



МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В. В. Болотов, Ю. В. Сич, О. М. Свечнікова,
С. В. Колісник, О. Г. Кизим, Т. В. Жукова,
М. А. Зареченський, Т. А. Бережна

ПРАКТИКУМ з аналітичної хімії

Навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

*За загальною редакцією
професора В. В. БОЛОТОВА*

Харків
Видавництво НФаУ
«Золоті сторінки»
2003

УДК 543.06(075.8)

ББК 24.4я73

П69

*Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України
(лист 14/18.2-1126 від 26.06.2003 р.)*

Р е ц е н з е н т и:

Л. П. Логінова, доктор хімічних наук, завідувач кафедри хімічної метрології Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна;

О. І. Гризодуб, доктор хімічних наук, завідувач лабораторії хроматографії Державного наукового центру лікарських засобів, заступник директора ДП «Науково-експертний фармакопейний центр», дійсний член Міжнародної асоціації офіційних аналітичних хіміків

П69 **Практикум з аналітичної хімії:** Навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. /В. В. Болотов, Ю. В. Сич, О. М. Свечнікова та ін.; За заг. ред. В. В. Болотова.— Х.: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2003.— 240 с.

ISBN 966-615-196-0.

ISBN 966-8494-03-2.

У першій частині практикуму «Якісний аналіз» представлено лабораторні роботи з вивчення аналітичних властивостей і систематичного ходу аналізу катіонів та аніонів. Уперше описано реакції ідентифікації та визначення домішок згідно з Державною фармакопеєю України. Друга частина присвячена класичному аналізу, тут подано лабораторні роботи з гравіметричного та об'ємного методів аналізу. У частині «Інструментальні методи аналізу» описано оптичні, електрохімічні та хроматографічні методи у відповідності з ДФУ. За структурою практикум складається з описів лабораторних занять, що включають аналітичні методики, завдань для самостійної роботи, теоретичних та контрольні питань, ситуаційних задач.

Для студентів денної і заочної (дистанційної) форм навчання фармацевтичних вищих навчальних закладів та факультетів III—IV рівнів акредитації.

ББК 24.4я73
УДК 543.06(075.8)

ISBN 966-615-196-0

ISBN 966-8494-03-2

© Болотов В. В., Сич Ю. В., Свечнікова О. М., Колісник С. В., Кизим О. Г., Жукова Т. В., Зареченський М. А., Бережна Т. А., 2003

© Національний фармацевтичний університет, 2003

ВСТУП

Аналітична хімія, займаючи як фундаментальна хімічна наука провідне місце в системі фахової підготовки провізора, є експериментальною наукою, що вивчає методи визначення якісного і кількісного складу хімічних сполук та їх сумішей. У курсі аналітичної хімії важливого значення надається формуванню практичних навичок з якісного і кількісного аналізу. Вирішенню означених завдань безпосередньо сприяє і виконання лабораторних робіт.

Запропонований навчальний посібник-практикум створено на підставі багаторічного досвіду авторського колективу — колективу викладачів кафедри аналітичної хімії Національного фармацевтичного університету — на чолі і за загальною редакцією професора Валерія Болотова.

Тематика лабораторних робіт пов'язана з трьома основними розділами аналітичної хімії: якісним, кількісним, а також інструментальним аналізами, які знаходять дедалі більше застосування в аналітичній практиці.

Для того щоб хімік-аналітик міг успішно самостійно вирішувати практичні завдання своєї повсякденної праці — необхідні глибокі знання теоретичних основ сучасних методів аналізу. І саме у зв'язку з цим до кожної теми включено її основні теоретичні питання, ключові терміни, завдання з самостійної, позааудиторної і аудиторної роботи. Кожному методу дається коротка характеристика.

Для перевірки рівня опанування студентами здобутих знань кожна тема закінчується контрольними запитаннями і ситуаційними задачами.

З огляду на те, що аналітична хімія у вищому фармацевтичному навчальному закладі є базовою дисципліною для подальшого вивчення таких спеціальних дисциплін, як фармацевтична хімія, фармакогнозія, технологія ліків, токсикологічна хімія та інші, важливого значення в лабораторних роботах надається профілізації

навчання, ознайомленню з Державною фармакопеею України (ДФУ), її специфічними методиками і методами якісного та кількісного аналізу, особливостями в розрахунках, практичному використанню здобутих результатів тощо. Саме для цього в роботах наводяться відповідні посилання.

До виконання лабораторних робіт допускаються лише ті студенти, які оволоділи теоретичним матеріалом з теми.

За час підготовки до лабораторних занять студент користується матеріалами лекцій, рекомендованою літературою і методичними вказівками.

Перед виконанням лабораторної роботи він мусить знати:

- теоретичні основи теми лабораторної роботи;
- методику виконання експерименту і, особливо, правила техніки безпеки.

Усі лабораторні роботи, наведені в цьому практикумі, студенти виконують індивідуально. Перед виконанням лабораторної роботи студент зобов'язаний попередньо оформити лабораторний журнал, усі записи під час лабораторної роботи необхідно робити тільки в ньому.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Більшість речовин, якими користуються в лабораторії аналітичної хімії, тією чи іншою мірою токсичні, тому працювати з ними потрібно обережно, дотримуючись загальних правил безпеки роботи в хімічній лабораторії.

Перед початком роботи студенти повинні ознайомитись із загальними та спеціальними правилами роботи в хімічній лабораторії, розписатися в журналі інструктажів з техніки безпеки і при виконанні робіт суворо їх дотримуватись.

До виконання досліду слід приступати лише після детального ознайомлення з його описом і ретельної підготовки необхідного посуду, обладнання і матеріалів.

Роботу з леткими, вогне- і вибухонебезпечними речовинами (етери і естери, бензен, спирт тощо), а також випарювання їх розчинів і прожарювання летких сполук слід виконувати тільки у витяжній шафі, вікна якої повинні бути підняті на висоту, зручну для роботи, але не більше, ніж на третину. Забороняється працювати

з цими речовинами біля відкритого полум'я. Нагрівання їх можна проводити лише на водяній бані.

Якщо рідина розлилась на столі або підлозі та спалахнула, її гасять сухим піском, ковдрою або вогнегасником. Ні в якому разі не можна задувати полум'я.

Пробірки з розчинами не можна нагрівати на відкритому полум'ї газового пальника. Їх нагрівання проводять на водяній бані.

Усі роботи з сірководнем (*отрута!*) слід виконувати тільки у витяжній шафі при увімкненій тязі. Залишки розчинів від роботи з сірководнем необхідно виливати у спеціальний посуд, який зберігається у витяжній шафі.

З концентрованими розчинами кислот та лугів слід працювати лише під тягою. Їх залишки виливають у спеціальний посуд у витяжній шафі. Розчини та осаді, що містять сполуки меркурію, арсену (*отрута!*), стибію і аргентуму, збирають у спеціальний посуд.

Необхідно суворо дотримуватись правил роботи з електричними приладами (центрифугою, сушильною шафою, муфельною піччю тощо). Не можна залишати без догляду нагрівальні та електричні прилади.

Після закінчення роботи слід вимкнути електроприлади, вимити лабораторний посуд, що використовувався в дослідах, навесити порядок на робочому столі.

ЗАСОБИ НЕГАЙНОЇ ДОПОМОГИ ПРИ НЕЩАСНИХ ВИПАДКАХ

При легких термічних опіках обпечене місце змазують гліцерином або прикладають вату, змочену спиртом. На більш сильні опіки негайно накладають вату або марлю, сильно змочену 3 %-вим розчином таніну, таким чином звичайно вдається втамувати біль.

При попаданні на шкіру або одяг кислот і лугів необхідно промити уражене місце великою кількістю води, потім 3 %-вим розчином натрію гідрокарбонату (при попаданні кислоти) або 1—2 %-вим розчином кислоти оцтової (при попаданні лугів).

При сильних опіках кислотами і лугами після промивання водою на обпечене місце накладають пов'язку, змочену розчином, який застосовують при термічних опіках.

При попаданні бризок кислоти або лугу в очі їх промивають водою, а потім 3 %-вим розчином натрію гідрокарбонату (якщо попала кислота) або насиченим розчином кислоти борної (якщо попав луг).

При порізах склом видаляють залишки скла із ранки, обробляють її розчином йоду і перев'язують.

При будь-якому нещасному випадку студенти повинні негайно звернутися до викладача або лаборанта. Вони мають знати місце розташування протипожежних засобів і аптечок.

Частина I

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Відкриття окремих елементів або іонів, які входять до складу речовин, є основним завданням якісного аналізу. Це може досягатися за допомогою хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів. В основі хімічних методів покладено хімічні перетворення — якісні аналітичні реакції, які супроводжуються наявним аналітичним ефектом: випаданням осаду, характерним запахом чи кольором розчину або осаду. Речовину, що викликає певний аналітичний ефект, називають аналітичним реагентом.

Фізичні методи аналізу побудовані на вимірюванні залежності будь-якого фізичного параметру аналітичної проби від її складу. Фізико-хімічні методи також базуються на зміні фізичних властивостей проби після проведення відповідної хімічної реакції. З фізико-хімічних методів найбільшого поширення в якісному аналізі набули фотометричний і хроматографічний методи.

Аналітичні реакції можуть бути виконані макро-, напівмікро-, мікро- і ультрамікрометодами якісного аналізу. При цьому найчастіше їх проводять у розчинах, а іноді «сухим способом». До реакцій, які проводяться «сухим способом», відносять: реакції забарвлення полум'я, утворення забарвлених перлів бури, плавлення твердої речовини тощо. За допомогою реакцій, що перебігають у розчинах, відкривають іони, тому рівняння таких реакцій записують в іонному вигляді.

Для перебігу хімічних реакцій необхідно дотримуватись певних умов: відповідного рН середовища, достатньо великої концентрації іонів, які визначають, і температури.

Велике значення для аналізу мають специфічні хімічні реакції, що дають можливість відкриття певного іона в присутності інших іонів. Але таких реакцій небагато. Тому найчастіше використовують реакції, які дають однаковий ефект з обмеженим числом іонів. Їх називають селективними, або вибірковими.

Застосування специфічних реакцій дозволяє відкрити іони дробним методом в окремих порціях розчину, що аналізують. При цьому порядок відкриття іонів не має значення.

Якщо іони заважають визначенню один одного, то використовують систематичний хід аналізу. При цьому із складної суміші іони відокремлюють групами за допомогою групового реагенту. Груповий реагент на певну аналітичну групу — це розчин речовини, що специфічно реагує з іонами даної групи. У групі виконують подальше розділення іонів, які потім відкривають характерними реакціями.

Таблиця 1.1

Кислотно-основна класифікація катіонів

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Немає	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчинні у воді
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	Розчин 2 моль/дм³ HCl	Хлориди нерозчинні у воді
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	Розчин 1 моль/дм³ H₂SO₄ + C₂H₅OH	Сульфати нерозчинні у воді
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn (II)}, \text{Sn (IV)}, \text{As (III)}, \text{As (V)}$	Надлишок розчину NaOH конц. + 3 %-вий H₂O₂	Гідроксиди нерозчинні у воді, але розчинні в надлишку лугу
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb (III)}, \text{Sb (V)}$	Надлишок розчину NH₃ · H₂O конц.	Гідроксиди нерозчинні у воді, надлишку лугу і амоніаку
VI	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Надлишок розчину NH₃ · H₂O конц.	Гідроксиди нерозчинні у воді, надлишку лугу, але розчинні в надлишку амоніаку

Більшість катіонів заважають визначенню один одного, тому аналіз катіонів виконують за систематичним ходом аналізу. Для цього катіони поділяють на окремі аналітичні групи в залежності від групових реагентів, що використовують. Існує декілька типів класифікації катіонів на аналітичні групи: сульфідна, амоніачно-фосфатна, кислотно-основна тощо. Найбільш поширеною є кислотно-основна класифікація (табл. 1.1), яку і використовують у цьому практикумі.

КАТІОНИ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (K⁺, Na⁺, NH₄⁺)

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Типи класифікації катіонів за групами.
2. Кислотно-основна класифікація катіонів за групами.
3. Групові реагенти, їх призначення в аналізі катіонів.
4. Загальна характеристика катіонів I групи.
5. Реакції визначення катіонів K⁺, умови їх виконання.
6. Реакції визначення катіонів Na⁺, умови їх виконання.
7. Реакції визначення катіонів NH₄⁺, умови їх виконання.
8. Алгоритм аналізу суміші катіонів I аналітичної групи.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Іонний добуток води

Константа іонізації

Ступінь іонізації

Аналітичні реакції

Специфічна реакція

Селективна реакція

Реагент

*Чутливість аналітичних
реакцій*

Умови виконання реакції

*Відкриваний мінімум (*m*)*

*Гранична концентрація (*C_{min}*)*

*Граничне розведення (*W*)*

*Реагент (чистий, чистий для
аналізу, хімічно чистий)*

*Методи аналізу (макро-, напівмі-
кро-, мікро- та ультрамікро-)*

Систематичний аналіз

Дробний аналіз

Натрію гідротартрат

Натрію гексанітрокобальтат (III)

Калію гексагідроксостибат (V)

Натрію цинкуранілацетат

*Лужний розчин калію тетраіодо-
меркурату (II)*

Мікрокристалоскопічна реакція

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Предмет та завдання аналітичної хімії. Роль аналізу в контролі хімічного та фармацевтичного виробництва та якості ліків.
2. Хімічні реактиви, їх кваліфікація в залежності від ступеня чистоти.
3. Аналітичні реакції, вимоги до них. Специфічні та селективні якісні реакції.

4. Макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометоди якісного аналізу.
5. Систематичний та дробний аналіз.
6. Способи виконання аналітичних реакцій, їх характеристика, приклади.
7. Умови виконання аналітичних реакцій. Чутливість аналітичних реакцій та основні засоби її вираження: гранична концентрація (C_{\min}), граничне розведення (W), відкриваний мінімум (m), зв'язок між ними. Підвищення чутливості аналітичних реакцій.
8. При мікрокристалоскопічному визначенні іонів Ca^{2+} у вигляді CaC_2O_4 реакція перебігає вже з $0,001 \text{ см}^3$ розчину $0,001 \text{ моль/дм}^3$ CaCl_2 . Обчисліть: відкриваний мінімум (m), граничне розведення (W).
9. Для реакції визначення іонів K^+ з $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ граничне розведення (W) дорівнює 1:1000. Обчисліть граничну концентрацію (C_{\min}), при якій іони K^+ можна визначити з цим реагентом.
10. Обчисліть граничне розведення (W) при визначенні іонів Mg^{2+} мікрокристалоскопічною реакцією з Na_2HPO_4 , якщо відкриваний мінімум $m = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$, а об'єм розчину, який взято для аналізу — $0,05 \text{ см}^3$.
11. Теорія сильних електролітів. Коефіцієнт активності.
12. Слабкі електроліти. Ступінь іонізації. Фактори, що впливають на ступінь іонізації.
13. Константа іонізації та її показник. Фактори, що впливають на величину константи іонізації.
14. Обчисліть молярність розчину кислоти оцтової, якщо його $\text{pH} = 3,65$.
15. Обчисліть pH , ступінь іонізації та частку неіонізованих молекул (%) у розчині $0,4 \text{ моль/дм}^3$ кислоти нітритної.
16. Обчисліть pH $0,2 \%$ -вого розчину кислоти нітратної.
17. Обчисліть $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]$, pH і pOH 10% -вого розчину кислоти мурашиної.
18. Обчисліть $[\text{H}^+]$, pH у $0,1 \%$ -вих розчинах перхлоратної та гіпохлоритної кислот.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Катіони I аналітичної групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+) мають великі радіуси, тому у них мала поляризаційна здатність. Вони

утворюють сполуки з іонним типом хімічного зв'язку, які добре розчиняються у воді. Унаслідок цього I аналітична група катіонів не має групового реагенту.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакція катіонів калію

1. Дія розчину натрію гідротартрату $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

До 3—4 крапель розчину солі калію додають 3—4 краплі розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ і потирають внутрішню стінку пробірки скляною паличкою. Відзначають колір осаду, що утворився.

Осад, що утворився, змочують і за допомогою піпетки переносять у три пробірки. Досліджують розчинність осаду в мінеральній кислоті (HCl або H_2SO_4), лузі (NaOH або KOH) і гарячій дистильованій воді.

2. Дія розчину натрію гексанітрокобальтату (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

До 2—3 крапель розчину солі калію додають 2 краплі розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Відзначають колір осаду, що утворився.

3. Мікрокристалоскопічна реакція

На предметне скло наносять краплю розчину солі калію і випарюють досуха на водяній бані. Після охолодження до сухого залишку додають краплю розчину $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ і кристали, що утворилися, розглядають під мікроскопом. Відзначають колір та форму кристалів.

4. Реакція забарвлення полум'я солями калію

Очищеною і розжареною ніхромовою петлею підхоплюють лентку сіль калію і вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника.

Полум'я, забарвлене солями калію в присутності солей натрію розглядають крізь синє скло. Відзначають колір полум'я.

Реакції катіонів натрію

1. Дія розчину калію гексагідроксостибату (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

До 3—4 крапель розчину солі натрію додають 3—4 краплі роз-

чину $K[Sb(OH)_6]$, потирають внутрішню стінку пробірки скляною паличкою. Відзначають колір осаду, що утворився.

Осад збовтують і за допомогою піпетки переносять у дві пробірки. Досліджують розчинність осаду в розчині натрію (калію) гідроксиду та в гарячій дистильованій воді.

Випробовують відношення реагенту $K[Sb(OH)_6]$ до розчину 2 моль/дм³ HCl . До 2—3 крапель розчину $K[Sb(OH)_6]$ додають 2 краплі розчину 2 моль/дм³ HCl . Відзначають колір та структуру осаду, що утворився. Визначають умови виявлення катіонів Na^+ з $K[Sb(OH)_6]$.

2. Мікрокристалоскопічна реакція

На предметне скло наносять краплю розчину солі натрію і обережно випарюють майже досуха на водяній бані. Після охолодження поруч із сухим залишком наносять краплю розчину $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ і з'єднують їх скляною паличкою. Кристали, що утворилися, розглядають під мікроскопом. Відзначають колір та форму кристалів.

3. Реакція забарвлення полум'я солями натрію

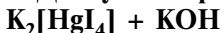
Очищеною і розжареною ніхромовою петлею підхоплюють лютку сіль натрію і вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника. Відзначають колір полум'я.

Реакції іонів амонію

1. Дія лугів

До 3—4 крапель розчину солі амонію додають 3—4 краплі 2 моль/дм³ розчину $NaOH$ або KOH і нагрівають на водяній бані. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папір, не торкаючись пробірки. Відзначають зміну кольору індикаторного паперу.

2. Дія лужного розчину калію тетраїодомеркурату (II)



До 2—3 крапель розведеного розчину солі амонію додають 2—3 краплі розчину калію тетраїодомеркурату (II). Відзначають колір осаду або розчину.

3. Реагування солей амонію на нагрівання

У фарфоровий човник кладуть декілька кристалів амонію хлориду і нагрівають у полум'ї газового пальника. Відзначають аналітичний ефект.

4. Реагування катіонів амонію на дію реагентів, які використовують для виявлення катіонів калію і натрію

До 2—3 крапель розчину солі амонію додають відповідно по

2—3 краплі розчинів $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ та $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Відзначають колір осадів, що утворилися, та роблять відповідні висновки про неможливість виявлення катіонів калію і натрію у присутності катіонів амонію.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакція на катіони K^+

Дія натрію тетрафенілборату $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (ДФУ, с. 80—81).

Реакція на катіони Na^+

Дія розчину кислоти (*RS*)-2-метокси-2-фенілоцтової $\text{H}_5\text{C}_6\text{—CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$ (ДФУ, с. 71).

Реакції на катіони NH_4^+

1. Послідовна дія магнію оксиду MgO та натрію кобальтонітри-ту $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (ДФУ, с. 68).

2. Дія магнію оксиду MgO та срібно-марганцевого паперу (ДФУ, с. 75).

Лабораторна робота №2

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні спостереження і випробування

Проба, яку аналізують, може бути сухою (у вигляді основ, солей та їх сумішей) або у вигляді розчину. Її уважно розглядають і описують зовнішній вигляд (колір, форму кристалів, запах тощо). При аналізі сухої проби перевіряють її розчинність у воді і визначають рН середовища за допомогою універсального індикаторного паперу. Якщо проба добре розчинна у воді і має кислотну реакцію середовища, то можлива присутність катіонів амонію (пояснить).

Виконують реакцію забарвлення полум'я. Очищеною і розжареною ніхромовою петлею підхоплюють частину сухої проби і вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника. Якщо пробу беруть у вигляді розчину, його попередньо випаровують досуха.

Роблять припущення про можливий склад проби.

2. Визначення катіонів амонію дробним методом

2.1. Дія лугів

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 6—8 крапель 2 моль/дм³ розчину NaOH або KOH і нагрівають. До отвору про-

бірки підносять вологий червоний лакмусовий папір, не торкаючись її стінки. Зміна кольору паперу на синій вказує на присутність катіонів NH_4^+ .

2.2. Дія лужного розчину калію тетраїодомеркурату (II)

$\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 3—5 крапель розчину калію тетраїодомеркурату (II).

3. Визначення катіонів калію

3.1. Приготування розчину для визначення катіонів калію

До 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель 2 моль/дм³ розчину Na_2CO_3 або NaOH . Пробірку з розчином нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти). Після видалення іонів амонію до розчину додають краплями 2 моль/дм³ розчин кислоти оцтової до нейтральної реакції (проба з універсальним індикаторним папером), упарюють на водяній бані і охолоджують.

3.2. Виявлення катіонів калію дією розчину натрію гідротартрату $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

До 2 крапель розчину, одержаного за п. 3.1, додають 3—4 краплі розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, потирають внутрішню стінку пробірки скляною паличкою.

3.3. Виявлення катіонів калію дією розчину натрію гексанітрокобальтату (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

До 3—4 крапель розчину, одержаного за п. 3.1, додають 2 краплі розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

3.4. Виявлення катіонів калію мікрокристалоскопічною реакцією

На предметне скло наносять краплю розчину, одержаного за п. 3.1, обережно випарюють на водяній бані досуха. Після охолодження поруч із сухим залишком наносять краплю розчину $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ і з'єднують їх скляною паличкою, розглядають кристали, що утворюються під мікроскопом.

4. Визначення катіонів натрію

4.1. Підготування розчину для визначення катіонів натрію

До 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель 2 моль/дм³ розчину K_2CO_3 або KOH . Пробірку з розчином нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти). Після видалення іонів амонію до одержаного розчину додають краплями

2 моль/дм³ розчин кислоти оцтової до нейтральної реакції (проба з універсальним індикаторним папером), упарюють на водяній бані і охолоджують.

4.2. Виявлення катіонів натрію дією розчину калію гексагідроксостибату (V) $K[Sb(OH)_6]$

До 3—4 крапель розчину, одержаного за п. 4.1, додають 3—4 краплі розчину $K[Sb(OH)_6]$ і потирають внутрішню стінку пробірки скляною паличкою.

4.3. Виявлення катіонів натрію мікрокристалоскопічною реакцією

На предметне скло наносять краплю розчину, одержаного за п. 4.1, обережно випаровують на водяній бані майже досуха. Після охолодження, поруч з сухим залишком наносять краплю $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, з'єднують їх скляною паличкою, розглядають кристали, що утворюються, під мікроскопом.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чому катіони першої аналітичної групи не мають групового реагенту?
2. Яка реакція на іони NH_4^+ специфічна? Напишіть рівняння реакції.
3. Які іони заважають визначенню іонів NH_4^+ з лужним розчином калію тетраїодомеркурату (II)? Відповідь обґрунтуйте.
4. Чому іони NH_4^+ заважають визначенню іонів K^+ з $NaHC_4H_4O_6$? Відповідь обґрунтуйте.
5. Чому іони NH_4^+ заважають визначенню іонів Na^+ з $K[Sb(OH)_6]$? Відповідь обґрунтуйте.
6. Як визначити іони K^+ та Na^+ у присутності іонів NH_4^+ ? Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

1. Na^+ , NH_4^+ , H^+ .
2. K^+ , OH^- , NH_4^+ .
3. Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

КАТІОНИ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (Pb²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺)

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Загальна характеристика катіонів II аналітичної групи.
2. Груповий реагент. Умови осадження катіонів II аналітичної групи груповим реагентом.
3. Відокремлення і виявлення катіонів плюмбуму в ході аналізу.
4. Відокремлення катіонів аргентуму в ході аналізу та виявлення катіонів меркурію (I).
5. Виявлення катіонів аргентуму в ході аналізу.
6. Алгоритм систематичного ходу аналізу суміші катіонів II аналітичної групи.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Розчини насичені, ненасичені, пересичені

Умови осадження

Розчинність

Добуток розчинності

Відокремлення катіонів

Виявлення катіонів

Груповий реагент

Комплексоутворення

Повнота осадження

Реакції диспропорціонування

Руйнування комплексів

Центрифугування

Центрифугат

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Розчини насичені, ненасичені, пересичені, умови їх утворення.
2. Добуток розчинності K_S , розчинність, зв'язок між ними. Розрахунки розчинності S (моль/дм³), P (г/дм³) за добутком розчинності.
3. Зв'язок між іонним добутком і добутком розчинності. Умови утворення осадів.
4. Вплив різних факторів на повноту осадження іонів.
5. Чому при осадженні іонів слід уникати додавання великого надлишку осадник?
6. Оберіть умови осадження катіонів II аналітичної групи груповим реагентом.

7. У якій послідовності будуть осаджуватися груповим реагентом катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} ?
8. Обчисліть розчинність AgCl (г/дм³) у воді.
9. Обчисліть розчинність PbCl_2 (г/дм³) у воді.
10. Обчисліть розчинність Hg_2Cl_2 (моль/дм³) у воді.
11. Катіони Pb^{2+} осаджують сульфат-іонами, концентрація яких дорівнює $1 \cdot 10^{-2}$ г/дм³. Яка концентрація іонів Pb^{2+} залишиться у розчині?

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Катіони II аналітичної групи (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) утворюють малорозчинні галогеніди (виняток — AgF), хромати, карбонати тощо, унаслідок високої поляризувальної дії цих катіонів.

Груповий реагент — 2 моль/дм³ розчин HCl — осаджує катіони II аналітичної групи у вигляді хлоридів.

Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення і осадження, а для катіонів Hg_2^{2+} також реакції диспропорціонування.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення катіонів II групи Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .

1. Дія 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної HCl

До 2—3 крапель розчинів солей аргентуму, плюмбуму, меркурію (I) додають по 2—3 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів у розчині амоніаку та надлишку розчину кислоти хлоридної.

2. Дія розчину натрію сульфіді Na_2S або тіоацетаміді



До 2—3 крапель розчинів солей аргентуму, плюмбуму, меркурію (I) додають по 2—3 краплі розчину натрію сульфіді або тіоацетаміді. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів, що утворилися, у розведений кислоті нітратній при нагріванні.

3. Дія розчинів лугів NaOH або KOH

До 2—3 крапель розчинів солей аргентуму, плюмбуму, меркурію (I) додають по 2—3 краплі розчину натрію або калію гідроксиду. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Осади ділять на 3 частини і досліджують їх розчинність у розчині амоніаку, розведений кислоті нітратній і надлишку розчину натрію або калію гідроксиду.

4. Дія розчину калію йодиду KI

До 2—3 крапель розчинів солей аргентуму, плюмбуму, меркурію (I) додають по 2—3 краплі розчину калію йодиду. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Осад плюмбуму йодиду ділять на дві частини. До однієї додають 3—4 краплі розведеної кислоти оцтової, до другої — 10 крапель дистильованої води. Пробірки нагрівають, а потім охолоджують. Відзначають різницю в характері осадів, що утворилися.

5. Дія розчину амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

До 2—3 крапель розчинів солей аргентуму, плюмбуму, меркурію (I) додають спочатку по 3 краплі, а потім надлишок розчину амоніаку.

Відзначають ефект, що спостерігається.

Розчин, що містить $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -іони, ділять на дві частини, до однієї додають 2 моль/дм³ розчин HNO_3 до кислої реакції середовища, а до другої — 3 краплі розчину калію йодиду. Відзначають колір осадів, що утворилися.

6. Дія розчину калію хромату K_2CrO_4

До 2—3 крапель розчинів солей аргентуму, плюмбуму, меркурію (I) додають по 2—3 краплі розчину калію хромату. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Осад плюмбуму хромату ділять на дві частини і досліджують його розчинність у 2 моль/дм³ розчинах HNO_3 та NaOH.

7. Дія карбонатів Na_2CO_3 або K_2CO_3

До 2—3 крапель розчинів солей аргентуму, плюмбуму, меркурію (I) додають по 2—3 краплі розчину натрію або калію карбонату. Відзначають колір осадів, що утворилися.

8. Дія сульфатів на катіони плюмбуму

До 2—3 крапель розчину солі плюмбуму додають 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної. Відзначають колір осаду, що утворився.

Осад ділять на дві частини і досліджують його розчинність у 2 моль/дм³ розчині NaOH та 30 %-вому розчині CH₃COONH₄.

Лабораторна робота №2

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ

СУМІШІ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні спостереження та випробування (див. с. 11)

2. Осадження хлоридів катіонів II групи

До 8—10 крапель досліджуваного розчину додають 8—10 крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної, перемішують та центрифугують. У центрифугаті перевіряють повноту осадження. Якщо при додаванні до центрифугату кислоти хлоридної утворюється осад, то осадження повторюють. (При цьому повне осадження катіонів плюмбуму не досягається). Осад промивають 10 краплями холодної води, що підкислена 2 краплями 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної, і відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат не досліджують.

3. Видалення та виявлення катіонів плюмбуму

Осад обробляють 8—10 краплями дистильованої води, нагрівають на водяній бані та швидко центрифугують. Осад відокремлюють центрифугуванням. У центрифугаті виявляють іони плюмбуму дією розчинів калію хромату або калію йодиду.

Якщо іони плюмбуму виявлені, їх відокремлюють промиванням осаду порціями гарячої води до повного видалення. Негативна реакція на іони плюмбуму у центрифугаті (реактив — розчин калію хромату) вказує на їх відсутність.

4. Видалення катіонів аргентуму та виявлення катіонів меркурію (I)

Одержаний за п. 3 осад обробляють концентрованим розчином амоніаку (6—9 крапель). Почорніння осаду вказує на присутність катіонів меркурію (I).

Осад відокремлюють центрифугуванням і переносять у склянку для відходів солей меркурію. Центрифугат аналізують на присутність катіонів Ag⁺.

5. Виявлення катіонів аргентуму

До центрифугату, одержаного за п. 4, додають концентровану кислоту нітратну до кислої реакції середовища. Утворення білого осаду або каламуті вказує на присутність катіонів аргентуму.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Як 2 моль/дм³ розчин кислоти хлоридної реагує з катіонами II аналітичної групи? Напишіть рівняння реакцій.
2. Чому для осадження катіонів II аналітичної групи використовують 2 моль/дм³ розчин HCl, а не більш концентрований?
3. Яку властивість PbCl₂ використовують для відокремлення катіонів плумбуму у систематичному ході аналізу?
4. Якими реагентами відкривають Pb²⁺ у систематичному ході аналізу? Напишіть рівняння реакцій.
5. Яким реагентом можна розділити хлориди аргентуму та меркурію (I) і водночас виявити катіони меркурію (I)? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
6. Як виявляють катіони аргентуму у систематичному ході аналізу?
7. Як реагують катіони Pb²⁺ з сульфат-іонами?
8. Дією яких реагентів можна підтвердити амфотерні властивості плумбуму гідроксиду? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. Ag⁺, Pb²⁺.
2. Ag⁺, Hg₂²⁺.
3. Pb²⁺, Hg₂²⁺.

КАТІОНИ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺)

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Загальна характеристика катіонів III аналітичної групи.
2. Груповий реагент на катіони III аналітичної групи. Умови його застосування.
3. Послідовність осадження катіонів III аналітичної групи груповим реагентом.
4. Переведення сульфатів катіонів III групи у карбонати.
5. Розчинення карбонатів III групи в кислотах.
6. Реакції виявлення катіонів Ba²⁺, умови їх виконання.
7. Реакції виявлення катіонів Sr²⁺, умови їх виконання.
8. Реакції виявлення катіонів Ca²⁺, умови їх виконання.

9. Алгоритм систематичного ходу аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Добуток розчинності

Розчинність

Розчини насичені

Розчини ненасичені

Розчини пересичені

Важкорозчинні сполуки

Переосадження осадів

«Гіпсова вода»

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Умови перетворення одних малорозчинних сполук у інші.
2. Дробне осадження.
3. Чому до складу групового реагенту на III аналітичну групу катіонів входить етиловий спирт?
4. Укажіть, в якій послідовності осаджуються катіони Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} груповим реагентом?
5. Чому в систематичному ході аналізу малорозчинні сульфати катіонів III аналітичної групи переводять ще в менш розчинні карбонати?
6. Як переводять CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 у розчин? Чому не можна використовувати мінеральні кислоти?
7. Чому в оцтовокислом середовищі утворюється тільки осад BaCrO_4 ? Як ці властивості використовують у систематичному ході аналізу суміші катіонів III групи?
8. Як визначають катіони стронцію у систематичному ході аналізу? Чому катіони кальцію не заважають їх визначенню?
9. За допомогою якого реагенту відокремлюють катіони стронцію від іонів кальцію, які реакції при цьому перебігають?
10. Обчисліть розчинність CaC_2O_4 у воді (моль/дм³ та г/дм³).
11. Обчисліть розчинність SrCO_3 у воді (г/дм³).
12. Обчисліть величину $K_S \text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, якщо концентрація солі в її насиченому розчині дорівнює $2,04 \cdot 10^{-8}$ г/дм³.
13. Чи утворюється осад, якщо змішати рівні об'єми 0,05 моль/дм³ розчину Na_2SO_4 і 0,01 моль/дм³ розчину BaCl_2 ? Відповідь обґрунтуйте.
14. Чи утворюється осад, якщо змішати рівні об'єми 0,01 моль/дм³ розчину CaCl_2 і 0,005 моль/дм³ розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$? Відповідь обґрунтуйте.

15. За допомогою величини K_s обґрунтуйте, чому іони Ba^{2+} та Sr^{2+} утворюють осад з «гіпсовою водою», а іони Ca^{2+} не утворюють.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Катіони III аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} і Ca^{2+}) мають високу поляризаційну дію, тому більшість солей цих катіонів (фосфати, карбонати, сульфати тощо) малорозчинні у воді.

Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є розчин 1 моль/дм³ H_2SO_4 у присутності етилового спирту, який знижує розчинність сульфатів катіонів цієї групи і забезпечує повноту їх осадження.

Осад сульфатів катіонів III групи переводять в осад карбонатів і розчиняють його в кислоті оцтовій. В оцтовокислому розчині визначають окремі катіони, при цьому використовують різну розчинність їх сполук та реакції осадження.

Катіони Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} мають сталий ступінь окиснення, тому реакції окиснення та відновлення для них не характерні.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення катіонів III групи Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

1. Дія 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної H_2SO_4

До 2—3 крапель розчинів солей кальцію, барію, стронцію поспідовно додають по 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, та по 3—5 крапель етилового спирту. Відзначають колір осадів, що утворилися, та пояснюють, чому кількість осаду найбільша у випадку BaSO_4 .

Досліджують розчинність осадів у розчинах мінеральної та оцтової кислот.

2. Дія «гіпсової води» (насиченого розчину кальцію сульфату CaSO_4)

До 2—3 крапель розчину солей барію, стронцію, кальцію додають по 3—4 краплі «гіпсової води».

Відзначають колір осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів у розчинах мінеральної та оцтової кислот.

3. Дія розчину натрію карбонату Na_2CO_3

До 2—3 крапель розчинів солей барію, стронцію, кальцію додають 2—3 краплі розчину натрію карбонату. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів у розчинах мінеральної та оцтової кислот.

4. Дія розчину калію хромату K_2CrO_4

До 2—3 крапель розчинів солей барію, стронцію, кальцію додають по 2—3 краплі розчину калію хромату. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів у розчинах мінеральної та оцтової кислот.

5. Мікроскопична реакція на катіони кальцію.

На предметне скло наносять краплю розчину солі кальцію, додають 1 краплю 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, упарюють на водяній бані до появи кромки по межах краплі та розглядають її під мікроскопом. Відзначають колір та форму кристалів, що утворюються.

6. Реакція забарвлення полум'я солями барію, стронцію, кальцію

Очищеною розжареною ніхромовою петлею підхоплюють летку сіль відповідного катіону і вносять у безбарвне полум'я газового пальника. Відзначають колір полум'я.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакції на катіони Ca^{2+}

1. Дія розчину гліоксальгідроксіаніду (ДФУ, с. 70).
2. Дія розчину калію фероціаніду $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ДФУ, с. 70).

Лабораторна робота № 2

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ

СУМІШІ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні випробування та спостереження (див. с. 11)

2. Дія групового реагенту

До 30—40 крапель досліджуваного розчину додають послідовно по 10—15 крапель 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної та етилового спирту і перемішують.

Суміш нагрівають на водяній бані, охолоджують і центрифугують. Перевіряють повноту осадження. Після досягнення повноти осадження центрифугат відкидають, осад промивають дистильованою водою, що підкислена 3—4 краплями кислоти сульфатної. Осад відокремлюють центрифугуванням, центрифугат відкидають.

3. Переведення сульфатів катіонів III аналітичної групи в карбонати

До одержаного за п. 2 осаду сульфатів катіонів III групи додають 15—20 крапель насиченого розчину натрію карбонату та нагрівають на киплячій водяній бані протягом 10—15 хв при постійному перемішуванні склянкою паличкою, охолоджують, центрифугують. Центрифугат відкидають. Операцію переосадження сульфатів у карбонати повторюють ще двічі.

Для контролю повноти перетворення сульфатів у карбонати до невеликої частки осаду додають декілька крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної. Розчинення осаду вказує на повне перетворення сульфатів у карбонати. Якщо осад не повністю розчинився, то операцію переосадження повторюють. Осад карбонатів промивають холодною дистильованою водою і центрифугують. Центрифугат відкидають.

4. Розчинення осаду карбонатів

Одержаний за п. 3 осад розчиняють у 15—20 краплях розчину 2 моль/дм³ кислоти оцтової при нагріванні на водяній бані.

5. Виявлення і відокремлення катіонів барію

До 2—3 крапель одержаного за п. 4 розчину додають 2 краплі розчину калію хромату. Утворення жовтого осаду вказує на присутність іонів барію.

Якщо іони барію присутні, то до всього розчину, одержаного за п. 4, додають розчин калію хромату в такій кількості, щоб рідина над осадом була забарвлена в жовтий колір. Перевіряють повноту осадження ВаCrO₄. Осад відокремлюють центрифугуванням і відкидають.

6. Виявлення і відокремлення катіонів стронцію

До 3—4 крапель одержаного за п. 5 центрифугату додають 3—4 краплі «гіпсової води», нагрівають на водяній бані протягом

1—2 хв і залишають на 5—10 хв. Утворення білої каламуті вказує на присутність іонів стронцію.

Якщо іони стронцію присутні, то до одержаного за п. 5 центрифугату додають полуторний об'єм насиченого розчину амонію сульфату і нагрівають на водяній бані протягом 10—15 хв. Суміш центрифугують і осад не аналізують.

