_4)/3 = 158{,}03/3 = 52{,}68$ г. Стандартний потенціал пари $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1{,}51$ В вищий від

$E°(MnO_4^-/MnO_2)$ = = +0,59 В. Це означає, що окислювальна здатність перманганату в кислому середовищі значно вище, ніж в лужному.

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

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 4

Тема: Перманганатометричне визначення феруму(II)

Приготування розчину перманганату калію (вторинний стандарт)

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

$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4KOH.$$

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

Розчин перманганату калію готують спочатку приблизної концентрації (0,10–0,05 моль/л), найкраще в посудині з темного скла, дають відстоятися 7-10 днів (в темному місці), після чого за допомогою сифона зливають розчин з осаду (або фільтрують через скляний

фільтр). Перед використанням розчин $KMnO_4$ стандартизують за первинним стандартом (оксалатом натрію).

Стандартизація розчину перманганату калію за оксалатом натрію

Як первинні стандарти в перманганатометрії використовують $Na_2C_2O_4$ (оксалат натрію), $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (щавлева або оксалатна кислота). Процес взаємодії $KMnO_4$ і $H_2C_2O_4$ складний, проходить у декілька стадій з утворенням Mn(VI), Mn(IV), Mn(II) та їхніх оксалатних комплексів. Безпосередня реакція MnO_4^- з $H_2C_2O_4$ перебігає повільно. Для прискорення реакції застосовують нагрівання розчину або каталізатор:

$$2KMnO_4+5H_2C_2O_4+3H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2MnSO_4+10CO_2+K_2SO_4+8H_2O.$$

Реактиви: $H_2C_2O_4$, 0,1 моль/л розчин; H_2SO_4, 2 моль/л розчин.

Аліквотну частину розчину (25 мл) щавлевої кислоти переносять у колбу для титрування, додають 10 мл розчину H_2SO_4 (2 моль/л), нагрівають до температури 60 ºС (не даючи закипіти) і титрують повільно з бюретки по краплях перманганатом калію до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	V_{KMnO_4}, мл
1	
2	
3	

$$V_{KMnO_4\,(серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Молярну концентрацію еквівалента $KMnO_4$ розраховують за формулою:

$$C_{KMnO_4} = \frac{V_{H_2C_2O_4} \cdot C_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4\,(серед.)}}$$

де C_{KMnO_4} – молярна концентрація еквівалента перманганату калію [н]; $V_{H_2C_2O_4}$ – об'єм аліквотної частини розчину щавлевої кислоти [мл]; $C_{H_2C_2O_4}$ – молярна концентрацію еквівалента стандартного розчину щавлевої кислоти [н]; $V_{KMnO_4\,(серед.)}$ – середній об'єм розчину $KMnO_4$, витраченого на титрування [мл].

Перманганатометричне визначення феруму(II)

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

Метод заснований на реакції:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

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

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

Результати аналізу

№	V_{KMnO_4}, мл
1	
2	
3	

$$V_{KMnO_4\,(серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Вміст феруму(II) визначають за формулою:

$$Q_{Fe^{2+}} = \frac{V_{KMnO_4\,(серед.)} \cdot C_{KMnO_4} \cdot M_{eFe^{2+}} \cdot V_{м.колби}}{V_{Fe^{2+}} \cdot 1000},$$

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

2.4. ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

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

Важливими умовами використання реакцій утворення важкорозчинних осадів є такі:

– осад повинен бути практично нерозчинним;
– осадження важкорозчинної сполуки повинно проходити достатньо швидко (утворення пересичених розчинів небажано);
– на результати титрування негативно впливає явище співосадження;
– можливість фіксування кінцевої точки титрування.

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

В *аргентометричному методі* робочим розчином служить розчин нітрату арґентуму $AgNO_3$. Використовують робочі розчини з молярною концентрацією нітрату арґентуму 0,1 моль/л, 0,05 моль/л, 0,02 моль/л і 0,01 моль/л. Титр розчину $AgNO_3$ встановлюють за наважкою перекристалізованого і висушеного до постійної маси NaCl або КС1.

При визначенні Ag^+ використовують робочий розчин КС1 або NaCl, які готують за точною наважкою хлориду калію або хлориду натрію.

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

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3.$$

Індикатор застосовують у вигляді 5%-ного розчину. При титруванні хлоридів і бромідів утворюється білий осад AgCl або жовтувато-білий осад AgBr. У присутності галогенід-іонів осад Ag_2CrO_4 не утворюється, тому що його розчинність ($1\cdot10^{-4}$ моль/л) більша, ніж розчинність AgCl ($1{,}25\cdot10^{-5}$ моль/л) і AgBr ($7{,}94\cdot10^{-7}$ моль/л). Отже з розчинів при титруванні, насамперед, випадають осади галогенідів арґентуму. Після практично повного осадження AgCl або AgBr у розчині з'являється надлишок $AgNO_3$, що взаємодіє з K_2CrO_4 і утворює цегляно-червоний Ag_2CrO_4. Осади галогенідів арґентуму забарвлюються при цьому в рожевий колір. Метод Мора можна використовувати тільки в нейтральному або слабколужному середовищі (pH 7÷10). У кислому середовищі K_2CrO_4 перетворюється в $K_2Cr_2O_7$:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

$K_2Cr_2O_7$ не має індикаторних властивостей внаслідок високої розчинності $Ag_2Cr_2O_7$. У сильно лужному середовищі нітрат арґентуму перетворюється в AgOH, що розкладається на Ag_2O і H_2O:

$$AgNO_3 + NaOH = NaNO_3 + AgOH\downarrow;\ 2AgOH = Ag_2O\downarrow + H_2O$$

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

Меркурометричний метод заснований на титруванні розчинів хлоридів і йодидів робочим розчином меркурію(I) нітрату – $Hg_2(NO_3)_2$:

$$2Cl^- + Hg_2^{2+} = Hg_2Cl_2\downarrow;\quad ДР(Hg_2Cl_2) = 1{,}3\cdot10^{-14}.$$

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

Тіоціанат феруму(III) одержують безпосередньо в розчині галогеніду, що титрується, додаючи до нього 1 мл 0,05 моль/л NH_4SCN та 2 мл концентрованого розчину $Fe(NO_3)_3$. З'являється червоне забарвлення внаслідок утворення комплексного іона $[Fe(SCN)]^{2+}$. Червоне забарвлення розчину не зникає під час титрування, поки в ньому знаходиться надлишок іонів галогеніду. При повному їхньому зв'язуванні після точки стехіометричності в розчині з'являється надлишок титранта $Hg_2(NO_3)_2$. Розчин знебарвлюється внаслідок осадження іонів SCN^- іонами Hg_2^{2+} у вигляді більш міцної сполуки:

$$Hg_2^{2+} + 2[Fe(SCN)]^{2+} = 2Fe^{3+} + Hg_2(SCN)_2\downarrow.$$

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

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

В якості робочого розчину в методі застосовують розчин $Hg_2(NO_3)_2$ з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л, який готують з меркурію(I) нітрату, розчиняючи його в розчині HNO_3 з молярною концентрацією HNO_3 0,2 моль/л. Титр приготовленого розчину $Hg_2(NO_3)_2$ встановлюють за розчином хімічно чистого хлориду натрію.

При застосуванні меркурометричного титрування необхідно дотримуватися обережності, тому що солі меркурію отруйні.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 5

Тема: Меркурометричне визначення хлоридів у воді з тіоцианатом феруму(III)

Реактиви: $Hg_2(NO_3)_2$ – робочий розчин (≈ 0,05 моль/л); NaCl – стандартний розчин, 0,05 моль/л; $Fe(SO_4)_3$ – 20%-ний розчин; NH_4SCN – 0,05 моль/л; HNO_3 – 0,2 моль/л.

Стандартизація розчину меркурію(I) нітрат

У колбу для титрування за допомогою піпетки відміряють 10 мл стандартного розчину NaCl, додають точно 1 мл розчину NH_4SCN, 2 мл розчину $Fe(SO_4)_3$ та перемішують. Розчин забарвлюється в інтенсивно червоний колір. Титрування розчином $Hg_2(NO_3)_2$ проводять при постійному перемішуванні до зникнення червоного забарвлення та появи муті білого кольору. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	$VHg_2(NO_3)_2$, мл
1	
2	
3	

$$VHg_2(NO_3)_{2\,(серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Молярну концентрацію еквівалента $Hg_2(NO_3)_2$ розраховують за формулою:

$$C_{Hg_2(NO_3)_2} = \frac{V_{NaCl} \cdot C_{NaCl}}{V_{Hg_2(NO_3)_2\,(серед.)}},$$

де $C_{Hg_2(NH_3)_2}$ – молярна концентрацію еквівалента меркурію(I) нітрат [моль/л]; V_{NaCl} – об’єм аліквотної частини розчину натрію хлорид [мл]; C_{NaCl} – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину натрію хлорид [моль/л]; $V_{Hg_2(NH_3)_{2(серед.)}}$ – середній об’єм розчину $Hg_2(NO_3)_2$, витраченого на титрування [мл].

Меркурометричне визначення хлоридів у воді

У колбу для титрування за допомогою піпетки відмірюють 10 мл розчину, що аналізують, додають точно 1 мл розчину NH_4SCN, 2 мл розчину $Fe(SO_4)_3$ та перемішують. Розчин забарвлюється в інтенсивно червоний колір. Титрування стандартизованим розчином $Hg_2(NO_3)_2$ проводять при постійному перемішуванні до зникнення червоного забарвлення та появи каламуті білого кольору. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	$V_{Hg_2(NO_3)_2}$, мл
1	
2	
3	

$$V_{Hg_2(NO_3)_2\,(серед.)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Вміст хлоридів в пробі визначають за формулою:

$$Q_{Cl^-} = \frac{V_{Hg_2(NO_3)_2(серед.)} \cdot C_{Hg_2(NO_3)_2} \cdot M_{eCl^-} \cdot V_{м.колби}}{V_{Cl^-} \cdot 1000},$$

де Q_{Cl^-} – вміст хлоридів в аналізованій пробі води [г]; $V_{Hg_2(NH_3)_2(серед.)}$ – середній об'єм розчину меркурію(I) нітрат, витраченого на титрування [мл]; $C_{Hg_2(NH_3)_2}$ – молярна концентрацію еквівалента стандартизованого розчину меркурію(I) нітрат [моль/л]; M_{eCl^-} – молярна маса еквівалента хлорид-іонів; $V_{м.колби}$ – об'єм мірної колби [мл]; V_{Cl^-} – об'єм аліквотної частини розчину хлоридів [мл].