7. Визначення катіонів кальцію

До 2—3 крапель одержаного за п. 6 центрифугату додають 2—3 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти оцтової і 4—5 крапель розчину амонію оксалату. Утворення білого осаду вказує на присутність катіонів Ca²⁺.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чому до складу групового реагенту на III групу катіонів поряд з 1 моль/дм³ розчином H₂SO₄ входить етиловий спирт? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій взаємодії катіонів III групи з груповим реагентом.
2. Для чого у систематичному ході аналізу сульфати катіонів III групи переводять у карбонати? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
3. Чому суміш карбонатів BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃ розчиняють у кислоті оцтової? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
4. Чому катіони Ba²⁺ визначають і відокремлюють першими у систематичному ході аналізу суміші катіонів III групи? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
5. Чому катіони Ba²⁺ заважають, а катіони Ca²⁺ не заважають визначенню катіонів Sr²⁺ з «гіпсовою водою»? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
6. Чому катіони Ba²⁺ та Sr²⁺ заважають визначенню катіонів Ca²⁺ з (NH₄)₂C₂O₄? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
7. Які реакції використовують для визначення та відокремлення іонів Sr²⁺ у систематичному ході аналізу суміші катіонів Sr²⁺, Ca²⁺? Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. Sr²⁺, Ca²⁺.
2. Ba²⁺, Sr²⁺.
3. Ba²⁺, Ca²⁺.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I—III АНАЛІТИЧНИХ ГРУПИ (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Попередні спостереження та випробування при аналізі суміші катіонів I—III аналітичних груп.
2. Дробне визначення катіонів NH_4^+ .
3. Підготовка суміші, яку аналізують, до визначення катіонів K^+ .
Визначення катіонів K^+ .
4. Підготовка суміші, яку аналізують, до визначення катіонів Na^+ .
Визначення катіонів Na^+ .
5. Визначення та відокремлення катіонів II аналітичної групи дією групового реагенту.
6. Визначення та відокремлення катіонів III аналітичної групи дією групового реагенту.
7. Дія катіонів Pb^{2+} , що заважає в ході аналізу суміші катіонів III групи, та її усунення.
8. Особливості аналізу суміші катіонів I—III аналітичних груп з осадом.
9. Алгоритм систематичного ходу аналізу суміші катіонів I—III аналітичних груп без осаду та з осадом.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Попередні спостереження

Попередні дослідження

Дробне визначення

Дробне осадження

Промивання

Втрата на розчинність

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Чому аналіз суміші катіонів слід починати з попередніх досліджень?
2. Чому в ході аналізу суміші катіонів I—III груп спочатку визначають іони NH_4^+ ?
3. Чому при підготовці розчину, який аналізують, для визначення

катіонів Na^+ і K^+ додають розчини K_2CO_3 або KOH , Na_2CO_3 або NaOH відповідно? Напишіть рівняння реакцій.

- Обчисліть концентрацію іонів Ag^+ у розчині після відокремлення їх груповим реагентом — 2 моль/дм³ розчином HCl .
- Обчисліть концентрацію іонів Pb^{2+} у розчині після відокремлення катіонів II групи груповим реагентом — 2 моль/дм³ розчином HCl .
- Обчисліть концентрацію іонів Pb^{2+} у розчині після осадження їх 1 моль/дм³ розчином H_2SO_4 .
- Обчисліть, яка концентрація SO_4^{2-} -іонів необхідна для осадження іонів Ba^{2+} і Ca^{2+} , якщо їх концентрація у розчині дорівнює 0,01 моль/дм³.
- Обчисліть концентрацію SO_4^{2-} -іонів, при якій можливе дробне осадження іонів Ba^{2+} та Ca^{2+} , якщо їх концентрації у розчині дорівнюють 0,01 моль/дм³.
- Обчисліть концентрацію іонів Ca^{2+} (г/дм³) у розчині після їх осадження $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- При якій концентрації іонів CO_3^{2-} осад BaSO_4 можна перевести в BaCO_3 ?
- Обчисліть, яка маса осаду AgCl розчиниться, якщо його промити 100 см³ води.
- Обчисліть, яка маса осаду BaSO_4 розчиниться, якщо його промити 4 рази окремими порціями води по 20 см³.
- Який об'єм води слід використовувати для промивання осаду SrSO_4 , якщо маса осаду, що втрачається за рахунок розчинності не повинна перевищувати 0,0002 г?

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

При аналізі суміші катіонів I—III аналітичних груп спочатку відзначають зовнішній вигляд проби, яку аналізують (розчин без осаду або з осадом, його колір, форму кристалів тощо). Потім проводять попередні дослідження: визначають рН середовища, реакції забарвлення полум'я, які дозволяють зробити висновки про наявність або відсутність певних іонів.

Катіони I групи визначають за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів I аналітичної групи.

При аналізі розчину без осаду в окремій його порції проводять пробу на присутність катіонів II групи. Якщо вони присутні, то їх осаджують груповим реагентом. Осад хлоридів катіонів II аналітичної групи відокремлюють центрифугуванням і аналізують за схемою аналізу суміші катіонів II аналітичної групи.

У центрифугаті проводять пробу на III групу катіонів з розчином 1 моль/дм³ H₂SO₄ у присутності етилового спирту. Якщо катіони III групи присутні, то їх осаджують у вигляді відповідних сульфатів. При цьому катіони Pb²⁺, що залишилися в центрифугаті після відокремлення катіонів II групи груповим реагентом, також осаджуються. Осад сульфатів (PbSO₄, BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄) обробляють 30 %-вим розчином амонію ацетату до повного видалення PbSO₄.

Осад сульфатів катіонів III аналітичної групи аналізують за схемою аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

При аналізі суміші катіонів I—III груп з осадом катіони I групи визначають із окремих порцій скаламученої проби, яку аналізують, за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів I групи.

Для визначення катіонів II—III груп до окремої порції суміші, що аналізують, послідовно додають 2 моль/дм³ розчин HCl, етиловий спирт та 1 моль/дм³ розчин H₂SO₄. При цьому в осаді залишаються сполуки катіонів II та III аналітичних груп, а в розчині — катіони I групи.

Для відокремлення та визначення катіонів Pb²⁺ осад обробляють гарячою водою. До осаду, що залишився, додають надлишок розчину амоніаку, в якому розчиняються осадки сполук аргентуму, а почорніння осаду вказує на присутність катіонів Hg₂²⁺. Суміш центрифугують і в центрифугаті дією концентрованої HNO₃ визначають катіони Ag⁺, а осад обробляють при нагріванні бромною водою у присутності HCl для відокремлення суміші HgNH₂Cl та Hg. Осад, що залишився, аналізують як і у випадку суміші без осаду.

Лабораторна робота

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I—III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Аналіз суміші катіонів I—III аналітичних груп виконують різними шляхами, які залежать від наявності або відсутності в розчині, який аналізують, осаду.

Аналіз розчину без осаду

1. Попередні спостереження та дослідження (див. с. 11)

2. Виявлення катіонів амонію дробним методом

До 3—4 крапель досліджуваного розчину додають 3—4 краплі 2 моль/дм³ розчину NaOH або KOH, нагрівають на водяній бані. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папір, не торкаючись пробірки. Зміна кольору паперу з червоного на блакитний вказує на присутність катіонів амонію.

3. Виявлення катіонів калію

До 5—6 крапель досліджуваного розчину додають 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад оксидів, карбонатів, основних солей катіонів II та III груп відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба з лакмусовим папером), концентрують упарюванням і виявляють іони калію реакціями з $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Виявлення катіонів натрію

До 5—6 крапель досліджуваного розчину додають 4—5 крапель 1 моль/дм³ розчину калію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад оксидів, основних солей та карбонатів катіонів II та III груп відокремлюють центрифугуванням.

Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба з лакмусовим папером), концентрують упарюванням і виявляють іони натрію реакціями з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ та $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

5. Проба на присутність у розчині катіонів II аналітичної групи

До 3—5 крапель досліджуваного розчину додають 5—6 крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної.

Утворення білого осаду або помутніння вказує на присутність у розчині катіонів II аналітичної групи.

6. Відокремлення катіонів II аналітичної групи

До 30—35 крапель досліджуваного розчину додають 3—4 краплі концентрованої кислоти хлоридної, перемішують склянкою паличкою, центрифугують та перевіряють повноту осадження.

Осад промивають дистильованою водою, підкисленою 2 краплями 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної. В осаді — хлориди катіонів II групи, в центрифугаті — катіони I і III аналітичних груп та катіони Pb^{2+} , які не повністю осаджуються кислотою хлорводневою.

Осад аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу катіонів II аналітичної групи.

7. Проба на присутність у розчині катіонів III аналітичної групи
До 3—4 крапель центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 3—5 крапель етилового спирту та 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної та перемішують.

Суміш нагрівають на водяній бані.

Утворення осаду вказує на присутність катіонів III аналітичної групи.

8. Відокремлення катіонів III аналітичної групи

До центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 20—25 крапель етилового спирту та 1 моль/дм³ розчину H₂SO₄ та перемішують.

Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хв, центрифугують і перевіряють повноту осадження.

9. Відокремлення пловбуму сульфату

Осад, одержаний за п. 8, обробляють на водяній бані 15—20 краплями 30 %-вого розчину CH₃COONH₄, центрифугують і промивають дистильованою водою до негативної реакції на іони Pb²⁺ (проба з K₂CrO₄).

Осад сульфатів катіонів III групи аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Аналіз розчину з осадом

1. Попередні спостереження і випробування (див. с. 11)

Окрему пробу досліджуваної суміші відбирають після її ретельного каламучування скляною паличкою.

2. Визначення катіонів NH₄⁺ дробним методом у досліджуваній суміші

В окремих порціях досліджуваної суміші визначають іони NH₄⁺ характерною реакцією з розчином NaOH або KOH.

3. Виявлення катіонів калію

До 5—6 крапель досліджуваної суміші додають 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад відділяють центрифугуванням.

Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба з лакмусовим папером), концентрують упаруванням, охолоджують і визначають іони калію реакціями з NaHC₄H₄O₆ та Na₃[Co(NO₂)₆].

4. Виявлення катіонів натрію

До 5—6 крапель досліджуваної суміші додають 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину калію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба з лакмусовим папером), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають іони натрію реакціями з $K[Sb(OH)_6]$ та $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$.

5. Відділення катіонів II та III аналітичних груп

Відбирають у конічну пробірку 30—35 крапель досліджуваної суміші, нагрівають до кипіння, додають 3—4 краплі концентрованої HCl ($pH \approx 2$), перемішують скляною паличкою і знову нагрівають. Охолоджену суміш центрифугують і перевіряють повноту осадження катіонів II аналітичної групи. До цієї суміші додають по 10—15 крапель етилового спирту та 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної і перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хв, охолоджують і центрифугують. Перевіряють повноту осадження катіонів III аналітичної групи. Осад відділяють центрифугуванням, промивають дистильованою водою, підкисленою 3—4 краплями 1 моль/дм³ розчину H_2SO_4 . У центрифугаті — катіони I аналітичної групи, в осаді — хлориди II групи, сульфати III групи і $PbSO_4$.

6. Виявлення і видалення катіонів п्लомбуму

Осад, одержаний за п. 5, обробляють 8—10 краплями дистильованої води і нагрівають на водяній бані при помішуванні протягом 2—3 хвилин. Суміш центрифугують та охолоджують. У центрифугаті виявляють іони п्लомбуму дією розчинів KI або K_2CrO_4 .

Якщо іони п्लомбуму виявлені, то їх відокремлюють промиванням осаду кількома порціями гарячої води до повного видалення іонів п्लомбуму (негативна реакція з K_2CrO_4). Центрифугат відкидають, осад аналізують.

7. Відокремлення і виявлення катіонів ртуті (I)

До осаду, одержаного за п. 6, додають 10—15 крапель 25 %-вого розчину амоніаку і ретельно перемішують. Почорніння осаду вказує на присутність іонів ртуті (I). Осад відділяють центрифугуванням. У центрифугаті визначають іони аргентуму.

8. Визначення іонів аргентуму

До 2—3 крапель одержаного за п. 7 центрифугату додають краплями концентровану кислоту нітратну (до кислої реакції). Утво-

рення білого осаду або каламуті вказує на присутність іонів аргентуму в розчині.

9. Відокремлення суміші Hg і HgNH₂Cl

Осад, одержаний за п. 7, переносять у фарфорову чашку, обробляють при нагріванні 10—15 краплями бромної води в присутності HCl і перемішують. Суміш кип'ячать до зникнення чорних частинок в осаді і видалення надлишку бромю. Після охолодження суміш центрифугують. Центрифугат відкидають. В осаді — сульфати катіонів III аналітичної групи і PbSO₄.

10. Відокремлення PbSO₄

Осад, одержаний за п. 9, обробляють при нагріванні на водяній бані 15—20 краплями 30 %-вого розчину амонію ацетату, центрифугують і промивають дистильованою водою до негативної реакції на катіони плюмбуму (проба з K₂CrO₄).

11. Визначення катіонів III аналітичної групи

Осад, одержаний за п. 10, аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які катіони I—III аналітичних груп забарвлюють полум'я газового пальника і в які кольори?
2. Чому при визначенні катіонів I аналітичної групи із розчину попередньо відокремлюють катіони II та III аналітичних груп? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
3. Чому в систематичному ході аналізу суміші катіонів I—III груп спочатку відокремлюють груповим реагентом II аналітичну групу? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
4. Як відокремлюють суміш хлоридів катіонів II аналітичної групи від суміші сульфатів катіонів III аналітичної групи при аналізі розчину з осадом. Напишіть рівняння реакцій.
5. Чому катіони Pb²⁺ після відокремлення їх груповим реагентом осаджуються 1 моль/дм³ розчином H₂SO₄ сумісно з сульфатами катіонів III аналітичної групи? Напишіть рівняння реакцій.
6. Як осад PbSO₄ відокремлюють від сульфатів катіонів III аналітичної групи? Напишіть рівняння реакції.
7. Які помилки виникають у подальшому ході аналізу суміші катіонів III групи, якщо осад PbSO₄ не буде відокремлений від сульфатів катіонів III групи? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} .
2. Na^+ , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} .
3. NH_4^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} .
4. NH_4^+ , K^+ , Ag^+ , Sr^{2+} .
5. Na^+ , K^+ , Hg_2^{2+} , Sr^{2+} .

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

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Загальна характеристика катіонів IV аналітичної групи.
2. Амфотерні властивості гідроксидів катіонів IV аналітичної групи. Використання цих властивостей для відділення катіонів IV аналітичної групи в систематичному ході аналізу.
3. Груповий реагент на катіони IV аналітичної групи. Умови його застосування.
4. Використання гідролізу в аналізі катіонів IV аналітичної групи.
5. Використання окисно-відновних реакцій при виявленні катіонів IV аналітичної групи.
6. Органічні реагенти, їх використання для виявлення катіонів Al^{3+} , Zn^{2+} . Умови їх застосування.
7. Алгоритм систематичного ходу аналізу катіонів IV аналітичної групи.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Амфотерність

Окисно-відновна реакція

Гідроліз солей

Буферний розчин

Буферна дія

Буферна місткість

Органічні реагенти в аналізі

Внутрішньокмлексні сполуки

Реакція Гутцайта

Реакція Зангер—Блека

Алюмініон

Дитизон

«Тенарова синь»

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Застосування амфотерності в якісному аналізі катіонів IV аналітичної групи.
2. Як реагують катіони IV аналітичної групи у випадку нестачі та з надлишком 6 моль/дм³ розчину NaOH? Яку роль при цьому відіграє гідрогену пероксид?
3. Гідроліз солей. Константа гідролізу, ступінь гідролізу, зв'язок між ними.
4. У яких випадках і чому розчини солей мають нейтральну, кислу або лужну реакцію середовища?
5. Умови підсилення гідролізу.
6. Як використовують гідроліз для відокремлення іонів Al³⁺, Sn (IV) від інших катіонів IV аналітичної групи?
7. Реакції визначення катіонів Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺.
8. Порівняйте ступінь гідролізу CH₃COONa в його 0,1 моль/дм³ та 0,01 моль/дм³ розчинах.
9. Порівняйте ступінь гідролізу NH₄Cl в його 0,2 моль/дм³ та 0,02 моль/дм³ розчинах.
10. Як зміниться ступінь гідролізу NH₄Cl при нагріванні його розчину від 25 до 50°C?
11. Напишіть рівняння реакції гідролізу натрію гідрокарбонату. Обчисліть константу гідролізу, ступінь гідролізу та рН розчину, що містить 0,05 моль цієї солі у 200 см³ розчину.
12. Напишіть рівняння реакції гідролізу амонію фториду. Обчисліть константу, ступінь гідролізу та рН у 0,02 моль/дм³ розчині цієї солі.
13. Порівняйте ступінь гідролізу та величини рН у 0,1 моль/дм³ розчинах CH₃COONH₄ та NH₄Cl.
14. Буферні розчини. Протолітичні рівноваги в цих системах. Буферна дія.
15. Буферна місткість розчинів. Фактори, що впливають на її величину.
16. Застосування буферних розчинів в аналізі.
17. До 25 см³ 0,1 моль/дм³ розчину CH₃COOH додають 25 см³ 0,1 моль/дм³ розчину CH₃COONa. Обчисліть рН одержаного розчину.
18. Обчисліть рН ацетатного буферного розчину, що містить 0,2 моль/дм³ CH₃COOH та 0,2 моль/дм³ CH₃COONa у 1000 см³ розчину. Як зміниться рН цього розчину при додаванні до нього 0,01 моля HCl?

19. Яким повинно бути співвідношення між компонентами амоніачного буферного розчину, рН якого дорівнює 8,60?
20. Органічні реагенти в якісному аналізі.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Гідроксиди катіонів IV аналітичної групи (Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn (IV), As (III), As (V)) мають амфотерні властивості. Тому при дії групового реагенту (надлишку 6 моль/дм³ NaOH та 3 %-вий H_2O_2) на розчини, що містять катіони IV групи вони утворюють різні гідросокомплекси та оксоаніони.

Відділення $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ здійснюють за рахунок різної здатності гідроксо- та оксоаніонів IV аналітичної групи до гідролізу. При додаванні до розчину кристалів NH_4Cl і нагріванні, внаслідок посилення гідролізу, утворюються осади $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Інші іони залишаються у розчині.

Визначення катіонів IV аналітичної групи засновано на реакціях окиснення-відновлення, комплексоутворення та осадження.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакція на катіони Zn^{2+}

Послідовна дія розчинів: концентрованого натрію гідроксиду NaOH, амонію хлориду NH_4Cl та натрію сульфідру Na_2S (ДФУ, с. 73).

Реакції на катіони Al^{3+}

1. Послідовна дія розчинів: кислоти хлоридної HCl, натрію гідроксиду NaOH і амонію хлориду NH_4Cl (ДФУ, с. 68).

2. Дія гідроксигіноліну в хлороформі (ДФУ, с. 82, випробування на граничний вміст домішок).

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення іонів IV аналітичної групи (Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn (IV), As (III), As (V)).

1. Дія розчину 6 моль/дм³ NaOH

До 3—4 крапель розчинів солей алюмінію, хрому (III), цинку, стануму (II), стануму (IV), арсену (III), арсену (V) додають по 3—4 краплі розчину натрію гідроксиду. Відзначають кольори осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів у надлишку розчину натрію гідроксиду та в розчині мінеральної кислоти.

2. Вивчення властивостей розчинів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$

До 5—6 крапель розчинів солей Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$ додають надлишок розчину натрію гідроксиду до розчинення осадів гідроксидів, що спочатку утворилися.

Отримані розчини поділяють на три частини: одну частину нагрівають, до другої додають 2—3 кристалики амонію хлориду і нагрівають, до третьої додають краплями розчин кислоти хлоридної. Відзначають аналітичні ефекти.

3. Реакції визначення As (III) і As (V)

(Сполуки арсену — сильні отрути!).

У пробірку поміщають гранулу металічного цинку, додають 10—15 крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної, 5 крапель розчину натрію арсеніту. Пробірку закривають сухою смужкою фільтрувального паперу, яку попередньо насичили розчином ртуті (II) хлориду (реакція Зангер—Блека), або розчином AgNO_3 (реакція Гутцайта). Відзначають аналітичні ефекти.

4. Окиснення солей Sn^{2+} солями меркурію (II)

До 2—3 крапель розчину солі Sn^{2+} додають 2—3 краплі розчину солі меркурію (II). Відзначають аналітичний ефект.

5. Окиснення іонів Cr^{3+} гідрогену пероксидом H_2O_2

До 2—3 крапель розчину солі хрому (III) додають 5—6 крапель 2 моль/дм³ розчину натрію гідроксиду, 2—3 краплі 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду і нагрівають на водяній бані до переходу зеленого забарвлення розчину в жовтий.

6. Утворення надхромової кислоти H_2CrO_6

До 2—3 крапель розчину калію хромату додають 2 краплі мінеральної кислоти, 4—5 крапель амілового спирту або діетилового ефіру і краплю гідрогену пероксиду. Відзначають аналітичний ефект.

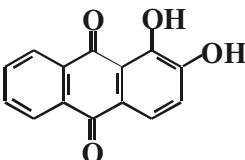
7. Дія розчину калію гексаціаноферату (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на розчин солі цинку

До 2—3 крапель розчину солі цинку додають 2 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Відзначають колір осаду, що утворився.

Проводять дослідження розчинності одержаного осаду в розведеній HCl.

8. Дія дитизону $S=C \begin{cases} N=N-C_6H_5 \\ NH-NH-C_6H_5 \end{cases}$ на розчин солі цинку

До 8 крапель розчину солі цинку додають 5 крапель амоніачного буферного розчину і 5 крапель розчину дитизону в хлороформі. Відзначають аналітичний ефект.

9. Дія алізарину  на розчин солі алюмінію

До 2—3 крапель розчину солі алюмінію додають 10 крапель розчину амоніаку, 2 краплі алізарину. Відзначають колір осаду, що утворюється.

Якщо з'явиться фіолетове забарвлення розчину, то до нього додають краплями 1 моль/дм³ розчин CH₃COOH до переходу забарвлення в червоне.

10. Дія розчину натрію ацетату на розчин солі алюмінію

До 2—3 крапель розчину солі алюмінію додають 2—3 краплі розчину натрію ацетату і нагрівають на водяній бані. Відзначають аналітичний ефект.

11. Утворення кобальту алюмінату («тенарова синь»)

До 2—3 крапель розчину солі алюмінію додають 2 краплі розчину амоніаку. Осад Al(OH)₃ відфільтровують, обережно висушують, змочують розведеним розчином Co(NO₃)₂, висушують і прожарюють у полум'ї газового пальника. Відзначають колір сухого залишку.

12. Утворення кольорових перлів бури з солями хрому

Прожарюють вушко платинової (або ніхромової) дротинки до червоного кольору, торкаються ним твердого натрію тетраборату і прожарюють його у полум'ї газового пальника, доки маса не перестане пінитися, охолоджують. До одержаної склоподібної маси додають невелику кількість осаду Cr(OH)₃ та прожарюють.

Після охолодження відзначають колір перлу у світлі, що проходить.

Лабораторна робота № 2

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ

СУМІШІ КАТІОНІВ ІV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні спостереження і випробування (див. с. 11)

2. Виявлення арсену (III) і арсену (V) дробним методом

У пробірку поміщають гранулу металічного цинку, додають 10—15 крапель досліджуваного розчину, 5 крапель 2 моль/дм³ розчину HCl. Пробірку закривають сухою смужкою фільтрувального паперу, попередньо насиченого розчином меркурію (II) хлориду (реакція Зангер—Блека) або розчином AgNO₃ (реакція Гутцайта).

3. Дія групового реагенту

У пробірку відбирають 20—25 крапель вихідного розчину, додають краплями 6 моль/дм³ розчин натрію гідроксиду до утворення осаду, а потім — до повного його розчинення. До цього розчину додають 5 крапель 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду, перемішують і нагрівають на водяній бані до повного руйнування гідрогену пероксиду (припинення виділення з розчину бульбашок кисню).

4. Осадження [Al(OH)₆]³⁻, [Sn(OH)₆]²⁻-іонів у вигляді гідроксидів

До одержаного за п. 3 розчину додають 4—5 кристалів амонію хлориду і нагрівають. Осад, що містить Al(OH)₃ і Sn(OH)₄, відокремлюють центрифугуванням і промивають дистильованою водою.

5. Розчинення осаду Al(OH)₃, Sn(OH)₄ у хлоридній кислоті

Осад, одержаний за п. 4, розчиняють у 2 моль/дм³ розчині кислоти хлоридної.

6. Виявлення катіонів алюмінію

В окремих порціях розчину, одержаного за п. 5, виявляють іони алюмінію дією розчинів алізарину або натрію ацетату і виконують реакцію утворення «тенарової сині».

7. Виявлення катіонів стануму

До частини розчину, одержаного за п. 5, додають 3—4 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної, залізні ошурки, кип'ятять 3 хв і центрифугують. У центрифугаті виявляють іони стануму (II) дією солей меркурію (II).

8. Виявлення катіонів цинку

У центрифугаті, одержаному за п. 4, виявляють іони цинку реакцією з розчинами K₄[Fe(CN)₆] або дитизону.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Рівноваги в насичених розчинах амфотерних гідроксидів алюмінію, хрому (III), цинку, стануму (II). Поясніть, як змінюються ці рівноваги при дії лугу та кислоти на прикладі $\text{Al}(\text{OH})_3$.
2. Чому осаді гідроксидів катіонів IV аналітичної групи розчиняються в надлишку лугів та в кислотах? Напишіть рівняння реакцій.
3. Чому до складу групового реагенту на катіони IV аналітичної групи входить гідрогену пероксид?
4. Фактори, що впливають на ступінь гідролізу.
5. Чому і як відділяють іони алюмінію та стануму (IV) від решти катіонів цієї групи? Напишіть рівняння реакцій.
6. Як можна виявити сполуки арсену (III) та арсену (V) дробним методом? Напишіть рівняння реакцій.
7. Які перетворення відбуваються з іонами Sn^{2+} та стануму (IV) в ході аналізу? Напишіть рівняння реакцій.
8. Як виявляють іони Sn^{2+} в ході аналізу? Напишіть рівняння реакцій.
9. Як виявляють катіони алюмінію в ході аналізу? Напишіть рівняння реакцій.
10. Як виявляють катіони цинку в ході аналізу? Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. As (III), Cr^{3+} .
2. As (V), Sn (IV).
3. Cr^{3+} , Zn^{2+} .
4. Al^{3+} , Sn^{2+} .
5. Al^{3+} , As (III), Zn^{2+} .
6. Sn^{2+} , As (V), Zn^{2+} .
7. Cr^{3+} , As (III), Zn^{2+} , Al^{3+} .
8. As (V), Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .

КАТІОНИ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ **(Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺,** **Sb (III), Sb (V))**

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Окисно-відновні реакції та правила складання їх рівнянь.
2. Рівняння Нернста, сутність усіх величин, що входять до його складу.
3. Як визначити напрям реакції окиснення-відновлення та повноту її перебігу?
4. На прикладі гідрогену пероксиду покажіть, як змінюються його окисно-відновні властивості в залежності від рН.
5. Загальна характеристика катіонів V аналітичної групи.
6. Груповий реагент на катіони V аналітичної групи. Умови його використання.
7. Використання специфічних реакцій в аналізі катіонів V аналітичної групи.
8. Використання гідролізу та комплексоутворення в аналізі катіонів V аналітичної групи.
9. Окисно-відновні реакції, які використовують для відокремлення іонів, розчинення малорозчинних сполук і визначення іонів в аналізі катіонів V аналітичної групи.
10. Алгоритм систематичного ходу аналізу катіонів V аналітичної групи.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Окисно-відновна система

Рівняння Нернста

Стандартний редокс-потенціал

Редокс-потенціал

Електрорушійна сила

Калію гексаціаноферат (II)

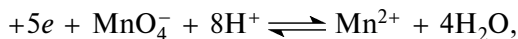
Калію гексаціаноферат (III)

Кислота сульфосалицилова

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ **СТУДЕНТІВ**

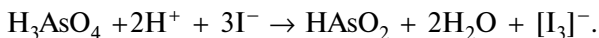
1. Наведіть приклади окисно-відновних реакцій, де H₂O₂ виступає як окисник та як відновник.
2. Наведіть приклади реакцій диспропорціювання.

3. Використання реакцій комплексоутворення для визначення катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} .
4. Розчинність гідроксидів катіонів двовалентних металів у солях амонію. Відокремлення катіонів магнію у систематичному ході аналізу суміші катіонів V аналітичної групи. Напишіть рівняння реакцій.
5. Використання гідролізу солей Bi^{3+} , Sb (III) , Sb (V) в аналізі.
6. Стандартні потенціали редокс-пар, їх використання для визначення напряму перебігу реакцій окиснення-відновлення.
7. Використання реакцій окиснення-відновлення у систематичному ході аналізу суміші катіонів V аналітичної групи для відокремлення, переведення у розчин та визначення іонів Bi^{3+} , Mn^{2+} , Sb (III) , Sb (V) .
8. Обчисліть редокс-потенціал (E) для редокс-системи $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

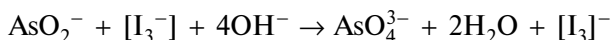


за умов: $T = 298 \text{ K}$, $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$, $\text{pH} = 4$.

9. На прикладі редокс-системи $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ доведіть, як зменшення pH середовища може вплинути на повноту перебігу реакції:

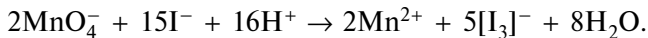


10. Доведіть, що при $\text{pH} \approx 8$ окисно-відновна реакція перебігає у напрямі:

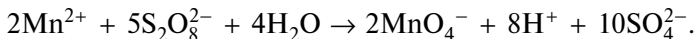


за умов $T = 298 \text{ K}$, $[\text{AsO}_2^-] = [\text{AsO}_4^{3-}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$.

11. Обґрунтуйте можливість перебігу окисно-відновної реакції:



12. Обґрунтуйте можливість перебігу окисно-відновної реакції:



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Катіони V аналітичної групи (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb (III) , Sb (V)) мають високу поляризаційну дію, тому більшість сполук цих катіонів — гідроксиди, фосфати, сульфідати тощо — малорозчинні у воді. Галогеніди, нітрити, нітрати, сульфати, ацетати — розчинні у воді.

Груповий реагент на V аналітичну групу катіонів — концентрований розчин амоніаку, з яким вони утворюють гідроксиди,— нерозчинні у воді та в надлишку реагенту.

У систематичному ході аналізу суміші катіонів V аналітичної групи використовують різну розчинність їх гідроксидів у солях амонію, кислотах, реакції окиснення-відновлення, комплексоутворення та осадження.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота №1

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення іонів V аналітичної групи (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb (III), Sb (V)).

1. Дія 6 моль/дм³ розчину натрію гідроксиду NaOH

До 6—8 крапель розчинів солей Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sb (V), Sb (III), Bi^{3+} додають по 5—6 крапель 2 моль/дм³ розчину натрію гідроксиду. Відзначають кольори осадів, що утворилися.

Кожний осад ділять на 3 частини і досліджують його розчинність у мінеральній кислоті, насиченому розчині амонію хлориду та надлишку лугу.

2. Дія 2 моль/дм³ розчину амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

До 2—3 крапель розчинів солей Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sb (III), Sb (V), Bi^{3+} додають розчин амоніаку. Відзначають кольори осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів у надлишку реагенту.

3. Гідроліз солей стибію (III), стибію (V) і бісмуту

До 2—3 крапель солей стибію (III), стибію (V) і бісмуту додають 10—12 крапель дистильованої води. Відзначають аналітичні ефекти.

4. Реакції катіонів магнію

4.1. Дія розчину натрію гідрофосфату Na_2HPO_4

До 1—2 крапель розчину магнію хлориду додають по 2 краплі розчину NH_4Cl , 2 моль/дм³ розчину амоніаку і краплю розчину Na_2HPO_4 . Відзначають колір осаду, що утворився.

4.2. Мікрокристалоскопічна реакція

До 1 краплі розчину магнію хлориду додають 5 крапель дисти-

льованої води, по 2 краплі розчину амонію хлориду і 2 моль/дм³ розчину амоніаку, суміш перемішують.

На предметне скло наносять краплю одержаного розчину, а поряд — краплю розчину натрію гідрофосфату, з'єднують їх скляною паличкою і розглядають форму кристалів, що утворюються під мікроскопом.

5. Реакція катіонів феруму (II)

Дія розчину калію гексаціаноферату (III) $K_3[Fe(CN)_6]$

До 2—3 крапель розчину солі феруму (II) додають 2 краплі розчину $K_3[Fe(CN)_6]$. Відзначають колір осаду, що утворився.

Досліджують розчинність осаду у мінеральній кислоті та лузі.

6. Реакції катіонів феруму (III)

6.1. Дія розчину калію гексаціаноферату (II) $K_4[Fe(CN)_6]$

До 2—3 крапель розчину солі феруму (III) додають розчин $K_4[Fe(CN)_6]$. Відзначають колір осаду, що утворився.

Досліджують реагування осаду на дію мінеральної кислоти та лугу.

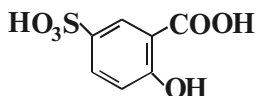
6.2. Дія розчину амонію тіоціанату NH_4NCS

До 2—3 крапель розчину солей феруму (III) додають 1 краплю розчину NH_4NCS . Відзначають аналітичний ефект.

До забарвленого розчину додають 2—3 кристали NaF. Відзначають аналітичний ефект.

7. Реакції катіонів феруму (II), (III)

Дія кислоти сульфосаліцилової



в кислому

середовищі

До 2—3 крапель розчинів солей феруму (II), (III) додають краплями розчин HCl до pH ~ 2...3 (контролюють за універсальним індикатором), додають по 2—3 краплі розчину кислоти сульфосаліцилової. Відзначають аналітичні ефекти.

8. Реакція катіонів мангану

Окиснення Mn^{2+} до MnO_4^- за допомогою розчину амонію персульфату $(NH_4)_2S_2O_8$

До 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти нітратної додають 2 краплі розчину аргентуму нітрату, 3—4 кристали амонію персульфату і нагрівають до 50—60 °С.

У нагріту суміш додають за допомогою скляної палички 1 краплю розведеного розчину солі мангану (II) (1:25) і перемішують. Відзначають аналітичний ефект.

9. Реакції катіонів бісмуту

Дія свіжоприготовленого розчину натрію гексагідроксостанату (II)
 $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

До 3 крапель розчину солі Sn^{2+} додають розчин натрію гідроксиду до утворення осаду та його подальшого повного розчинення. До одержаного розчину додають 1–2 краплі розчину солі бісмуту. Відзначають колір осаду, що утворився.

10. Реакція катіонів Sb (III) і Sb (V)

Відновлення іонів стибію

На нікелеву пластинку наносять 1–2 краплі розчину солі стибію (III) або (V) і додають гранулу цинку. Чорну пляму, що утворюється, промивають дистильованою водою і досліджують її реагування на концентровану кислоту хлоридну.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакції на катіони Bi^{3+}

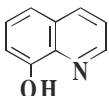
1. Дія розчину тіосечовини $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CN}$ (ДФУ, с. 69).
2. Дія розчину натрію сульфідру Na_2S (ДФУ, с. 69).

Реакції на катіони Fe^{2+} , Fe^{3+}

1. Послідовна дія розчинів: тіоацетаміду $\text{CH}_3-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ у кислому середовищі, та амоніаку (ДФУ, с. 80, випробування на граничний вміст домішок (випробування на важкі метали)).

2. Послідовна дія розчинів: кислоти тіогліколевої $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, амоніаку (ДФУ, с. 80, випробування на граничний вміст домішок).

Реакція на катіони Mg^{2+}

Дія розчину гідроксигіноліну  у хлороформі (ДФУ, с. 77,

випробування на граничний вміст домішок).

Реакція на катіони Sb^{3+} , $\text{Sb}(\text{V})$

Послідовна дія калію-натрію тартрату $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та розчину натрію сульфідру Na_2S (ДФУ, с. 72).

Лабораторна робота №2
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ
СУМІШІ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні спостереження і дослідження (див. с. 11)

2. Виявлення катіонів дробним методом

2.1. Визначення катіонів феруму (III)

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної і 1—2 краплі розчину K₄[Fe(CN)₆].

2.2. Визначення катіонів феруму (II)

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної і 1—2 краплі розчину K₃[Fe(CN)₆].

3. Відокремлення та визначення катіонів стибію

До 20—25 крапель досліджуваної суміші (з осадом або без осаду) додають 15—20 крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти нітратної, 10 крапель 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду і нагрівають на водяній бані до повного розкладання H₂O₂. Суміш центрифугують. У центрифугаті — катіони V аналітичної групи, в осаді — HSbO₃.

Осад, одержаний за п. 3, розчиняють у 8—10 краплях концентрованої кислоти хлоридної. На нікелеву пластинку наносять 1—2 краплі одержаного розчину і додають до нього гранулу цинку.

4. Осадження гідроксидів катіонів V аналітичної групи

До одержаного за п. 3 центрифугату додають 20—25 крапель концентрованого розчину амоніаку, перемішують і обережно нагрівають.

Осад гідроксидів та основних солей катіонів V аналітичної групи відділяють центрифугуванням. Центрифугат відкидають.

5. Відокремлення катіонів магнію

До осаду, одержаного за п. 4, додають насичений розчин амонію хлориду, 5 крапель 3 %-вого розчину H₂O₂ і нагрівають. Суміш центрифугують.

У центрифугаті — іони магнію, в осаді — гідроксиди та основні солі катіонів V аналітичної групи (крім катіонів магнію і стибію).

5.1. Визначення катіонів магнію

До 3 крапель одержаного за п. 5 центрифугату додають 2 краплі розчину натрію гідрофосфату, по 2 краплі розчинів амонію хлориду і 2 моль/дм³ розчину амоніаку, суміш перемішують.

5.2. Визначення катіонів магнію мікрокристалоскопічною реакцією

На предметне скло наносять краплю центрифугату, одержаного за п. 5, поряд — по одній краплі розчинів натрію гідрофосфату, амонію хлориду і 2 моль/дм³ розчину амоніаку. Обережно з'єднують краплі скляною паличкою і розглядають кристали, що утворюються, під мікроскопом.

6. Відокремлення катіонів мангану

До осаду, одержаного за п. 5, додають 10—15 крапель розчину 2 моль/дм³ кислоти нітратної. Суміш центрифугують.

У центрифугаті — Fe³⁺, Bi³⁺, в осаді — H₂MnO₃ (MnO₂ · nH₂O).

6.1. Розчинення осаду MnO₂ · nH₂O

Невелику частину осаду, одержаного за п. 6, декілька разів промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони (проба з AgNO₃). Потім до осаду додають 2—3 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти нітратної і 2—3 краплі 3 %-вого розчину H₂O₂, нагрівають на водяній бані до повного розкладання H₂O₂ (припинення виділення бульбашок).

6.2. Визначення катіонів мангану

Готують окислювальну суміш: до 3—4 крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти нітратної додають 2 краплі розчину AgNO₃ і 3—4 кристали (NH₄)₂S₂O₈. Суміш перемішують, нагрівають приблизно до 50 °C і вносять до неї скляною паличкою одну краплю одержаного за п. 6.1 розчину.

7. Визначення катіонів бісмуту

У центрифугаті, одержаному за п. 6, визначають катіони бісмуту дією свіжоприготовленого натрію гексагідроксостанату (II) Na₄[Sn(OH)₆].

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Якими реагентами визначають катіони Fe²⁺ і Fe³⁺ дробним методом? Напишіть рівняння реакцій.
2. Як реагують катіони Fe³⁺ з сульфосалциловою кислотою в залежності від рН? Напишіть рівняння реакцій.
3. Як у ході аналізу суміші катіонів використовують гідроліз солей Bi³⁺ та Sb (III), Sb (V)? Напишіть рівняння реакцій.
4. Чому першими у систематичному ході аналізу відокремлюють Sb (III), Sb (V)? Напишіть рівняння реакцій, які при цьому перебігають.

- За допомогою яких реагентів осад HSbO_3 переводять у розчин та визначають Sb(V) ? Напишіть рівняння реакцій.
- Як реагують катіони V аналітичної групи з груповим реагентом? Напишіть рівняння реакцій.
- За допомогою яких реагентів відокремлюють Mg(OH)_2 від інших гідроксидів катіонів V аналітичної групи та визначають катіони Mg^{2+} ? Напишіть рівняння реакцій.
- За допомогою яких реагентів визначають катіони Bi^{3+} ? Напишіть рівняння реакцій.
- За допомогою яких реагентів осад $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переводять у розчин і визначають катіони Mn^{2+} ? Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

- Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III) , Bi^{3+} .
- Fe^{3+} , Sb(V) , Bi^{3+} , Mn^{2+} .
- Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} .
- Mg^{2+} , Sb(III) , Sb(V) , Mn^{2+} .