Контрольні питання до теми “Титриметричний аналіз”

1. Сформулюйте поняття “Титриметричний аналіз”.
2. Які розчини називають первинними та вторинними стандартами? Наведіть приклади.
3. Перелічить вимоги до первинного стандарту.
4. Сформулюйте наступні поняття: фіксанал, точка стехіометричності, титрант, кінцева точка титрування?
5. Які одиниці вимірювання концентрації речовин використовують у титриметрії?
6. Яким чином можна встановлювати кінцеву точку титрування?
7. Якім вимогам повинна відповідати хімічна реакція, що можна використовувати в титриметричному аналізі?
8. На які групи поділяються методи титриметричного аналізу, в залежності від типу реакції?
9. Що таке індикатори? Які вони бувають? Які вимоги пред’являються до індикаторів?
10. Що розуміють під поняттями “інтервал переходу забарвлення індикатора” та “показник титрування”?
11. Перелічить основні етапи розрахункового способу вибору індикатору.
12. У чому полягає суть методу кислотно-основного титрування?
13. Як визначають точку стехіометричності при кислотно-основному титруванні?
14. Чому розчини NaOH і HCl не можна віднести до первинних стандартів?
15. За допомогою якої речовини можна проводити стандартизацію хлороводневої кислоти? Наведіть відповідну реакцію.
16. Чим обумовлена карбонатна та загальна твердість води?
17. У чому полягає суть методу комплексонометричного титрування?
18. Які титранти використовують в методі комплексонометрії?
19. Приведіть приклади індикаторів, що застосовуються у методі комплексонометрії.
20. Наведіть у загальному вигляді реакцію, яка протикає при взаємодії іонів металу з трилоном Б, а також схематичну будову комплексу, який утворюється при цьому.

21. Як впливає pH середовища на комплексонометричне титрування?
22. За допомогою якої речовини можна проводити стандартизацію трилону Б? Наведіть відповідну реакцію.
23. Як визначають точку стехіометричності при комплексометричному титруванні?
24. У чому полягає суть методу окислювально-відновного титрування?
25. Які речовини використовують в якості титрантів у методі окислювально-відновного титрування?
26. Як визначають точку стехіометричності при окислювально-відновному титруванні?
27. Дайте загальну характеристику методу перманганатометрічного титрування.
28. Яким чином можна реєструвати кінцеву точку титрування у методі окислювально-відновного титрування?
29. За допомогою якої речовини можна проводити стандартизацію перманганату калію? Наведіть відповідну реакцію та умови її проведення.
30. Чому фактор еквівалентності $KMnO_4$ відрізняється в залежності від pH розчину? Розрахуйте його значення в різних середовищах.
31. Дайте загальну характеристику методу осаджувального титрування.
32. Яки умови використання реакцій у методі осаджувального титрування?
33. Дайте загальну характеристику методу аргентометричного титрування.
34. Дайте загальну характеристику методу меркурометричного титрування.
35. Наведіть реакцію, на якій засновано меркурометричне визначення хлоридів.
36. Як визначають точку стехіометричності при осаджувальному титруванні?
37. Які індикатори застосовують у методі меркурометричного титрування?

ТЕМА ІІ. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

3. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

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

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

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

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

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

Потенціометрія існує в двох варіантах використання:

– ***пряма потенціометрія*** – використовується для кількісного визначення речовин за прямим вимірюванням потенціалу

індикаторного електроду, частіш всього іоноселективного (визначення pH, pM, pAn);

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

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

Тип реакції	**Індикаторний електрод**
Нейтралізації	з pH-функцією
Осадження	з pM- і pAn-функцією
Комплексоутворення	з pM-функцією
Окислення-відновлення	інертні електроди з благородних металів

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 6

Тема: Потенціометричне визначення pH розчинів

Визначення pH розчинів виконують методом прямої потенціометрії з використанням скляного (індикаторний) і хлоридсрібляного (зрівняння) електродів, які занурюють в аналізований розчин. При цьому вимірюваний потенціал індикаторного електроду пропорційний активній концентрації іонів водню у розчині. Потенціометричне визначення pH розчинів має низку переваг: високу точність (0,01−0,04 одиниць pH), вимірюванню не заважає забарвлення розчинів, присутність окислювачів або відновників.

Прилади і реактиви: йономір ЕВ–74; скляний електрод з pH-функцією; магнітна мішалка; склянка ємністю 50 мл; робочі розчини NaOH (0,1 моль/л, 0,05 моль/л), HCl (0,1 моль/л, 0,05 моль/л), CH_3COOH (0,1 моль/л, 0,05 моль/л), NH_4OH (0,1 моль/л, 0,05 моль/л); розчини солей CH_3COONa, NH_4Cl; стандартні буферні розчини з pH 1,68; 4,01; 9,18.

Методика визначення

В розчин для аналізу, занурюють скляний (індикаторний) і хлоридсрібляний (зрівняння) електроди, додають дистильовану воду до об'єму ≈ 25 мл і вимірюють значення pH, яке регіструє йономір. Отримані значення pH ($pH_{практ}$) записують у нижченаведену таблицю та порівнюють з попередньо розрахованими значеннями pH ($pH_{теор}$).

Таблиця 25

Формули для розрахунку pH різних систем

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

Лабораторна робота № 7

Тема: Потенціометричне визначення оцтової кислоти

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

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

Методика визначення

Розчин для аналізу, отриманий в колбі місткістю 50 мл ($V_{колби}$), доводять до мітки дистильованою водою. Беруть аліквотний об'єм розчину (5 мл) для аналізу та вносять його в стаканчик для титрування. В останній занурюють скляний (індикаторний) і хлоридсрібляний (зрівняння) електроди, додають дистильовану воду до об'єму ≈ 25 мл і титрують 0,1 моль/л розчином NaOH, додаючи щораз по 0,5 мл. Записують у нижченаведену таблицю об'єм і одержуване значення pH, яке регіструє йономір. За даними титрування будують графік у координатах pH = $f(V_{NaOH})$. За отриманою кривою титрування графічним шляхом знаходять точку стехіометричності та визначають об'єм розчину натрію гідроксид (V_{NaOH}), що пішов на титрування.