КАТІОНИ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

- Загальна характеристика катіонів VI аналітичної групи.
- Роль комплексоутворення в аналізі катіонів VI аналітичної групи. Груповий реагент та умови його використання.
- Реагування катіонів VI аналітичної групи на дію натрію тіо-сульфату. Його використання в ході аналізу суміші катіонів цієї групи.
- Використання реакцій комплексоутворення для відокремлення та визначення катіонів VI аналітичної групи.
- Алгоритм систематичного ходу аналізу катіонів VI аналітичної групи.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Комплексні сполуки
Стійкість комплексів

Константа нестійкості
Екстракція

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Комплексні сполуки, їх класифікація.
2. Рівноваги в розчинах комплексних сполук.
3. Константи нестійкості, константи стійкості та зв'язок між ними.
4. Комплексні сполуки металів з органічними реагентами. Особливості їх будови та характерні властивості.
5. Використання комплексних сполук в якісному аналізі для відокремлення, маскування іонів та переведення малорозчинних сполук у розчин.
6. Як реагують катіони VI аналітичної групи з нестачею та надлишком розчину амоніаку?
7. Чому під час дії натрію тіосульфату на катіони VI аналітичної групи утворюється осад тільки Cu_2S і HgS ?
8. Як використовують у систематичному ході аналізу різну розчинність Cu_2S і HgS в кислоті нітратній та бромній воді?
9. Як використовують реакції комплексоутворення для визначення катіонів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ?
10. Обчисліть $[\text{Cu}^{2+}]$ і $[\text{NH}_3]$ у 1 моль/дм³ розчині $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
11. Обчисліть $[\text{Co}^{2+}]$ і $[\text{NH}_3]$ у 1 моль/дм³ розчині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.
12. Обчисліть $[\text{Hg}^{2+}]$, $[\text{I}^-]$, $[\text{K}^+]$ у 0,02 моль/дм³ розчині $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.
13. В якому з розчинів — 0,1 моль/дм³ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ або $\text{K}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ — концентрація Ag^+ -іонів вища? Відповідь підтвердіть розрахунками.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Катіони VI аналітичної групи (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) належать до *d*-елементів, які мають вільні *d*-електронні орбіталі, тому вони утворюють стійкі комплексні сполуки катіонного та аніонного типу. З груповим реагентом — надлишком концентрованого розчину амоніаку, катіони VI аналітичної групи реагують з утворенням розчинних стійких катіонних амоніачних комплексів. Ці комплекси у подальшому ході аналізу руйнують дією концентрованої кислоти сульфатної. Потім з розчину, що містить катіони

VI аналітичної групи, осаджують сульфідів Cu (I) та Hg (II) дією кристалічного натрію тіосульфату. Подальше відокремлення Cu_2S від HgS ґрунтується на їх різній розчинності в кислоті нітратній та бромній воді при нагріванні. У визначенні катіонів VI аналітичної групи використовують реакції комплексоутворення та окиснення-відновлення.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота №1

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення катіонів VI аналітичної групи (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Суміші, що містять сполуки ртуті (II), після виконання реакції зливають у спеціальні склянки.

1. Дія розчинів лугів NaOH або КОН

До 2—3 крапель розчинів солей Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} додають по 2—3 краплі розчину NaOH. Відзначають колір осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність одержаних осадів у надлишку розчину NaOH та HCl.

2. Дія розчину амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

До 2—3 крапель розчинів солей Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} додають по 2—3 краплі концентрованого розчину амоніаку, а потім його надлишок. Відзначають аналітичні ефекти.

3. Дія натрію тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

До 2—3 крапель розчинів солей Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} додають декілька кристалів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і нагрівають до 60—80 °С. Відзначають кольори осадів, що утворилися.

Досліджують розчинність осадів Cu_2S , HgS у розведеній кислоті нітратній при нагріванні та HgS у бромній воді в присутності HCl при нагріванні.

4. Реакції катіонів ртуті (II)

Солі ртуті отруйні!

4.1. Дія розчину калію йодиду KI

До 2—3 крапель розчину солі ртуті (II) додають 1—2 краплі розчину калію йодиду, а потім його надлишок. Відзначають аналітичні ефекти.

4.2. Дія розчину стануму (II) хлориду SnCl_2

До 2—3 крапель розчину солі ртуті (II) додають краплями розчин SnCl_2 . Спостерігають зміни, що відбуваються при додаванні кожної краплі реагенту.

5. Реакція катіонів кобальту

Дія амонію тіоціанату

До 2—3 крапель розчину солі кобальту додають кристали амонію тіоціанату, 5 крапель амілового спирту і перемішують. Відзначають колір шару органічного розчинника.

6. Реакція катіонів нікелю

Дія реактиву Чугаєва (диметилглюксиму)

До 2—3 крапель розчину солі нікелю додають 5 крапель амоніачного буферного розчину і 2—3 краплі реактиву Чугаєва. Відзначають колір осаду, що утворився.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакція на катіони Hg^{2+}

Взаємодія розчину, який аналізують, з очищеною мідною фольгою (ДФУ, с. 71).

Лабораторна робота № 2

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні дослідження і спостереження (див. с. 11)

2. Дія групового реагенту

До 10 крапель досліджуваної суміші додають при постійному перемішуванні полторний об'єм концентрованого розчину амоніаку.

3. Руйнування амоніачних комплексних сполук

До розчину, одержаного за п. 2, додають 6 моль/дм³ розчин кислоти сульфатної до кислої реакції (проба із синім лакмусовим папером).

4. Відділення катіонів купруму та ртуті (II)

До розчину, одержаного за п. 3, додають 3—4 кристали натрію тіосульфату, нагрівають на водяній бані, перемішують і центрифугують. В осаді — S, Cu_2S та HgS , у центрифугаті — іони кобальту і нікелю.

5. Відокремлення Cu_2S від HgS

Осад, одержаний за п. 4, обробляють 5—7 краплями 2 моль/дм³ розчину кислоти нітратної при нагріванні і центрифугують. В осаді — HgS та S , у центрифугаті — іони купруму (II).

6. Розчинення HgS і визначення катіонів ртуті (II)

6.1. Розчинення HgS

До осаду, одержаного за п. 5, додають 2—3 краплі бромної води, нагрівають і центрифугують. В осаді — S , в центрифугаті — Hg^{2+} -іони.

6.2. Визначення катіонів ртуті (II)

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 6.1, додають 3—4 краплі води і 3—4 краплі розчину SnCl_2 .

7. Визначення катіонів купруму

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 5, додають надлишок концентрованого розчину амоніаку (8—10 крапель).

8. Аналіз центрифугату, що містить катіони кобальту та нікелю

8.1. Визначення катіонів кобальту

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 4, додають 3—4 кристали амонію тіоціанату, 5—6 крапель амілового спирту і збовтують. При появі червоного забарвлення (іони Fe^{3+}) додають розчин натрію фториду та спостерігають за його знебарвленням.

8.2. Визначення катіонів нікелю

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 4, додають 5—6 крапель концентрованого розчину амоніаку і 2—3 краплі реактиву Чугаєва.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Як реагують катіони VI аналітичної групи з груповим реагентом? Напишіть рівняння реакцій.
2. Чому при відокремленні катіонів VI аналітичної групи від катіонів V аналітичної групи слід додавати надлишок розчину амоніаку? Відповідь обґрунтуйте.
3. Чому необхідно зруйнувати амоніачні комплекси катіонів VI аналітичної групи згідно із систематичним ходом аналізу?
4. Як можна відокремити катіони купруму і ртуті (II) від інших катіонів VI аналітичної групи? Напишіть рівняння реакцій.
5. Як відокремити Cu_2S від HgS згідно із систематичним ходом аналізу? Напишіть рівняння реакцій.
6. Як розчиняють ртуті (II) сульфід за систематичним ходом аналізу? Напишіть рівняння реакції.

7. Як виявляють катіони купруму (II)? Напишіть рівняння реакцій.
8. Як виявляють катіони ртуті (II)? Напишіть рівняння реакцій.
9. Як виявляють катіони кобальту (II)? Напишіть рівняння реакцій.
10. Як виявляють катіони нікелю (II)? Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. Cu^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} .
2. Hg^{2+} , Co^{2+} .
3. Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sb(V) , Ni^{2+} .
4. Sb(III) , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} .
5. Mn^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} .

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I—VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

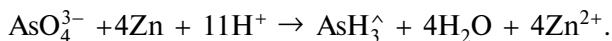
1. Відокремлення та систематичний хід аналізу катіонів I аналітичної групи.
2. Відокремлення та систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи.
3. Відокремлення катіонів III аналітичної групи та катіонів плюмбуму. Усунення впливу PbSO_4 , що заважає аналізу катіонів III аналітичної групи.
4. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи.
5. Відокремлення та систематичний хід аналізу катіонів IV аналітичної групи.
6. Відокремлення та систематичний хід аналізу катіонів V аналітичної групи.
7. Систематичний хід аналізу катіонів VI аналітичної групи.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Дивись ключові терміни до попередніх тем.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Порівняйте розчинність PbCl_2 у воді та 2 моль/дм³ розчині HCl .
2. Порівняйте розчинність PbCl_2 та HgCl_2 у воді.
3. Чому катіони п्लомбуму заважають виявленню катіонів III аналітичної групи? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
4. Підтвердьте розрахунками, що осадження катіонів барію при дії розчину калію хромату є повним.
5. Обчисліть ЕРС у стандартних умовах та доведіть можливість перебігу реакції:



6. При якому рН середовища $\text{Zn}(\text{OH})_2$ повністю розчиняється?
7. Складіть рівняння реакції виявлення $\text{Sb}(\text{V})$ при дії металічного цинку у кислому середовищі, обчисліть ЕРС реакції за стандартних умов та доведіть можливість її перебігу.
8. Порівняйте розчинність $\text{Mn}(\text{OH})_2$ у воді та 6 моль/дм³ розчині NaOH .
9. Напишіть рівняння реакцій перетворень катіонів Mn^{2+} у систематичному ході аналізу.
10. Порівняйте розчинність купрум (I) та меркурію (II) сульфідів.
11. Доведіть можливість повного розчинення HgS у бромній воді. Обчисліть ЕРС цієї реакції за стандартних умов.

Лабораторна робота

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ

СУМІШІ КАТІОНІВ I—VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Аналіз розчину без осаду

1. Попередні спостереження і дослідження (див. с. 11)

2. Визначення катіонів NH_4^+ , As (III), As (V), Fe^{2+} , Fe^{3+} дробним методом

3. Виявлення катіонів калію

До 5—6 крапель досліджуваного розчину додають 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад оксидів, основних солей, карбонатів та гідроксидів катіонів II—VI груп відокремлюють центрифугуванням і в подаль-

шому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба з лакмусовим папером), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають іони калію реакціями з $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Виявлення катіонів натрію

До 5—6 крапель досліджуваного розчину додають 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину калію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад оксидів, основних солей, карбонатів та гідроксидів катіонів II—VI груп відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба з лакмусовим папером), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають іони натрію реакціями з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ та $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

5. Проба на присутність у розчині катіонів II аналітичної групи

До 3—5 крапель досліджуваного розчину додають 5—6 крапель 2 моль/дм³ розчину HCl . Поява білого осаду або каламуті вказує на присутність у розчині катіонів II аналітичної групи.

6. Відокремлення катіонів II аналітичної групи

До 30—35 крапель досліджуваного розчину додають 3—4 краплі концентрованого розчину HCl , перемішують скляною паличкою і центрифугують. Перевіряють повноту осадження.

Осад промивають дистильованою водою, підкисленою розчином 2 моль/дм³ HCl . В осаді — хлориди катіонів II групи, в центрифугаті — катіони I, III—VI аналітичних груп і домішки катіонів Pb^{2+} .

Осад хлоридів катіонів II аналітичної групи аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів цієї групи.

7. Проба на присутність у розчині катіонів III аналітичної групи

До 3—4 крапель центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 3—5 крапель етилового спирту та 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної і перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані. Утворення осаду вказує на присутність катіонів III аналітичної групи.

8. Відокремлення катіонів III аналітичної групи

До центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 20—25 крапель етилового спирту та 1 моль/дм³ розчину H_2SO_4 і перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хвилин, центрифугують і перевіряють повноту осадження. В осаді — сульфати катіонів III аналітичної групи і PbSO_4 , у центрифугаті — катіони I, IV—VI груп.

9. Відділення PbSO₄

Осад, одержаний за п. 8, обробляють при нагріванні на водяній бані 15—20 краплями 30 %-вого розчину CH₃COONH₄ при перемішуванні, центрифугують і промивають дистильованою водою до негативної проби на іони плюмбуму (проба з K₂CrO₄).

Осад сульфатів катіонів III аналітичної групи аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів цієї групи.

10. Відділення катіонів IV аналітичної групи від катіонів V і VI аналітичних груп

Центрифугат, одержаний за п. 8, упарюють на 1/3. Потім до нього додають 6 моль/дм³ розчин NaOH або KOH (1,5 об'єму від об'єму досліджуваного розчину), 5 крапель 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду, перемішують і нагрівають на водяній бані до повного руйнування гідрогену пероксиду (припинення виділення бульбашок кисню з розчину), охолоджують і центрифугують. Центрифугат містить гідроксо- і оксоаніони IV групи та катіони I групи, а осад — оксиди, гідроксиди та основні солі катіонів V, VI груп.

11. Аналіз катіонів IV аналітичної групи

Центрифугат, одержаний за п. 10, аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи.

12. Відділення стибію

Осад, одержаний за п.10, обробляють 2 моль/дм³ розчином HNO₃ (20—30 крапель) і 10—15 краплями 3 %-вого розчину H₂O₂, нагрівають на водяній бані до повного розкладу H₂O₂. Суміш центрифугують. У центрифугаті — катіони V, VI груп, в осаді — HSbO₃.

13. Визначення катіонів Sb (V)

Осад, одержаний за п. 12, розчиняють в 10—15 краплях концентрованої кислоти хлоридної. У розчині визначають Sb (V) реакцією з металічним Zn.

14. Розділення катіонів V і VI аналітичних груп

До центрифугату, одержаного за п. 12, додають полуторний об'єм концентрованого розчину амоніаку від об'єму досліджуваного розчину, перемішують і обережно нагрівають. Суміш центрифугують. У центрифугаті — катіони VI аналітичної групи у вигляді амоніачних комплексів, в осаді — гідроксиди та основні солі катіонів V аналітичної групи.

15. Аналіз катіонів V аналітичної групи

Осад, одержаний за п. 14, аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів V групи.

16. Аналіз катіонів VI аналітичної групи

Центрифугат, одержаний за п. 14, аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів VI групи.

Аналіз розчину з осадом

1. Попередні спостереження і випробування (див. с. 11)

2. Визначення катіонів NH_4^+ , As (III), As (V), Fe^{2+} , Fe^{3+} дробним методом

3. Виявлення катіонів калію

Досліджувану суміш перемішують, відбирають 5—6 крапель у пробірку та додають 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад відділяють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба на лакмус), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають іони калію реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Виявлення катіонів натрію

Досліджувану суміш перемішують, відбирають 5—6 крапель у пробірку та додають 4—5 крапель 2 моль/дм³ розчину калію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад відділяють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують кислотою оцтовою до нейтрального середовища (проба з лакмусовим папером), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають іони натрію реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ та $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

5. Відділення катіонів II—III аналітичних груп

Досліджувану суміш перемішують і відбирають 30—35 крапель її в конічну пробірку, нагрівають до кипіння, додають 3—4 краплі концентрованої HCl ($\text{pH} \approx 2$), перемішують скляною паличкою і знову нагрівають. Охолоджену суміш центрифугують і перевіряють повноту осадження катіонів II аналітичної групи. Для осадження катіонів III групи в цю пробірку додають по 10—15 крапель етилового спирту та 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної і перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хв і центрифугують.

Перевіряють повноту осадження катіонів III аналітичної групи. Осад відділяють центрифугуванням, промивають дистильованою водою, підкисленою 3—4 краплями 1 моль/дм³ розчину H₂SO₄. У центрифугаті — катіони I, IV—VI аналітичних груп, в осаді — хлориди II групи, сульфати III групи та PbSO₄.

6. Виявлення і видалення катіонів плюмбуму

Осад, одержаний за п. 5, обробляють 8—10 краплями дистильованої води і нагрівають на водяній бані при помішуванні протягом 2—3 хвилин. Гарячий розчин центрифугують. У центрифугаті виявляють іони плюмбуму дією розчинів KI або K₂CrO₄.

Якщо іони плюмбуму виявлені, то їх відокремлюють промиванням осаду порціями гарячої води до повного видалення іонів плюмбуму (негативна реакція з K₂CrO₄). Центрифугат відкидають, осад аналізують.

7. Відокремлення і виявлення катіонів меркурію (I)

До осаду, одержаного за п. 6, додають 10—15 крапель концентрованого розчину амоніаку і ретельно перемішують. Почорніння осаду вказує на присутність іонів меркурію (I). Осад відділяють центрифугуванням. У центрифугаті визначають іони аргентуму.

8. Визначення іонів аргентуму

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 7, додають краплями концентровану кислоту нітратну (до кислої реакції). Утворення білого осаду або каламуті вказує на присутність іонів аргентуму в розчині.

9. Відокремлення Hg, HgNH₂Cl

Осад, одержаний за п. 7, переносять у фарфорову чашку, обробляють при нагріванні 10—15 краплями бромної води в присутності HCl. Суміш кип'ятять до зникнення чорних частинок в осаді і видалення надлишку бромю. Після охолодження суміш центрифугують.

Центрифугат відкидають. В осаді — сульфати катіонів III аналітичної групи і PbSO₄.

10. Відокремлення PbSO₄

Осад, одержаний за п. 9, обробляють 15—20 краплями 30 %-ого розчину амонію ацетату при нагріванні на водяній бані, центрифугують і промивають осад дистильованою водою до негативної реакції на катіони плюмбуму (проба з K₂CrO₄).

11. Визначення катіонів III аналітичної групи

Осад, одержаний за п. 10, аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

12. Аналіз центрифугату

Центрифугат, одержаний за п. 10, аналізують у відповідності з систематичним ходом аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп без осаду, починаючи з п. 10.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які катіони виявляють дробним методом? Напишіть рівняння реакцій.
2. Чому перед виявленням катіонів K^+ та Na^+ необхідно відокремити усі інші катіони? Відповідь підтвердьте рівняннями реакцій.
3. Як відокремлюють катіони II аналітичної групи в ході аналізу? Умови їх осадження груповим реагентом.
4. Як відокремлюють катіони III аналітичної групи в ході аналізу? Умови їх осадження груповим реагентом.
5. Чому катіони Pb^{2+} заважають виявленню катіонів III аналітичної групи? Відповідь обґрунтуйте.
6. Як відділяють $PbSO_4$ від сульфатів катіонів III аналітичної групи?
7. Як відокремлюють катіони IV аналітичної групи від катіонів V та VI аналітичних груп? Відповідь обґрунтуйте.
8. Як відокремлюють катіони Sb (III) та Sb (V) від інших катіонів V аналітичної групи?
9. Як відокремлюють катіони V та VI аналітичних груп у ході аналізу?
10. Чим аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп, що містить осад, відрізняється від аналізу суміші без осаду?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. K^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} .
2. Na^+ , Sr^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} .
3. K^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} .
4. NH_4^+ , Ag^+ , As (V), Mg^{2+} , Co^{2+} .

АНІОНИ. КЛАСИФІКАЦІЯ АНІОНІВ

АНІОНИ I, II АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Класифікація аніонів за групами.
2. Групові реагенти на аніони I, II аналітичних груп.
3. Особливість застосування групових реагентів в аналізі аніонів.
Порівняння дії групових реагентів в аналізі катіонів та аніонів.
4. Реакції виявлення аніонів I, II аналітичних груп.
5. Особливості виконання реакцій на тетраборат-, фторид-іони.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Класифікація аніонів

Груповий реагент

Аніони-окисники

Проба на аніони-окисники

Аніони-відновники

Проба на аніони-відновники

*Проби на аніони нестійких
та летких кислот*

Реакції, виконувані сухим способом

Натрію нітропрюсид

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Групові реагенти на аніони I і II груп та умови їх застосування
2. Доведіть послідовність осадження аніонів SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ при дії групового реагенту на I аналітичну групу аніонів.
3. Доведіть послідовність осадження аніонів PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} при дії групового реагенту на I аналітичну групу аніонів.
4. Доведіть послідовність осадження аніонів Cl^- , Br^- , I^- при дії групового реагенту на II аналітичну групу аніонів.
5. Групові проби на аніони.
6. Порівняйте розчинність $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ у воді та у 0,1 моль/дм³ розчині BaCl_2 .
7. Доведіть послідовність осадження аніонів PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} при дії розчину AgNO_3 .
8. Доведіть можливість перебігу реакції між $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та MnO_4^- -іонами у кислому середовищі.
9. Доведіть можливість перебігу реакції між SO_3^{2-} -іонами та розчином йоду.

10. Доведіть можливість перебігу реакції між $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та I^- -іонами.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

В основу аналітичної класифікації аніонів за групами покладено утворення нерозчинних у воді осадів солей барію та аргентуму. Але ця класифікація не є загальноприйнятою.

До I групи аніонів відносять: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), F^- , SiO_3^{2-} -іони. Груповий реагент на I групу аніонів — розчин BaCl_2 в нейтральному або слабколужному середовищі, тому що в кислому середовищі всі осадки розчинні (за винятком BaSO_4).

До II групи аніонів відносять: Cl^- , I^- , Br^- , S^{2-} -іони. Груповим реагентом є розчин AgNO_3 , підкислений 2 моль/дм³ розчином HNO_3 . Аніони I групи також утворюють осадки з катіонами аргентуму, але ці осадки розчинні в кислоті нітратній.

До III групи аніонів відносять: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- -іони. Вони не мають групового реагенту.

Більшість аніонів виявляють дробним методом. Групові реагенти використовують лише для виявлення аналітичних груп, а не для їх відокремлення.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота №1

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення аніонів I аналітичної групи (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), F^- , SiO_3^{2-}).

1. Реакції з груповими реагентами

1.1. Дія розчину барію хлориду BaCl_2

До 2—3 крапель розчинів солей, що містять аніони I аналітичної групи, додають по 2—3 краплі 0,5 моль/дм³ розчину BaCl_2 . Відзначають колір осадків, що утворилися.

Досліджують розчинність осадків у 2 моль/дм³ розчині HCl .

1.2. Дія розчину аргентуму нітрату AgNO_3

До 2—3 крапель розчинів солей, що містять аніони I аналітичної групи, додають 2—3 краплі розчину аргентуму нітрату. Відзначають колір осадків, що утворилися.

Досліджують розчинність аргентуму арсенату і аргентуму арсеніту у 2 моль/дм³ розчині кислоти нітратної та надлишку 2 моль/дм³ розчину амоніаку.

2. Реакція сульфат-іонів

Дія солей стронцію

До 2—3 крапель розчину натрію сульфату додають 2—3 краплі розчину стронцію хлориду. Відзначають колір осаду, що утворився.

3. Реакції сульфід-іонів

3.1. Дія мінеральних кислот

До 3—5 крапель розчину натрію сульфіту додають 2—3 краплі 2 моль/дм³ розчину HCl. Для виявлення сульфур(IV) оксиду використовують йодокрохмальний папір. Відзначають аналітичний ефект.

3.2. Дія окисників

До 2—3 крапель розчину натрію сульфіту додають 1—2 краплі розчину йоду. Відзначають аналітичний ефект.

4. Реакції тіосульфат-іонів

4.1. Дія мінеральних кислот

До 2—3 крапель розчину натрію тіосульфату додають 2—3 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної. Відзначають аналітичний ефект.

4.2. Дія окисників

До 2—3 крапель розчину натрію тіосульфату додають 2—3 краплі розчину йоду. Відзначають аналітичний ефект.

5. Реакція карбонат-іонів

Дія мінеральних кислот

До 10—15 крапель розчину натрію карбонату додають 10 крапель 2 моль/дм³ розчину HCl. Пробірку закривають пробкою з газовивідною трубкою і пропускають газ, що виділяється, крізь вапняну воду. Відзначають аналітичний ефект.

6. Реакція силікат-іонів

Дія солей амонію

До 5—6 крапель розчину натрію силікату додають 3—4 кристали амонію хлориду і нагрівають на водяній бані. Відзначають аналітичний ефект.

7. Реакції фосфат-іонів

7.1. Дія магnezійної суміші MgCl₂, NH₄Cl, NH₄OH

До 2—3 крапель розчину натрію гідрофосфату додають по 2 краплі розчинів амонію хлориду і розчину амоніаку, 1—2 краплі розчину магнію хлориду. Відзначають колір осаду, що утворився.

7.2. Дія амонію молібдату $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

До 2—3 крапель розчину натрію гідрофосфату додають 8—10 крапель розчину амонію молібдату і нагрівають на водяній бані приблизно до 50 °С.

Відзначають колір осаду, що утворився.

8. Реакції арсенат-іонів

Солі арсену — отрута!

8.1. Досліджують дію реагентів, які використовували при визначенні фосфат-іонів.

8.2. Дія йодид-іонів

До 2—3 крапель розчину натрію арсенату додають 2—3 краплі концентрованої HCl , 5—6 крапель розчину калію йодиду, 5 крапель хлороформу і струшують. Відзначають аналітичний ефект.

9. Реакція арсеніт-іонів

Дія розчину йоду

До 2—3 крапель нейтралізованого кислотою оцтовою розчину натрію арсеніту додають 2—3 краплі насиченого розчину натрію гідрокарбонату і краплями — розведений розчин йоду. Відзначають аналітичний ефект.

10. Реакція хромат- і дихромат-іонів

Дія йодид-іонів

До 3—5 крапель розчину хромат- або дихромат-іонів, підкисленого 1 моль/дм³ розчином кислоти сульфатної, додають 5 крапель хлороформу і 2 краплі розчину калію йодиду. Відзначають аналітичний ефект.

11. Реакція оксалат-іонів

Дія розчину калію перманганату KMnO_4

До 2—3 крапель розчину натрію оксалату додають 2 краплі 2 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, нагрівають і додають краплями розведений розчин калію перманганату. Відзначають аналітичний ефект.

12. Реакції, які виконують сухим способом

12.1. Реакції тетраборат- і метаборат-іонів

Забарвлення полум'я

У фарфоровій чашці змішують по 4—5 кристалів натрію тетраборату і кальцію хлориду, суміш змочують 3—4 краплями концентрованої кислоти сульфатної. Невелику частку суміші підхоплюють петлею ніхромової дротинки та підносять до безбарвного полум'я газового пальника. Відзначають аналітичний ефект.

У тигель поміщають 4—5 кристалів натрію тетраборату, додають 3—4 краплі концентрованої кислоти сульфатної, 5—6 крапель етилового спирту, добре перемішують і запалюють. Відзначають аналітичний ефект.

12.2. Реакція фторид-іонів

Утворення силіцію фториду та його перетворення до H_2SiO_3

По 4—5 кристалів кальцію фториду і піску (SiO_2) змішують з 3—5 краплями концентрованої кислоти сульфатної. Суміш вносять у суху пробірку і закривають пробкою, в яку вставлена металева петля, що містить краплю дистильованої води. Відзначають аналітичний ефект.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакція на арсеніт-іони AsO_3^{3-}

Дія розчинів: кислоти хлоридної розведеної HCl та натрію сульфіді Na_2S (ДФУ, с. 68, випробування на граничний вміст домішок с. 75—76).

Реакція на арсенат-іони AsO_4^{3-}

Дія розчинів: амонію хлориду NH_4Cl , розчину амоніаку NH_4OH , розчину магнію сульфату MgSO_4 (ДФУ, с. 68).

Реакції на карбонат- і гідрокарбонат-іони CO_3^{2-} і HCO_3^-

1. Дія розчинів: кислоти оцтової CH_3COOH та барію гідроксиду $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (ДФУ, с. 70).

2. Дія розчину магнію сульфату MgSO_4 (ДФУ, с. 70).

3. Дія розчину фенолфталеїну (ДФУ, с. 71).

Реакція на силікат-іони SiO_3^{2-}

Дія розчинів: натрію фториду NaF та кислоти сульфатної H_2SO_4 (ДФУ, с. 72).

Реакція на сульфат-іони SO_4^{2-}

1. Дія розчину кислоти хлористоводневої HCl (див. ДФУ, с. 72).

2. Дія розчину йоду в KI (ДФУ, с. 72).

Реакції на фосфат-іони PO_4^{3-}

1. Дія розчину аргентуму нітрату AgNO_3 (ДФУ, с. 73).

2. Дія молібдено-ванадієвого реактиву NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3 (ДФУ, с. 73, випробування на граничний вміст домішок, с. 80).

Реакція на сульфат-іони SO_4^{2-}

Випробування на граничний вміст домішок, (ДФУ, с. 81).

Реакція на фторид-іони F^-

Випробування на граничний вміст домішок, (ДФУ, с. 77).

Лабораторна робота № 2

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення аніонів II аналітичної групи (Cl^- , I^- , Br^- , S^{2-}).

1. Реакції з груповим реагентом

Дія розчину аргентуму нітрату AgNO_3

До 2—3 крапель розчинів солей, що містять хлорид-, бромід-, йодид- і сульфід-іони, додають по 2—3 краплі розчину AgNO_3 , підкисленого 2 моль/дм³ розчином кислоти нітратної. Відзначають аналітичний ефект.

Досліджують розчинність осадів, що утворилися у 12 %-вому розчині амонію карбонату та 2 моль/дм³ розчині амоніаку.

2. Реакція бромід-іонів

Дія хлорної води $\text{Cl}_2 \cdot \text{aq}$

До 2—3 крапель розчину натрію броміду додають 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, 5 крапель хлороформу і приливають краплями при постійному струшуванні свіжоприготовлену хлорну воду. Відзначають аналітичний ефект.

3. Реакції йодид-іонів

3.1. Дія хлорної води $\text{Cl}_2 \cdot \text{aq}$

До 2—3 крапель розчину калію йодиду додають 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, 5 крапель хлороформу і приливають краплями при постійному струшуванні свіжоприготовлену хлорну воду. Відзначають аналітичний ефект.

3.2. Дія нітрит-іонів

До 2—3 крапель розчину калію йодиду додають 2 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, 5 крапель хлороформу та 3—4 краплі розчину натрію нітриту. Відзначають аналітичний ефект.

4. Реакції сульфід-іонів

4.1. Дія розчину натрію нітропрусиду $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

До 2—3 крапель розчину натрію сульфіді додають 2 краплі 0,5 моль/дм³ розчину натрію гідроксиду і 1—2 краплі розчину натрію нітропрусиду. Відзначають аналітичний ефект.

4.2. Дія розчину йоду

До 2—3 крапель розчину йоду додають 5—6 крапель розчину амонію сульфіді. Відзначають аналітичний ефект.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакції на хлорид-іони Cl^-

1. Дія розчинів: кислоти нітратної HNO_3 та аргентуму нітрату AgNO_3 (ДФУ, с. 73, випробування на граничний вміст домішок, с. 76).

2. Дія розчинів: калію дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислоти сульфатної H_2SO_4 та дифенілкарбазиду (ДФУ, с. 73).

Реакції на бромід-іони Br^-

1. Дія розчинів: кислоти нітратної HNO_3 та аргентуму нітрату AgNO_3 (ДФУ, с. 69).

2. Дія розчинів: плюмбуму (IV) оксиду PbO_2 та кислоти оцтової CH_3COOH (ДФУ, с. 69).

Реакції на йодид-іони I^-

1. Дія розчинів: кислоти нітратної HNO_3 та аргентуму нітрату AgNO_3 (ДФУ, с. 70).

2. Дія розчинів: калію дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислоти сульфатної H_2SO_4 та хлороформу CH_3Cl (ДФУ, с. 70).

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які властивості аніонів покладено в основу їх класифікації за аналітичними групами?
2. Які особливості застосування групових реагентів в аналізі аніонів у порівнянні з дією групових реагентів в аналізі катіонів?
3. Чому пробу на аніони I групи виконують у нейтральному або слабоболужному середовищі, а на аніони II групи — в нітратнокислому?
4. Які аніони можна виявити за виділенням характерних газів? Напишіть рівняння реакцій.
5. Як виконують пробу на аніони-окисники? Напишіть рівняння реакцій.
6. Як виконують пробу на аніони-відновники? Напишіть рівняння реакцій.

7. Чому сульфат-іон виявляють дією розчину BaCl_2 у кислому середовищі? Відповідь обґрунтуйте.
8. Чи завжди негативна проба з BaCl_2 вказує на відсутність аніонів I аналітичної групи? Відповідь обґрунтуйте.
9. Напишіть рівняння реакцій визначення аніонів у сухій пробі.
10. Якими реакціями можна виявити CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- ? Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. Cl^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} .
2. Br^- , F^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , I^- .
3. AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^- , Br^- .

АНІОНИ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-).

ОСОБЛИВІ ВИПАДКИ В АНАЛІЗІ АНІОНІВ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Реакції виявлення аніонів III аналітичної групи.
2. Особливості аналізу суміші NO_2^- і NO_3^- -іонів.
3. Особливості аналізу суміші сірковмісних іонів: S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} .
4. Особливості аналізу суміші Cl^- , Br^- , I^- -іонів.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Дивись с. 59.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Реакції визначення нітрат-іонів. Чому присутність нітрит-іонів заважає їх визначенню?
2. Реакції визначення та видалення нітрит-іонів.
3. Реакції виявлення ацетат-іонів.
4. Реакції відокремлення аніонів, які заважають визначенню нітрат-іонів з FeSO_4 .

5. Реакції, що перебігають при підкисленні розчину, в якому присутні одночасно сульфід- і сульфат-іони.
6. Реакції, що перебігають при підкисленні розчину, в якому присутні одночасно сульфід- та тиосульфат-іони.
7. Відокремлення та виявлення сульфід-іонів у систематичному ході аналізу сірковмісних аніонів.
8. Відокремлення сульфат- та сульфід-іонів від тиосульфат-іонів за умови їх сумісної присутності.
9. Відокремлення SrSO_3 від SrSO_4 і визначення сульфід- та сульфат-іонів.
10. Реакції визначення тиосульфат-іонів.
11. Відокремлення осаду AgCl від AgBr і AgI за допомогою 12 %-вого розчину амонію карбонату.
12. Реакції визначення хлорид-іонів.
13. Реакції визначення Br^- та I^- -іонів у їх суміші дією хлорної води.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Групового реагенту на аніони III групи не існує, тому що з катіонами усіх груп вони утворюють солі, розчинні у воді.

При аналізі суміші аніонів, якщо вони заважають визначенню один одного, використовують систематичний хід аналізу — особливі випадки в аналізі аніонів. Нітрит-іони заважають визначенню нітрат-іонів, тому при їх сумісній присутності спочатку визначають NO_2^- -іони, потім їх видаляють і виявляють NO_3^- -іони.

Сульфуровмісні аніони також заважають визначенню один одного. Їх аналіз у суміші **ГРУНТУЄТЬСЯ** на відокремленні спочатку S^{2-} , а потім SO_3^{2-} і SO_4^{2-} від $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та визначенні цих аніонів за допомогою реакцій осадження, окиснення-відновлення.

Хлорид-, бромід- та йодид-іони при сумісній присутності також заважають визначенню один одного. Аналіз цієї суміші ґрунтується на різній розчинності аргентуму хлориду, аргентуму броміду, аргентуму йодиду в 12 %-вому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а також на реакціях окиснення-відновлення бромід- та йодид-іонів хлорною водою.

Лабораторна робота

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

На підставі лабораторної роботи зробіть висновок про те, які реакції і за яких умов використовують для визначення аніонів III аналітичної групи (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-).

1. Реакція нітрат-іонів

Дія розчину феруму (II) сульфату FeSO_4

До 3—5 крапель розчину натрію нітрату додають 5—8 крапель розчину FeSO_4 , перемішують та обережно по стінці пробірки додають 2—3 краплі концентрованої кислоти сульфатної. Відзначають аналітичний ефект.

2. Реакції нітрит-іонів

2.1. Дія антипірину

У фарфоровій чашці розчиняють 3—4 кристали антипірину в 2 краплях розведеної HCl та додають 2 краплі розчину натрію нітриту. Відзначають аналітичний ефект.

2.2. Дія кислот

До 5—6 крапель розчину натрію нітриту додають 3—4 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної. Відзначають аналітичний ефект.

2.3. Дія калію перманганату KMnO_4

До 2—3 крапель розведеного розчину калію перманганату, підкисленого 2—3 краплями 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, додають при струшуванні 2—5 крапель розчину натрію нітриту. Відзначають аналітичний ефект.

2.4. Дія йодид-іонів

До 2—3 крапель розчину натрію нітриту додають 1—2 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної та 5 крапель хлороформу, 2—3 краплі розчину калію йодиду і енергійно струшують. Відзначають колір забарвлення органічного шару.

2.5. Дія розчину феруму (II) сульфату FeSO_4

До 3—5 крапель розчину натрію нітриту додають 5 крапель розчину феруму (II) сульфату, перемішують та додають 3—5 крапель 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної. Відзначають аналітичний ефект.

2.6. Дія амонію хлориду NH_4Cl

До 3—5 крапель розчину натрію нітриту додають 3—4 кристали амонію хлориду та нагрівають на водяній бані. Відзначають виділення бульбашок газу.

3. Реакції ацетат-іонів

3.1. Дія 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної H_2SO_4

До 5—6 крапель розчину натрію ацетату додають 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної і обережно нагрівають. Відчувають різкий запах кислоти оцтової.

3.2. Реакція утворення етилацетату $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

У пробірці змішують 3—4 кристали натрію ацетату з 3—4 краплями концентрованої кислоти сульфатної і 5—8 краплями етилового спирту. Суміш нагрівають протягом 1—2 хв на водяній бані і виливають у склянку з холодною водою. Відчувають специфічний запах етилацетату.

Реакції ідентифікації, рекомендовані Державною фармакопеею України (ДФУ)

Реакції на нітрат-іони NO_3^-

1. Дія розчинів: калію перманганату KMnO_4 , кислоти сульфатної H_2SO_4 (ДФУ, с. 71).

2. Дія розчинів: кислоти сульфатної H_2SO_4 , натрію гідроксиду NaOH , ацетону $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ та нітробензену $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (ДФУ, с. 71).

Реакція на нітрит-іони NO_2^-

Дія розчинів: кислоти хлоридної розведеної HCl та антипірину (ДФУ, с. 71).

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чому аніони III групи не мають групового реагенту? Відповідь обґрунтуйте.
2. За допомогою яких реагентів визначають нітрит-, нітрат- та ацетат-іони? Напишіть рівняння реакцій.
3. Які аніони заважають визначенню нітрат-іонів? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
4. Як відокремлюють нітрит- від нітрат-іонів? Напишіть рівняння реакцій.
5. Чому при аналізі суміші сірковмісних аніонів слід проводити систематичний хід аналізу? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
6. Чому при аналізі суміші Cl^- , Br^- , I^- -іонів слід проводити систематичний хід аналізу? Відповідь обґрунтуйте.
7. Чому у 12 %-вому розчині амонію карбонату розчиняється лише осад AgCl ? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
8. Обґрунтуйте послідовність окиснення I^- та Br^- -іонів хлорною водою? Напишіть рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. NO_2^- , NO_3^- , AsO_3^{3-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
2. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- , CH_3COO^- .

3. S^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , I^- , NO_3^- .
4. NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Br^- , I^- .

ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ АНІОНІВ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Підготовка розчину для аналізу аніонів.
2. Проба на присутність аніонів I, II аналітичних груп.
3. Проби на аніони-відновники.
4. Проби на аніони-окисники.
5. Проби на аніони нестійких та летких кислот.
6. Алгоритм аналізу суміші аніонів.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Дивись с. 59.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Проби на присутність аніонів I та II аналітичних груп. Умови їх проведення.
2. Проби на аніони-відновники та аніони-окисники. Умови їх проведення.
3. Проба на аніони нестійких та летких кислот.
4. Попереднє визначення карбонат-іонів.
5. Відділення та визначення оксалат-іонів.
6. Аналіз хлорид-, бромід-, йодид-іонів при їх сумісній присутності.
7. Аналіз нітрит- і нітрат-іонів при їх сумісній присутності.
8. Аналіз сульфід-, сульфит-, тиосульфат- і сульфат-іонів при їх сумісній присутності.
9. Визначення фторид-, тетраборат-, ацетат-іонів сухим способом.
10. Визначення силікат-, хромат-іонів.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Аналіз суміші аніонів здебільшого не потребує систематичного ходу аналізу, через те що більшість аніонів не заважає визначенню один одного.