Результати аналізу:

V_{NaOH}, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
pH																		

Вміст оцтової кислоти обчислюють за формулою:

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

де Q_{CH_3COOH} – вміст оцтової кислоти, [г]; C_{NaOH} – молярна концентрація еквівалента розчину натрію гідроксид, [н]; V_{NaOH} – об'єм розчину натрію гідроксид, витраченого на титрування аналізованої

проби розчину оцтової кислоти, [мл]; $M_{e\ CH_3COOH}$ – молярна маса еквівалентуа оцтової кислоти; $V_{м.колби}$ – об'єм мірної колби [мл]; $V_{ал.}$ – об'єм аліквотної частини аналізованого розчину оцтової кислоти, [мл].

Контрольні питання до теми "Потенціометрія"

1. На чому засновані електрохімічні методи?
2. Сформулюйте суть потенціометричного методу аналізу.
3. Наведіть рівняння Нернста, за допомогою якого можна розрахувати значення реального електрохімічного потенціалу для металевого електроду.
4. Що таке електродний потенціал?
5. Сформулюйте, у чому полягає суть прямої потенціометрії.
6. Сформулюйте, у чому полягає суть потенціометричного титрування.
7. Вкажіть, які індикаторні електроди можна застосовувати у методі потенціометрії в залежності від типу хімічної реакції.
8. Які електроди використовуються при pH-метрії?
9. Які прилади та електроди використовують в методі потенціометричного титрування?
10. Яким способом визначають точку стехіометричності в методі потенціометричного титрування?
11. Як проводиться пряме потенціометричне титрування?
12. Які електроди називаються іоноселективними? Назвіть приклади.
13. За допомогою яких формул можна розрахувати pH розчину, що містить сильну або слабку кислоти?
14. За допомогою яких формул можна розрахувати pH розчину, що містить сильну або слабку основу?
15. За допомогою яких формул можна розрахувати pH розчину, що містить солі, що гідролізуються?
16. За допомогою яких формул можна розрахувати pH розчину, що містить буферні розчини?
17. Яким чином можна визначити оцтову кислоту за допомогою потенціометричного титрування?

4. ФОТОМЕТРІЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

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

$$\mathbf{A = \varepsilon \cdot l \cdot C,}$$

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

Для фотометричного визначення необхідно:

• вибрати реагент для утворення забарвленої сполуки. Для цього потрібно, щоб продукт реакції мав незмінний склад, який би відповідав певній хімічній формулі, був стійкий та не змінював свій колір

у часі; розчини повинні бути прозорими та забарвленими з максимальним значенням ε;

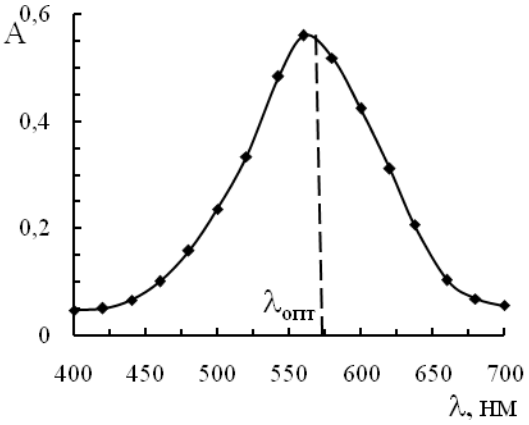


Рис. 1. Спектр поглинання

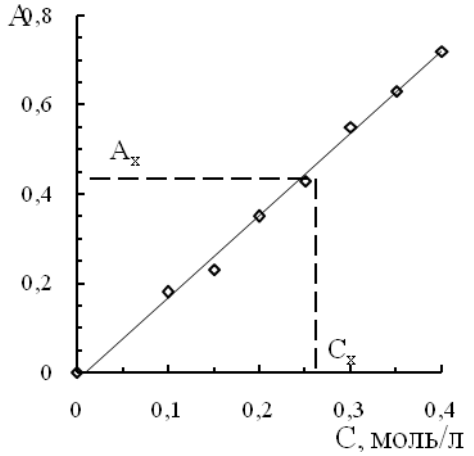


Рис. 2. Градуювальний графік

• вибрати довжину хвилі $\lambda_{опт}$ або відповідний світофільтр. Для цього реєструють спектри поглинання, які характеризують розподіл поглинаючої здатності розчину залежно від довжини хвилі $A = f(\lambda)$ (див. графічну залежність на рис. 1);

• вибрати товщину кювети так, щоб значення А не перевищували 0,5÷0,6.

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

Опрацювання результатів хімічного аналізу методом найменших квадратів (МНК)

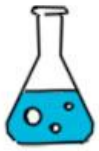
При будуванні градуювального графіка за допомогою зразків порівняння може спостерігатися значна розбіжність результатів вимірювань, особливо при визначенні дуже малих концентрацій речовин. У зв’язку з цим побудову градуювального графіку проводять за результатами обробки експериментальних даних за МНК.