Розчин, в якому відкривають аніони, може містити лише катіони I аналітичної групи (NH_4^+ , K^+ , Na^+). Інші катіони утворюють з багатьма аніонами малорозчинні солі, заважають їх визначенню і тому їх попередньо вилучають з розчину шляхом кип'ятіння з натрію карбонатом (приготування «содової витяжки»). Тому карбонат-іони визначають в окремій порції проби, яку аналізують, до приготування «содової витяжки». Катіони важких металів утворюють осаді різного складу, а в розчині залишаються лише аніони, катіони K^+ , Na^+ та певна кількість оксо- та гідроксокомплексів катіонів IV аналітичної групи ($[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ та ін.). В окремій порції одержаного розчину визначають нітрат- та нітрит-іони. Розчин обережно нейтралізують, при цьому гідроксиди катіонів IV аналітичної групи утворюють осад, який відокремлюють, та в подальшому аналізі не використовують. В окремій порції одержаного центрифугату визначають присутність аніонів I та II аналітичних груп (проби з груповими реагентами: розчинами BaCl_2 та $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ відповідно). При цьому негативна проба на аніони I аналітичної групи ще не вказує на відсутність фторид-, тетраборат-, тіосульфат-іонів. Тому наявність або відсутність цих аніонів слід підтвердити дробними реакціями. Далі виконують окремі проби:

- на *аніони-відновники*: знебарвлення розчину йоду в слабко-лужному середовищі вказує на присутність арсеніт-іонів, а в слабокислому середовищі — про можливу присутність тіосульфат-, сульфит- та сульфід-іонів;
- *аніони-окисники*: дією розчину калію йодиду в середовищі концентрованої кислоти хлоридної (на присутність арсенат-іонів), та в слабокислому середовищі (на присутність інших аніонів-окисників — CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-);
- *аніони нестійких та летких кислот*: дією розчину кислоти сульфатної (на присутність нітрит-, сульфит-, тіосульфат-, ацетат-іонів тощо).

Потім проводять аналіз сумішей хлорид-, бромід-, йодид-іонів та сульфуровмісних аніонів.

Інші аніони визначають дробними реакціями в будь-якій послідовності.

Лабораторна робота

ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ АНІОНІВ

I—III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Суміш, що аналізують, не містить катіонів II—VI аналітичних груп.

1. Попередні спостереження та випробування (див. с. 11)

2. Проба на аніони I аналітичної групи

До 5—10 крапель попередньо нейтралізованого ($\text{pH} \sim 7$) досліджуваного розчину додають 2—3 краплі розчину BaCl_2 . Утворення осаду вказує на присутність аніонів I групи. Осад відокремлюють центрифугуванням і додають до нього 5—10 крапель 2 моль/дм³ розчину HCl . Якщо осад повністю не розчиняється, то присутні сульфат-іони і, можливо, тіосульфат-іони (осад сульфуру). Негативна реакція на аніони I групи ще не вказує на відсутність фторид-, тетраборат-, тіосульфат-іонів. Ці аніони виявляють дробними реакціями.

3. Проба на аніони II аналітичної групи

До 2 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі розчину аргентуму нітрату, підкисленого розведеною HNO_3 . Утворення осаду вказує на присутність аніонів II аналітичної групи.

4. Проби на аніони-відновники

4.1. Дія розчину йоду в слабколужному середовищі

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі насиченого розчину натрію гідрокарбонату та краплями — розведений розчин йоду, знебарвлення якого вказує на присутність арсеніт-іонів.

4.2. Дія розчину йоду в слабкислому середовищі

До 3 крапель досліджуваного розчину, підкисленого 1 моль/дм³ розчином кислоти сульфатної, додають краплями розведений розчин йоду.

Знебарвлення розчину йоду вказує на можливу присутність тіосульфат-, сульфит- та сульфід-іонів.

5. Проби на аніони-окисники

5.1. Дія калію йодиду в сильнокислому середовищі

До 2—3 крапель розчину, який аналізують, додають 2—3 краплі розчину концентрованої кислоти хлоридної, 5 крапель хлороформу і 2—3 краплі розчину калію йодиду. Поява червоно-фіолетового забарвлення хлороформного шару вказує на присутність арсенат-іонів.

5.2. Дія калію йодиду в слабкислому середовищі

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, 5 крапель хлороформу і 2—3 краплі розчину калію йодиду. Поява червоно-фіолетового забарвлення хлороформного шару вказує на присутність аніонів-окисників.

6. Проба на аніони нестійких кислот

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної. Пробірку струшують. Виділення газів (CO₂, NO₂, SO₂) вказує на можливу присутність карбонат-, нітрит-, сульфід, тиосульфат-іонів.

7. Виявлення та відділення оксалат-іонів

До 2—3 крапель досліджуваного розчину, підкисленого 2—3 краплями 2 моль/дм³ розчину CH₃COOH, додають 3—4 краплі розчину кальцію хлориду. Суміш центрифугують і перевіряють повноту осадження. Осад СаС₂О₄ відділяють, промивають дистильованою водою і розчиняють в 1 моль/дм³ розчині кислоти сульфатної. Розчин нагрівають на водяній бані і додають 2—3 краплі розведеного розчину калію перманганату, його знебарвлення вказує на присутність оксалат-іонів.

8. Аналіз хлорид-, бромід-, йодид-іонів при їх сумісній присутності

До 3—4 крапель досліджуваного розчину додають по 3—4 краплі розчинів кислоти нітратної та аргентуму нітрату. Суміш центрифугують, перевіряють повноту осадження. Осад (AgCl, AgBr, AgI) відділяють, промивають дистильованою водою, обробляють 12 %-вим розчином амонію карбонату. Суміш центрифугують.

У пробірку відбирають 3—5 крапель центрифугату і додають 3—4 краплі розведеної кислоти нітратної.

Утворення сирнистого осаду вказує на присутність Cl⁻-іонів.

9. Виявлення йодид- і бромід-іонів

До 3—5 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної, 10 крапель хлороформу і приливають краплями при постійному струшуванні свіжоприготовлену хлорну воду. Забарвлення хлороформного шару в червоно-фіолетовий колір вказує на присутність I⁻-іонів.

Для виявлення Br⁻-іонів до розчину продовжують додавати хлорну воду. Якщо Br⁻-іоні присутні, колір хлороформного шару змінюється на оранжевий.

10. Аналіз нітрит- і нітрат-іонів

Виявлення нітрит-іонів

У фарфоровій чашці розчиняють 5—6 кристалів антипірину в 2 краплях розведеної HCl і додають 2 краплі досліджуваного розчину.

Смарагдово-зелене забарвлення вказує на присутність NO₂⁻-іонів.

11. Видалення іонів, які заважають виявленню нітрат-іонів

11.1. Видалення нітрит-іонів

До 8—10 крапель досліджуваного розчину додають 5—6 кристалів амонію хлориду. Суміш нагрівають на водяній бані до повного припинення виділення бульбашок азоту. Якщо нітрит-іони повністю видалені, дія розчину KI в кислому середовищі не призводить до забарвлення розчину.

11.2. Видалення бромід- і йодид-іонів

До 2—4 крапель одержаного за п. 11.1 розчину, якщо він містить бромід- і йодид-іони, додають 2—3 краплі 2 моль/дм³ розчину HCl та краплями хлорну воду. Суміш нагрівають на водяній бані до повного знебарвлення.

12. Виявлення нітрат-іонів

До 3—4 крапель досліджуваного за п. 11.2 розчину додають 6—8 крапель розчину феруму (II) сульфату і обережно, по стінці пробірки додають 3—4 краплі концентрованої кислоти сульфатної. Утворення бурого кільця вказує на присутність NO₃⁻-іонів.

13. Аналіз сульфід-, сульфит-, тиосульфат-, сульфат-іонів у суміші

13.1. Виявлення сульфід-іонів

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі 0,5 моль/дм³ розчину натрію гідрокарбонату та 1—2 краплі натрію нітропрусиду. Червоно-фіолетове забарвлення вказує на присутність S²⁻-іонів.

13.2. Видалення сульфід-іонів

Якщо сульфід-іони виявлені, то до 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель насиченого розчину кадмію карбонату, суміш збовтують, центрифугують і перевіряють повноту осадження.

13.3. Відділення сульфит- і сульфат-іонів

До 5—7 крапель одержаного за п. 13.2 центрифугату додають розчин стронцію нітрату.

Суміш центрифугують, перевіряють повноту осадження. Осад промивають дистильованою водою до негативної реакції на S₂O₃²⁻-іони (проба з 2 моль/дм³ розчином HCl).

13.4. Виявлення сульфит- і сульфат-іонів

До осаду, одержаного за п. 13.3, додають 3—5 крапель розчину 2 моль/дм³ HCl, а потім 2—3 краплі розчину йоду. Залишок осаду в розчині HCl вказує на присутність SO₄²⁻-іонів, а знебарвлення розчину йоду — на наявність SO₃²⁻-іонів.

13.5. Виявлення тіосульфат-іонів

У дві пробірки відбирають по 2—3 краплі одержаного за п. 13.3 центрифугату. В одну додають 3—4 краплі 2 моль/дм³ розчину HCl, в другу — розчин йоду. Якщо в першій пробірці утворюється осад або каламуть (S↓), а в другій — забарвлення зникає, то в розчині присутні S₂O₃²⁻-іони.

14. Виявлення фторид-, тетраборат-, ацетат-іонів сухим способом

До 15—20 крапель досліджуваного розчину додають 3—5 крапель 2 моль/дм³ розчину натрію гідроксиду і випарюють на водяній бані.

Сухий залишок використовують для виявлення фторид-, тетраборат- і ацетат-іонів характерними реакціями.

15. Виявлення інших аніонів

Силікат-, хромат- (дихромат-), фосфат-, карбонат-іони виявляють з вихідного розчину дробними реакціями у будь-якій послідовності.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. В яких випадках необхідно готувати «содову витяжку» для аналізу аніонів? Відповідь обґрунтуйте.
2. Чому катіони II—VI аналітичних груп заважають визначенню аніонів?
3. Які реакції з катіонами II—VI аналітичних груп перебігають при виготовленні «содової витяжки»? Напишіть їх рівняння.
4. Чи завжди негативна проба з барію хлоридом вказує на відсутність аніонів I аналітичної групи?
5. Які особливості проведення проб на аніони-відновники: арсеніт-, сульфід-, тіосульфат-, сульфід-іони?
6. Які особливості проведення проб на аніони-окисники: арсенат-, хромат-, нітрат-іони?
7. Як визначають аніони нестійких кислот? Напишіть рівняння реакцій.
8. Чому карбонат-іон визначають із окремої порції розчину, який аналізують? Як його визначають? Напишіть рівняння реакції.
9. Які аніони визначають сухим способом і як? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять:

1. AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , SiO_3^{2-} .
2. Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SiO_3^{2-} .
3. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} .
4. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, S^{2-} , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} .
5. SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.

АНАЛІЗ СУМІШІ НЕВІДОМОГО СКЛАДУ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Попередні спостереження.
2. Відбір середньої проби.
3. Попередні дослідження при аналізі суміші.
4. Переведення досліджуваної проби у розчин.
5. Алгоритм систематичного ходу аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп.
6. Підготовка розчину для аналізу аніонів.
7. Алгоритм аналізу суміші аніонів.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Суміш невідомого складу
Середня проба
Реагування проби на нагрівання
в тугоплавкій пробірці
Забарвлення полум'я

Проба на присутність вибухо-
небезпечних сполук
Лужне плавлення
«Содова витяжка»

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Проведення попередніх спостережень.
2. Приготування та відбір середньої проби.
3. Проба на вибухонебезпечні сполуки.
4. Проба на окисники та відновники.
5. Проби на забарвлення полум'я.
6. Нагрівання проби в тугоплавкій пробірці.
7. Одержання перлів бури.
8. Проби з концентрованою кислотою сульфатною.

9. Розчинність проби у воді, визначення рН середовища, розчинність проби у кислотах та лугах. Переведення досліджуваної проби у розчин.
10. Переведення у розчин залишку, нерозчинного у воді, розчинах кислот та лугів.
11. Аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп.
12. Підготовка розчину до аналізу аніонів.
13. Аналіз аніонів.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

При аналізі суміші невідомого складу спочатку проводять попередні спостереження та готують середню пробу. Після цього виконують попередні дослідження: проби на вибухонебезпечні сполуки, окисники, відновники, забарвлення полум'я, а також на нагрівання у тугоплавкій пробірці та одержання перлів бури, що дозволяє зробити попередні висновки про наявність або відсутність певних іонів.

Для проведення хімічного аналізу досліджувану пробу переводять у розчин, для цього її поступово розчиняють у воді, кислотах та лугах. При наявності нерозчинного залишку його сплавлюють з Na_2CO_3 і розчиняють плав у хлоридній кислоті.

Розчин розділяють на три частини. В першій визначають катіони за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп. У другій частині, якщо відсутні катіони II—VI аналітичних груп, визначають аніони за схемою аналізу суміші аніонів. Третю частину використовують для перевірки результатів аналізу (в разі необхідності). Якщо катіони II—VI аналітичних груп присутні, то для аналізу аніонів із окремої порції проби, яку аналізують, готують «содову витяжку», в якій і визначають аніони за схемою аналізу суміші аніонів.

Лабораторна робота

АНАЛІЗ СУМІШІ НЕВІДОМОГО СКЛАДУ

1. Попередні спостереження та приготування середньої проби

Перед проведенням хімічного аналізу об'єкт аналізу уважно розглядають за допомогою лупи. Визначають однорідність суміші, колір, форму і величину часток. Готують середню пробу. Для цього суміш ретельно перемішують, розтирають у ступці, просівають крізь сито, перемішують і відбирають пробу масою $\sim 0,5$ г. Її розділяють на три частини: для проведення попередніх випробувань, для аналізу катіонів та аніонів, для перевірки результатів аналізу.

2. Попередні дослідження

2.1. Проба на присутність вибухонебезпечних сполук

Невелику частину сухої проби розміром приблизно із зернятко проса поміщають у тигель і нагрівають у полум'ї газового пальника у витяжній шафі. Якщо спалахів не виникає, то вибухонебезпечні сполуки в пробі відсутні.

2.2. Проба на забарвлення полум'я

Очищеною розжареною ніхромовою петлею підхоплюють частину проби, вносять у безбарвну частину полум'я і відзначають його колір.

2.3. Нагрівання в тугоплавкій пробірці

Пробу масою $\sim 0,1$ г поміщають у пробірку, повільно нагрівають у полум'ї газового пальника, уважно спостерігаючи за перетворенням зразка. Відзначають аналітичний ефект.

2.4. Проба на окисники

Невелику частину проби розміром із зернятко проса поміщають у пробірку, додають по 5—6 крапель 2 моль/дм³ розчину H₂SO₄ та розчину KI. Відзначають аналітичний ефект.

2.5. Проба на відновники

Невелику частину проби розміром із зернятко проса поміщають у пробірку, додають по 5—6 крапель 2 моль/дм³ розчину H₂SO₄ та розчину KMnO₄. Відзначають аналітичний ефект.

2.6. Одержання перлів бури

Про жарюють вушко платинової або ніхромової дротинки до червоного кольору, торкаються нею до твердого натрію тетраборату і про жарюють у полум'ї газового пальника, доки маса не перестане пінитися. Охолоджують склоподібну масу, на неї кладуть пробу і знову про жарюють. Після охолодження відзначають колір перла у світлі, що проходить.

2.7. Проба з концентрованою кислотою сульфатною

Невелику частину проби, розміром із зернятко проса, поміщають у пробірку, додають 4—5 крапель концентрованої H₂SO₄. Відзначають аналітичний ефект.

3. Переведення проби в розчин

Окремі невеликі порції подрібненої проби намагаються розчинити послідовно:

- у воді при 20—25 °С;
- гарячій воді;
- 2 моль/дм³ розчині HCl;
- концентрованій HCl;
- 2 моль/дм³ кислоті нітратній.

У першому розчині визначають рН середовища. Якщо суміш не розчиняється в першому розчиннику, послідовно переходять до наступного. Якщо досліджувана проба не повністю розчиняється в кислотах, то це можуть бути хлориди катіонів II групи, сульфати катіонів III групи, $PbSO_4$, деякі оксиди (SiO_2 , $nMnO_2 \cdot mH_2O$ тощо). У цьому випадку застосовують спеціальні методи, наприклад — сплавлення залишку з Na_2CO_3 . Плав розчиняють у хлоридній кислоті.

Після переведення проби в розчин його розділяють на три частини: для аналізу катіонів, для аналізу аніонів (якщо в розчині присутні лише катіони I аналітичної групи), розчин для перевірки результатів аналізу в разі необхідності.

4. Аналіз катіонів

Аналіз катіонів виконують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп.

5. Аналіз аніонів

Розрізняють два випадки:

- досліджувана проба містить катіони тільки I групи;
- у пробі присутні також катіони II—VI груп.

У першому випадку розчин безпосередньо аналізують за схемою аналізу суміші аніонів, у другому — необхідно спочатку відокремити катіони II—VI груп. Для цього готують спеціальний розчин — «содову витяжку», але спочатку виконують дробне визначення карбонат-іонів.

5.1. Приготування «содової витяжки»

У тиглі змішують 0,1 г досліджуваної проби з 0,4 г Na_2CO_3 і додають 2,5—3 см³ дистильованої води. Суміш кип'яють 5 хв і додають воду в міру випаровування. Далі вміст тигля переносять у конічну пробірку і центрифугують. Об'єм центрифугату повинен бути приблизно 3 см³. При цьому в осад переходять катіони II, III, V, VI груп (у вигляді оксидів, гідроксидів, карбонатів, основних солей), у розчині — аніони, що входять до складу проби, а також гідроксо- та оксоаніони IV та катіони I аналітичної груп.

5.2. Аналіз аніонів

В окремих порціях центрифугату визначають NO_2^- - та NO_3^- -іони. Порцію центрифугату нейтралізують розведеною HNO_3 . Нейтралізацію проводять дуже обережно, кислоту додають краплями при постійному перемішуванні. Надлишку кислоти слід уникати, бо при цьому деякі аніони можуть бути загублені, крім того, амфотерні гідроксиди, які утворилися спочатку, будуть розчиняються і переходити

в розчин у вигляді відповідних катіонів. Якщо при цьому утворився осад, його відокремлюють центрифугуванням і відкидають.

У центрифугаті визначають аніони згідно з аналізом суміші аніонів.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Яку інформацію одержують завдяки попереднім спостереженням?
2. Для чого і як готують середню пробу?
3. Які розчинники і в якій послідовності використовують для переведення проби у розчин?
4. Якщо проба не розчиняється у воді, кислотах та лугах, які методи використовують для її переведення в розчин?
5. Які іони виявляють дробним шляхом? Наведіть рівняння відповідних реакцій.
6. У якій послідовності відокремлюють катіони I—VI аналітичних груп?
7. Чому до аналізу аніонів приступають після аналізу катіонів? Відповідь обґрунтуйте.
8. Які іони і чому визначають спочатку в окремій порції вихідного розчину? Відповідь обґрунтуйте. Напишіть рівняння реакцій.
9. Для чого при визначенні аніонів необхідно відокремлювати катіони II—VI груп?
10. Які катіони при приготуванні «содової витяжки» переходять у розчин і заважають виявленню аніонів? Як їх відокремлюють? Напишіть рівняння реакцій.
11. Які групові проби використовують при аналізі аніонів? Приведіть приклади.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу суміші:

1. KNO_2 , NaI .
2. NaHCO_3 , K_2CO_3 .
3. FeSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
4. KI , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
5. NaBr , CuCl_2 .
6. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$.
7. Na_3AsO_4 , CoCl_2 .
8. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, KI .
9. SnCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.
10. KI , NH_4Cl .
11. K_2CrO_4 , Na_2S .

12. Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
13. MgSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
14. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4Cl .
15. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 .
16. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
17. ZnCl_2 , FeCl_3 .
18. $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, KI .
19. FeBr_2 , NH_4I .
20. MgSO_4 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.
21. NaBr , KCl .
22. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, KI .
23. SnCl_2 , NaBr .
24. Na_2S , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
25. FeSO_4 , SbCl_3 .
26. CaCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
27. K_2CrO_4 , NiCl_2 .
28. NaNO_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.
29. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Na_3AsO_3 .
30. K_2HPO_4 , NH_4I .
31. BiCl_3 , FeSO_4 .
32. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 .
33. AgNO_3 , CH_3COOK .
34. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$.
35. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, K_3AsO_3 .
36. NaF , KI .
37. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, BiCl_3 .
38. Na_2SiO_3 , KBr .
39. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4Br .
40. FeCl_3 , CuSO_4 .
41. FeSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.
42. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

ЧАСТИНА II

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Кількісний аналіз — це сукупність методів аналізу, що дозволяють визначати у досліджуваному зразку концентрацію елементів, іонів, молекул, сполук тощо.

Методи кількісного аналізу поділяються на три групи:

- хімічні методи;
- фізичні методи;
- фізико-хімічні методи.

Хімічні методи ґрунтуються на використанні різних типів хімічних реакцій. Вони поділяються:

- на гравіметричні (вагові) методи аналізу, що побудовані на точному вимірюванні маси досліджуваної речовини або компонента суміші, які виділені в хімічно чистому вигляді або у вигляді хімічних сполук точно відомого складу;
- титриметричні (об'ємні) методи аналізу, в яких кількісний склад досліджуваної речовини визначають шляхом точного вимірювання об'єму стандартного розчину (титранту), що взаємодіє в еквівалентних співвідношеннях з речовиною, яку визначають.

Фізичні методи побудовані на вимірюванні фізичних параметрів досліджуваних речовин, які є функцією їх кількісного складу.

Фізико-хімічні методи ґрунтуються на вимірюванні фізичних параметрів досліджуваної системи, які з'являються або змінюються в результаті проведення хімічних реакцій.

Миття посуду

Посуд, який використовують у кількісному аналізі, повинен бути абсолютно чистим, тому що навіть невелике забруднення може призвести до неправильних результатів.

Посуд мийуть спочатку водопровідною водою, видаляють йоржиком нерозчинні у воді речовини, що пристали до стінок. Внутрішня поверхня чистого посуду повинна повністю змочуватися во-

дою. Якщо на внутрішній пологій поверхні порожнього посуду залишаються краплі, це означає, що стінки вкриті тонкою жирною плівкою. Для виведення жирної плівки внутрішню поверхню посуду обробляють однією із мийних рідин: або концентрованим розчином натрію карбонату, або хромовою сумішшю (концентрованою кислотою сульфатною та калію дихроматом). Після миття посуду рідину зливають у спеціальну банку для зливу, а посуд багаторазово промивають водопровідною водою і три рази невеликими порціями дистильованої води. Зовні посуд протирають рушником. Якщо внутрішні стінки його змочені рівномірно, то посуд придатний до роботи.

Загальні правила оформлення лабораторного журналу

Кожну виконану лабораторну роботу студент записує у лабораторному журналі. Записи треба робити в такій послідовності:

1. Дата виконання роботи.
2. Назва роботи.
3. Стислий опис суті методу.
4. Далі наводять: рівняння хімічних реакцій, фактор еквівалентності, молярну масу та молярну масу еквіваленту речовини, яку визначають.
5. Розрахунок маси наважки досліджуваного зразка.
6. Стислий опис методики аналізу.
7. Таблиця отриманих результатів.
8. Розрахунки результатів аналізу за вказівкою викладача.
9. Статистична обробка результатів аналізу.
10. Висновки.

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть гравіметричного методу аналізу.
2. Класифікація гравіметричних методів аналізу.
3. Метод осадження, його суть.
4. Метод відгонки, його суть.
5. Розрахунки в гравіметричних методах аналізу.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Метод осадження
Осадження

Осадник
Осаджена форма

Гравіметрична форма
Гравіметричний (аналітичний) фактор
Насичений розчин
Ненасичений розчин
Кристалічний осад
Аморфний осад
Співосадження
Адсорбція
Оклюдія
Абсорбція
Ізоморфізм

Старіння осаду
Дозрівання осаду
Фільтрування і промивання осадів
Висушування осадів
Прожарювання осадів
Озолення осадів
Ексикатор
Тигель
Тигельні щипці
Муфельна піч
Сушильна шафа

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Аналітичні терези та правила роботи з ними.
2. Чутливість, правильність і точність аналітичних терезів.
3. Помилки, що виникають при зважуванні на аналітичних терезах та способи їх зменшення.
4. Класифікація осадників, які застосовують у гравіметричному аналізі. Вибір осадника та вимоги до нього.
5. Умови утворення кристалічних та аморфних осадів.
6. Співосадження. Засоби його зменшення у гравіметричному аналізі.
7. Суть гравіметричного визначення іонів аргентуму методом осадження. Напишіть рівняння реакцій.
8. Суть гравіметричного визначення вологи у досліджуваній речовині методом відгонки.
9. Обчисліть аналітичні фактори при визначенні Cl^- - та I^- -іонів у вигляді AgCl та AgI гравіметричним методом осадження.
10. Обчисліть аналітичні фактори при визначенні іонів Ba^{2+} та SO_4^{2-} гравіметричним методом осадження у вигляді BaSO_4 .
11. Обчисліть масу наважки при гравіметричному визначенні SO_4^{2-} -іонів у вигляді BaSO_4 ($\omega \approx 50\%$).
12. Обчисліть масу наважки при гравіметричному визначенні CaCO_3 у вигляді CaC_2O_4 ($\omega \approx 70\%$).
13. Обчисліть втрату на розчинність при промиванні 0,3225 г осаду CaCO_3 300 см³ води.
14. Обчисліть об'єм осадника — розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,07$ г/см³) для гравіметричного визначення Ba^{2+} у зразку BaCl_2 вагою 0,6743 г.

15. Для визначення вологості NaCl наважку солі масою 0,5224 г висушили у бюксі до сталої маси ($m_n = 0,4982$ г). Обчисліть масову відсоткову частку вологи у NaCl.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Гравіметричний метод аналізу (ваговий метод) ґрунтується на точному визначенні маси досліджуваної речовини або компонента суміші, які виділені в хімічно чистому вигляді або у вигляді хімічних сполук точно відомого складу.

Гравіметричний аналіз умовно поділяють на методи осадження та методи відгонки.

У методах осадження компонент, який визначають, кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної сполуки. Цей осад має назву «осаджена форма». Його відокремлюють фільтруванням, промивають, висушують або прожарюють та зважують на аналітичних терезах. Цей осад називають гравіметричною або ваговою формою. Осаджена та гравіметрична форма можуть співпадати за хімічною формулою або відрізнятись.

У гравіметричних методах відгонки досліджуваний компонент відганяють у вигляді леткої сполуки. Якщо масу продукту, що відганяється, визначають безпосередньо,— це метод *прямої відгонки*, а якщо масу знаходять за різницею мас проби до і після відгонки,— це метод *непрямої відгонки*.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
СУЛЬФАТ-ІОНІВ У МАГНІЮ СУЛЬФАТІ
ГРАВІМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ

Методика виконання роботи

Розрахунок маси наважки досліджуваної речовини

Розрахунок маси наважки, г, проводять за формулою:

$$m_n = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{\omega},$$

де m_n — маса наважки досліджуваної речовини, г;

F — гравіметричний (аналітичний) фактор, який дорівнює співвідношенню молярної маси сполуки, яку визначають, і молярної маси гравіметричної форми;

ω — приблизний вміст досліджуваної речовини.

Взяття наважки

Попередньо обчислену наважку досліджуваної речовини зважують на аптечних терезах, переносять у пробірку та зважують на аналітичних терезах (m_1). Наважку обережно переносять у хімічний стакан, а порожню пробірку знову зважують на аналітичних терезах (m_2). Масу наважки (m_n) визначають за різницею двох зважувань: $m_n = m_1 - m_2$.

Осадження

Наважку препарату розчиняють в 30 см³ дистильованої води, додають 2 см³ 10 %-ого розчину кислоти хлоридної.

У конічну колбу відміряють 3—5 см³ 1 моль/дм³ розчину барію хлориду і 50 см³ дистильованої води. Стакан і колбу з розчинами одночасно нагрівають на водяній бані до 50—60 °С. Потім до розчину магнію сульфату повільно, краплями, при безперервному перемішуванні скляною паличкою, додають розчин барію хлориду. Коли рідина над осадом посвітлішає, перевіряють повноту осадження. Для цього до розчину з осадом додають декілька крапель розчину барію хлориду. Якщо каламуть не з'являється, то повноти осадження досягнуто.

Стакан з осадом і скляною паличкою накривають фільтрувальним папером, щоб виключити попадання пилу, і залишають для дозрівання осаду до наступного заняття.

Доведення тигля до постійного значення маси

Чистий сухий фарфоровий тигель за допомогою тигельних щипців поміщають у муфельну піч на 15—20 хв при температурі 800 °С, потім відкривають муфельну піч, виймають тигельними щипцями і переносять в ексикатор. Кришку ексикатора залишають відкритою 1—2 хв, потім закривають. Час від часу кришку ексикатора зсувають вбік, щоб надлишок гарячого повітря виходив з нього. Фіксують кришку руками і переносять ексикатор у вагову кімнату, залишають на 20—30 хв, після охолодження тигель зважують.

Всі операції з доведення маси тигля до постійного значення повторюють до одержання двох відтворюваних результатів зважувань ($\pm 0,0002$ г).

Фільтрування та промивання осаду

Після дозрівання осад барію сульфату декілька разів промивають декантацією дистильованою водою, кількісно переносять на

фільтр «синя стрічка» і промивають до негативної реакції на хлорид-іон (проба з аргентуму нітратом).

Вимірюють об'єм промивної рідини і розраховують втрати осаду при промиванні внаслідок розчинності.

Висушування фільтра з осадом, озолення фільтра

Фільтр з осадом разом із лійкою підсушують у сушильній шафі при температурі 105 °С так, щоб папір не був пересушений. Виймають фільтр з лійки за допомогою голки, згортають його і переносять у тигель, доведений до постійного значення маси. Тигель поміщають на фарфоровий трикутник. Фільтр опалюють при повільному нагріванні тигля на невеликому полум'ї пальника. Якщо фільтр спалахне, то пальник негайно відставляють (полум'я не задмухувати, тому що можливі втрати осаду). Можна проводити озолення у відкритій муфельній печі.

Доведення тигля з осадом до постійного значення маси

Тигель з осадом переносять за допомогою тигельних щипців у муфельну піч та прожарюють при температурі 800—900 °С.

Доведення тигля з осадом до постійного значення маси проводять до одержання відтворюваних результатів зважувань ($\pm 0,0002$ г).

Обчислюють масову відсоткову частку сульфат-іонів у препараті $MgSO_4$ за формулою:

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{гр. ф}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

де ω — вміст досліджуваної речовини, %;

$m_{\text{гр. ф}}$ — маса гравіметричної форми, г;

F — гравіметричний фактор;

$m_{\text{н}}$ — маса наважки досліджуваної речовини, г.

Лабораторна робота № 2

**ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
ВОЛОГИ У ДОСЛІДЖУВАНІЙ РЕЧОВИНИ
МЕТОДОМ НЕПРЯМОЇ ВІДГОНКИ**

Методика виконання роботи

Доведення бюкса до постійного значення маси

Скляний або металевий бюкс зважують на аналітичних терезах, поміщають бюкс у сушильну шафу на 15—20 хв при темпера-

турі 150 °С. Потім бюкс за допомогою тигельних щипців переносять в ексикатор. Відкривають кришку ексикатора (шляхом зсування її у бік) і дають постояти при кімнатній температурі 1—2 хв. Після цього ексикатор закривають і переносять у вагову кімнату, де витримують протягом 20—30 хв.

Бюкс поміщають на ліву шальку аналітичних терезів і зважують.

Всі операції з доведення маси бюкса до постійного значення повторюють до одержання відтворюваних результатів зважувань ($\pm 0,0002$ г).

Взяття наважки досліджуваної речовини та її висушування

На аптечних терезах зважують наважку досліджуваної речовини і переносять її у бюкс, доведений до постійного значення маси.

Бюкс з наважкою зважують на аналітичних терезах та поміщають у сушильну шафу на 2 год. Повторюють всі операції з доведення бюкса з наважкою до постійного значення маси, витримуючи його у сушильній шафі по 15 хв, до отримання відтворюваних результатів зважувань ($\pm 0,0003$ г).

Обчислюють масову відсоткову частку вологи у досліджуваній речовині за формулою:

$$\omega, \% = \frac{(m_{\text{н}} - m_{\text{гр. ф}}) \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

де ω — вміст досліджуваної речовини, %;

$m_{\text{н}}$ — маса наважки досліджуваної речовини, г;

$m_{\text{гр. ф}}$ — маса висушеної або прожареної досліджуваної речовини після видалення летких компонентів, г.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
ВОЛОГИ В КАОЛІНІ
МЕТОДОМ НЕПРЯМОЇ ВІДГОНКИ

Методика виконання роботи

Доведення тигля до постійного значення маси

Див. лабораторну роботу № 1.

Взяття наважки препарату та її прожарювання

Наважку каоліну зважують на аптечних терезах і переносять у тигель, доведений до постійного значення маси. Тигель з наваж-

кою зважують на аналітичних терезах і за допомогою тигельних щипців поміщають у муфельну піч на 20 хв при температурі 400—500 °С.

Доведення тигля з каоліном до постійного значення маси проводять до одержання відтворюваних результатів зважувань ($\pm 0,0002$ г).

Обчислюють масову відсоткову частку вологи у каоліні.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Яка будова аналітичних терезів? Правила роботи з ними.
2. Дайте визначення чутливості аналітичних терезів. Наведіть формулу для її обчислення.
3. Як обчислити мінімальну масу наважки при зважуванні на аналітичних терезах?
4. У чому полягає суть гравіметричного методу аналізу?
5. Як класифікують гравіметричні методи аналізу?
6. У чому полягає суть гравіметричного методу осадження?
7. Як обрати кількість осадника? Чому для осадження необхідно брати надлишок осадника? Як перевіряють повноту осадження?
8. Яку форму називають осадженою? Вимоги до неї.
9. Яку форму називають гравіметричною? Вимоги до неї.
10. У чому полягає суть гравіметричного методу відгонки?
11. Чим відрізняються методи прямої і непрямой відгонки?
12. Яку з наведених солей кальцію можна використовувати як осаджену форму: CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$? Відповідь обґрунтуйте.
13. Яке визначення більш точне: визначення іонів Ba^{2+} чи SO_4^{2-} -іонів у вигляді BaSO_4 ? Відповідь обґрунтуйте.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Для кожного з наведених іонів: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} запропонуйте алгоритм гравіметричного визначення їх методом осадження:

- рівняння реакцій осадження іона, що досліджують, і перетворення осадженої форми у гравіметричну;
- значення гравіметричного (аналітичного) фактора;
- обчислення маси наважки досліджуваної речовини, якщо вона містить ≈ 80 % іона, який треба визначити.

ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Сутність титриметричних методів аналізу.
2. Класифікація титриметричних методів аналізу.
3. Посуд, що застосовують у титриметричному аналізі.
4. Визначення місткості мірної колби.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Кислотно-основне титрування</i>	<i>Мірний посуд</i>
<i>Осаджувальне титрування</i>	<i>Піпетка</i>
<i>Комплексиметричне титрування</i>	<i>Бюретка</i>
<i>Окисно-відновне титрування</i>	<i>Мірна колба</i>
<i>Пряме титрування</i>	<i>Мірний циліндр</i>
<i>Зворотне титрування</i>	<i>Калібрування мірного посуду</i>
<i>Замісникове титрування</i>	<i>Калібрування на виливання</i>
	<i>Калібрування на вливання</i>

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Реакції, які застосовують у титриметричному методі аналізу. Вимоги до них.
2. Класифікація титриметричних методів аналізу за типом реакцій, що лежать в основі методу.
3. Класифікація титриметричних методів аналізу за способом титрування.
4. Індикаторні та безіндикаторні методи титриметричного аналізу.
5. Мірний посуд для точного та приблизного вимірювання об'ємів.
6. Калібрування мірної колби, бюретки та піпетки.
7. Поправки, які враховують при калібруванні мірного посуду.
8. При калібруванні мірної колби місткістю 100 см^3 знайдено, що вона вміщує масу води $99,82 \text{ г}$. Температура води $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Обчисліть місткість мірної колби.
9. Обчисліть теоретичну масу води ($m_{\text{теор}}$), що вміщує мірна колба при температурі $18 \text{ }^\circ\text{C}$, місткість якої при стандартній температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $1000,00 \text{ см}^3$.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Титриметричні (об'ємні) методи кількісного аналізу ґрунтуються на точному вимірюванні об'єму стандартного розчину (титранту), який вступає в хімічну реакцію з досліджуваною речовиною в моль-еквівалентних співвідношеннях.

За об'ємом стандартного розчину (титранту), який затрачено на титрування, обчислюють концентрацію досліджуваної речовини.

Титриметричні методи класифікують за типом реакцій (табл.П.1), які покладено в основу методів, за способом титрування та за способом фіксування кінцевої точки титрування.

Таблиця П.1

Класифікація титриметричних методів аналізу за типом хімічних реакцій, що покладені в основу методу

Назва методу	Тип хімічної реакції
Кислотно-основне титрування	Реакція нейтралізації
Осаджувальне титрування	Реакція осадження
Комплексиметричне титрування	Реакція комплексоутворення
Окисно-відновне титрування	Реакція окиснення-відновлення

Класифікація титриметричних методів за способом титрування

1. Пряме титрування

Розчин досліджуваної речовини безпосередньо титрують розчином титранту.

2. Зворотне титрування (титрування за залишком)

До точно виміряного об'єму надлишку першого титранту, що взаємодіє з речовиною, яку визначають, додають розчин досліджуваної речовини. Після завершення реакції залишок першого титранту, що не прореагував, відтитровують другим титрантом.

3. Непряме (замісникове) титрування

До розчину досліджуваної речовини додають допоміжний реагент, з яким вона утворює нову сполуку (замісник) в кількості, еквівалентній досліджуваній речовині. Цю сполуку (замісник) безпосередньо відтитровують титрантом.

Класифікація титриметричних методів за способом фіксування кінцевої точки титрування

Методи бувають безіндикаторні та індикаторні.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота

КАЛІБРУВАННЯ МІРНОГО ПОСУДУ.

ПЕРЕВІРКА МІСТКОСТІ МІРНОЇ КОЛБИ НА 100 см³

При калібруванні мірного посуду на заводах-виробниках можуть виникати помилки. Тому при роботі з мірним посудом необхідно перевіряти правильність калібрування, тобто визначити фактичну місткість мірного посуду.

Калібрування здійснюють двома способами:

- на виливання (піпетки, бюретки);
- на вливання (мірні колби).

При цьому враховують ряд поправок:

- 1) *A* — на зміну густини води із зміною температури;
- 2) *B* — на зміну маси латунних важків із зміною температури;
- 3) *C* — на розширення (стиск) скляного посуду із змінюванням температури.

Методика виконання роботи

Мірні колби калібровані на вливання, тобто на вміст в них певного об'єму рідини. Калібрування колб місткістю 100 см³ виконують на технічних терезах. Щоб уникнути помилки зважування за рахунок нерівноплечості терезів, застосовують метод заміщення.

Вимірюють температуру дистильованої води, яку використовують для заповнення колби. (Вона не повинна відрізнятись від температури навколишнього повітря більш як на 1 °С). Ретельно вимиту суху мірну колбу, а також важок масою 100 г поміщають на ліву шальку технічних терезів. Праву шальку врівноважують тарою (металічна дріб, сухий пісок або важки). Терези аретують і знімають важок масою 100 г. Колбу заповнюють дистильованою водою до мітки, витирають зовні рушником і видаляють смужками фільтрувального паперу краплі води на внутрішній поверхні шийки колби. Потім знову поміщають на ліву шальку терезів заповнену водою колбу: врівноважують їх шляхом додавання важків на ліву або на праву шальку терезів.

При цьому можливі три варіанти:

1. Рівновага терезів не порушилась. Отже, маса води в колбі важить 100,00 г:

$$m_{\text{факт.}} = 100,00 \text{ г}$$

2. Рівновага порушилась, важок масою m необхідно додати на ліву шальку терезів. Маса води в колбі важить менше 100,00 г — на масу важка, який додали на ліву шальку терезів:

$$m_{\text{факт}} = 100,00 - m.$$

3. Рівновага порушилась, важок масою m необхідно додати на праву шальку терезів. Маса води в колбі важить більше 100,00 г — на масу важка, який додали на праву шальку терезів:

$$m_{\text{факт}} = 100,00 + m.$$

Потім за довідником Ю. Лурь'є визначають теоретичну масу води ($m_{\text{теор}}$) при даній температурі, тобто масу води, яку вміщує скляна мірна колба, місткість якої при стандартній температурі 20 °С дорівнює 1000,00 см³:

$$m_{\text{теор}} = 1000,00 - (A + B + C).$$

Фактичний об'єм мірної колби розраховують за формулою:

$$V_{\text{факт}} = \frac{V_{\text{теор}} \cdot m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}}.$$

Визначення місткості мірної колби проводять декілька разів, до одержання відтворюваних результатів.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. У чому полягає суть титриметричних методів аналізу?
2. Яким вимогам повинні відповідати реакції, які застосовують у титриметричних методах аналізу?
3. Як класифікують титриметричні методи аналізу за типом реакцій, покладених в основу методу? Наведіть приклади.
4. Як класифікують титриметричні методи аналізу за способом титрування? Наведіть приклади.
5. Як класифікують титриметричні методи аналізу за способом фіксування кінцевої точки титрування? Наведіть приклади.
6. Який мірний посуд застосовують для точного та приблизного вимірювання об'ємів? Наведіть приклади.
7. Для якого мірного посуду калібрування здійснюють на вливання, а для якого — на виливання?
8. Які поправки і з якою метою враховують при калібруванні мірного посуду?