У хімічному аналізі найчастіше використовують прямолінійні градуювальні графіки, які отримані для певного діапазону вмісту речовини та можуть бути описані рівнянням прямої виду $y = a + bx$. У наведеному рівнянні коефіцієнти a та b – це параметри прямої, які розраховуються за формулами:

$$b = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2};\ a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} = \frac{\sum y_i - b\sum x_i}{n},$$

де n – кількість зразків порівняння, що використані для побудови градуювального графіка; x_i та y_i – експериментальні значення, які відповідають концентраціям речовини у зразках порівняння та чисельним значенням оптичної густини розчинів.

Для градуювального графіку, якій проходить з початку координат та може бути описаний рівнянням $y = bx$, за МНК коефіцієнт b дорівнює: $b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$.



ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота № 8

Тема: Фотометричне визначення купруму(II)

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

$$Cu^{2+} + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O.$$

Прилади і реактиви: фотоколориметри – ФЭК–56М, ФЭК–60 або КФК; купруму сульфат, стандартний розчин 0,5 мг/мл (готують розчиненням 1,9647 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у мірній колбі місткістю 1 л з додаванням 5 мл конц. H_2SO_4); водний розчин амоніаку, 1:1.

Методика визначення

Для побудови градуювального графіка в ряд мірних колб місткістю 100 мл вміщують 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 мл стандартного розчину купруму сульфат, нейтралізують розчином амоніаку до появи слабкого помутніння, потім додають по 30 мл розчину

амоніаку, доводять до мітки дистильованою водою та перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів відносно дистильованої води в кюветах з $l = 5$ см. За результатами вимірювань будують градуювальний графік у координатах: оптична густина (А) – концентрація купруму(II) ($C_{Cu^{2+}}$, мг/мл).

Результати аналізу

№ колби	V_i, мл	$C_{Cu^{2+}}$, мг/мл	А
1			
2			
3			
4			
5			
Задача		C_x =	A_x =

Досліджуваний розчин аналізують згідно з методикою наведеною вище.

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

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

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

Контрольні питання до теми “Фотометрія”

1. На чому засновані спектроскопічні методи?
2. Чим відрізняється фотоколориметрія від спектрофотометрії?
3. Запишіть у математичному вигляді основний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера.
4. Фізична суть молярного коефіцієнта поглинання в рівнянні Бугера-Ламберта-Бера?
5. Яка послідовність дій при виборі оптимальних умов фотомет ричного визначення речовин?
6. Що таке “спектр поглинання”? Наведіть його графічне зображення.
7. Що таке “градуювальний графік”? Наведіть його графічне зображення.
8. Яким чином проводять опрацювання результатів хімічного аналізу за методом найменших квадратів?
9. За допомогою якої реакції можна визначити купрум(II) фотометричним методом? Наведіть її та вкажіть відповідний аналітичний ефект реакції.
10. Яким чином встановлюють концентрацію купруму(II) фотометричним методом?

РОЗДІЛ III. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ З ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Приклад 1

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

Розв'язання

HNO_3 – сильна кислота, тому, користуючись формулами таблиці 25, знаходимо: $pH = -\lg C_{к\text{-}ти} = -\lg 0{,}002 = 2{,}7$. $[H^+] = C_{к\text{-}ти} = 0{,}002$.

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

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

$f_{H+} = 0{,}95$

$a_{H+} = f_{H+} \cdot [H^+] = 0{,}95 \cdot 0{,}002 = 0{,}0019$ (моль/л)

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

Приклад 2

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

Розв'язання

$pH = -\lg [H^+]$; $\lg [H^+] = -pH$; $\lg [H^+] = -5{,}20$

$[H^+] = 6{,}30 \cdot 10^{-6}$ моль/л

$[OH^-] = K_{H2O} / [H^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 6{,}30 \cdot 10^{-6} = 1{,}58 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Приклад 3

Розрахуйте pH та pOH розчину з молярною концентрацією ацетату натрію 0,2 моль/л.

Розв'язання

CH_3COONa – соль, що складається з слабкої кислоти CH_3COOH та сильної основи NaOH. Користуючись формулами таблиці 25, знаходимо:

$pH = 7 + 1/2\, pK_{к\text{-}ти} + 1/2 \lg C_{солі}$

Із довідника: $pK_{CH3COOH} = 4{,}76$

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

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

Приклад 4

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

Розв'язання

Концентрація оцтової кислоти у розчині стала дорівнювати:

$C_{CH3COOH} = 0,5 \cdot 9 / (9 + 1) = 0,45$ моль/л ($C_1V_1 = C_2V_2$)

Концентрація ацетату натрію:

$C_{CH3COONa} = 2 \cdot 1 / (9 + 1) = 0,2$ моль/л

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

$$pH = pK_{к\text{-}ти} - \lg \frac{C_{к-ти}}{C_{солі}} = 4,76 - \lg 0,45/ 0,2 = 4,25.$$

Приклад 5

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

Розв'язання

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

$$pH = 4,76 - \lg 0,1/ 0,1 = 4,76$$

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

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl.$$

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

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

$pH = 4,76 - \lg 0,11/ 0,09 = 4,67$.

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

$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$

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

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

$pH = 4,76 - \lg 0,09/ 0,11 = 4,84$.

При розведенні в 100 разів:

$pH = 4,76 - \lg 0,001/0,001 = 4,76$.

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

Приклад 6

Якою буде розчинність осаду $CaCO_3$: 1) у воді; 2) в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,1 моль/л; 3) при pH 5; 4) у присутності 0,01 М розчину $CaCl_2$?

Розв'язання

1) Реакція розчинення осаду:

$$CaCO_3\downarrow \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-},\ ДР = 4{,}8 \cdot 10^{-9}.$$

$ДР = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$

$[Ca^{2+}] = S;\ [CO_3^{2-}] = S.\ \ ДР = S^2;$

$S = [Ca^{2+}] = \sqrt{ДР} = \sqrt{4{,}8 \cdot 10^{-9}} = 7 \cdot 10^{-5}$

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

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

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

$f Ca^{2+} = f CO_3^{2-} = 0{,}33.$

$$K_s^T = a_M^m \cdot a_A^n = f Ca^{2+} \cdot f CO_3^{2-} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

$$K_s^T = f Ca^{2+} \cdot f CO_3^{2-} \cdot S^2$$

Звідси у розчині KNO_3 розчинність осаду:

$S = \sqrt{ДР / f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}}} = \sqrt{4{,}8 \cdot 10^{-9} / (0{,}33)^2} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Розчинність $CaCO_3$ в присутності електроліту збільшилася в 3 рази.

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

$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$ $\qquad K_{p1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$

$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$ $\qquad K_{p2} = 5{,}0 \cdot 10^{-11}$

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

$\alpha = [CO_3^{2-}] / C_{заг} = K_{p1} \cdot K_{p2} / [H^+]^2 + [H^+] K_{p1} + K_{p1} \cdot K_{p2} = 2{,}25 \cdot 10^{-9}$

$S = \sqrt{ДР} / \alpha(Ca^{2+}) \cdot \alpha(CO_3^{2-}) = \sqrt{4{,}8 \cdot 10^{-9}} / 2{,}25 \cdot 10^{-9} = 1{,}5$ моль/л.

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

Позначимо розчинність через S. Тоді в розчині буде по S молей Ca^{2+} та CO_3^{2-}. Однак іони Ca^{2+} утворюються також в результаті дисоціації $CaCl_2$. Тоді $[Ca^{2+}] = S+0,01$ моль/л

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

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

$ДР = S \cdot 0,01$

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

У присутності однойменних іонів розчинність осаду зменшилась.

<u>Приклад 7</u>

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

<u>Розв'язання</u>

$$Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

Якщо молярна концентрація розчину $Ca_3(PO_4)_2$ дорівнює *x,* то концентрація іонів: $[Ca^{2+}] = 3x$; $[PO_4^{3-}] = 2x$

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

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

$x = 1,77 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Щоб обчислити концентрацію в насиченому розчині в г/л, необхідно розчинність в моль/л помножити на молярну масу $Ca_3(PO_4)_2$.

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

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

$[PO_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 95 = 3,36 \cdot 10^{-5}$ г/л.

<u>Приклад 8</u>

Чи випаде осад при змішуванні 5 мл 0,02 н розчину $BaCl_2$ з 5 мл 0,1 н розчину Na_2CO_3 ($ДР_{BaCO3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$).

<u>Розв'язання</u>

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

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

Після змішування розчинів, концентрації іонів будуть розраховуватися по формулі $[C] = \frac{C_1V_1}{V_{заг.}}$.

$[Ba^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[CO_3^{2-}] = \frac{0,05 \cdot 5}{10} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

$[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-4}$.

Так як ДР $_{BaCO3} = 5,1 \cdot 10^{-9} \Rightarrow 1,35 \cdot 10^{-4} > 5,1 \cdot 10^{-9}$, тобто осад випаде.

<u>Приклад 9</u>

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

<u>Розв'язання</u>

Рівняння ЗДМ для осадів AgCl та $PbCl_2$ мають вигляд:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 10^{-9,74},$$
$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 10^{-4,87}.$$

Для виключення спільного множника – рівноважної концентрації Cl^- – перше рівняння треба піднести до квадрату і кожний його член розділити на друге рівняння: $\frac{[Ag^+]^2}{[Pb^{2+}]} = \frac{(10^{-9,74})^2}{10^{-4,87}} = 10^{-14,61}$

Обчислимо відношення початкових концентрацій, аналогічне відношенню рівноважних концентрацій:

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

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

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

$$[Ag^+]^2 = C(Pb^{2+}) \cdot 10^{-14,61} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14,61} = 6,1 \cdot 10^{-18},$$
$$[Ag^+] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

<u>Приклад 10</u>

Розрахувати формальний потенціал системи AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} при pH 8 ($E°(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}) = 0,57$ В).

<u>Розв'язання</u>

$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2\,\bar{e} \Leftrightarrow AsO_3^{3-} + H_2O$

За рівнянням Нернста

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = E^0{}_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

pH = – lg[H^+] = 8; [H^+] = 10^{-8}

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0{,}57 - 0{,}46 = 0{,}11\text{В}$$

<u>Приклад 11</u>

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

<u>Розв'язання</u>

Якщо ЕРС = $E_{ox}^o - E_{Red}^o > 0$, то реакція іде в прямому напрямку. Якщо порівняти E° для двох пар, то побачимо, що окислювачем повинен бути Cu^{2+}, а відновником Fe.

ЕРС = $E_{ox}^o - E_{Red}^o$ = 0,34 – (–0,47) = 0, 81 В > 0.

Тобто іде реакція $Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$.

<u>Приклад 12</u>

Для розчинення металів і сплавів застосовують розчини HCl, HNO_3, H_2SO_4 або NaOH. Які розчинники можна застосувати для розчинення сплавів на основі міді? Можливість розчинення підтвердити обчисленнями.