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ. ПРИГОТУВАННЯ І СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНІВ КИСЛОТИ ХЛОРИДНОЇ ТА НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть методу кислотно-основного титрування.
2. Титранти методу, їх приготування.
3. Стандартні речовини, вимоги до них.
4. Стандартизація титрантів методу кислотно-основного титрування.
5. Кислотно-основні індикатори, правила їх вибору.
6. Розрахунки при приготуванні й стандартизації титрантів.
7. Обробка результатів аналізу методом математичної статистики.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Первинний стандартний розчин</i>	<i>Точка еквівалентності</i>
<i>Вторинний стандартний розчин</i>	<i>Кінцева точка титрування</i>
<i>Фіксанал</i>	<i>Мінімальний об'єм</i>
<i>Стандартна речовина</i>	<i>Спосіб піпетування</i>
<i>Індикатор</i>	<i>Спосіб окремих наважок</i>
<i>Інтервал переходу індикатору</i>	<i>Фактор еквівалентності</i>
<i>Показник титрування індикатору</i>	<i>Молярна маса еквівалента</i>
<i>Крива титрування</i>	<i>Фенолфталеїн</i>
	<i>Метиловий оранжевий</i>

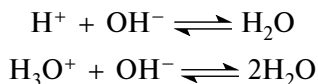
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Приготування первинних та вторинних стандартних розчинів. Приготування стандартного розчину з фіксаналу.
2. Кислотно-основні індикатори. Основні положення іонної, хромофорної та іонно-хромофорної теорій індикаторів.
3. Показник титрування та інтервал переходу індикатору. Зв'язок між ними.
4. Правило вибору індикатору за продуктами реакції та за кривими титрування.
5. Метод математичної статистики: перевірка однорідності вибірки та обчислення основних метрологічних характеристик результатів аналізу.

6. Який об'єм розчину концентрованої HCl ($\rho_{\text{HCl}} = 1,19 \text{ г/см}^3$) необхідно взяти для приготування 1 дм^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчину HCl ?
7. Обчисліть масу наважки натрію гідроксиду для приготування 1 дм^3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$ розчину NaOH .
8. Обчисліть масу наважки для приготування 3 дм^3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$ розчину KOH .
9. Обчисліть масу наважки кислоти бурштинової для стандартизації $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчину NaOH за способом піпетування.
10. Обчисліть масу наважки натрію тетраборату для стандартизації $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчину HCl методом окремих наважок.
11. Обчисліть який об'єм $0,09848 \text{ моль/дм}^3$ розчину NaOH витрачено на титрування $20,00 \text{ см}^3$ $0,1012 \text{ моль/дм}^3$ розчину HCl ?
12. Обчисліть молярну концентрацію розчину HCl , якщо на титрування наважки натрію тетраборату масою $0,3812 \text{ г}$ витрачено $20,25 \text{ см}^3$ цього розчину.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

В основу методу кислотно-основного титрування покладено реакцію нейтралізації:



Стандартними розчинами (титрантами) методу для визначення сполук основного характеру (ацидиметрія) є $0,05 \text{ моль/дм}^3$ та $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчини HCl , H_2SO_4 , а для визначення сполук кислотного характеру (алкаліметрія) — $0,05 \text{ моль/дм}^3$ і $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчини NaOH , KOH .

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ $0,1 \text{ моль/дм}^3$ РОЗЧИНІВ
НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ ТА КИСЛОТИ ХЛОРИДНОЇ

Методика виконання роботи

Приготування $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчину натрію гідроксиду

Розрахунок маси наважки натрію гідроксиду $m_{\text{н}}$, г, проводять за формулою:

$$m_{\text{н}} = C_{\text{м}} \cdot V \cdot E_{\text{м}},$$

де $C_{\text{м}}$ — молярність титранту, моль/дм³;

V — об'єм розчину титранту, дм³;

$E_{\text{м}}$ — молярна маса еквівалента речовини, г/моль.

Розраховану для приготування певного об'єму розчину натрію гідроксиду наважку зважують у фарфоровій чашці або скляному бюксі на технохімічних терезах, переносять у мірний стакан, розчиняють у відповідному об'ємі води, доводять до мітки, ретельно перемішують, переливають у посуд для зберігання розчину.

Приготування 0,1 моль/дм³ розчину кислоти хлоридної

Вимірюють ареометром густину розчину концентрованої кислоти хлоридної. Визначають концентрацію цього розчину (моль/дм³) та розраховують об'єм концентрованої кислоти, необхідний для приготування певного об'єму 0,1 моль/дм³ розчину, за формулою:

$$V_{\text{HCl к}} = \frac{C_{\text{м HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{C_{\text{м HCl к}}},$$

де $C_{\text{м HCl}}$ — концентрація розчину титранту, моль/дм³;

V_{HCl} — об'єм розчину титранту, дм³;

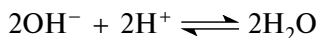
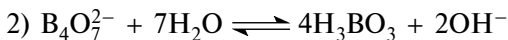
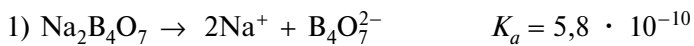
$C_{\text{м HCl к}}$ — концентрація розчину кислоти хлоридної, моль/дм³.

Відмірюють мірним циліндром розрахований об'єм концентрованої кислоти, виливають в мірний стакан з невеликим об'ємом дистильованої води, доводять дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують.

Переливають у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2 СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ КИСЛОТИ ХЛОРИДНОЇ ЗА НАТРІЮ ТЕТРАБОРАТОМ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot f, \quad f = 1/2.$$

Методика виконання роботи

Обчислення маси наважки натрію тетраборату $m_{\text{н}}$, г, проводять за формулами:

— спосіб окремих наважок:

$$m_{\text{н.х.ч.}} = \frac{C_{\text{М}} \cdot V \cdot E_{\text{М}}}{1000};$$

— спосіб піпетування:

$$m_{\text{н.х.ч.}} = \frac{C_{\text{М}} \cdot V \cdot E_{\text{М}} \cdot V_{\text{м.к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}};$$

де V — об'єм розчину титранту, см^3 ;

$V_{\text{м.к}}$, $V_{\text{п}}$ — об'єм мірної колби та піпетки відповідно, см^3 ;

$E_{\text{М}}$ — молярна маса еквівалента речовини, г/моль.

Точну наважку натрію тетраборату кількісно переносять за допомогою лійки в мірну колбу. Залишки речовини змивають з лійки в мірну колбу невеликими порціями гарячої води (70 — 80 °С). Воду додають приблизно до половини об'єму мірної колби і розчиняють наважку. Потім розчин охолоджують до кімнатної температури, доводять водою об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

У конічну колбу для титрування відбирають мірною піпеткою аліквотну частину приготованого розчину натрію тетраборату, додають 1—2 краплі індикатору метилового оранжевого і титрують з бюретки розчином кислоти хлоридної до переходу жовтого забарвлення в оранжеве від однієї краплі титранту.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють молярну концентрацію розчину кислоти хлоридної за формулами:

— спосіб окремих наважок:

$$C_M = \frac{m_{\text{н.х.ч.}} \cdot 1000}{V \cdot E_M};$$

— спосіб піпетування:

$$C_M = \frac{m_{\text{н.х.ч.}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000}{E_M \cdot V_{\text{м.к}} \cdot V}$$

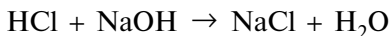
і поправочний коефіцієнт до молярної концентрації (K) за формулою:

$$K = \frac{C_{\text{практ}}}{C_{\text{теор}}} = \frac{V_{\text{теор}}}{V_{\text{практ}}}.$$

Лабораторна робота № 3

СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ КИСЛОТИ ХЛОРИДНОЇ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



Методика виконання роботи

Точно виміряний бюреткою об'єм стандартного розчину кислоти хлоридної в межах від 20,00 до 25,00 см³ поміщають в конічну колбу, додають 1—2 краплі розчину індикатора метилового оранжевого і титрують розчином натрію гідроксиду до переходу червоного забарвлення розчину в жовте. Щоб уникнути помилки, при титруванні беруть різні об'єми кислоти у вищевказаних межах.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Для оцінки відтворюваності результати усіх титрувань перераховують на 20,00 см³ розчину кислоти. Обчислюють молярну концентрацію розчину натрію гідроксиду за формулою:

$$C_M = \frac{C_{\text{м(0)}} \cdot V_{(0)}}{V},$$

де $C_{\text{м(0)}}$ — молярність розчину, за яким встановлюють концентрацію, моль/дм³;

$V_{(0)}$ — об'єм розчину, за яким встановлюють концентрацію, см³, і поправочний коефіцієнт до молярної концентрації K .

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. У чому полягає суть методу кислотно-основного титрування?
2. Які титранти використовують у методі кислотно-основного титрування?
3. Як готують розчини первинної та вторинної стандартизації?
4. Що таке фіксанал? Як із нього приготувати стандартний розчин?
5. Що таке стандартні речовини, яким вимогам вони мають відповідати? Які стандартні речовини використовують для стандартизації розчинів кислот та лугів?
6. Якими способами можна стандартизувати вторинні стандартні розчини?
7. Які теорії індикаторів ви знаєте? Наведіть основні положення кожної з них.
8. Показник титрування та інтервал переходу кислотно-основного індикатору. В яких одиницях його вимірюють?
9. Як вибрати індикатор за продуктами реакції та за кривими титрування?
10. Стандартизують розчин HCl за стандартними речовинами _____, за стандартними розчинами _____. Напишіть рівняння реакції, що перебігає при стандартизації HCl за натрію тетраборатом. Оберіть індикатор.
11. Стандартизують розчин NaOH за стандартними речовинами _____, за стандартними розчинами _____. Напишіть рівняння реакції, що перебігає при стандартизації NaOH за щавлевою кислотою. Оберіть індикатор.
12. Стандартизують розчин H₂SO₄ за стандартними речовинами _____, за стандартними розчинами _____. Напишіть рівняння реакції, що перебігає при стандартизації H₂SO₄ за стандартним розчином NaOH. Оберіть індикатор.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Приготувати і стандартизувати титранти: розчини кислоти хлоридної, кислоти сульфатної, натрію гідроксиду та калію гідроксиду. Відповідь складіть за алгоритмом:

- обчислення маси наважки натрію чи калію гідроксиду або об'єму концентрованої кислоти, які необхідно взяти для приготування 0,1 моль/дм³ розчину титранту заданого об'єму;

- опис способу приготування, властивостей та умов зберігання розчину;
- рівняння реакції взаємодії титранту зі стандартною речовиною або стандартним розчином;
- фактор еквівалентності та значення молярної маси еквівалента стандартної речовини;
- вибір індикатора за продуктами реакції;
- розрахунок маси наважки стандартної речовини;
- методика визначення концентрації титранту;
- обчислення молярної концентрації титранту і K .

ВИЗНАЧЕННЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Можливості методу кислотного-основного титрування.
2. Визначення кислот і основ методом кислотного-основного титрування.
3. Визначення солей, що гідролізуються, методом кислотного-основного титрування.
4. Вибір індикатора при титруванні індивідуальних речовин.
5. Обчислення маси наважки досліджуваної речовини способом окремих наважок та способом піпетування при прямому титруванні.
6. Обчислення масової відсоткової частки речовини згідно з молярною масою еквівалента й за величиною титру титранту за досліджуваною речовиною при прямому титруванні.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Константа іонізації (K_i)</i>	<i>Титр титранту за досліджуваною речовиною</i>
<i>Сильні електроліти</i>	<i>Поправочний коефіцієнт</i>
<i>Слабкі електроліти</i>	<i>до молярної концентрації</i>
<i>Солі, що гідролізуються</i>	<i>Зручний для титрування</i>
<i>Пряме титрування</i>	<i>об'єм розчину</i>
<i>Масова відсоткова частка</i>	

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Можливості методу кислотно-основного титрування для визначення кислот, основ та солей. Наведіть приклади.
2. Кислотно-основні індикатори. Способи їх вибору.
3. Укажіть, які з наведених сполук можна визначити методом кислотно-основного титрування: кислота аскорбінова, кислота глутамінова, кислота валеріанова. Відповідь обґрунтуйте.
4. Укажіть, які з наведених сполук можна визначити методом кислотно-основного титрування: уротропін, бутиламін, триетиламін, анілін. Відповідь обґрунтуйте.
5. Укажіть, які з наведених сполук можна визначити методом кислотно-основного титрування: кислота бензойна, кислота мурашина, натрію бензоат, натрію формиат. Відповідь обґрунтуйте.
6. Укажіть, які з наведених сполук можна визначити методом кислотно-основного титрування: NaCN , KNO_2 . Відповідь обґрунтуйте.
7. Укажіть, які з наведених сполук можна визначити методом кислотно-основного титрування: NaOH , бензиламін. Відповідь обґрунтуйте.
8. Обчисліть для $0,1015$ моль/дм³ розчину КОН титр титранту за кислотою шавлевою та K .
9. Обчисліть для $0,1012$ моль/дм³ розчину HCl титр титранту за натрію тетраборатом та K .
10. Визначте масову відсоткову частку $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у пробі, якщо на титрування наважки масою $0,5538$ г витрачено $19,75$ см³ $0,1018$ моль/дм³ розчину HCl .
11. Визначте масову відсоткову частку K_2CO_3 у пробі, якщо на титрування наважки масою $0,2764$ г витрачено $21,52$ см³ $0,0992$ моль/дм³ розчину HCl у присутності індикатору метилового оранжевого.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Методом кислотно-основного титрування можна визначити:

- сильні кислоти і основи;
- слабкі кислоти і основи ($K_i \geq 5 \cdot 10^{-7}$);
- солі, що гідролізуються, утворені слабкою основою з $K_B \leq 5 \cdot 10^{-7}$ або слабкою кислотою з $K_A \leq 5 \cdot 10^{-7}$.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КИСЛОТИ ЩАВЛЕВОЇ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{M}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{M}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Методика виконання роботи

Розрахунок маси наважки кислоти щавлевої проводять за формулою:

— спосіб окремих наважок:

$$m_{\text{H}} = \frac{C_{\text{M}} \cdot V \cdot E_{\text{M}} \cdot 100}{1000 \cdot \omega};$$

— спосіб піпетування:

$$m_{\text{H}} = \frac{C_{\text{M}} \cdot V \cdot E_{\text{M}} \cdot V_{\text{M. К}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{П}} \cdot \omega}.$$

Точну наважку кислоти щавлевої поміщають у колбу для титрування, розчиняють у зручному для титрування об'ємі води (25—30 см³), додають 10 крапель розчину індикатору фенолфталеїну і титрують стандартним розчином NaOH до рожевого забарвлення, що зберігається приблизно 30 с. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Обчислюють масову відсоткову частку кислоти щавлевої за формулою:

— спосіб окремих наважок:

$$\omega, \% = \frac{C_{\text{M}} \cdot V \cdot E_{\text{M}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{H}}};$$

— спосіб піпетування:

$$\omega, \% = \frac{C_{\text{M}} \cdot V \cdot E_{\text{M}} \cdot V_{\text{M. К}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{H}} \cdot V_{\text{П}}}$$

та величини титру титранту за досліджуваною речовиною:

— спосіб окремих наважок:

$$\omega, \% = \frac{T_{(T/o)} \cdot K \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}};$$

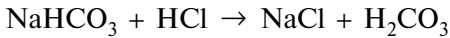
— спосіб піпетування:

$$\omega, \% = \frac{T_{(T/o)} \cdot K \cdot V \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}}.$$

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ НАТРІЮ ГІДРОКАРБОНАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{м}}(\text{NaHCO}_3) = M_{\text{м}}(\text{NaHCO}_3) \cdot f; \quad f = 1.$$

Методика виконання роботи

Точну наважку натрію гідрокарбонату поміщають у конічну колбу для титрування, розчиняють у зручному для титрування об'ємі води, додають 1—2 краплі розчину індикатору метилового оранжевого і титрують стандартним розчином НСІ до переходу жовтого забарвлення в оранжеве. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Розраховують масову відсоткову частку натрію гідрокарбонату.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які сполуки можна визначати методом кислотно-основного титрування?
2. Які кислоти та основи можна визначати методом кислотно-основного титрування? Наведіть приклади.
3. Які солі можна визначати методом кислотно-основного титрування? Наведіть приклади.
4. Як вибрати індикатор за продуктами реакції при визначенні індивідуальних речовин? Наведіть приклади.
5. Напишіть рівняння реакції, яка перебігає при титруванні кислоти щавлевої розчином калію гідроксиду. Визначте величину молярної маси еквівалента кислоти щавлевої. Оберіть індикатор.

6. Напишіть рівняння реакції, яка перебігає при титруванні янтарної кислоти розчином калію гідроксиду. Визначте величину молярної маси еквівалента кислоти бурштинової. Оберіть індикатор.
7. Напишіть рівняння реакції, яка перебігає при титруванні калію карбонату розчином кислоти хлоридної. Визначте величину молярної маси еквівалента калію карбонату. Оберіть індикатор.
8. Напишіть рівняння реакції, яка перебігає при титруванні натрію гідрокарбонату розчином кислоти хлоридної. Визначте величину молярної маси еквівалента натрію гідрокарбонату. Оберіть індикатор.
9. Напишіть рівняння реакції, яка перебігає при титруванні натрію тетраборату розчином кислоти хлоридної. Визначте величину молярної маси еквівалента натрію тетраборату. Оберіть індикатор.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Визначте масову відсоткову частку натрію тетраборату, натрію карбонату, натрію гідрокарбонату, калію карбонату, калію гідрокарбонату, шавлевої, янтарної, хлоридної, сульфатної кислот та натрію і калію гідроксидів.

Відповідь складіть за алгоритмом:

- обґрунтування можливості визначення даної речовини методом кислотно-основного титрування;
- рівняння реакції взаємодії речовини з титрантом;
- фактор еквівалентності та значення молярної маси еквівалента речовини;
- вибір індикатору за продуктами реакції;
- обчислення маси наважки речовини, якщо її масова відсоткова частка складає $<100\%$;
- методика визначення речовини у пробі;
- обчислення масової відсоткової частки (ω , %) речовини в пробі.

ВИЗНАЧЕННЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ РЕЧОВИН ТА СУМІШЕЙ З ФІКСУВАННЯМ ДВОХ ТОЧОК ЕКВІВАЛЕНТНОСТІ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Визначення методом кислотно-основного титрування багато-основних кислот, багатокислотних основ та їх солей.
2. Визначення методом кислотно-основного титрування суміші двох речовин.
3. Вибір індикаторів при визначенні сумішей.

4. Розрахунок маси наважки досліджуваної речовини при визначенні суміші двох речовин.
5. Розрахунки масової відсоткової частки окремих компонентів суміші.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Багатоосновні кислоти

Ступінчаста іонізація електроліту

Багатокислотні основи

Диференційне титрування

Див. теми 3.1—3.2

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Можливості розтитрування багатоосновних кислот (багатокислотних основ) та їх солей методом кислотно-основного титрування.
2. Можливості ступінчастого титрування H_3PO_4 методом кислотно-основного титрування. Напишіть відповідні рівняння реакцій, визначте величину молярної маси еквівалентів. Оберіть індикатори.
3. Можливості визначення кожної з двох речовин у суміші методом кислотно-основного титрування. Наведіть приклади.
4. Визначення масової відсоткової частки натрію гідроксиду та натрію карбонату методом кислотно-основного титрування в їх суміші. Наведіть рівняння реакцій. Оберіть індикатори.
5. Визначення масової відсоткової частки натрію гідроксиду та натрію гідрокарбонату методом кислотно-основного титрування в їх суміші. Наведіть рівняння реакцій. Оберіть індикатори.
6. Визначення масової відсоткової частки натрію карбонату і натрію гідрокарбонату методом кислотно-основного титрування в їх суміші. Наведіть рівняння реакцій. Оберіть індикатори.
7. На титрування наважки масою 0,4028 г суміші K_2CO_3 та KHCO_3 з фенолфталеїном витрачено $10,55 \text{ см}^3$ $0,1008 \text{ моль/дм}^3$ розчину HCl , а на її титрування з фенолфталеїном і метиловим оранжевим витрачено $22,45 \text{ см}^3$ розчину HCl . Обчисліть масові відсоткові частки K_2CO_3 та KHCO_3 у суміші.
8. Наважку 1,1348 г суміші NaOH і Na_2CO_3 розчинили у мірній колбі місткістю $100,00 \text{ см}^3$. На титрування аліквотної частини $15,00 \text{ см}^3$ цього розчину з фенолфталеїном витрачено $20,18 \text{ см}^3$ $0,09983 \text{ моль/дм}^3$ розчину HCl , на дотитрування його з метиловим оранжевим витрачено ще $2,15 \text{ см}^3$ розчину HCl . Обчисліть масові відсоткові частки NaOH та Na_2CO_3 у суміші.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Методом кислотно-основного титрування можна визначити не тільки індивідуальні речовини, а також суміші різних за силою кислот (основ), суміші солей, що гідролізуються, а також суміші солей і кислот (основ).

При титруванні багатоосновних кислот (багатокислотних основ), суміші кислот або основ враховують їх ступінчасту іонізацію, а при титруванні солей, що гідролізуються, та сумішей — ступінчастий, постадійний гідроліз солей. Це надає можливість титрувати їх диференційно з фіксуванням декількох точок еквівалентності.

Багатоосновні кислоти (багатокислотні основи) можна розглядати як суміші одноосновних кислот (однокислотних основ). Якщо

відношення їх констант іонізації $\frac{K_1}{K_2} \geq 10^4$, то кожна з кислот (основ) буде титруватись окремо: спочатку — найбільш сильна, потім — слабша. Таким чином, на кривій титрування спостерігають

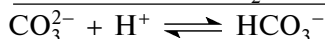
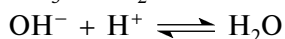
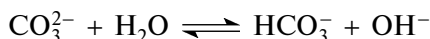
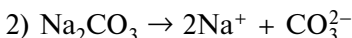
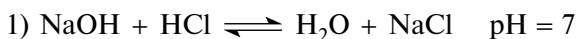
два стрибки титрування. Якщо $\frac{K_1}{K_2} < 10^4$, то обидві кислоти (основи) будуть відтитровуватися разом, і крива титрування матиме один стрибок титрування.

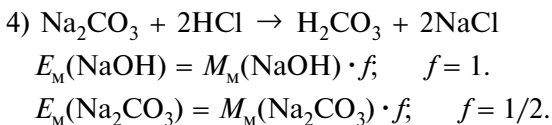
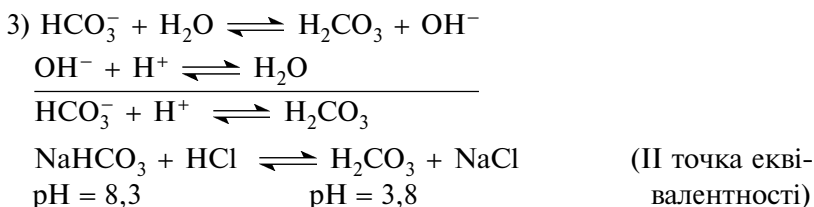
ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ
ТА НАТРІЮ КАРБОНАТУ В СУМІШІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:





Методика виконання роботи

Точну наважку суміші поміщають в конічну колбу для титрування, розчиняють у зручному для титрування об'ємі води, додають 8—10 крапель розчину індикатора фенолфталеїну і титрують стандартним розчином кислоти хлоридної до знебарвлення розчину (V_1). Потім до цього розчину додають 1—2 краплі розчину індикатора метилового оранжевого і продовжують титрування до переходу жовтого забарвлення в оранжеве (V_2).

V_1 — об'єм HCl, який витрачено на титрування з індикатором фенолфталеїном (відтитровано NaOH + $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$), см³;

V_2 — об'єм HCl, який витрачено на титрування з індикаторами фенолфталеїном та метиловим оранжевим (відтитровано NaOH + Na_2CO_3), см³.

Обчислюють:

V_3 — об'єм HCl, який витрачено на титрування Na_2CO_3 ,
 $V_3 = 2(V_2 - V_1)$, см³;

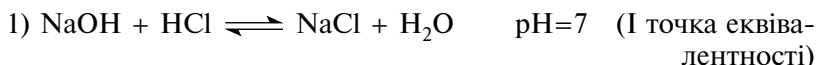
V_4 — об'єм HCl, який витрачено на титрування NaOH, $V_4 = V_2 - V_3$, см³.

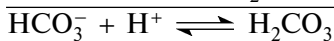
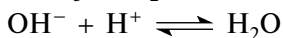
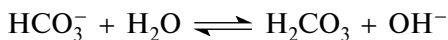
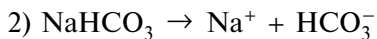
Обчислюють масові відсоткові частки натрію гідроксиду і натрію карбонату в суміші за відповідними розрахунковими формулами.

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
 НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ
 ТА НАТРІЮ ГІДРОКАРБОНАТУ В СУМІШІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:





$$\text{pH} = 8,3 \qquad \qquad \text{pH} = 3,8$$

$$E_M(\text{NaOH}) = M_M(\text{NaOH}) \cdot f; \quad f = 1.$$

$$E_M(\text{NaHCO}_3) = M_M(\text{NaHCO}_3) \cdot f; \quad f = 1.$$

Методика виконання роботи

Точну наважку суміші поміщають у конічну колбу, розчиняють у зручному для титрування об'ємі води, додають 8—10 крапель розчину індикатора фенолфталеїну і титрують стандартним розчином кислоти хлоридної до знебарвлення розчину (V_1), потім до цього розчину додають 1—2 краплі розчину індикатора метилового оранжевого і продовжують титрувати до переходу жовтого забарвлення в оранжеве (V_2).

V_1 — об'єм HCl, який витрачено на титрування з індикатором фенолфталеїном (відтитровано NaOH), см³;

V_2 — об'єм HCl, який витрачено на титрування з індикаторами фенолфталеїном та метиловим оранжевим (відтитровано NaOH + NaHCO₃), см³.

Обчислюють:

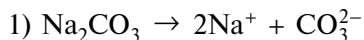
$V_3 = V_2 - V_1$ — об'єм HCl, який витрачено на титрування NaHCO₃, см³.

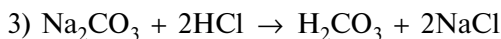
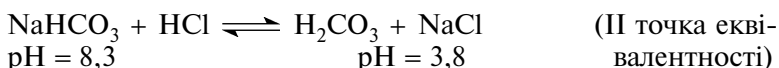
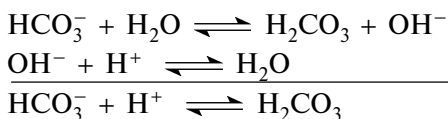
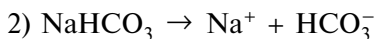
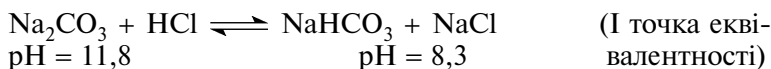
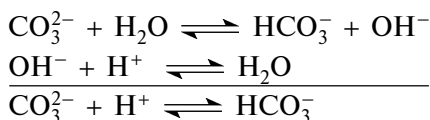
Обчислюють масові відсоткові частки натрію гідроксиду та натрію гідрокарбонату в суміші за відповідними розрахунковими формулами.

Лабораторна робота № 3

**ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ КАРБОНАТУ
ТА НАТРІЮ ГІДРОКАРБОНАТУ В СУМІШІ**

В основу визначення покладено рівняння реакцій:





$$E_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

$$E_{\text{M}}(\text{NaHCO}_3) = M_{\text{M}}(\text{NaHCO}_3) \cdot f; \quad f = 1.$$

Методика виконання роботи

Точну наважку суміші поміщають у конічну колбу, розчиняють у зручному для титрування об'ємі води, додають 8—10 крапель розчину індикатору фенолфталеїну і титрують стандартним розчином кислоти хлоридної до знебарвлення (V_1). Потім до цього розчину додають 1—2 краплі розчину індикатора метилового оранжевого і продовжують титрувати до переходу жовтого забарвлення в оранжеве (V_2).

V_1 — об'єм НСl, який витрачено на титрування з індикатором фенолфталеїном (відтитровано $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$), см³;

V_2 — об'єм НСl, який витрачено на титрування з індикаторами фенолфталеїном та метиловим оранжевим (відтитровано $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), см³.

Обчислюють:

$V_3 = 2V_1$ — об'єм НСl, який витрачено на титрування Na_2CO_3 , см³;

$V_4 = V_2 - V_3$ — об'єм НСl, який витрачено на титрування NaHCO_3 , см³.

Обчислюють масові відсоткові частки натрію карбонату і натрію гідрокарбонату в суміші за відповідними розрахунковими формулами.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. В якому випадку багатоосновні кислоти (основи) можна розтитрувати, а коли — ні? Наведіть приклади.
2. Суміші яких речовин можна визначити методом кислотно-основного титрування? Наведіть приклади.
3. В якому випадку можна визначити окремі компоненти суміші кислот, основ та солей, що гідролізуються?
4. Чи можна розтитрувати суміші: двох сильних кислот (основ), двох слабких кислот (основ), сильної та слабкої кислот? Відповідь обґрунтуйте.
5. Чи можна розтитрувати суміш: HCl і H_2SO_4 ? Відповідь обґрунтуйте.
6. Чи можна розтитрувати суміш: хлоридної та молочної кислот? Відповідь обґрунтуйте.
7. Чи можна розтитрувати суміш: NaOH , бензиламін? Відповідь обґрунтуйте.
8. Чи можна розтитрувати суміш: KOH , K_2CO_3 ? Відповідь обґрунтуйте.
9. Чи можна розтитрувати суміш: KHCO_3 , K_2CO_3 ? Відповідь обґрунтуйте.
10. Які із сполук: KHCO_3 , K_2CO_3 присутні у розчині, якщо: а) на титрування його з фенолфталеїном та метиловим оранжевим витрачено однаковий об'єм розчину HCl ; б) на титрування з фенолфталеїном витрачено вдвічі менше HCl , ніж з метиловим оранжевим; в) розчин не виявляє лужної реакції з фенолфталеїном, але може бути відтитрований з метиловим оранжевим.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Визначте масову відсоткову частку кожного компонента в суміші: NaOH і Na_2CO_3 ; NaOH і NaHCO_3 ; Na_2CO_3 і NaHCO_3 ; KOH і K_2CO_3 ; KOH і KHCO_3 ; KHCO_3 і K_2CO_3 .

Відповідь складіть за алгоритмом, який наведено в ситуаційних задачах на с. 104.

ЗВОРОТНЕ ТИТРУВАННЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Сутність зворотного титрування.
2. Умови застосування зворотного титрування.

3. Розрахунок маси наважки речовини, що аналізують, у зворотному титруванні.
4. Розрахунки масової відсоткової частки та грамowego вмісту речовини, що аналізують, у методі зворотного титрування.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Зворотне титрування</i>	<i>Крапельна помилка</i>
<i>Леткі сполуки</i>	<i>Індикаторна помилка</i>
<i>Грамований вміст</i>	<i>Специфічні методичні помилки</i>
<i>Загальні методичні помилки</i>	<i>Див. теми 3.1—3.3</i>

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Визначення амоніаку методом кислотно-основного титрування, виберіть індикатори за продуктами реакції.
2. Визначення кислоти оцтової методом кислотно-основного титрування. Напишіть відповідні рівняння реакцій. Оберіть індикатори за продуктами реакції.
3. Укажіть, при визначенні яких речовин — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CH_3COOH — слід застосовувати пряме, а яких — зворотне титрування. Напишіть відповідні рівняння реакцій. Визначте величину молярної маси еквівалента. Оберіть індикатор.
4. Яку речовину — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOH — слід визначати прямим, а яку — зворотним титруванням. Напишіть відповідні рівняння реакцій. Визначте величину молярної маси еквівалента. Оберіть індикатор.
5. Укажіть, для визначення яких речовин — NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — слід застосовувати пряме, а яких — зворотне титрування. Напишіть відповідні рівняння реакцій. Визначте величину молярної маси еквівалента. Оберіть індикатор.
6. Укажіть, для визначення яких речовин — K_2CO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — слід застосовувати пряме, а яких — зворотне титрування. Напишіть відповідні рівняння реакцій. Визначте величину молярної маси еквівалента. Оберіть індикатор.
7. Помилки методу кислотно-основного титрування. Їх суть, способи зменшення.
8. До $20,00 \text{ см}^3$ розчину амоніаку додали $40,00 \text{ см}^3$ розчину $0,1035 \text{ моль/дм}^3$ HCl , надлишок якого відтитрували $21,03 \text{ см}^3$ розчину $0,1045 \text{ моль/дм}^3$ NaOH . Обчисліть грамований вміст амоніаку в $100,00 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

У методі зворотного титрування використовують два стандартні розчини (титранти).

До точно відміряного подвійного об'єму надлишку першого стандартного розчину додають точно відміряний об'єм досліджуваної речовини, а потім залишок першого стандартного розчину, що не вступив у реакцію з досліджуваною речовиною, відтитровують другим стандартним розчином.

Зворотне титрування застосовують у випадках, якщо:

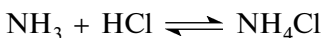
- не можна обрати індикатор для прямого титрування;
- реакція перебігає повільно;
- речовина, яку визначають, летка і тому при її прямому титруванні виникають помилки.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ГРАМОВОГО ВМІСТУ
АМОНІАКУ В РОЗЧИНІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{M}}(\text{NH}_3) = M_{\text{M}}(\text{NH}_3) \cdot f; \quad f = 1.$$

Методика виконання роботи

У конічну колбу відміряють бюреткою 35,00—40,00 см³ стандартного розчину кислоти хлоридної. До нього піпеткою додають 15,00 см³ досліджуваного розчину амоніаку, 1—2 краплі розчину індикатору метилового оранжевого. Залишок кислоти, що не вступив у реакцію з амоніаком, відтитровують стандартним розчином натрію гідроксиду до переходу червоного забарвлення в жовте.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють грамований вміст амоніаку в розчині за формулами:

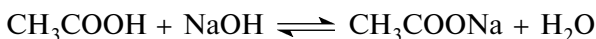
$$\Gamma/100 \text{ мл} = \frac{(C_{M1}V_1 - C_{M2}V_2) \cdot E_M \cdot V_{M.K.}}{1000 \cdot V_{\Pi}};$$

$$\Gamma/100 \text{ мл} = \frac{T_{(T/o)} \cdot (K_1V_1 - K_2V_2) \cdot V_{M.K.}}{V_{\Pi}}.$$

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ ГРАМОВОГО ВМІСТУ КИСЛОТИ ОЦТОВОЇ В РОЗЧИНІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = M_M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Методика виконання роботи

У конічну колбу відміряють бюреткою 35,00—40,00 см³ стандартного розчину натрію гідроксиду. До нього піпеткою додають 15,00 см³ досліджуваного розчину кислоти оцтової, 8—10 крапель розчину індикатору фенолфталеїну. Залишок лугу, що не вступив у реакцію з кислотою оцтовою, відтитровують стандартним розчином кислоти хлоридної до переходу рожевого забарвлення у безбарвне.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють грамівий вміст кислоти оцтової в розчині.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. У чому полягає суть зворотного титрування?
2. У яких випадках застосовують зворотне титрування?
3. Скільки стандартних розчинів використовують при зворотному титруванні? Чому беруть подвійний об'єм першого стандартного розчину?
4. Чому визначення вмісту амоніаку в розчині виконують методом зворотного титрування? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
5. Чому визначення вмісту кислоти оцтової в розчині виконують методом зворотного титрування? Наведіть відповідні рівняння реакцій.

6. Який індикатор застосовують при зворотному титруванні амоніаку? Відповідь обґрунтуйте.
7. Який індикатор застосовують при зворотному титруванні кислоти оцтової? Відповідь обґрунтуйте.
8. Які помилки притаманні методу кислотно-основного титрування? Як їх можна зменшити?
9. Які індикаторні помилки ви знаєте? Як їх враховують?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Визначте грамовий вміст амоніаку та кислоти оцтової в 100 см³ розчину.

Відповідь складіть за алгоритмом, наведеним у ситуаційних задачах на с. 104.

ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ

АРГЕНТОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть титриметричних методів осадження.
2. Вимоги до реакцій, які застосовують у методі осадження.
3. Класифікація титриметричних методів осадження.
4. Аргентометрія, її суть, класифікація та можливості.
5. Приготування, стандартизація та умови зберігання розчинів аргентуму нітрату та амонію тіоціанату.
6. Визначення масової відсоткової частки калію броміду методом Мора.
7. Обчислення результатів аналізу.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Малорозчинна сполука

Реакція осадження

Добуток розчинності (K_S)

Осаджувальне титрування

Метод Мора

Метод Фаянса—Ходакова

Метод Фольгарда

5 %-вий розчин калію хромату

Адсорбційний індикатор

Еозин

Флуоресцеїн

Залізо-амонійні галуни

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

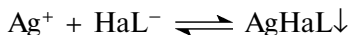
1. Суть методу аргентометрії.
2. Метод Мора. Суть, можливості, умови титрування, фіксування кінцевої точки титрування. Титранти, їх приготування і стандартизація.
3. Метод Фаянса—Ходакова. Суть, можливості, умови титрування, фіксування кінцевої точки титрування. Титранти, їх приготування і стандартизація.
4. Метод Фольгарда. Пряме титрування. Суть, можливості, умови титрування, фіксування кінцевої точки титрування. Титранти, їх приготування і стандартизація.
5. Метод Фольгарда. Зворотне титрування. Суть, можливості, умови титрування. Фіксування кінцевої точки титрування. Титранти, їх приготування і стандартизація.
6. Напишіть рівняння реакції, що перебігає при визначенні Cl^- -іонів методом Фаянса. Укажіть умови визначення та оберить індикатор.
7. Напишіть рівняння реакцій при визначенні солей аргентуму методом Фольгарда. Укажіть умови визначення.
8. Напишіть рівняння реакцій при визначенні йодид-іонів методом Фольгарда. Укажіть умови визначення.
9. Обчисліть масу наважки для приготування 1 дм^3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$ розчину AgNO_3 .
10. Обчисліть молярну концентрацію розчину амонію тіоціанату, якщо на титрування $20,00 \text{ см}^3$ розчину NH_4NCS витрачено $20,50 \text{ см}^3$ $0,1018 \text{ моль/дм}^3$ розчину AgNO_3 .
11. Обчисліть масу наважки KCl для стандартизації $0,05 \text{ моль/дм}^3$ розчину AgNO_3 методом окремих наважок.
12. Визначте масову відсоткову частку NaCl , якщо на титрування наважки масою $0,1578 \text{ г}$ витрачено $20,75 \text{ см}^3$ $0,09984 \text{ моль/дм}^3$ розчину AgNO_3 .
13. Наважку $1,4275 \text{ г}$ NaBr розчинили у мірній колбі місткістю $100,00 \text{ см}^3$. До $20,00 \text{ см}^3$ отриманого розчину додали $40,00 \text{ см}^3$ $0,1015 \text{ моль/дм}^3$ розчину AgNO_3 . На титрування його надлишку витрачено $20,55 \text{ см}^3$ $0,09932 \text{ моль/дм}^3$ розчину NH_4NCS . Обчисліть масову відсоткову частку NaBr .

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Титриметричні методи осадження ґрунтуються на реакціях, що супроводжуються появою малорозчинних сполук ($K_S \leq 10^{-9}$), які утворюються при додаванні осадника у вигляді стандартного розчину.

В аналітичній практиці найбільш широко застосовують аргентометрію та меркуриметрію.

Методи аргентометрії ґрунтуються на реакціях утворення малорозчинних сполук іонів аргентуму з рядом аніонів:



і використовуються переважно для кількісного визначення галогенід-, тіоціанат-іонів та іонів аргентуму.

Основними титрантами є 0,05 моль/дм³ або 0,1 моль/дм³ розчини AgNO₃ (метод Мора та Фаянса—Ходакова), та 0,05 моль/дм³ або 0,1 моль/дм³ розчини AgNO₃ та NH₄NCS (метод Фольгарда).

Кінцеву точку титрування фіксують за допомогою індикаторів або безіндикаторним способом.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ АРГЕНТУМУ НІТРАТУ

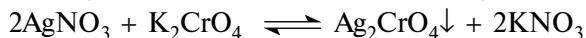
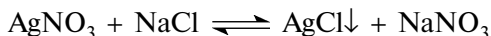
Методика виконання роботи

Наважку AgNO₃ (перекристалізованого і висушеного при 220—250 °С) зважують на технічних терезах, переносять у посуд для приготування розчину, розчиняють у невеликій кількості води, потім доводять дистильованою водою об'єм розчину до 1 дм³, перемішують і переливають у темну склянку для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/дм³ РОЗЧИНУ
АРГЕНТУМУ НІТРАТУ ЗА НАТРІЮ ХЛОРИДОМ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{M}}(\text{NaCl}) = M_{\text{M}}(\text{NaCl}) \cdot f, \quad f = 1.$$

Методика виконання роботи

Точну наважку натрію хлориду кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у воді і доводять об'єм розчину до мітки. У конічну колбу для титрування відбирають піпеткою аліквотну частину цього розчину, додають 2–4 краплі розчину індикатора K_2CrO_4 і титрують при ретельному перемішуванні розчином $AgNO_3$, доки утворений осад не набере цегляно-червоного забарвлення.

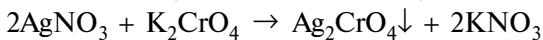
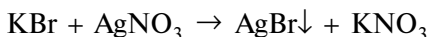
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію розчину аргентуму нітрату і поправочний коефіцієнт до молярної концентрації (K).

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КАЛІЮ БРОМІДУ МЕТОДОМ МОРА

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_m(KBr) = M_m(KBr) \cdot f; \quad f = 1.$$

Методика виконання роботи

Точну наважку калію броміду розчиняють у конічній колбі в зручному для титрування об'ємі води, додають 2–4 краплі розчину індикатора K_2CrO_4 і титрують стандартним розчином аргентуму нітрату до цегляно-червоного забарвлення осаду.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку калію броміду.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. У чому полягає суть титриметричних методів осадження?
2. Вимоги до реакцій, які застосовують у титриметричних методах осадження.
3. Як класифікують титриметричні методи осадження?
4. У чому полягає сутність аргентометрії? Як класифікують аргентометричні методи аналізу?
5. У чому полягає суть методу Мора? Відповідь обґрунтуйте.

6. У чому полягає суть методу Фаянса—Ходакова?
7. Коли застосовують пряме, а коли — зворотне титрування у методі Фольгарда? Наведіть приклади.
8. Стандартний розчин AgNO_3 можна стандартизувати за стандартними речовинами _____ та за стандартним розчином _____.
9. У яких об'єктах можна визначити хлориди методом Мора і чому: CaCl_2 , KCl ? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
10. У яких об'єктах можна визначити хлориди методом Мора і чому: KCl , NH_4Cl ? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Приготуйте і стандартизуйте титранти: розчин аргентуму нітрату та амонію тіоціанату. Відповідь складіть за алгоритмом, наведеним у ситуаційних задачах на с. 104.
2. Визначте масову відсоткову частку: NaCl , NaBr , NaI , KCl , KBr , KI , KNCS , NH_4NCS , NaNCS , CaCl_2 . Відповідь складіть за алгоритмом, який наведено у ситуаційних задачах на с. 104.

МЕРКУРИМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Меркуриметрія, суть і можливості методу.
2. Приготування, стандартизація та зберігання розчину меркурію (I) нітрату.
3. Індикатори методу меркуриметрії.
4. Визначення вмісту галогенід-іонів в розчинах методом меркуриметрії.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Меркуриметрія
Реакції осадження
Галогенід-іони
Меркурію (I) нітрат

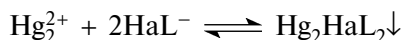
Феруму (III) тіоціанат
Дифенілкарбазон
Контрольний дослід

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Меркуриметрія як титриметричний метод осадження.
2. Вимоги до реакцій, які покладено в основу меркуриметричного методу аналізу.
3. Приготування розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ як вторинного титранту.
4. Особливості зберігання розчину ртуті (I) нітрату.
5. Умови меркуриметричного титрування.
6. Поясніть застосування $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ як індикатору в методі меркуриметрії. Які його вади?
7. Індикація кінцевої точки меркуриметричного титрування при використанні як індикатору дифенілкарбазону за різних значень рН розчину.
8. Переваги використання дифенілкарбазону перед $\text{Fe}(\text{NCS})_3$.
9. Переваги меркуриметричного методу перед аргентометрією.
10. Недоліки меркуриметрії.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Метод меркуриметрії ґрунтується на реакціях осадження галогенід-іонів солями ртуті (I):



Як титрант використовують 0,1 моль/дм³ розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, кінцеву точку титрування визначають за допомогою індикаторів $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ або дифенілкарбазону.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1 дм³ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ МЕРКУРІЮ (I) НІТРАТУ

$$E_{\text{м}}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} = M_{\text{м}}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot f, \quad f = 1.$$

Реактиви

Ртуті (I) нітрат, х. ч.;
кислота нітратна, 0,2 моль/дм³ розчин;
ртуть металічна.

Методика виконання роботи

Наважку $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан і при слабкому нагріванні розчиняють в 1 дм^3 2 моль/ дм^3 розчину кислоти нітратної. До розчину додають 3—4 краплі металічної ртуті і перемішують. Переливають у посуд для зберігання розчину і залишають не менше як на добу.

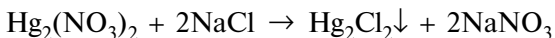
Розчин захищають від дії світла.

УВАГА! Солі ртуті (I) та металічна ртуть отруйні.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/ дм^3 РОЗЧИНУ
МЕРКУРІЮ (I) НІТРАТУ ЗА НАТРІЮ ХЛОРИДОМ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{м}}(\text{NaCl}) = M_{\text{м}}(\text{NaCl}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Ртутію (I) нітрат, 0,1 моль/ дм^3 розчин;

натрію хлорид, х. ч.;

амонію тіоціанат, 0,05 моль/ дм^3 розчин;

феруму (III) нітрат, насичений розчин;

Методика виконання роботи

Точну наважку NaCl розчиняють у мірній колбі і доводять об'єм розчину водою до мітки. Аліквотну частину приготованого розчину переносять піпеткою в колбу для титрування, додають 1 см^3 розчину NH_4NCS і 2—3 см^3 концентрованого розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Одержану суміш червоного кольору титрують розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ при інтенсивному перемішуванні до знебарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід. За різницею об'ємів титранту основного та контрольного дослідів розраховують об'єм розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, який витрачено безпосередньо на титрування аліквотної частини розчину натрію хлориду.

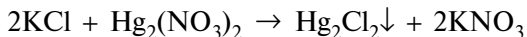
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярність розчину ртутію (I) нітрату і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ХЛОРИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{M}}(\text{KCl}) = M_{\text{M}}(\text{KCl}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Меркурію (I) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;

кислота нітратна, 2 моль/дм³ розчин;

дифенілкарбазон, 1—2 %-вий розчин в етанолі;

Методика виконання роботи

Точну наважку KCl розчиняють у воді в колбі для титрування, додають 5—6 крапель 2 моль/дм³ розчину кислоти нітратної, що не містить домішок Cl⁻-іонів. Потім додають 2—3 краплі розчину дифенілкарбазону і титрують краплями стандартним розчином Hg₂(NO₃)₂ при інтенсивному перемішуванні. По мірі додавання титранту розчин поступово набуває блакитного забарвлення. Поблизу точки еквівалентності забарвлення стає синьо-фіолетовим. Результати першого титрування орієнтовні, тому що при додаванні дифенілкарбазону на початку титрування важко фіксується момент еквівалентності. Аналогічно проводять друге (точне) титрування, але індикатор додають за 1—2 см³ до моменту еквівалентності.

Розраховують масову відсоткову частку калію хлориду.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. У чому полягає суть меркуриметричного методу аналізу?
2. Які домішки містять солі меркурію (I)? Що у зв'язку з цим необхідно робити під час приготування титранту методом меркуриметрії?
3. Наведіть рівняння реакції взаємодії меркурію (I) нітрату з феруму (III) тіоціанатом.
4. Чому при використанні [Fe(NCS)₃] як індикатору меркуриметричного титрування необхідно проводити контрольний дослід?
5. Який індикатор застосовують при меркуриметричному титруванні у сильнокислому середовищі?

- Обчисліть наважку, необхідну для приготування 500 см³ розчину 0,1 моль/дм³ Hg₂(NO₃)₂.
- Обчисліть наважку KCl, необхідну для стандартизації розчину 0,1 моль/дм³ меркурію (I) нітрату.
- Які іони не заважають меркуриметричному визначенню Cl⁻-іонів? Можливості меркуриметричного методу аналізу.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

- Меркуриметричне визначення MgCl₂. Напишіть рівняння реакції, наведіть значення E_M . Обчисліть m_n для визначення MgCl₂ за способом окремих наважок. Визначте масову відсоткову частку магнію хлориду звичайним способом і за титром титранту за досліджуваною речовиною.
- Обчисліть молярну концентрацію розчину Hg₂(NO₃)₂, якщо на титрування 0,1350 г KCl витрачено 18,06 см³ титранту.
- Визначте масову відсоткову частку NaCl у розчині, якщо на титрування наважки масою 0,1653 г витрачено 20,56 см³ 0,1004 моль/дм³ розчину Hg₂(NO₃)₂.

МЕТОДИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ.

МЕРКУРИМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

- Суть комплексиметричних методів аналізу, їх класифікація.
- Меркуриметрія, суть і можливості методу.
- Приготування, стандартизація та зберігання розчину меркурію (II) нітрату.
- Індикатори методу меркуриметрії.
- Визначення галогенідів меркуриметричним методом.
- Застосування методу меркуриметрії у фармацевтичному аналізі.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Комплексоутворення
Ліганди

Меркурію (II) нітрат
Натрію нітропрусид

*Комплексо
Координаційне число
Дентатність*

*Безіндикаторне ртутри-
метричне титрування*

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Реакції комплексоутворення, вимоги до них.
2. Меркуриметрія як метод комплексиметрії.
3. Обмеженість використання неорганічних лігандів в комплексиметрії.
4. Приготування вторинного стандартного розчину ртутрию (II) нітрату.
5. Стандартизація титранту $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ за NaCl або KCl .
6. Натрію нітроприсид як індикатор методу меркуриметрії, методичні помилки при його використанні.
7. Переваги використання дифенілкарбазону в меркуриметричному аналізі.
8. Безіндикаторне меркуриметричне визначення йодид-іонів.
9. Можливість визначення солей ртутрию (II) меркуриметричним методом.
10. Переваги та вади меркуриметричного титрування.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Метод меркуриметричного титрування побудований на реакціях утворення комплексів $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgBr}_2]$, $[\text{HgI}_2]$, $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ при взаємодії іонів ртутрию (II) з Cl^- , Br^- , I^- , CN^- -іонами.

Титрант методу — $0,1$ моль/дм³ розчин ртутрию (II) нітрату, як індикатори використовують натрію нітроприсид або дифенілкарбазон.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1дм^3 $0,1$ моль/дм³ РОЗЧИНУ
МЕРКУРІЮ (II) НІТРАТУ

$$E_{\text{M}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O} = M_{\text{M}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot f, \quad f = 1.$$

Реактиви

Меркурію (II) нітрат, х. ч.;
кислота нітратна, концентрована.

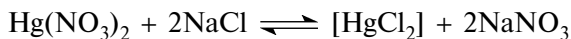
Методика виконання роботи

Наважку $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан і розчиняють у 2 см^3 концентрованої кислоти нітратної і 50 см^3 води, потім доводять об'єм розчину до 1 дм^3 і ретельно перемішують. Переносять у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ $0,1 \text{ моль/дм}^3$ РОЗЧИНУ
МЕРКУРІЮ (II) НІТРАТУ ЗА НАТРІЮ ХЛОРИДОМ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{м}}(\text{NaCl}) = M_{\text{м}}(\text{NaCl}) \cdot f, \quad f = 1.$$

Реактиви

Натрію хлорид, х. ч.;
дифенілкарбазон, 1 %-вий розчин в етанолі.

Методика виконання роботи

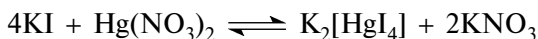
Наважку натрію хлориду поміщають в конічну колбу, розчиняють у 50 см^3 води, додають 4—5 крапель розчину дифенілкарбазону і титрують розчином $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до синього забарвлення.

Визначення повторюють до одержання відтворюваних результатів. Розраховують молярність розчину меркурію (II) нітрату і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

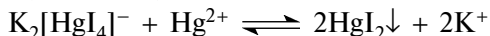
Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КАЛІЮ
ЙОДИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{м}}(\text{KI}) = M_{\text{м}}(\text{KI}) \cdot f, \quad f = 2.$$



Реактиви

Меркурію (II) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку KI розчиняють у колбі для титрування в 25,0—30,0 см³ води і титрують без індикатора стандартним розчином Hg(NO₃)₂ до появи незникаючої рожевої каламуті. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Розраховують масову відсоткову частку калію йодиду з урахуванням поправки до еквівалентного об'єму титранту.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Вимоги до реакцій комплексоутворення. Від яких факторів залежить утворення комплексів з певним складом?
2. Навести приклади неорганічних лігандів, обмеженості їх використання у комплексиметрії.
3. На чому ґрунтується метод меркуриметричного титрування?
4. Чому розчин меркурію (II) нітрату готують як вторинний стандартний розчин? За якими речовинами його стандартизують?
5. Яка сполука утворюється в кінцевій точці меркуриметричного титрування при використанні індикатора натрію нітропрусиду? Чому дорівнює її K_S ?
6. Поясніть необхідність введення поправочного коефіцієнта до еквівалентного об'єму титранту при титруванні з натрію нітропрусидом.
7. Чому під час визначення йодид-іонів меркуриметричним методом одержують занижений результат?
8. Який титрант використовують при меркуриметричному визначенні Hg²⁺-іонів?
9. Обчисліть наважку, необхідну для приготування 1 дм³ 0,1 моль/дм³ розчину Hg(NO₃)₂.
10. Обчисліть масу наважки натрію хлориду, необхідну для стандартизації 0,1 моль/дм³ розчину меркурію (II) нітрату способом піпетування ($V_{м.к} = 100,00$ см³, $V_{п} = 10,00$ см³).
11. Порівняйте величини факторів еквівалентності при меркуриметричному визначенні йодидів з індикатором та без нього.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Напишіть рівняння реакції меркуриметричного визначення калію броміду. Обчисліть значення E_M калію броміду. Обчисліть

масову відсоткову частку КВг згідно з молярною масою еквівалента і за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,1015$ моль/дм³; $V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 20,25$ см³; $V_{\text{м.к}} = 250,00$ см³, $V_{\text{п}} = 25,00$ см³, $m_{\text{н}} = 4,7428$ г.

2. Напишіть рівняння реакції меркуриметричного визначення натрію хлориду. Обчисліть значення $E_{\text{м}}$ натрію хлориду. Обчисліть масову відсоткову частку NaCl згідно з молярною масою еквівалента і за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,1015$ моль/дм³; $V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 20,25$ см³; $V_{\text{м.п}} = 250,00$ см³, $V_{\text{п}} = 25,00$ см³, $m_{\text{н}} = 4,7428$ г.

КОМПЛЕКСОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Комплексні сполуки з органічними лігандами.
2. Приготування та стандартизація розчину трилону Б.
3. Металохромні індикатори. Механізм їх дії.
4. Визначення масової відсоткової частки солей кальцію у пробі.
5. Визначення загальної твердості води.
6. Застосування комплексометричного титрування в аналізі.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Внутрішньоконплексні (хелатні) сполуки</i>	<i>Еріохром чорний Т</i>
<i>Трилон Б (динатрієва сіль кислоти етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової)</i>	<i>Індикаторна суміш</i>
<i>Комплексон III</i>	<i>Мурексид</i>
	<i>Кислотний хром темно-синій</i>
	<i>Твердість води</i>
	<i>Буферні розчини</i>

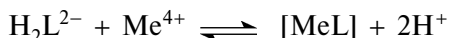
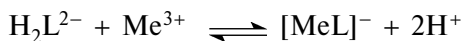
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Комплексні сполуки з органічними лігандами, механізм та умови їх утворення.
2. Комплекси, їх властивості. Залежність стійкості комплексних сполук від природи катіона та рН середовища.
3. Трилонометрія як метод комплексиметричного титрування.

4. Приготування розчину трилону Б, його стандартизація за стандартними речовинами та стандартними розчинами.
5. Індикатори методу. Механізм дії металохромних індикаторів. Утворення та руйнування комплексів металів з металохромними індикаторами.
6. Умови трилонометричних визначень.
7. Способи титрування у комплексонометрії.
8. Визначення масової відсоткової частки солей лужноземельних та важких металів методом комплексонометричного титрування.
9. Визначення загальної твердості води.
10. Комплексонометричне визначення деяких органічних сполук.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Метод комплексонометрії ґрунтується на реакціях утворення внутрішньокмлексних (хелатних) сполук при взаємодії поліденатних лігандів-комплексонів H_2L^{2-} з катіонами лужноземельних та важких металів Me^{n+} . Незалежно від ступеня окиснення катіонів, реакція між ними відбувається у співвідношенні 1:1:



Титрант методу — 0,02—0,1 моль/дм³ розчин трилону Б готують як вторинний стандартний розчин. Його стандартизують за стандартними речовинами — Zn, CaO, CaCO₃, а також за стандартними розчинами ZnSO₄, MgSO₄.

Кінцеву точку титрування фіксують за допомогою металохромних індикаторів — еріохрому чорного, мурексиду та ін.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1 дм³ 0,02 моль/дм³
РОЗЧИНУ ТРИЛОНУ Б

$$E_M(Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2) = M_M(Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Динатрієва сіль кислоти етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової дигідрат (трилон Б), х. ч.;
металохромний індикатор.

Методика виконання роботи

Наважку динатрієвої солі кислоти етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової дигідрату $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зважують на технічних терезах, переносять в мірний стакан і розчиняють у дистильованій воді.

Доводять об'єм розчину до 1 дм³, перемішують, фільтрують через паперовий фільтр у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,02 моль/дм³
РОЗЧИНУ ТРИЛОНУ Б ЗА ЦИНКОМ МЕТАЛІЧНИМ

Реактиви

Цинк металічний, ГОСТ 3640—79 (за ДФУ);
кислота сульфатна, 2 моль/дм³ розчин;
амоніачний буферний розчин, рН = 9,5...10 (за ДФУ);
еріохром чорний Т — індикаторна суміш (за ДФУ);
трилон Б, 0,02 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку цинку металічного розчиняють в 40 см³ 16 %-вої кислоти сульфатної в мірній колбі і доводять об'єм розчину водою до мітки. В колбу для титрування відбирають піпеткою аліквотну частину розчину цинку сульфату, додають 5 см³ амоніачного буферного розчину, 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т, 70 см³ води, перемішують до розчинення індикатора і титрують розчином трилону Б до переходу фіолетового забарвлення в яскраво-синє (без фіолетового відтінку).

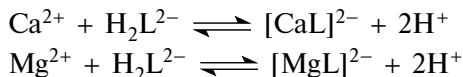
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють молярну концентрацію розчину трилону Б та поправочний коефіцієнт до молярності (*K*).

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ТВЕРДОСТІ ВОДИ

Загальна твердість води зумовлена присутністю катіонів кальцію і магнію, їх сумарну концентрацію визначають комплексонометричним методом:



Реактиви

Трилон Б, 0,02 моль/дм³ розчин;
амоніачний буферний розчин, рН = 9,5...10 (за ДФУ);
еріохром чорний Т, індикаторна суміш (за ДФУ).

Методика виконання роботи

У колбу для титрування відміряють бюреткою від 40,00 до 50,00 см³ (точний об'єм) досліджуваної водопровідної води, додають 10 см³ амоніачного буферного розчину, 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т і титрують стандартним розчином трилону Б до переходу забарвлення в синє.

Загальну твердість води (X , в мг-екв/дм³) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{C_M \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2},$$

де C_M — молярна концентрація стандартного розчину трилону Б, моль/дм³;

V_1 — об'єм титранту, см³;

V_2 — об'єм води, яку аналізують, см³.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВИХ ВІДСОТКОВИХ ЧАСТОК ІОНІВ КАЛЬЦІЮ І МАГНІЮ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ

$$E_M(\text{Ca}^{2+}) = M_M(\text{Ca}^{2+}) \cdot f; \quad f = 1.$$

$$E_M(\text{Mg}^{2+}) = M_M(\text{Mg}^{2+}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Трилон Б, 0,02 моль/дм³ розчин;
натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ розчин;
мурексид, індикаторна суміш (за ДФУ);
амоніачний буферний розчин, рН = 9,5...10 (за ДФУ);
кислотний хром темно-синій, індикаторна суміш (за ДФУ).

Методика виконання роботи

Точну наважку суміші солей кальцію і магнію поміщають у мірну колбу, місткістю 100,00 см³, розчиняють у двічі перегнаній дистильованій воді, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують. Аліквотну частину розчину відбирають піпеткою в колбу для титрування, додають 50 см³ двічі перегнаної дистильованої води, 10 см³ розчину NaOH, 0,1 г індикаторної суміші мурексиду до рожевого забарвлення і повільно титрують при перемішуванні стандартним розчином трилону Б до переходу рожевого забарвлення в фіолетове. Відмічають об'єм титранту (V_1), який витрачено на титрування катіонів кальцію. Знову відміряють піпеткою в іншу колбу для титрування аліквотний об'єм досліджуваного розчину, додають 25 см³ амоніачного буферного розчину, 50 см³ двічі перегнаної дистильованої води, 0,1 г індикаторної суміші кислотного хрому темно-синього і повільно при перемішуванні титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину в синє. Відмічають об'єм трилону Б (V_2), який іде на титрування суміші солей кальцію та магнію. За різницею $V_2 - V_1$ визначають об'єм розчину трилону Б (V), що витрачено на титрування солей магнію.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масові відсоткові частки іонів кальцію та магнію в суміші.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що таке комплексо́ни?
2. Які властивості притаманні внутрішньоконплекси́м сполукам?
3. Чому розчин трилону Б готують як вторинний стандартний розчин? За якими стандартними речовинами та стандартними розчинами його стандартизують?
4. Напишіть рівняння реакцій утворення конплекси́х сполук трилону Б з катіонами металів різної валентності.

5. Які іони визначають прямим, зворотним, алкаліметричним комплексонометричним титруванням?
6. Чим зумовлена загальна твердість води?
7. Чому комплексонометричне титрування проводять у присутності амоніачного буферного розчину?
8. Обчисліть величину наважки трилону Б, необхідну для приготування 500 см^3 $0,02 \text{ моль/дм}^3$, $0,05 \text{ моль/дм}^3$, $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчинів?
9. Які сполуки можна визначати комплексонометричним методом: CaCl_2 , NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$? Відповідь обґрунтуйте.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Напишіть рівняння реакції комплексонометричного визначення магнію хлориду. Обчисліть значення E_M магнію хлориду. Обчисліть масову відсоткову частку MgCl_2 згідно з молярною масою еквівалента і за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M \text{ трилону Б}} = 0,05005 \text{ моль/дм}^3$; $V_{\text{трилону Б}} = 20,04 \text{ см}^3$; $m_H = 0,1354 \text{ г}$.

2. Напишіть рівняння реакції комплексонометричного визначення цинку сульфату. Обчисліть значення E_M цинку сульфату. Обчисліть масову відсоткову частку ZnSO_4 згідно з молярною масою еквівалента і за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M \text{ трилону Б}} = 0,1005 \text{ моль/дм}^3$; $V_{\text{трилону Б}} = 19,25 \text{ см}^3$; $V_{M. K} = 100,00 \text{ см}^3$, $V_H = 15,00 \text{ см}^3$, $m_H = 3,0758 \text{ г}$.

МЕТОДИ ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Реакції окиснення-відновлення. Рівняння Нернста; фактори, що впливають на величину E .
2. Окисники та відновники, які найчастіше використовуються в аналітичній хімії.
3. Умови перебігу окисно-відновних реакцій, ЕРС реакцій, використання її для визначення можливості перебігу реакції.
4. Індикатори, які використовують у редоксметрії.
5. Поняття про кон'юговані реакції.
6. Перманганатометрія, основи методу.

7. Титрант методу, його приготування та стандартизація, умови зберігання.
8. Визначення кінцевої точки титрування у методі перманганатометрії.
9. Умови перманганатометричних визначень.
10. Можливості методу, застосування в аналізі.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Реакції окиснення-відновлення</i>	<i>Кон'юговані реакції</i>
<i>Оксидиметрія</i>	<i>Актор, індуктор, акцептор</i>
<i>Редуктометрія</i>	<i>Редокс-індикатори (зворотні та незворотні)</i>
<i>Редокс-потенціал</i>	<i>Окисно-відновне титрування</i>
<i>Рівняння Нернста</i>	<i>(пряме, зворотне, замісне)</i>
<i>Автокаталіз</i>	<i>Безіндикаторне титрування</i>
<i>ЕРС реакції</i>	

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Реакції, що пов'язані з переносом електронів. Вимоги до них у кількісному аналізі.
2. Вплив концентрації реагентів, температури, введення каталізаторів на швидкість перебігу окисно-відновних реакцій.
3. Стандартні редокс-потенціали, їх використання для визначення окисно-відновних властивостей редокс-пар та напряму перебігу редокс-реакцій.
4. Залежність окисно-відновлювального потенціалу редокс-пари від температури, концентрацій окисненої та відновленої форм, рН середовища.
5. Оксидиметрія, редуктометрія. Визначення органічних та неорганічних сполук.
6. Способи фіксування кінцевої точки титрування у методах редокс-метрії.
7. Перманганатометрія як метод окисно-відновного титрування.
8. Умови приготування та зберігання розчину KMnO_4 .
9. Стандартизація розчину KMnO_4 за стандартними речовинами та стандартними розчинами.
10. Визначення кінцевої точки титрування у методі перманганатометрії.

11. Пряме, зворотнє, замісникове перманганатометричне титрування.
12. Визначення вмісту гідрогену пероксиду в розчині перманганатометричним методом.
13. Визначення масової відсоткової частки феруму (II) в його сполуках методом перманганатометрії.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Перманганатометрія — метод окисно-відновного титрування, ґрунтується на окислювальних властивостях перманганат-іонів у сильноокислому середовищі:



Титрант методу — 0,1 моль/дм³ розчин КМnO₄, який готують як вторинний стандартний розчин і стандартизують за стандартними речовинами Na₂C₂O₄, H₂C₂O₄ або стандартними розчинами H₂C₂O₄, NaAsO₂. Кінцеву точку титрування визначають безіндикаторним способом або фізико-хімічними методами — потенціометричним або амперометричним. Відновники визначають прямим, а окисники — зворотним титруванням.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1 дм³ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ КАЛІЮ ПЕРМАНГАНАТУ

$$E_{\text{M}}(\text{KMnO}_4) = M_{\text{M}}(\text{KMnO}_4) \cdot f; \quad f = 1/5.$$

Реактиви

Калію перманганат, ч.д.а.

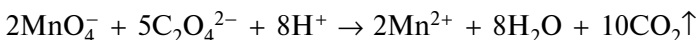
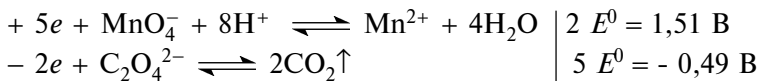
Методика виконання роботи

3,3 г калію перманганату зважують на технічних терезах, переносять у конічну колбу місткістю 2 дм³, розчиняють у 1 дм³ води, кип'ять розчин 10 хв, після чого колбу закривають скляною пробкою. Після двох діб розчин фільтрують крізь скляний фільтр № 2 в посуд для зберігання.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ КАЛІЮ ПЕРМАНГАНАТУ ЗА НАТРІЮ ОКСАЛАТОМ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{M}}(\text{KMnO}_4) = M_{\text{M}}(\text{KMnO}_4) \cdot f; \quad f = 1/5.$$

$$E_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = M_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
натрію оксалат, ч.д.а.

Методика виконання роботи

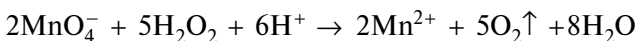
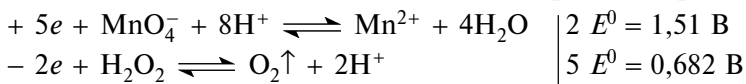
Точну наважку натрію оксалату переносять у мірну колбу місткістю 100,00 см³, розчиняють у 80 см³ 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної і доводять об'єм розчину кислотою до мітки. Розчин перемішують, відбирають піпеткою аліквотну частку розчину і переносять в конічну колбу для титрування, нагрівають до 60 °С і повільно титрують розчином калію перманганату до слабо-рожевого забарвлення, стійкого не менше 15 с.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Обчислюють концентрацію титранту і поправочний коефіцієнт до молярності (*K*).

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ГІДРОГЕНУ ПЕРОКСИДУ В ОБ'ЄМІ МІРНОЇ КОЛБИ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{M}}(\text{H}_2\text{O}_2) = M_{\text{M}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

У мірну колбу місткістю 100,00 см³ переносять піпеткою аліквотний об'єм досліджуваного розчину гідрогену пероксиду, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують.

У колбу для титрування піпеткою відбирають аліквотну частину розчину (20,00 см³), додають 10—15 см³ 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної і титрують 0,1 моль/дм³ розчином калію перманганату до слабко-рожевого забарвлення, стійкого не менше 15 с.

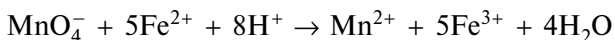
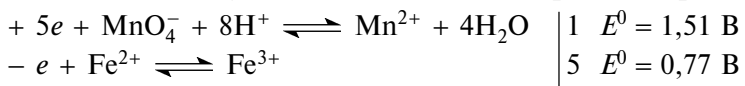
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють вміст гідрогену пероксиду в об'ємі мірної колби.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
ФЕРУМУ (II) В СОЛІ МОРА

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{M}}(\text{Fe}^{2+}) = M_{\text{M}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot f; \quad f = 1.$$

$$E_{\text{M}}[(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})] = M_{\text{M}}[(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})] \cdot f; f = 1.$$

Реактиви

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
сіль Мора, ч.д.а.;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поміщають у колбу для титрування, розчиняють в 20—25 см³ 1 моль/дм³ розчину кислоти

сульфатної і титрують стандартним розчином калію перманганату до слабо-рожевого забарвлення, стійкого не менше 15 с.

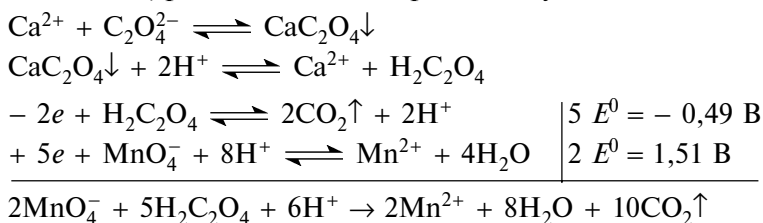
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку іонів феруму (II) в солі Мора.

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КАЛЬЦІЮ ЛАКТАТУ В ПРЕПАРАТІ

Визначення кальцію в різних сполуках, у тому числі, лікарських препаратах (наприклад, у кальцію лактаті — $(\text{CH}_3\text{CH}-\text{OH}-\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) проводиться непрямим способом. Воно ґрунтується на осадженні іонів кальцію у вигляді малорозчинного кальцію оксалату, подальшому розчиненні осаду CaC_2O_4 в розведеній сульфатній кислоті та титруванні кислоти шавлевої, що виділилась, розчином калію перманганату:



$$E_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота хлоридна, концентрована;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
амоніак, 5 %-вий розчин;
амонію оксалат, 0,1 і 5 %-вий розчини;
метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку кальцію лактату переносять у хімічний стакан і розчиняють в 15—20 см³ гарячої води. Після охолодження розчи-

ну до нього додають 5 см³ концентрованого розчину HCl, 2 краплі метилового оранжевого і 30 см³ 5 %-вого розчину амонію оксалату. Суміш з осадом нагрівають до 60—70 °С і додають краплями при перемішуванні розчин амоніаку до переходу червоного забарвлення в жовте. Щоб осад дозрів, стакан витримують на пісчаній бані протягом 1—2 год, суміш охолоджують і декантують рідину, що залишилась, крізь паперовий фільтр. Осад промивають декантацією 3—4 рази холодним 0,1 %-вим розчином амонію оксалату до негативної реакції на хлорид-іони. Потім осад змивають з фільтра водою за допомогою промивалки в конічну колбу, обробляють невеликими порціями гарячого 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної до його повного розчинення. Нагрівають до 60—70 °С і титрують стандартним розчином калію перманганату до слабо-рожевого забарвлення. Після цього переносять фільтр у розчин і перемішують. Якщо він знебарвлюється, продовжують титрувати до стійкого (протягом не менше 15 с) слабо-рожевого забарвлення.

Обчислюють масову відсоткову частку кальцію лактату в препараті.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Яким вимогам мають відповідати реакції окиснення-відновлення, що використовуються в об'ємному аналізі?
2. Які фактори впливають на швидкість перебігу окисно-відновних реакцій?
3. Як збільшити реальний редокс-потенціал системи?
4. Які реакції окиснення-відновлення називають кон'югованими?
5. Які сполуки можна визначати методом окисно-відновного титрування?
6. Які способи фіксування кінцевої точки титрування використовують у редокс-метрії?
7. Які продукти відновлення перманганат-іонів у залежності від рН середовища?
8. Яку кислоту використовують для створення необхідного значення рН середовища при перманганатометричному титруванні? Відповідь обґрунтуйте.
9. Як установлюють кінцеву точку титрування в перманганатометрії?
10. Обґрунтуйте можливість визначення іонів феруму (II) та H₂O₂ в розчині перманганатометричним методом.
11. Обчисліть масу наважки KMnO₄ для приготування 5 дм³ розчину концентрацією 0,1 моль/дм³.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Напишіть рівняння реакції перманганатометричного визначення феруму сульфату. Обчисліть значення E_M феруму сульфату. Обчисліть масову відсоткову частку $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ згідно з молярною масою еквівалентна і за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M \text{ KMnO}_4} = 0,1005$ моль/дм³; $V_{\text{KMnO}_4} = 24,18$ см³; $V_{M.K} = 200,00$ см³, $V_{\Pi} = 15,00$ см³, $m_H = 8,4513$ г.

2. Напишіть рівняння реакції перманганатометричного визначення натрію оксалату. Обчисліть значення E_M натрію оксалату. Обчисліть масову відсоткову частку $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ згідно з молярною масою еквівалента і за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M \text{ KMnO}_4} = 0,1002$ моль/дм³; $V_{\text{KMnO}_4} = 23,76$ см³; $V_{M.K} = 100,00$ см³, $V_{\Pi} = 20,00$ см³, $m_H = 1,2006$ г.

3. Напишіть рівняння реакції перманганатометричного визначення кислоти щавлевої. Обчисліть значення E_M кислоти щавлевої. Обчисліть масову відсоткову частку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ згідно з молярною масою еквівалента і за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M \text{ KMnO}_4} = 0,1004$ моль/дм³; $V_{\text{KMnO}_4} = 21,93$ см³; $m_H = 0,2247$ г.

ЙОДОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Основи йодометричного методу аналізу.
2. Способи фіксування кінцевої точки титрування у методі йодометрії.
3. Визначення окисників методом йодометрії. Умови та спосіб титрування.
4. Приготування, властивості та умови зберігання розчину натрію тіосульфату.
5. Стандартизація розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
6. Визначення відновників методом йодометрії.
7. Приготування, властивості та умови зберігання розчину йоду.
8. Стандартизація розчину йоду.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Йодометрія
Йодид-іони
Вільний йод

Тіобактерії
Крохмаль
Кислота аскорбінова

Натрію гіпйодит
Розчин йоду
Натрію тіосульфат

Формальдегід
Формалін
Солі купруму (II) та купруму (I)

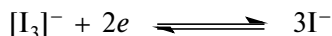
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Окисно-відновні властивості системи $[I_3]^-/3I$. Обґрунтуйте можливість її використання для визначення окисників та відновників.
2. Реакції, в які здатний вступати йод.
3. Титранти методу йодометрії.
4. Умови приготування вторинного стандартного розчину $Na_2S_2O_3$, особливості його зберігання.
5. Стандартизація розчину натрію тіосульфату методом замісничого титрування.
6. Первинний та вторинний стандартні розчини йоду, особливості їх приготування та зберігання.
7. Стандартизація розчину йоду за стандартним розчином натрію тіосульфату, та за As_2O_3 .
8. Пряме, зворотне та замісничове йодометричне титрування.
9. Визначення кінцевої точки титрування у йодометрії.
10. Особливості застосування крохмалю в йодометрії при визначенні окисників та відновників.
11. Умови йодометричних визначень.
12. Визначення масової відсоткової частки йоду, купруму (II) сульфату йодометричним методом.
13. Визначення масової відсоткової частки натрію арсеніту та кислоти аскорбінової в препараті методом йодометрії.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Йодометричний метод аналізу побудований на використанні окисно-відновних властивостей редокс-пари $[I_3]^-/3I^-$ ($E^0 = 0,545$ В).

Величина стандартного редокс-потенціалу пари показує, що цим методом можна визначати як окисники, так і відновники. Ці процеси можна представити такою напівреакцією:



При визначенні окисників титрантом є 0,05 і 0,1 моль/дм³ розчини натрію тіосульфату, які готують як вторинний титрант і ста-

ндартизують за стандартними речовинами — $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$ та за стандартним розчином йоду.

При визначенні відновників титрантом є 0,05 або 0,1 моль/дм³ розчин йоду в калію йодиді. Він може бути приготований як первинний і як вторинний титрант, який стандартизують за стандартним розчином $Na_2S_2O_3$.

Кінцеву точку титрування у йодометрії визначають без індикатора або з індикатором — 0,5 %-вим розчином крохмалю. Сильні відновники (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_2 та ін.) визначають прямим титруванням. Відновники, які повільно реагують з йодом (S^{2-} , глюкоза, антипірін та ін.) визначають методом зворотного титрування, а сильні окисники — замісниковим титруванням.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1 дм³ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

$$E_M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = M_M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot f; f = 1.$$

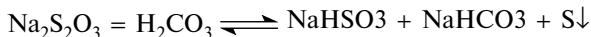
Реактиви

Натрію тіосульфат, х. ч.;
натрію карбонат безводний, х. ч.;
меркурію (II) йодид, х. ч.

Методика виконання роботи

Наважку натрію тіосульфату зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан, розчиняють у свіжоперевареній охолодженій дистильованій воді, додають 0,1 г натрію карбонату безводного*, 10 мг меркурію (II) йодиду** і доводять об'єм розчину до 1 дм³, перемішують і переливають приготований розчин у посуд для зберігання.

* Na_2CO_3 додають для зв'язування повітря, що запобігає розкладанню натрію тіосульфату карбону (IV) оксидом:

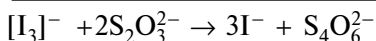
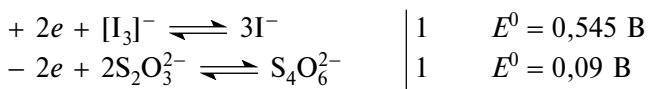
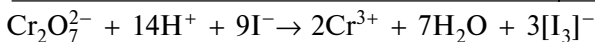
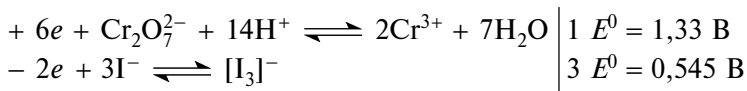


** HgI_2 — протибактеріальна добавка.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ ЗА КАЛІЮ ДИХРОМАТОМ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{M}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M_{\text{M}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot f; \quad f = 1/6.$$

Реактиви

Калію дихромат, х. ч.;

калію йодид, х. ч.;

сульфатна кислота, 1 моль/дм³ розчин;

крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку калію дихромату переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину водою до мітки, ретельно перемішують.