<u>Розв'язання</u>

Мідь розчиняється внаслідок окислення:

1) $Cu\downarrow - \bar{e} \Leftrightarrow Cu^+$, E° = 0,5182 В;

2) $Cu^+ - \bar{e} \Leftrightarrow Cu^{2+}$, E° = 0,1586 В.

Розглянемо напівреакції, що зумовлюють розчинення в різних розчинниках.

У розчині HCl:

$2H^+ + 2\,\bar{e} \Leftrightarrow H_2\uparrow$, E° = 0.

$Cu\downarrow - \bar{e} + Cl^- \Leftrightarrow CuCl_3^{2-}$, E° = 0,5182 В – 0,059 lg β_3 = 0,1819 В.

Окислення міді не відбудеться, оскільки

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

У концентрованій сірчаній кислоті:

$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\,\bar{e} \Leftrightarrow SO_2 + 2H_2O$, E° = 0,17 В.

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

ЕРС < 0.

У концентрованій азотній кислоті:

$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} \Leftrightarrow NO_2 + H_2O$, $E° = 0,80$ В.

Окислення міді відбудеться, оскільки $E^0_{NO_3^-/NO_2} > E^0_{Cu^+/Cu\downarrow}$.

ЕРС = 0,80 – 0,152 > 0.

У розчині NaOH: $2H_2O + 2\bar{e} \Leftrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$, $E° = -0,828$ В.

$Cu\downarrow - \bar{e} + OH^- \Leftrightarrow CuOH\downarrow$, $E° = 0,5182$ В $+ 0,059 \lg K_s = -0,349$ В.

Окислення міді не відбудеться, оскільки:

ЕРС = – 0,828 – (– 0,349) < 0.

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

<u>Приклад 13</u>

Визначити процент розпаду комплексу в 1 М розчині солі $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, якщо $K_{нест} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

<u>Розв'язання</u>

$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4NH_3$

Тому $K_{нест.} = \dfrac{[Zn^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Якщо позначити $[Zn^{2+}] = x$, то

$[Zn(NH_3)_4^{2+}] = C_{заг} - [Zn^{2+}] = 1 - x$, $[NH_3] = 4x$.

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

x значно менше 1, тому величиною x у знаменнику можна знехтувати, тоді $256 \cdot x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Тобто, $4 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,4$ % комплексного іону $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ розпадеться в 1 М розчині.

2. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ З КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Приклад 14

Із мінералу азуриту $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ масою 69,2 г добуто мідь. Обчислити масу міді.

Розв'язання

Мідь було добуто за схемою: $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 \rightarrow 3Cu$.

Звідси видно, що кількість речовини міді в 3 рази більше, ніж кількість речовини азуриту: $n(Cu) = 3n(Cu_3(OH)_2(CO_3)_2)$.

Обчислимо кількість речовини азуриту :

$n(Cu_3(OH)_2(CO_3)_2) = m(Cu_3(OH)_2(CO_3)_2) / M(Cu_3(OH)_2(CO_3)_2) =$

$= 69{,}2$ г / 346 г/моль = 0,2 моль.

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

Маса міді дорівнює:

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

Приклад 15

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

Розв'язання

Рівняння напівреакції окислення пероксиду водню H_2O_2:

$$H_2O_2 - 2\bar{e} \Leftrightarrow O_2 + 2H^+;$$

Рівняння напівреакції відновлення перманганату в кислому середовищі: $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$.

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

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \Leftrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Звідси $n(H_2O_2) / 5 = n(MnO_4^-) / 2$, тобто кількість речовини H_2O_2, що прореагувала з MnO_4^-, в 2,5 рази більша кількості речовини MnO_4^-.

Приклад 16

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

Розв'язання

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

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

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

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

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

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

Звідси масова частка H_2SO_4 дорівнює:

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

Приклад 17

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

Розв'язання:

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

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

Маса NaOH, що знаходиться в цьому розчині:

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

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

C(NaOH) = 20,4 г / (39,997 г/моль · 1 л) = 0,5100 моль/л.

Приклад 18

Як приготувати розчин об'ємом 200 мл з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,05 моль/л, якщо в лабораторії є: а) сухий карбонат натрію Na_2CO_3; б) кристалогідрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; в) розчин з масовою часткою Na_2CO_3 10,21%; г) розчин з молярною концентрацією Na_2CO_3 1 моль/л?

Розв'язання

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

$$n(Na_2CO_3) = C(Na_2CO_3) \cdot V,$$

з іншого боку, $n(Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3)}$.

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, маємо:

$$m(Na_2CO_3) = C(Na_2CO_3) \cdot M(Na_2CO_3) \cdot V,$$

$$m(Na_2CO_3) = 0{,}05 \text{ моль/л} \cdot 105{,}989 \text{ г/моль} \cdot 0{,}2 \text{ л} = 1{,}06 \text{ г}.$$

б) Для обчислення маси кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$ скористаємось співвідношенням:

$$\frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3)} = \frac{m(Na_2CO_3 \cdot 5H_2O)}{M(Na_2CO_3 \cdot 5H_2O)},$$

звідки: $m(Na_2CO_3 \cdot 5H_2O) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3)} \cdot M(Na_2CO_3 \cdot 5H_2O)$,

$m(Na_2CO_3 \cdot 5H_2O) = 1{,}06$ г · 286,142 г/моль / 105,989 г/моль = 2,86 г.