Піпеткою відбирають аліквотний об'єм приготованого розчину, переносять у колбу з притертою пробкою, додають 2 г калію йодиду, 10—15 см³ розчину кислоти сульфатної, перемішують і залишають на 10—15 хв у темному місці. Потім пробку над колбою змивають дистильованою водою, додають приблизно 200 см³ дистильованої води і титрують розчином натрію тіосульфату до блідо-жовтого забарвлення; додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють молярну концентрацію розчину натрію тіосульфату і поправочний коефіцієнт до молярності (*K*).

Лабораторна робота № 3

ПРИГОТУВАННЯ 1 дм³ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ ЙОДУ

$$E_M(I_2) = M_M(I_2) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Йод, ч.;
калію йодид, х. ч.

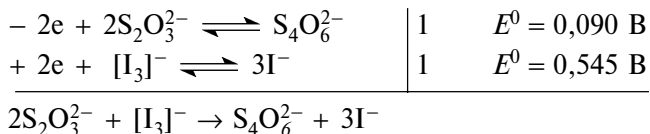
Методика виконання роботи

На технічних терезах зважують 36 г калію йодиду, переносять у мірний стакан і розчиняють у 50 см³ дистильованої води, потім (на цих же терезах) у бюксі зважують розраховану наважку йоду і розчиняють її у розчині калію йодиду, доводять об'єм розчину до 1 дм³, переливають розчин у посуд з темного скла для зберігання.

Лабораторна робота №4

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/дм³ РОЗЧИНУ ЙОДУ
ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



Реактиви

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Одну бюретку заповнюють приготованим розчином йоду, другу — стандартним розчином натрію тіосульфату. У колбу для титрування відміряють точний об'єм розчину натрію тіосульфату (20,00; 21,00; 22,00 см³ та ін.), додають 2 см³ розчину крохмалю і титрують розчином йоду до появи синього забарвлення розчину від однієї краплі титранту. Об'єми розчину йоду, що пішли на титрування, перераховують на 20,00 см³ розчину натрію тіосульфату.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

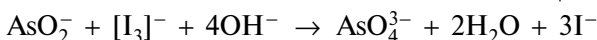
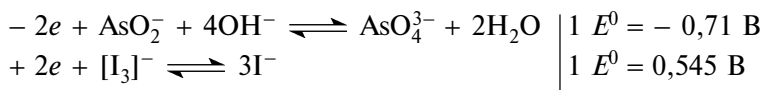
Обчислюють молярну концентрацію розчину йоду і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

ВИЗНАЧЕННЯ ВІДНОВНИКІВ ЙОДОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ АРСЕНІТУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{M}}(\text{NaAsO}_2) = M_{\text{M}}(\text{NaAsO}_2) \cdot f; f = 1/2.$$

Реактиви

Йод у калію йодиді, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію гідрокарбонат, насичений розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку натрію арсеніту переносять у конічну колбу для титрування, розчиняють в об'ємі води, зручному для титрування, додають 10 см³ насиченого розчину натрію гідрокарбонату, 2 см³ розчину крохмалю і титрують стандартним розчином йоду до синього забарвлення.

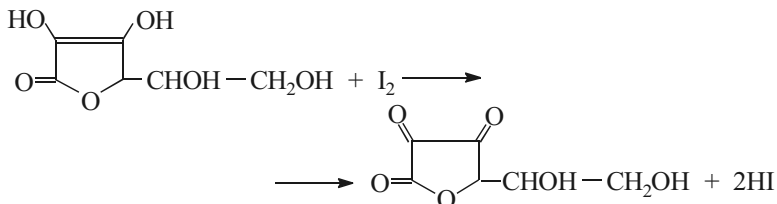
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку натрію арсеніту.

Лабораторна робота № 6

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КИСЛОТИ АСКОРБІНОВОЇ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено реакцію окиснення кислоти аскорбінової:



$$E_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = M_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Йод у калію йодиді, 0,1 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

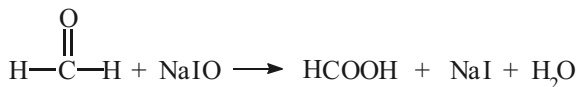
Методика виконання роботи

Точну наважку кислоти аскорбінової переносять у конічну колбу, розчиняють в об'ємі води, зручному для титрування, додають 2 см³ крохмалю і титрують стандартним розчином йоду до синього забарвлення розчину. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Обчислюють масову відсоткову частку кислоти аскорбінової.

Лабораторна робота №7

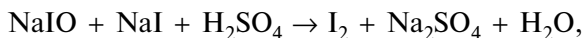
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ФОРМАЛЬДЕГІДУ В ФОРМАЛІНІ (зворотне титрування)

В основу визначення покладено реакції окиснення формальдегіду надлишком йоду в лужному середовищі*:

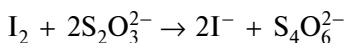
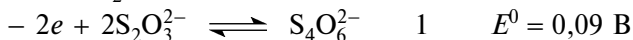


* Формальдегід окислюється натрію гіпойодитом, що утворюється при реакції взаємодії йоду з натрію гідроксидом.

При підкисленні розчину кислотою сульфатною, з надлишку NaIO виділяється вільний йод:



який відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату:



$$E_{\text{м}}(\text{CH}_2\text{O}) = M_{\text{м}}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot f, f = 1/2.$$

Реактиви

Йод у калію йодиді, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію гідроксид, 2 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 0,5 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку формаліну зважують у закритому бюксі на аналітичних терезах, кількісно переносять у мірну колбу, доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

Відбирають піпеткою аліквотний об'єм розчину, переносять у колбу з притертою пробкою, додають з бюретки 20,00 см³ стандартного розчину йоду, 10 см³ розчину натрію гідроксиду, енергійно перемішують і залишають у темному місці на 10 хв. Потім пробку над колбою змивають дистильованою водою, додають 10 см³ розчину кислоти сульфатної і титрують йод, що виділився, стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення, після цього додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

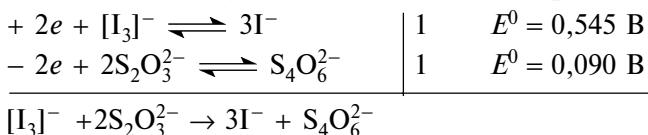
Обчислюють масову відсоткову частку формальдегіду.

ВИЗНАЧЕННЯ ОКИСНИКІВ ЙОДОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Лабораторна робота № 8

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ЙОДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{M}}(\text{I}_2) = M_{\text{M}}(\text{I}_2) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, 20 %-вий розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

У колбу з притертою пробкою приливають 20,0 см³ розчину калію йодиду, зважують її на аналітичних терезах; всипають у колбу розтертий у ступці йод і знов зважують. Розчин ретельно перемішують, додають 20 см³ дистильованої води і титрують стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення; потім додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

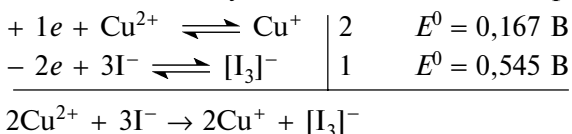
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

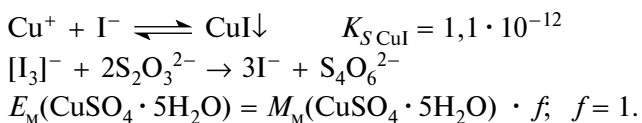
Обчислюють масову відсоткову частку йоду.

Лабораторна робота № 9

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КУПРУМУ (II) СУЛЬФАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:





З усіх наведених значень стандартних редокс-потенціалів $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,167 \text{ В} < E^0[\text{I}_3]^-/3\text{I}^- = 0,545 \text{ В}$, видно, що перша система повинна виявити властивості відновника, тобто сумарна реакція має перебігати у зворотному напрямку. Але утворення малорозчинної сполуки $\text{CuI} \downarrow$ ($K_{S\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$) зміщує напрямок перебігу реакції зліва направо, $[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_S} = 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, а концентрація іонів Cu^{2+} сягає досить великих значень, тобто $[\text{Cu}^{2+}] \gg [\text{Cu}^+]$. Потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, що дорівнює $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$, зростає до 0,886 В, і реакція іонів купрум(II) з йодид-іонами перебігає зліва направо практично до кінця.

Реактиви

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, х. ч.;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку купрум(II) сульфату переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою аліквотний об'єм приготованого розчину, переносять у колбу для титрування, додають 4—5 см³ розчину кислоти сульфатної, 3 г калію йодиду. Йод, що виділився, відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату (в присутності осаду купрум(II) йодиду) до світло-жовтого забарвлення розчину, потім додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

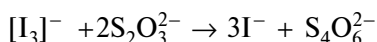
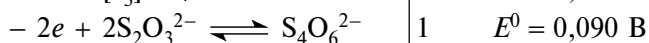
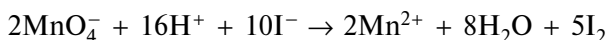
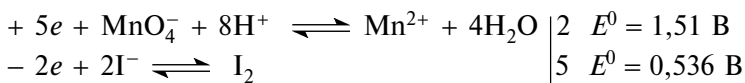
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку купрум(II) сульфату.

Лабораторна робота № 10

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КАЛІЮ ПЕРМАНГАНАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{M}}(\text{KMnO}_4) = M_{\text{M}}(\text{KMnO}_4) \cdot f; \quad f = 1/5.$$

Реактиви

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, 20 %-вий розчин;
кислота сульфатна, 0,1 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку калію перманганату переносять у мірну колбу, розчиняють у воді, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою аліквотну частину приготованого розчину, переносять у склянку з притертою пробкою, в яку спочатку додають 10 см³ розчину калію йодиду, приливають 5 см³ розчину кислоти сульфатної, склянку закривають пробкою, яка змочена розчином калію йодиду і залишають на 10 хв у темному місці. Через 10 хв змивають пробку над колбою дистильованою водою, додають у склянку 100 см³ води. Йод, що виділився, титрують стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення, додають 2 см³ крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку калію перманганату в препараті.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чому систему $[I_3]^-/3I^-$ можна використовувати для визначення окисників і відновників?
2. Наведіть рівняння реакцій, які покладено в основу методу йодометрії?
3. Чому натрію тіосульфат не є стандартною речовиною?
4. Під впливом яких факторів змінюється концентрація розчину натрію тіосульфату?
5. Умови зберігання розчину $Na_2S_2O_3$.
6. Чому з йоду частіше готують вторинний стандартний розчин?
7. Умови зберігання розчину йоду.
8. Наведіть схему визначення окисників йодометричним методом. Наведіть рівняння реакції визначення $KBrO_3$ йодометричним методом.
9. Чому при йодометричному визначенні окисників крохмаль додають наприкінці титрування?
10. Обґрунтуйте напрямок перебігу реакції при йодометричному визначенні купруму (II).
11. Які відновники визначають йодометричним методом?
12. Значення величини рН середовища для йодометричних визначень.
13. Як зміниться редокс-потенціал пари $H_3AsO_4/HAsO_2$ при зростанні рН від 3 до 6?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Напишіть рівняння реакції йодометричного визначення натрію тіосульфату. Обчисліть значення E_M натрію тіосульфату. Обчисліть масову відсоткову частку $Na_2S_2O_3$ згідно з молярною масою еквівалента та за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M [I_3]^-} = 0,05005$ моль/дм³; $V_{[I_3]^-} = 19,84$ см³; $m_H = 0,2591$ г.

2. Напишіть рівняння реакції йодометричного визначення купруму (II) сульфату. Обчисліть значення E_M купруму (II) сульфату. Обчисліть масову відсоткову частку $CuSO_4$ згідно з молярною масою еквівалента та за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M Na_2S_2O_3} = 0,05002$ моль/дм³; $V_{Na_2S_2O_3} = 20,04$ см³; $V_{M.K} = 100,00$ см³; $V_H = 20,00$ см³; $m_H = 5,5402$ г.

3. Напишіть рівняння реакції йодометричного визначення калію перманганату. Обчисліть значення E_M калію перманганату. Обчисліть масову відсоткову частку $KMnO_4$ згідно з молярною масою еквівалента та за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M Na_2S_2O_3} = 0,05004$ моль/дм³; $V_{Na_2S_2O_3} = 20,14$ см³; $m_H = 0,1059$ г.

БРОМАТОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Загальна характеристика броматометричного методу аналізу.
2. Застосування броматометричного методу аналізу для визначення неорганічних сполук.
3. Застосування методу броматометрії в аналізі ненасичених та ароматичних органічних сполук.
4. Приготування стандартного розчину калію бромату.
5. Використання кислотно-основних індикаторів у методі броматометрії.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Калію бромат

Бромат-бромідна суміш

Розчин бромату

Ненасичені органічні сполуки

Ароматичні органічні сполуки

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

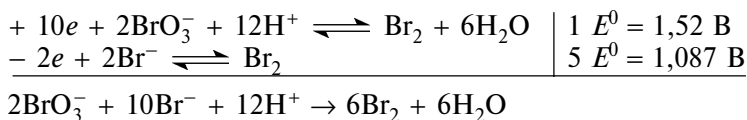
1. Окислювальні властивості бромат-іонів у кислому середовищі.
2. Реакції, які перебігають у розчині, що містить бромат- та бромід-іони.
3. Приготування первинного стандартного розчину KBrO_3 .
4. Вторинний стандартний розчин калію бромату, його приготування, стандартизація, зберігання.
5. Умови броматометричних визначень неорганічних та органічних сполук.
6. Необоротне окиснення азобарвників вільним бромом.
7. Реакції бромовання органічних сполук.
8. Броматометричне визначення стрептоциду.
9. Визначення лікарських засобів із застосуванням методу броматометрії.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Метод побудований на окислювальній здатності бромат-іонів:



У кислому середовищі надлишок бромат-іонів реагує з бромід-іонами, при цьому утворюється вільний бром:



Титрант методу — 0,1 моль/дм³ розчин KBrO₃. Його можна готувати і як первинний стандартний розчин, і як вторинний — з наступною стандартизацією йодометричним методом.

Індикатори методу — метиловий червоний, метиловий оранжевий та інші — необоротно окислюються від надлишкової краплі титранту.

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1 дм³ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ КАЛІЮ БРОМАТУ

$$E_{\text{M}}(\text{KBrO}_3) = M_{\text{M}}(\text{KBrO}_3) \cdot f, \quad f = 1/6.$$

Реактиви

Калію бромат, х. ч.

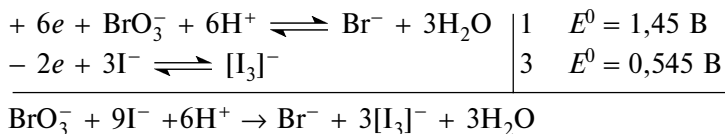
Методика виконання роботи

2,8 г калію бромату зважують на технічних терезах, розчиняють у воді в мірному стакані і доводять об'єм розчину водою до 1 дм³. Переливають у посуд для зберігання розчину.

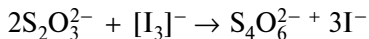
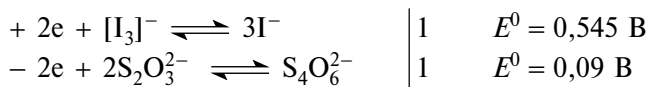
Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ КАЛІЮ БРОМАТУ

Стандартизують розчин KBrO₃ йодометричним методом способом заміщення. В основу визначення покладено рівняння реакцій:



Йод, що виділився, відтитрують стандартним розчином натрію тіосульфату:



$$E_M(\text{KBrO}_3) = M_M(\text{KBrO}_3) \cdot f; \quad f = 1/6.$$

Реактиви

Калію бромат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота хлоридна;
калію йодид, 20 %-вий розчин;
натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Відбирають аліквотну частину приготованого розчину калію бромату і переносять в колбу з притертою пробкою, додають приблизно 100 см³ води, 5 см³ кислоти хлоридної, 10 см³ розчину калію йодиду, закривають пробкою, збовтують і залишають на 5 хв у захищеному від світла місці. Йод, що виділився, титрують стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення, додають 2—3 см³ розчину крохмалю і титрують синій розчин до знебарвлення.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

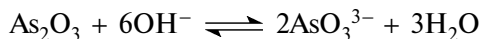
Обчислюють молярну концентрацію розчину калію бромату і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

Лабораторна робота № 3

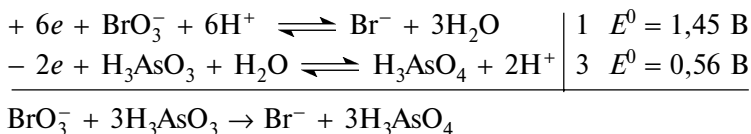
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
АРСЕНУ (III) ОКСИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено реакції:

— розчинення арсену (III) оксиду



— окиснення арсену (III) до арсену (V)



$$E_{\text{M}}(\text{As}_2\text{O}_3) = M_{\text{M}}(\text{As}_2\text{O}_3) \cdot f, \quad f = 1/4.$$

Реактиви

Калію бромат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію гідроксид, 10 %-вий розчин;
кислота сульфатна концентрована, ч.д.а.;
калію бромід, ч.д.а.;
метиловий червоний, 0,1 %-вий розчин в 60 %-вому етанолі.

Методика виконання роботи

Точну наважку препарату переносять у конічну колбу для титрування і розчиняють в 2—3 см³ розчину натрію гідроксиду.

До розчину послідовно додають 50 см³ води і 10 см³ концентрованої кислоти сульфатної. Розчин нагрівають до кипіння, додають 0,5 г калію броміду і титрують стандартним розчином калію бромату. Наприкінці титрування додають 2—3 краплі метилового червоного і титрують краплями до знебарвлення розчину.

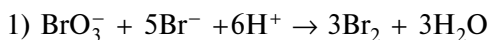
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку арсену (III) оксиду в препараті.

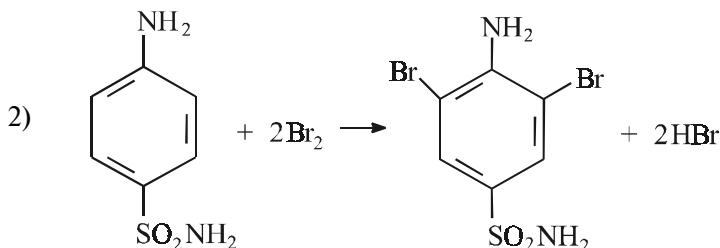
Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ СТРЕПТОЦИДУ В ПРЕПАРАТІ

Визначення побудовано на реакціях, які перебігають послідовно.



Бром, що виділився внаслідок взаємодії бромат-іонів з бромід-іонами в кислому середовищі, вступає в реакцію бромовання стрептоциду:



$$E_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = M_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) \cdot f; \quad f = 1/4.$$

Реактиви

Калію бромат, 0,1 моль/дм³ розчин;
 кислота сульфатна, 2 моль/дм³ розчин;
 калію бромід, 5 %-вий розчин;
 метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку стрептоциду переносять у колбу для титрування і розчиняють в 60 см³ 2 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної. До приготованої суміші додають 15 см³ розчину калію броміду, 5 крапель розчину метилового оранжевого і повільно, при енергійному помішуванні, титрують стандартним розчином калію бромату до знебарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку стрептоциду.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Яка реакція перебігає у розчині, що містить бромат- і бромід-іони в кислому середовищі?
2. Способи приготування розчину KBrO₃. Наведіть рівняння реакцій, які перебігають при стандартизації вторинного стандартного розчину KBrO₃ йодометричним методом.
3. Які індикатори використовують у броматометрії? На чому базується їх дія?
4. Для визначення яких речовин застосовують броматометричний метод?

- Обчисліть масу наважки для приготування 1 дм³ 0,1 моль/дм³ розчину калію бромату.
- Обчисліть концентрацію розчину KBrO₃, якщо маса наважки для його приготування 1,4012 г, місткість мірної колби — 500,00 см³?
- Які лікарські засоби визначають методом броматометрії?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Напишіть рівняння реакції броматометричного визначення феруму (II) сульфату. Обчисліть значення E_M феруму (II) сульфату. Обчисліть масову відсоткову частку FeSO₄ згідно з молярною масою еквівалента та за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M\text{KBrO}_3} = 0,1012$ моль/дм³; $V_{\text{KBrO}_3} = 19,97$ см³; $V_{M.K} = 250,00$ см³, $V_{II} = 15,00$ см³, $m_H = 6,3160$ г.

2. Напишіть рівняння реакції броматометричного визначення стрептоциду. Обчисліть значення E_M стрептоциду. Обчисліть масову відсоткову частку стрептоциду згідно з молярною масою еквівалента та за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M\text{KBrO}_3} = 0,1005$ моль/дм³; $V_{\text{KBrO}_3} = 20,07$ см³; $m_H = 0,2794$ г.

ЙОДХЛОРИМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

- Сутність методу йодхлориметрії.
- Приготування та стандартизація розчину йоду монохлориду.
- Визначення кінцевої точки титрування в йодхлориметрії.
- Можливості методу йодхлориметрії.
- Застосування йодхлориметричного методу в аналізі.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Йодхлориметрія
Йоду монохлорид
Йодид-іони
Калію йодид
Йодат-іони
Калію йодат

Йод
Натрію тіосульфат
Крохмаль
Органічні розчинники
Натрію сульфат
Антипірин

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Напишіть реакції відновлення йоду монохлориду до I^- , та I_2 і наведіть величини стандартних потенціалів відповідних систем.
2. Переваги йодхлориметричних визначень перед йодометричними.
3. Особливості приготування вторинного стандартного розчину йоду монохлориду.
4. Стандартизація розчину ICl за стандартним розчином натрію тіосульфату.
5. Індикаторні та безіндикаторні методи визначення кінцевої точки йодхлориметричних визначень.
6. Суть прямого, зворотного та замісничого титрування в методі йодхлориметрії.
7. Визначення масової відсоткової частки натрію сульфату йодхлориметричним методом.
8. Визначення масової відсоткової частки калію йодиду йодхлориметричним методом заміщення.
9. Застосування йодхлориметрії при визначенні деяких органічних сполук (приклад).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Метод ґрунтується на здатності йоду монохлориду відновлюватись до йодид-іонів або вільного йоду:



Титрант методу — $0,0$ моль/дм³ розчин йоду монохлориду, який готують як вторинний стандартний розчин і стандартизують за стандартними речовинами — арсену (III) оксидом, калію гексаціанофератом (II) або стандартними розчинами KI , $Na_2S_2O_3$, та ін.

Кінцеву точку титрування визначають безіндикаторним методом або з індикатором — розчином крохмалю; за допомогою органічних розчинників або електрохімічними методами.

Методом йодхлориметрії можна визначати ціаніди, гексаціаноферати (II), барбітурати, сульфаніламідні препарати тощо.

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1 дм³ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ ЙОДУ МОНОХЛОРИДУ

При приготуванні розчину йоду монохлориду перебігає реакція:



$$E_{\text{M}}(\text{ICl}) = M_{\text{M}}(\text{ICl}) \cdot f; f = 1/2.$$

Реактиви

Калію йодид, х. ч.;

калію йодат, х. ч.;

калію йодат, 1 %-вий розчин;

кислота хлоридна концентрована, х. ч.;

хлороформ, х. ч.;

калію йодид, 1 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

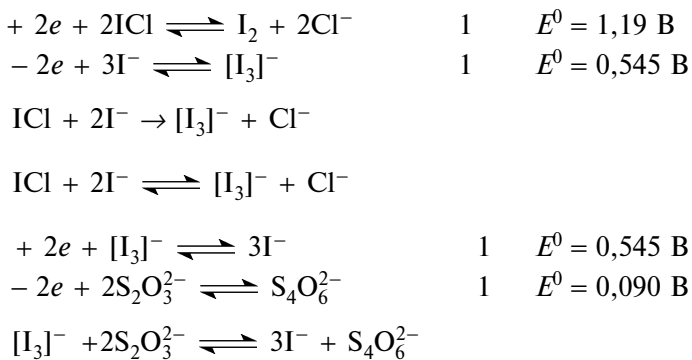
Наважки 5,53 г калію йодиду і 3,55 г калію йодату зважують на технічних терезах, поміщають у колбу з притертою пробкою, додають 50 см³ дистильованої води, 40 см³ концентрованої кислоти хлоридної і збовтують до розчинення йоду, що утворюється внаслідок реакції, потім додають 10 см³ хлороформу, переносять у ділильну лійку і знову збовтують. Якщо шар хлороформу при збовтуванні забарвлюється у червоно-фіолетовий колір, до розчину додають краплями 1 %-вий розчин калію йодату (при сильному збовтуванні) до знебарвлення хлороформного шару (окиснення надлишку I₂). Якщо хлороформний шар безбарвний, до розчину додають краплями 1 %-вий розчин калію йодиду до появи слабо-рожевого забарвлення хлороформного шару (відновлення надлишку KIO₃), а потім 1 %-вий розчин калію йодату до його знебарвлення. Розчин залишають до розшарування, після цього водний шар зливають і доводять водою об'єм розчину до 1 дм³. Розчин повинен мати лимонно-жовте забарвлення.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ ЙОДУ МОНОХЛОРИДУ

ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



Реактиви

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, х. ч.;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Піпеткою відбирають аліквотний об'єм приготованого розчину йоду монохлориду, переносять його в колбу з притертою пробкою, додають 1 г калію йодиду і залишають на 15 хв у захищеному від світла місці. Змивають пробку над колбою дистильованою водою і титрують йод, що виділився, стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення, додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

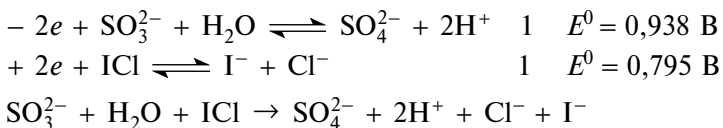
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

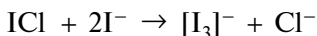
Обчислюють молярну концентрацію розчину йоду монохлориду і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ СУЛЬФІТУ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:





$$E_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = M_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Йоду монохлорид, 0,1 моль/дм³ розчин;
хлороформ, х. ч.

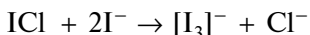
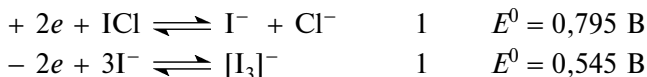
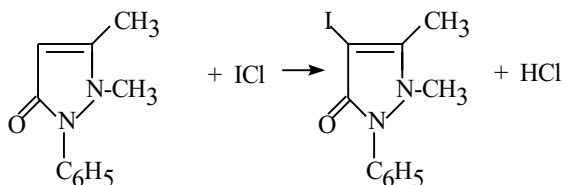
Методика виконання роботи

Точну наважку натрію сульфїту переносять у конїчну колбу, розчиняють в об'ємі води, зручному для титрування, додають 5 см³ хлороформу і титрують стандартним розчином йоду монохлориду. Ретельно перемішують суміш, що титрують, до появи червоно-фіолетового забарвлення хлороформного шару. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Обчислюють масову відсоткову частку натрію сульфїту.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
АНТИПІРИНУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{м}}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}) = M_{\text{м}}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Йоду монохлорид, 0,1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, 1 %-вий розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

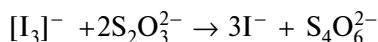
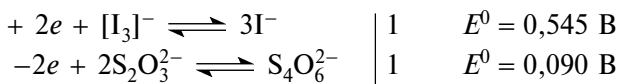
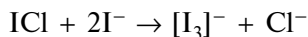
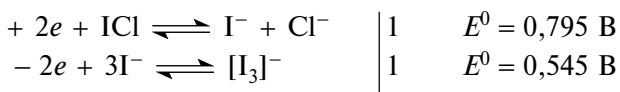
Методика виконання роботи

Точну наважку антипірину переносять у конічну колбу для титрування, розчиняють у дистильованій воді, додають одну краплю розчину калію йодиду, 2 см³ розчину крохмалю і титрують стандартним розчином йоду монохлориду до переходу синього забарвлення у блідо-фіолетове. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Обчислюють масову відсоткову частку антипірину.

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ЙОДИДУ
(метод заміщення)

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{м}}(\text{KI}) = M_{\text{м}}(\text{KI}) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Йоду монохлорид, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію саліцилат, 1 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку калію йодиду переносять у колбу з притертою пробкою, розчиняють у 10—15 см³ дистильованої води, додають надлишок (20,00—30,00 см³) стандартного розчину йоду монохлориду і збовтують. Додають 100 см³ дистильованої води, 10 см³ розчину натрію саліцилату, залишають на 5—10 хв у темному місці, змивають пробку над колбою і титрують йод, що виділився, стандартним розчином натрію тіосульфату до блідо-жовтого забарвлення розчину. Потім додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку калію йодиду.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Як перебігають реакції відновлення йоду монохлориду до йодид-іонів та вільного йоду?
2. Як готують розчин ICl? Наведіть рівняння реакцій, які перебігають при приготуванні розчину ICl.
3. У середовищі якої кислоти готують розчин йоду монохлориду?
4. За якими стандартними речовинами та стандартними розчинами визначають концентрацію розчину йоду монохлориду?
5. Як визначають кінцеву точку титрування в методі йодхлориметрії?
6. Які сполуки визначають прямим та зворотним йодхлориметричним титруванням? Наведіть рівняння реакцій.
7. На чому ґрунтується замісникове йодхлориметричне титрування? Наведіть рівняння реакцій.
8. Обчисліть концентрацію розчину йоду монохлориду, якщо на титрування 20,00 см³ цього розчину витрачено 20,18 см³ розчину натрію тіосульфату ($C_M = 0,1001$ моль/дм³).

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Обґрунтуйте можливість застосування йодхлориметричного методу для кількісного визначення SnCl₂. Напишіть рівняння реакцій, визначте величину $E_M(\text{SnCl}_2)$. Наведіть значення E^0 .

2. Обґрунтуйте можливість застосування йодхлориметричного методу для кількісного визначення Na₂SO₃. Напишіть рівняння реакцій, визначте величину $E_M(\text{Na}_2\text{SO}_3)$. Наведіть значення E^0 .

НІТРИТОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть методу нітритометрії.
2. Титрант методу, його приготування та стандартизація.
3. Способи визначення кінцевої точки нітритометричного титрування.
4. Умови нітритометричних визначень.
5. Застосування нітритометрії в аналізі лікарських препаратів.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Нітритометрія
Кислота нітритна
Діазотування
Ароматичні аміни
Нітרוзування
Нітрит-іони
Нітрат-іони

Натрію нітрит
Кислота сульфанілова
Кислота n-амінобезойна
Дифеніламін
Тропеолін 00
Метиленовий синій
Йодокрохмальний папір

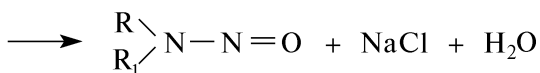
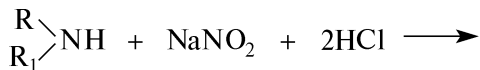
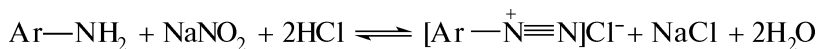
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Окисно-відновні властивості кислоти нітритної.
2. Особливості приготування стандартного розчину натрію нітриту.
3. Стандартизація титранту методу нітритометрії за кислотою сульфаніловою.
4. Нітритометричне визначення відновників (приклади).
5. Внутрішні та зовнішні редокс-індикатори в нітритометрії.
6. Визначення первинних та вторинних ароматичних амінів нітритометричним методом.
7. Умови підвищення стійкості діазосполук при нітритометричних визначеннях.
8. Шляхи підвищення швидкості реакції діазотування.
9. Особливості нітритометричного визначення стрептоциду.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Нітритометричний метод аналізу ґрунтується на окисно-відновних та діазотуючих властивостях кислоти нітритної по відно-

шенню до первинних ароматичних амінів, та на нітрозуванні вторинних амінів.



Титрант методу — 0,1 моль/дм³ розчин NaNO₂. Його готують як вторинний стандартний розчин і стандартизують за *n*-амінобензойною або сульфаніловою кислотами.

Кінцеву точку титрування визначають із застосуванням внутрішніх або зовнішніх індикаторів.

Нітритометричний метод аналізу використовують при визначенні відновників, а також речовин, які містять первинну або вторинну ароматичну аміногрупи.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ НАТРІЮ НІТРИТУ

$$E_{\text{м}}(\text{NaNO}_2) = M_{\text{м}}(\text{NaNO}_2) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Натрію нітрит, ч.д.а.

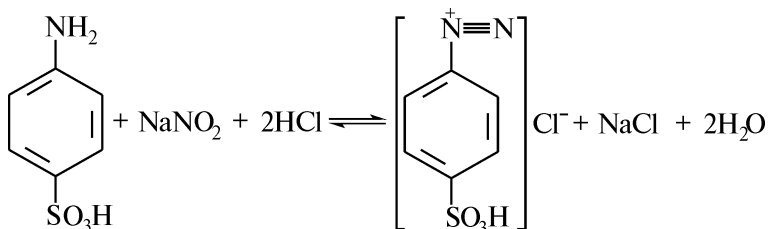
Методика виконання роботи

Наважку натрію нітриту зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан місткістю 1 дм³, розчиняють у невеликій кількості води, доводять об'єм розчину до мітки. Зливають у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ НАТРІЮ НІТРИТУ
ЗА КИСЛОТОЮ СУЛЬФАНІЛОВОЮ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_M(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}) = M_M(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Кислота сульфанілова, двічі перекристалізована;
натрію гідрокарбонат, ч.д.а.;
калію бромід, ч.д.а.;
кислота хлоридна, 8 %-вий розчин;
тропеолін 00, 0,1 %-вий розчин;
метиленовий синій, 0,5 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку кислоти сульфанілової поміщають у колбу для титрування, додають 0,1 г натрію гідрокарбонату, 70 см³ 8 %-вого розчину кислоти хлоридної, 1 г калію броміду, 4 краплі розчину тропеоліну 00 і 2 краплі розчину метиленового синього. Титрують розчином натрію нітриту при постійному перемішуванні. На початку титрант додають зі швидкістю 2 см³ за хвилину, а наприкінці титрування — по 0,05 см³ за хвилину. Титрування продовжують до переходу червоно-фіолетового забарвлення розчину в синє.

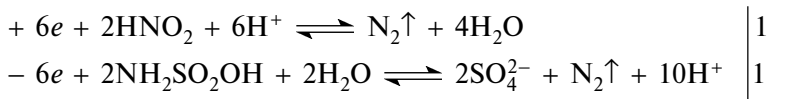
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють молярну концентрацію розчину натрію нітриту і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КИСЛОТИ СУЛЬФАМІНОВОЇ В ПРЕПАРАТІ

Визначення ґрунтується на окисненні сульфамінової кислоти натрію нітритом в кислому середовищі:



$$E_{\text{M}}(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}) = M_{\text{M}}(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Натрію нітрит, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 10 %-вий розчин;
йодохрохмальний папір.

Методика виконання роботи

Точну наважку кислоти сульфамінової поміщають у колбу для титрування, розчиняють у 20 см³ води, додають 10 см³ розчину H₂SO₄ і повільно титрують стандартним розчином натрію нітриту з зовнішнім індикатором — йодохрохмальним папером.

Титрують до тих пір, поки крапля розчину, що титрують, відібрана через одну хвилину після додавання чергової порції титранту, не буде негайно забарвлювати індикаторний папір в синій колір.

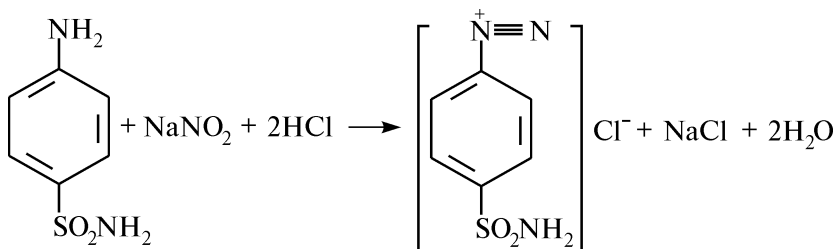
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку кислоти сульфамінової в препараті.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ СТРЕПТОЦИДУ В ПРЕПАРАТІ

Визначення ґрунтується на реакції діазотування стрептоциду:



$$E_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = M_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Натрію нітрит, 0,1 моль/дм³ розчин;
 кислота хлоридна, 8 %-вий розчин;
 калію бромід, ч.д.а.;
 тропеолін 00, 0,1 %-вий розчин;
 метиленовий синій, 0,05 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку стрептоциду переносять у конічну колбу для титрування і розчиняють в 20 см³ розведеної кислоти хлоридної, додають 60 см³ води, 1 г калію броміду, 4 краплі розчину тропеоліну 00, 1–2 краплі розчину метиленового синього. Титрують розчином натрію нітриту при кімнатній температурі при енергійному перемішуванні. Наприкінці титрування титрант додають із швидкістю одна крапля за хвилину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку стрептоциду в препараті.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які реакції покладено в основу нітритометричних визначень відновників та первинних і вторинних ароматичних амінів?
2. Чому розчини NaNO₂ готують як вторинні стандартні розчини?
3. За якими речовинами стандартизують розчин натрію нітриту?
4. Які внутрішні та зовнішні індикатори використовують у нітритометрії?
5. З якою метою в багатьох випадках при нітритометричних визначеннях похідних ароматичних амінів їх виконують при низькій

температурі в присутності подвійного надлишку кислоти хлоридної?

6. Який каталізатор додають для прискорення перебігу реакції діазування?
7. Чому наприкінці нітритометричного титрування титрант додають повільно?
8. Чому дорівнює E_M стрептоциду при його визначенні нітритометричним методом?
9. Які лікарські препарати можна визначати нітритометричним методом?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Напишіть рівняння реакції нітритометричного визначення кислоти сульфанілової. Обчисліть значення E_M кислоти сульфанілової. Обчисліть масову відсоткову частку кислоти сульфанілової згідно з молярною масою еквівалента та за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M NaNO_2} = 0,1012$ моль/дм³; $V_{NaNO_2} = 21,18$ см³; $m_H = 0,4954$ г.

2. Напишіть рівняння реакції нітритометричного визначення стрептоциду. Обчисліть значення E_M стрептоциду. Обчисліть масову відсоткову частку стрептоциду згідно з молярною масою еквівалента та за титром титранту за речовиною, яку визначають, якщо $C_{M NaNO_2} = 0,1005$ моль/дм³; $V_{NaNO_2} = 19,94$ см³; $V_{M.K} = 100,00$ см³, $V_H = 10,00$ см³, $m_H = 4,6549$ г.

ЦЕРИМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть цериметричного методу аналізу.
2. Титрант методу, його приготування і стандартизація.
3. Визначення кінцевої точки титрування в методі цериметрії.
4. Можливості методу цериметрії.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Цериметрія

Церію (IV) сульфат

Церію (IV) амонію сульфат

Комплексні солі церію (IV)

Дифеніламін

Фероїн

Кислота аскорбінова

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Залежність стандартних потенціалів систем комплексних солей церію від аніонів, що входять до їх складу.
2. Переваги цериметричних визначень у порівнянні з іншими редокс-методами.
3. Приготування титрантів методу цериметрії — розчину церію (IV) сульфату та церію (IV) амонію сульфату.
4. Стандартизація титрантів методу цериметрії за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та за стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
5. Редокс-індикатори у цериметрії.
6. Суть прямого, зворотного та замісникового цериметричного титрування.
7. Визначення масової відсоткової частки феруму (II) сульфату цериметричним методом.
8. Визначення кислоти аскорбінової цериметричним методом.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Цериметричний метод аналізу ґрунтується на реакції відновлення іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} у кислому середовищі:



Потенціал цієї пари залежить від величини рН розчину та природи кислоти.

Титранти методу — 0,1 моль/дм³ і 0,01 моль/дм³ розчини церію (IV) сульфату або церію (IV) амонію сульфату. Їх готують як вторинні стандартні розчини. Кінцеву точку цериметричного титрування визначають безіндикаторним методом за появою жовтого забарвлення або за допомогою редокс-індикаторів (фероїну) чи необоротних (метилового оранжевого тощо) індикаторів.

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 1дм³ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ ЦЕРІЮ (IV) СУЛЬФАТУ

$$E_{\text{м}}(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{м}}(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Церію (IV) сульфат, х. ч.;
кислота сульфатна, концентрована.