Таким чином, для приготування розчину необхідно наважку Na_2CO_3 масою 1,06 г або наважку $Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$ масою 2,86 г внести в мірну колбу місткістю 200 мл, розчинити в невеликій кількості дистильованої води, довести до мітки дистильованою водою і ретельно перемішати.

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

$$m = 100\ \% \cdot m(Na_2CO_3) / x(Na_2CO_3)\ \%,$$

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

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

Тоді об'єм дорівнює: 10,4 г / 1,105 г/см^3 = 9,41 см^3.

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

$$C(Na_2CO_3) \cdot V = C_{вихідн}(Na_2CO_3) \cdot V_{вихідн.}$$

Звідси $V_{вихідн.} = C(Na_2CO_3) \cdot V / C_{вихідн.}(Na_2CO_3)$,

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

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

Приклад 19

Наважку бури $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ масою 0,3221 г розчинили у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 16,85 мл розчину хлороводневої кислоти. Обчислити молярну концентрацію HCl в розчині.

Розв'язування:

Бура при розчиненні взаємодіє з водою:

$B_4O_7^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 2BO_2^-$,

і утворений метаборат титрують кислотою:

$BO_2^- + H^+ + H_2O \Leftrightarrow H_3BO_3$.

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

$n(B_4O_7^{2-}) = n(H^+) / 2$.

$n(B_4O_7^{2-}) = n(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) / M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$, а кількість речовини H^+ – через концентрацію HCl та об'єм розчину, який витрачено на титрування: $n(H^+) = n(HCl) = C(HCl) \cdot V$.

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

$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) / M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = C(HCl) \cdot V / 2$,

звідки $C(HCl) = 2\, m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) / M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V$.

В результаті обчислень одержуємо:

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

Приклад 20

Наважку кристалогідрату щавлевої кислоти масою 1,2922 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25 мл одержаного розчину витрачено 20,50 мл розчину гідроксиду натрію. Обчислити молярну концентрацію NaOH в розчині.

Розв'язання:

Титрування відбувається за рівнянням:

$H_2C_2O_4 + 2OH^- \Leftrightarrow C_2O_4^{2-} + 2H_2O$.

В точці стехіометричності виконується співвідношення:

$n(H_2C_2O_4) = n(OH^-) / 2$.

Кількість речовини щавлевої кислоти, що титрується, дорівнює:

$$n(H_2C_2O_4) = \frac{m(H_2C_2O_4) \cdot V_{ал}}{M(H_2C_2O_4) \cdot V_к},$$

де $V_{ал}$ – об'єм аліквоти (частини розчину, взятої для титрування); $V_к$ – місткість мірної колби, в якій розчинено наважку.

Кількість речовини гідроксиду натрію доцільно виразити через концентрацію та об'єм: $n(OH^-) = C(NaOH) \cdot V$.

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

$$\frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{ал}}{M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_к} = \frac{C(NaOH) \cdot V}{2}.$$

Звідси концентрація гідроксиду натрію дорівнює:

$$C(NaOH) = \frac{2 \cdot m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{ал}}{M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_к \cdot V} =$$

$$= \frac{2 \cdot 1{,}2922\ г \cdot 25\ мл}{126{,}066 г/моль \cdot 0{,}250 л \cdot 20{,}5 мл} = 0{,}1000\ моль/л.$$

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. В 2-х т. Т. 2. – М.: Высшая школа, 2002. – 496 с.
2. Гождзінський С. М., Зайцев В. М., Калібабчук В. О., Рудковська Л. М. Основи аналітичної хімії. – К.: Высшая школа, 2002. – 141 с.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.
4. Пономарев В. Д. и др. Аналитическая химия. Ч. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 301 с.
5. Пономарев В. Д. и др. Аналитическая химия. Ч. 2: Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
6. Алексеев В. И. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 584 с.
7. Алексеев В. Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
8. Аналитическая химия (химические методы анализа). Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1993. – 400 с.
9. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т.2 Методы химического анализа. – М.: Высшая школа. 1999. – 494 с.
10. Луцевич Д. Д., Мороз А. С., Грибальська О. В., Огурцов В. В. Аналітична хімія. – Київ: Медицина, 2009. – 416 с.
11. Базель Я. Р., Воронич О.Г., Кормош Ж. О. Практичний курс з аналітичної хімії. – Луцьк: Вежа, 2004. – 256 с.
12. Жаровський Ф. Г., Пилипенко А. Т., П'ятницький І. В. Аналітична хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 544 с.
13. Мурашова В. И., Тананаева А.Н., Ховякова Р.Ф. Качественный химический дробный анализ. – М.: Химия. 1976. – 280 с.
14. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. - Л.: Химия. – 1984. – 168 с.
15. Лабораторные работы по фармацевтической химии. Под ред. В. Г. Беликова. - М.: Высшая школа. – 1989. – 376 с.

Навчальне видання

Чеботарьов Олександр Миколайович
Щербакова Тетяна Михайлівна
Гузенко Олена Михайлівна

Аналітична хімія
Якісний та кількісний аналіз

Методичні вказівки
до лабораторних робіт для студентів
I–II курсів заочного відділення
хімічного та біологічного факультетів
напряму підготовки: 6.040101 Хімія; 6.040102 Біологія

В авторській редакції

Підп. до друку 1.06.2015. Формат 60x84/16
Ум. друк. арк. 4,88. Тираж 25 пр.
Зам. № 1131.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова
Україна, 65982, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048)723 28 39, E-mail: druk@onu.edu.ua