Методика виконання роботи

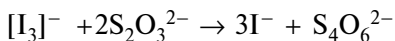
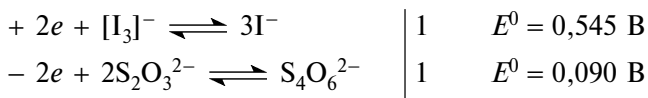
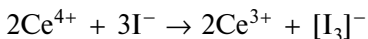
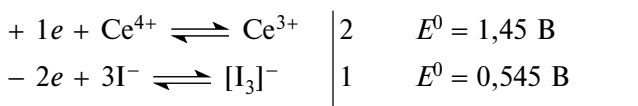
Наважку церію (IV) сульфату зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан, розчиняють у 500 см³ дистильованої води, що містить 28 см³ концентрованої кислоти сульфатної; якщо необхідно, нагрівають, охолоджують і доводять об'єм розчину до 1 дм³.

Приготований розчин ретельно перемішують і переливають у посуд для зберігання.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ ЦЕРІЮ (IV) СУЛЬФАТУ
ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

Стандартизують розчин церію (IV) сульфату йодометричним методом заміщення. В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_{\text{м}}(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = M_{\text{м}}(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 0,3 моль/дм³ розчин;

калію йодид, 20 %-вий розчин;
крохмаль, 1 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

У конічну колбу з притертою пробкою відмірюють 25,00 см³ розчину церію (IV) сульфату, додають 20 см³ розчину кислоти сульфатної, 20 см³ дистильованої води, 10 см³ розчину калію йодиду, закривають пробкою і залишають на 10—15 хвилин у темному місці. Змивають водою пробку над колбою. Йод, що виділився, титрують стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення розчину, потім додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення розчину.

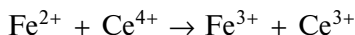
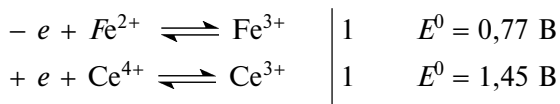
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють молярну концентрацію розчину церію (IV) сульфату і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ФЕРУМУ (II) СУЛЬФАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{м}}(\text{FeSO}_4) = M_{\text{м}}(\text{FeSO}_4) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Церію (IV) сульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
фероїн, 0,025 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку феруму (II) сульфату переносять у конічну колбу, розчиняють у 20 см³ розчину кислоти сульфатної, додають

одну краплю розчину фероїну і титрують стандартним розчином церію (IV) сульфату до переходу червоного забарвлення розчину в синє.

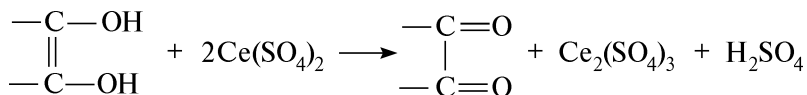
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку феруму (II) сульфату.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КИСЛОТИ АСКОРБІНОВОЇ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено реакцію окиснення ендіольної групи кислоти аскорбінової церію (IV) сульфатом до кислоти дигідроаскорбінової:



$$E_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = M_{\text{M}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot f; \quad f = 1/2.$$

Реактиви

Церію (IV) сульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
фероїн, 0,025 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку кислоти аскорбінової переносять у колбу для титрування, додають 20 см³ кислоти сульфатної, одну краплю розчину фероїну і титрують стандартним розчином церію (IV) сульфату до синього забарвлення.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку кислоти аскорбінової.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Який тип реакцій покладено в основу цериметричного методу аналізу? Напишіть рівняння.

2. Які переваги має цериметричний метод аналізу у порівнянні з іншими редокс-методами?
3. З яких солей церію готують титранти?
4. Обчисліть масу наважки $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що необхідна для приготування 1 дм³ 0,1 моль/дм³ розчину церію (IV) сульфату.
5. Обчисліть масу наважки $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що необхідна для приготування 2 дм³ його 0,01 моль/дм³ розчину.
6. За якими стандартними речовинами і стандартними розчинами стандартизують титранти методу цериметрії?
7. Як визначають кінцеву точку титрування у методі цериметрії без-індикаторним методом?
8. Які редокс-індикатори використовують у цериметричному аналізі?
9. Які речовини можна визначити цериметричним методом?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Обґрунтуйте можливість застосування цериметричного методу аналізу для кількісного визначення Sb (III). Напишіть рівняння реакції, визначте величину $E_M(\text{Sb (III)})$.

Наведіть значення E^0 .

2. Обґрунтуйте можливість застосування цериметричного методу для кількісного визначення оксалат-іонів. Напишіть рівняння реакції, визначте величину $E_M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

Наведіть значення E^0 .

ХРОМАТОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Хроматометрія, суть методу.
2. Хроматометричне визначення відновників.
3. Титрант методу, його приготування, стандартизація та зберігання.
4. Визначення масової відсоткової частки Fe (II) в феруму (II) сульфаті.
5. Визначення масової відсоткової частки гідроксіону в хінгідроні.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Калію дихромат

Дифеніламін

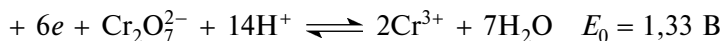
Натрію дифеніламінсульфонат

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Хроматометрія як метод окисно-відновного титрування.
2. Хроматометричне визначення відновників та органічних сполук.
3. Індикатори в хроматометрії.
4. Умови хроматометричних визначень.
5. Хроматометричне визначення гідрохінону.
6. Хроматометричне визначення сполук Fe (II). Наведіть рівняння реакцій, що покладено в основу хроматометричного визначення FeSO₄.
7. Застосування методу хроматометрії у фарманалізі.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Хроматометричне титрування ґрунтується на реакції відновлення дихромат-іонів до Cr³⁺ у кислому середовищі:



Титрант методу — первинний стандартний розчин K₂Cr₂O₇; як індикатори використовують дифеніламін та інші окисно-відновні індикатори.

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ 0,1 моль/дм³
РОЗЧИНУ КАЛІЮ ДИХРОМАТУ

$$E_{\text{м}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M_{\text{м}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot f; \quad f = 1/6.$$

Реактиви

Калію дихромат, х. ч.

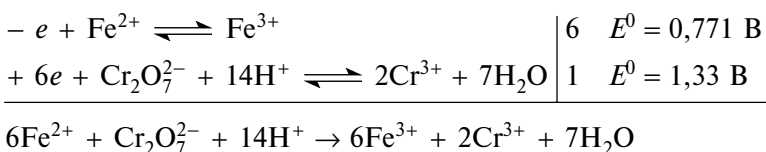
Методика виконання роботи

Точну наважку калію дихромату, перекристалізованого з води і висушеного при 130—150 °С до постійного значення маси, розчиняють у воді в мірній колбі, доводять об'єм розчину водою до мітки, перемішують і переносять в посуд для зберігання. Розраховують молярну концентрацію розчину і поправочний коефіцієнт до молярності (K).

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ФЕРУМУ (II) СУЛЬФАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_{\text{M}}(\text{FeSO}_4) = M_{\text{M}}(\text{FeSO}_4) \cdot f; \quad f = 1.$$

Реактиви

Калію дихромат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 2 моль/дм³ розчин;
кислота фосфорна, концентрована;
натрію (барію) дифеніламінсульфонат,
0,05 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точну наважку феруму (II) сульфату переносять у мірну колбу і розчиняють в 30 см³ дистильованої води, до якої додають 30 см³ розчину кислоти сульфатної і 20 см³ концентрованої кислоти фосфорної*.

Суміш ретельно збовтують, охолоджують до кімнатної температури і доводять об'єм водою до мітки. Піпеткою відбирають аліквотну частину розчину в колбу для титрування, додають декілька

* Кислоту фосфорну додають для зв'язування іонів Fe³⁺, що утворюються, з метою їх маскування:



крапель розчину натрію дифеніламінсульфонату і титрують стандартним розчином $K_2Cr_2O_7$ від зеленого до фіолетового забарвлення.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють масову відсоткову частку $FeSO_4$.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Яка реакція покладено в основу хроматометричних визначень?
2. Охарактеризувати пару $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ у відповідності з її положенням в таблиці стандартних окислювальних потенціалів (E^0).
3. Чому титрант методу хроматометрії можна готувати як первинний стандартний розчин?
4. Обчисліть масу наважки для приготування 1 дм³ 0,1 моль/дм³ розчину $K_2Cr_2O_7$.
5. Які індикатори застосовують при хроматометричних визначеннях?
6. Для чого в реакційну суміш при титруванні феруму (II) сульфату розчином $K_2Cr_2O_7$ додають фосфорну кислоту?
7. Які органічні сполуки можна визначити дихроматометричним методом?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Обґрунтуйте можливість застосування дихроматометричного методу кількісного визначення $K_4[Fe(CN)_6]$. Напишіть рівняння реакції, визначте величину $E_M(K_4[Fe(CN)_6])$.

Наведіть значення E^0 .

ЧАСТИНА III

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В аналітичній практиці широко застосовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

Фізичні методи ґрунтуються на вимірюванні фізичних параметрів, які залежать від концентрації речовини, що аналізують, наприклад: обертання площини поляризації світла, показника заломлення, флуоресценції, електричної провідності тощо.

У фізико-хімічних методах аналізу вимірюють фізичні величини, які є функцією концентрації компонента у пробі, що аналізують, які змінюються внаслідок перебігу різних типів хімічних реакцій.

Фізичні та фізико-хімічні методи об'єднують загальною назвою — інструментальні методи аналізу.

Інструментальні методи аналізу, в залежності від фізичного параметра, який вимірюють, поділяють на кілька груп:

- оптичні;
- електрохімічні;
- хроматографічні.

Інструментальним методам аналізу властиві висока чутливість, селективність, експресність.

Для інструментальних методів, наведених у посібнику, подаються їх загальна характеристика, завдання для самостійної роботи і ситуаційні задачі, контрольні питання та лабораторні роботи.

МОЛЕКУЛЯРНА АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть методу молекулярної абсорбційної спектроскопії.
2. Основний закон світлопоглинання.

3. Спектри поглинання.
4. Класифікація методів молекулярної абсорбційної спектроскопії.
5. Основні вузли приладів, які використовують у методах молекулярної абсорбційної спектроскопії.
6. Застосування методів молекулярної абсорбційної спектроскопії в якісному та кількісному аналізах.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Світлопоглинання</i>	<i>Оптична густина</i>
<i>Світлопропускання</i>	<i>Фотометрія</i>
<i>Закон Бугера—Ламберта—Бера</i>	<i>Спектрофотометрія</i>
<i>Молярний коефіцієнт світлопоглинання</i>	<i>Екстракційна фотометрія</i>
<i>Питомий коефіцієнт світлопоглинання</i>	<i>Спектрофотометр</i>
<i>Молекулярна абсорбційна спектроскопія</i>	<i>Фотоколориметр</i>
	<i>Монохроматор</i>
	<i>Світлофільтр</i>

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Теоретичні основи молекулярної абсорбційної спектроскопії.
2. Властивості та природа електронних спектрів.
3. Закон Бугера-Ламберта-Бера, фізичний зміст величин, що входять до нього.
4. Причини відхилень від основного закону світлопоглинання при фотометричних вимірюваннях.
5. Оптимальні умови фотометричних визначень.
6. Фотоколориметрія, спектрофотометрія. Їх застосування в аналізі.
7. Способи визначення концентрації методами фотоколориметрії та спектрофотометрії.
8. Обчисліть молярний коефіцієнт світлопоглинання розчину калію перманганату, якщо його питомий коефіцієнт світлопоглинання дорівнює $151,1 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см} \cdot \text{г})$.
(Відповідь: $4445 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$).
9. Обчисліть оптичну густину розчину калію дихромату за умов: концентрація у розчині калію дихромату — $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$,

товщина кювети — 2 см, молярний коефіцієнт світлопоглинання калію дихромату — $375 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$.

(Відповідь: 0,375).

10. Оберіть оптимальну товщину кювети при фотометричному визначенні феруму (III) у вигляді його сульфосаліцилатного комплексу, якщо молярний коефіцієнт світлопоглинання розчину дорівнює $3000 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$, оптична густина 0,420, концентрація іонів феруму (III) — $7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

(Відповідь: 2 см).

11. Обчисліть концентрацію речовини у розчині, якщо при її фотометричному визначенні було знайдено, що оптична густина (A) цього розчину дорівнює 0,385, а після додавання до нього стандартного розчину з концентрацією $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ величина A стала дорівнювати 0,415.

(Відповідь: $2,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Методи молекулярної абсорбційної спектроскопії (фотометрії) ґрунтуються на вибірковому поглинанні речовинами електромагнітного випромінювання в різних областях спектра: в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній (ІЧ) згідно з основним законом світлопоглинання.

У залежності від характеру електромагнітного випромінювання фотометричні методи поділяють:

- на колориметрію та фотокolorиметрію, що ґрунтуються на поглинанні розчинами немонохроматичного світла у видимій ділянці спектра;
- спектрофотометрію, що ґрунтується на вибірковому поглинанні розчинами речовин монохроматичного випромінювання в УФ, видимій та ІЧ-ділянках спектра.

Методи молекулярної абсорбційної спектроскопії застосовують для кількісного визначення речовин у широкому інтервалі концентрацій. Вони характеризуються високою чутливістю та точністю. Відносна помилка фотометричних методів дорівнює 3—5 %, а у деяких випадках може бути значно меншою — до 1 %.

Методи молекулярної абсорбційної спектроскопії знаходять широке застосування у фармацевтичному аналізі, контролі виробництва, при наукових дослідженнях.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ДИХРОМАТУ МЕТОДОМ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЇ

Визначення концентрації ґрунтується на поглинанні світла розчином калію дихромату, який має власне забарвлення.

Реактиви

Кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
Калію дихромат, х. ч.

Методика виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину, що містить 0,1 мг калію дихромату в 1 см³ (1)

Точну наважку 0,1000 г калію дихромату переносять у мірну колбу місткістю $V_1 = 100,00$ см³, розчиняють в 20 см³ 1 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної і доводять об'єм цим же розчином до мітки (розчин 1). Піпеткою відбирають 10,00 см³ виготовленого розчину 1, переносять у мірну колбу місткістю $V_2 = 100,00$ см³ і доводять 1 моль/дм³ розчином кислоти сульфатної об'єм до мітки (розчин 2).

2. Приготування серії еталонних розчинів для побудови градувального графіка

Серію еталонних розчинів готують із стандартного розчину 2 в мірних колбах у відповідності з табл. III.1.

3. Розчин порівняння

Як розчин порівняння використовують 1 моль/дм³ розчин кислоти сульфатної.

4. Вибір світлофільтра (довжини хвилі)

При виборі світлофільтра використовують еталонний розчин № 4, для якого вимірюють оптичну густину за допомогою приладів — фотоколориметрів — при різних довжинах хвиль (світлофільтрах).

Вибирають той світлофільтр, при використанні якого оптична густина має максимальне значення.

Таблиця III.1

Номер еталонного розчину	Об'єм стандартного розчину (V_2), см^3	Об'єм 1 моль/ дм^3 розчину H_2SO_4 , см^3	$\text{мкг}/\text{см}^3$ (С) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1	3,00	до 100,00 (V_3)	3,00
2	7,00	7,00
3	11,00	11,00
4	15,00	15,00
5	17,00	17,00
6	19,00	19,00

5. Вимірювання оптичної густини (A) еталонних розчинів з обраним світлофільтром

Вимірюють оптичну густину еталонних розчинів з обраним світлофільтром.

6. Побудова градуувального графіка

Одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови градуувального графіка у координатах $A - C$, $\text{мкг}/\text{см}^3$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

7. Приготування розчину, що аналізують

Точну наважку досліджуваної речовини (приблизно 0,1 г) розчиняють, як вказано в п. 1 і далі, як при приготуванні еталонного розчину № 4.

8. Фотометрування розчину, що аналізують

Вимірюють оптичну густину розчину, що аналізують, за допомогою обраного світлофільтра.

9. Розрахунки результатів аналізу

За градуувальним графіком знаходять концентрацію (C_X) речовини, що аналізують, і обчислюють масову відсоткову частку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ за формулою:

$$\omega, \%(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C_X \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{m_H \cdot V_{\text{п.1}} \cdot V \cdot 10^6},$$

де C_X — концентрація $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у розчині, що визначена за допомогою градуувального графіка, $\text{мкг}/\text{см}^3$;

m_n — маса наважки, г;
 V_1, V_2, V_3 — місткості мірних колб, 100,00 см³;
 $V_n = 10,00$ см³ — місткість піпетки;
 V — об'єм вихідного розчину, що аналізують, який внесено в колбу місткістю 100, 00 см³;
 10^6 — коефіцієнт перерахунку маси наважки до мкг.

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ПЕРМАНГАНАТУ
МЕТОДОМ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЇ

Визначення концентрації ґрунтується на поглинанні світла розчином $KMnO_4$, що має власне забарвлення.

Реактиви

Калію перманганат х. ч.

Методика виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину, що містить 0,1 мг калію перманганату в 1 см³

Точну наважку 0,1000 г калію перманганату переносять у мірну колбу місткістю $V_1 = 100,00$ см³, розчиняють у 20 см³ перевареної дистильованої води і доводять об'єм розчину цією водою до мітки (розчин 1).

2. Приготування серії еталонних розчинів для побудови градуального графіка

Серію еталонних розчинів готують із стандартного розчину (1) в мірних колбах місткістю 100,00 см³ у відповідності з таблицею III.2.

3. Розчин порівняння

Як розчин порівняння використовують переварену дистильовану воду.

4. Вибір світлофільтра (довжини хвилі) (див. роб. № 1, п. 4)

5. Вимірювання оптичної густини (A) еталонних розчинів з обраним світлофільтром

Вимірюють оптичну густину (A) еталонних розчинів з обраним світлофільтром.

Таблиця III.2

Номер еталонного розчину	Об'єм стандартного розчину KMnO_4 , $0,1 \text{ мг/см}^3$	Об'єм води, см^3	мг/100 см^3 (С) KMnO_4
1	—	до 100,00	—
2	5,00	0,5
3	10,00	1,0
4	15,00	1,5
5	20,00	2,0
6	25,00	2,5

6. Побудова градувального графіка

Одержані величини оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови градувального графіка у координатах А — С $\text{мг/100см}^3 \text{ KMnO}_4$.

7. Приготування розчину, що аналізують

Точну наважку речовини, що аналізують (приблизно 0,1 г), розчиняють, як вказано в п. 1, і далі, як при приготуванні еталонного розчину № 4.

8. Вимірювання оптичної густини розчину, що аналізують

Вимірюють оптичну густину розчину, що аналізують, за допомогою обраного світлофільтра.

9. Розрахунки результатів аналізу

За градувальним графіком знаходять концентрацію (C_X) речовини, що досліджують, і обчислюють масову відсоткову частку KMnO_4 за формулою:

$$\omega, \%(\text{KMnO}_4) = \frac{C_X \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V \cdot 10^3},$$

де C_X — концентрація KMnO_4 у розчині, що визначена за допомогою градувального графіка, мг/100см^3 ;

$m_{\text{н}}$ — маса наважки, г;

$V_{\text{м.к}} = 100,00 \text{ см}^3$ — місткість мірної колби;

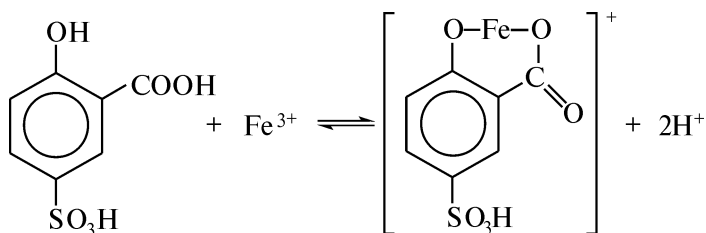
V — об'єм вихідного розчину, що аналізують, який внесено в колбу місткістю $100,00 \text{ см}^3$;

10^3 — коефіцієнт перерахунку маси наважки до мг.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ ІОНІВ Fe^{3+} МЕТОДОМ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЇ

Фотоколориметричне визначення іонів Fe^{3+} ґрунтується на утворенні забарвлених комплексів цих катіонів з кислотою сульфосаліциловою при певних значеннях рН. При рН = 2...3 утворюється стійкий комплекс феруму (III) моносульфосаліцилату:



Реактиви

Кислота сульфосаліцилова, 0,01М розчин;
кислота сульфатна, 0,5М розчин;
стандартний розчин Fe^{3+} , 100 мкг/см³.

Методика виконання роботи

1. Приготування еталонних розчинів феруму (III) моносульфосаліцилату

Серію еталонних розчинів готують у мірних колбах місткістю $100,00 \text{ см}^3$ у відповідності з таблицею III.3.

2. Розчин порівняння

Як розчин порівняння використовують еталонний розчин 1.

3. Вибір світлофільтра (довжини хвилі)

(Дивись п. 4 роботи № 1.)

4. Вимірювання оптичної густини (A) еталонних розчинів

(Дивись п. 5 лабораторної роботи № 1.)

Таблиця III.3

Номер еталонного розчину	Об'єми розчинів, см ³			Об'єм води, см ³	мкг/100 см ³ (C) Fe ³⁺
	стандартний розчин Fe ³⁺ 100 мкг/см ³	0,01 моль/дм ³ розчин сульфосаліци лової кислоти	0,5 моль/дм ³ розчин сульфатної кислоти		
1	-	20,00	4,00	до 100,00	-
2	2,00	20,00	4,00	2,0
3	4,00	20,00	4,00	4,0
4	6,00	20,00	4,00	6,0
5	8,00	20,00	4,00	8,0
6	10,00	20,00	4,00	10,0

5. Побудова градувального графіка

Одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови градувального графіка в координатах А — С мкг/100см³ Fe³⁺.

6. Приготування розчину, що аналізують

Точну наважку солі Fe³⁺ розчиняють в 25 см³ 0,5 моль/дм³ розчину кислоти сульфатної в мірній колбі місткістю 1000 см³ і доводять об'єм розчину водою до мітки. Далі роблять, як показано при приготуванні еталонного розчину № 4.

7. Вимірювання оптичної густини розчину, що аналізують

Вимірюють оптичну густину розчину, що аналізують, з обраним світлофільтром.

8. Розрахунки результатів аналізу.

Обчислюють масову відсоткову частку Fe³⁺ або його сполук за формулою:

$$\omega, \% = \frac{C_X \cdot 100}{V \cdot m_H \cdot 10^6} = \frac{C_X \cdot 100}{1000 \cdot m_H \cdot 10^6},$$

де ω — масова відсоткова частка іонів Fe³⁺ в речовині, що аналізують;

C_X — мкг/100 см³ Fe³⁺, що визначено за допомогою градувального графіка;

m_n — маса наважки речовини, що аналізують, г;
 V — об'єм мірної колби.
 10^6 — коефіцієнт перерахунку маси наважки до мкг.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Який закон покладено в основу фотометричних визначень? Його математичне вираження.
2. Які причини приводять до відхилення від закону Бугера—Ламберта—Бера?
3. Оптична густина та коефіцієнт пропускання. Який між ними зв'язок?
4. Який фізичний зміст молярного та питомого коефіцієнтів поглинання, зв'язок між ними?
5. Як обирають оптимальні умови фотометричних визначень?
6. На чому ґрунтується метод фотоколориметрії?
7. Як досягають монохроматичності світла при фотоколориметричних вимірюваннях?
8. Дайте визначення терміна «фотометрична реакція». У яких випадках її виконують?
9. Як досягають монохроматичності світла при спектрофотометричних вимірюваннях?
10. Чим відрізняється спектрофотометричний метод аналізу від фотометричного?
11. На чому ґрунтується диференційна фотометрія?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Концентрацію одного і того ж розчину в лабораторії фотометрично визначали на трьох приладах: фотоколориметрі зі скляним світлофільтром, з інтерференційним світлофільтром і на спектрофотометрі. У якому випадку результати відтворювались краще?

2. Вкажіть, яких умов треба дотримуватись при фотометруванні розчину калію дихромату, щоб залежність «оптична густина — концентрація» калію дихромату була лінійною.

3. Для побудови градуовального графіка було виміряно оптичну густину стандартних розчинів $KMnO_4$ відносно води. Але значення оптичної густини деяких стандартних розчинів виявились більші за одиницю. Запропонуйте, що треба зробити, щоб оптична густина не перевищувала значення 0,8.

4. Обчисліть мінімальну концентрацію C_{\min} (моль/дм³ і г/см³) лікарського препарату ретинолу ацетату (М. м. = 328,50 г/моль) у спиртовому розчині, при отриманих умовах фотометричного методу: $A = 0,43$, товщина поглинального шару $l = 1$ см, молярний коефіцієнт світлопоглинання $\epsilon = 50900$ дм³/(см · моль).

(Відповідь: $8,4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $2,76 \cdot 10^{-6}$ г/см³).

РЕФРАКТОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть рефрактометричного методу аналізу.
2. Показник заломлення, його фізичний зміст.
3. Залежність показника заломлення від різних факторів.
4. Прилади для вимірювання показника заломлення, їх оптична схема.
5. Застосування рефрактометричного методу в аналізі.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Рефрактометрія

Показник заломлення

Абсолютний показник заломлення

Відносний показник заломлення

Розчинник

Розчин

Адитивність показника заломлення

Рефрактометричний фактор

Рефрактометр

Контроль якості

Визначення концентрації

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Теоретичні основи рефрактометричного методу.
2. Абсолютний та відносний показники заломлення.
3. Залежність показника заломлення від природи розчинника і речовини, температури, довжини хвилі та від концентрації речовини у розчинах.

4. Фактор показника заломлення і його фізичний зміст.
5. Оптична схема рефрактометра.
6. Способи визначення концентрацій у рефрактометричному методі аналізу.
7. Обчисліть концентрацію KBr у розчині, якщо показник заломлення розчинника $n_0 = 1,3330$, розчину $n = 1,3560$, $F = 0,00120$. (Відповідь: 19,17 %).
8. Обчисліть концентрацію глюкози (%) у розчині, якщо показник заломлення розчинника $n_0 = 1,3330$, розчину $n = 1,3450$, $F = 0,00142$. (Відповідь: 8,45 %).
9. Показник заломлення розчину, що містить суміш KBr і KI $n = 1,3490$, розчинника $n_0 = 1,3330$. Концентрація KI у розчині визначена іншим методом і дорівнює 6,00 %. Фактори показника заломлення $F_{\text{KBr}} = 0,00118$, $F_{\text{KI}} = 0,00130$. Обчисліть концентрацію KBr у суміші. (Відповідь: 6,95 %).
10. Показник заломлення розчинника $n_0 = 1,3330$, а розчину, що містить суміш глюкози, натрію броміду та кислоти аскорбінової, $n = 1,3547$. Концентрації натрію броміду та кислоти аскорбінової визначені іншими методами і дорівнюють 3,96 % і 4,10 % відповідно. Фактори показника заломлення $F_{\text{NaBr}} = 0,00134$, $F_{\text{аск. к-ти}} = 0,00160$, $F_{\text{глюк}} = 0,00142$. Обчисліть концентрацію глюкози у суміші. (Відповідь: 6,90 %).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Рефрактометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні показника заломлення n речовини або розчину, що досліджують. Практично вимірюють відносний показник заломлення. Його величина залежить від природи речовини, температури, довжини хвилі світла. У розчинах n залежить також від природи розчинника та концентрації речовини у розчині.

Показник заломлення вимірюють за допомогою оптичних приладів — рефрактометрів різних типів (Аббе, Пульфріха), які забезпечують точність вимірювання показника заломлення від $\pm 0,0005$ до $\pm 0,0002$ відповідно. Правильність показань приладу перевіряють за допомогою вимірювання показника заломлення дистильованої води, для якої $n_D^{20} = 1,3330$.

Рефрактометричний метод аналізу застосовують:

- для визначення тотожності та чистоти речовин;
- визначення концентрації речовини в одно-, дво- та багатокомпонентних сумішах.

Цей метод підходить для визначення концентрацій водних та неводних розчинів органічних (етилового спирту, гліцерину тощо) та неорганічних сполук, у медико-біологічних дослідженнях для кількісного визначення білка в крові, в аптеках та контрольно-аналітичних лабораторіях як один з найбільш зручних експрес-методів аналізу.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПРИГОТОВАНИХ РОЗЧИНІВ

Реактиви

Калію бромід, х. ч.;
калію йодид, х. ч.;
кальцію хлорид, х. ч.;
натрію кофеїн бензоат, х. ч.;
натрію гідрокарбонат, х. ч.;
натрію саліцилат, х. ч.

Методика виконання роботи

Готують розчини лікарських речовин, коливання концентрацій яких допустимі в певних межах (табл. III.4). Вимірюють показники заломлення цих розчинів n_i ; порівнюють їх значення з табличними даними і роблять висновок про якість приготованих розчинів. Якщо значення n укладаються у наведені межі, то приготовані розчини відповідають наведеним концентраціям.

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ГЛЮКОЗИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Реактиви

Глюкоза, х. ч.

Границі показників заломлення концентрованих розчинів лікарських речовин

Назва препарату	Концентрація, %	n_D^{20} для розчинів, приготовлених	
		ваговим методом	ваго-об'ємним методом
Амідопірин	4,00	1,3413—1,3418	1,3414—1,3419
Калію бромід	10,0	1,3454—1,3460	1,3444—1,3450
	20,0	1,3586—1,3598	1,3551—1,3561
Калію йодид	10,0	1,3467—1,3473	1,3457—1,3461
	20,0	1,3624—1,3636	1,3584—1,3596
Кальцію хлорид	10,0	1,3451—1,3457	1,3446—1,3459
	20,0	1,3578—1,3587	1,3559—1,3569
Кофеїн бензоат натрію	10,0	1,3537—1,3547	1,3518—1,3526
Натрію гідрокарбонат	5,00	1,3396—1,3402	1,3391—1,3395
Натрію саліцилат	10,0	1,3518—1,3523	1,3516—1,3524

Методика виконання роботи

Варіант 1

Точні наважки глюкози (близько 2,50; 5,00; 7,50; 10,00; 12,50 г) переносять у мірні колби місткістю 100,00 см³, розчиняють в дистильованій воді, доводять водою об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показники заломлення приготованих розчинів n і будують графік в координатах $n - C$. Вимірюють показники заломлення досліджуваних розчинів n_x та визначають їх концентрацію за графіком.

Варіант 2

Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показник заломлення досліджуваного розчину глюкози — n і обчислюють його концентрацію за формулою:

$$\omega_X, \% = \frac{n - n_0}{F},$$

де F — фактор показника заломлення (його значення наведені у відповідних таблицях).

Якщо приблизна концентрація досліджуваного розчину невідома, то використовують величину F для 1 %-вого розчину, а потім повторюють розрахунок із значенням фактора для визначеної концентрації і обчислюють її точне значення.

Для розчинів глюкози, що виготовлені ваго-об'ємним способом, величина F не залежить від їх концентрації.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ БРОМІДУ АБО УРОТРОПІНУ
У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Реактиви

Калію бромід, х. ч.;
уротропін, х. ч.

Методика виконання роботи

Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показники заломлення досліджуваних розчинів калію броміду або уротропіну n . Їх концентрацію в розчинах обчислюють за формулою, наведеною в лабораторній роботі № 2. Якщо концентрація досліджуваного розчину невідома, то F беруть для 1 %-вого розчину даної речовини і обчислюють приблизну концентрацію досліджуваного розчину. Потім підставляють в наведену раніше формулу значення фактора для розрахованої концентрації і визначають її точне значення.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
ЕТАНОЛУ В СПИРТОВО-ВОДНИХ РОЗЧИНАХ
РЕФРАКТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Рефрактометричним методом можна визначати концентрацію спирту в розчинах від 1 до 70 %, тому що експериментально встановлено, що показник заломлення спиртово-водних розчинів у цих

**Показники заломлення спирто-водних розчинів
при температурі 20 °С**

Концентрація спирту, %	Показник заломлення	Концентрація спирту, %	Показник заломлення
1	1,33345	17	1,34209
2	1,33400	18	1,34270
3	1,33440	19	1,34330
4	1,33493	20	1,34390
5	1,33535	21	1,34452
6	1,33587	22	1,34512
7	1,33641	23	1,34573
8	1,33700	24	1,34634
9	1,33760	25	1,34697
10	1,33808	40	1,35500
11	1,33870	45	1,35700
12	1,33924	50	1,35900
13	1,33977	55	1,36060
14	1,34043	60	1,36180
15	1,34096	65	1,36300
16	1,34158	70	1,36380

межах концентрації лінійно зростає з ростом концентрації спирту. При визначенні більш концентрованих розчинів їх треба попередньо розбавляти, а при обчисленні концентрацій враховувати розбавлення.

Реактиви

Спиртово-водні розчини (табл. III.5).

Методика виконання роботи

На призму рефрактометра наносять 4–5 крапель (пов'язано з леткістю спирту) спиртово-водного розчину і відразу ж вимірюють показник заломлення. У таблиці III.5 знаходять відповідне значення показника заломлення і визначають концентрацію спирту в суміші. Якщо в таблиці немає такого значення, його знаходять методом інтерполяції. Наприклад, якщо $n = 1,3562$, то беруть найближче значення $n = 1,3550$, що відповідає 40,0 %-вому спирту, і $n = 1,3570$ — 45,0 %. Обчислюють приріст зміни показника заломлення розчинів спирту при зміні їх концентрації на 1 %:

$$\frac{\Delta n}{\Delta \omega} = \frac{n_2 - n_1}{\omega_2 - \omega_1} = \frac{1,3570 - 1,3550}{45,0 - 40,0} = 0,0004.$$

Визначають зміну показника заломлення досліджуваного розчину у порівнянні, наприклад з 40,0 %-вим розчином:

$$n = 1,3562 - 1,3550 = 0,0012.$$

Знаходять, якій концентрації відповідає зміна:

$$\omega_x, \% = \frac{0,0012 \cdot 1}{0,0004} = 3,0.$$

Обчислюють концентрацію досліджуваного розчину:

$$\omega, \% = \omega_1 + \omega_x = 40,0 + 3,0 = 43,0.$$

1

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ КАЛЬЦІУ ХЛОРИДУ
І НАТРІЮ БРОМІДУ В СУМІШІ ПОЄДНАННЯМ
ОБ'ЄМНОГО ТА РЕФРАКТОМЕТРИЧНОГО
МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Суміш: $m(\text{CaCl}_2)$ — 2,00 г
 $m(\text{KBr})$ — 3,00 г
 $m(\text{H}_2\text{O})$ — до 100,00 г

Рефрактометричний метод аналізу багатокomпонентних сумішей, компоненти яких не реагують між собою, ґрунтується на адитивності величин показників заломлення усіх компонентів суміші.

Концентрації всіх інгредієнтів визначають незалежними методами, крім одного, найбільш важкодосліджуваного, концентрацію якого обчислюють з допомогою даних рефрактометричного аналізу за формулою:

$$\omega_2, \% = \frac{n - n_0 - F_1\omega_1}{F_2},$$

де n — показник заломлення розчину;

n_0 — показник заломлення розчинника;

F_1 і F_2 — фактори показників заломлення першого компонента — кальцію хлориду і другого компонента — калію броміду.

У суміші, яку аналізують, концентрацію кальцію хлориду ω_1 зручно визначати трилонометричним методом, а калію броміду ω_2 — рефрактометричним методом.

Реактиви

Трилон Б, стандартний розчин (0,01 моль/дм³);
індикаторна суміш еріохрому чорного Т;
амоніачний буферний розчин.

Методика виконання роботи

Піпеткою відбирають 5,00 см³ досліджуваного розчину № 1, переносять у мірну колбу місткістю 100,00 см³ і доводять об'єм до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують (розчин 2), відбирають 20,00 см³ одержаного розчину в колбу для титрування, додають 10 см³ амоніачного буферного розчину, 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т і титрують стандартним розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення розчину в синє.

Обчислюють концентрацію г/100 см³ CaCl₂.

Визначення КВг

Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показник заломлення досліджуваного розчину (2) — n і обчислюють концентрацію КВг за наведеним вище рівнянням.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Який фізичний зміст абсолютного та відносного показників заломлення?
2. Які фактори впливають на величину показника заломлення?
3. Який вигляд має залежність показника заломлення від концентрації речовини у розчині? За яких умов вона виконується?

4. Який фізичний зміст фактора показника заломлення? Як його можна обчислити з допомогою даних рефрактометрії?
5. Як залежить показник заломлення від концентрації для багатокомпонентної суміші?
6. Які способи існують для визначення концентрації у двокомпонентному розчині за даними рефрактометрії?
7. Показник заломлення води $n_D^{20} = 1,3330$, а розчинів кислоти аскорбінової з концентраціями $C_1 = 4,41\%$ та $C_2 = 6,36\%$ дорівнює $n_1 = 1,3400$ і $n_2 = 1,3430$ відповідно. Для розчину, що аналізують, $n_x = 1,3442$. Обчисліть концентрацію кислоти аскорбінової в розчині.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Запропонуйте та обґрунтуйте методику кількісного аналізу суміші компонентів — калію броміду, магнію хлориду та сахарози з застосуванням рефрактометричного методу аналізу.
2. Запропонуйте та обґрунтуйте методику аналізу компонентів у системі: вода — метанол — етанол з використанням рефрактометричного методу аналізу.

ПОЛЯРИМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Теоретичні основи поляриметричного методу аналізу.
2. Поляризований та неполяризований світловий промінь.
3. Площина коливання поляризованого променя світла, площина поляризації, кут обертання площини поляризації.
4. Фактори, що впливають на величину кута обертання площини поляризації.
5. Прилади для вимірювання кута обертання площини поляризації та їх принципові схеми.
6. Застосування поляриметричного методу в аналізі оптично активних речовин.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Поляризоване світло
Площина поляризації
Кут обертання

*Оптично активна речовина
Призма Ніколя
Натрієва лампа
Поляриметр
Поляриметрична трубка
Поляризатор
Аналізатор*

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Основи поляриметричного методу аналізу.
2. Оптично активні речовини.
3. Залежність величини кута обертання площини поляризації від природи речовини.
4. Кут обертання площини поляризації поляризованого променя оптично активними речовинами, його залежність від природи розчинника, температури, довжини хвилі, товщини шару та концентрації речовини у розчині.
5. Питоме обертання $[\alpha]_D^{20}$, його фізичний зміст.
6. Поляриметри, принцип їх роботи.
7. Використання поляриметричного методу в якісному та кількісному аналізі.
8. Визначити величину питомого обертання глюкози, якщо відомо, що кут обертання поляризованого променя у 29,38 % розчині дорівнює $+15,60^\circ$ при вимірюванні його в кюветі довжиною 1 дм.
(Відповідь: $53,1^\circ$).
9. Визначити концентрацію розчину глюкози, якщо кут обертання а для цього розчину дорівнює $+5,03^\circ$, товщина шару — 1 дм, а питоме обертання глюкози $+53,1^\circ$.
(Відповідь: 9,47 %).
10. Визначити концентрацію розчину кислоти аскорбінової, якщо кут обертання а для цього розчину дорівнює $+2,20^\circ$, товщина шару — 1 дм, а питоме обертання кислоти аскорбінової $+23,0^\circ$.
(Відповідь: 9,57 %).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Промінь, коливання якого відбуваються тільки в одній площині, називається поляризованим; площина, в якій він коливається,

називається площиною коливання поляризованого променя світла, а площина, що перпендикулярна до неї,— площиною його поляризації.

Відхилення площини поляризації від початкового положення, виражене в кутових градусах, називають кутом обертання і позначають грецькою літерою α . Його величина залежить від природи речовини, концентрації розчину, товщини шару, довжини хвилі світла та температури.

Поляриметричний метод аналізу побудований на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що проходить крізь оптично активне середовище.

Поляриметричний метод аналізу застосовують: в якісному аналізі для визначення ступеня чистоти, для ідентифікації оптично активних речовин; в кількісному аналізі для визначення концентрації оптично активних речовин у розчині. Помилка вимірювань дорівнює 3—5 %.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ЧИСТОТИ
ГЛЮКОЗИ І КИСЛОТИ АСКОРБІНОВОЇ
ЗА ВЕЛИЧИНАМИ ПИТОМОГО ОБЕРТАННЯ

Визначення ґрунтується на вимірюванні кута обертання а розчинів глюкози та кислоти аскорбінової і розрахунку для них $[\alpha]_D^{20}$.

Для 10 %-вого водного розчину глюкози величина $[\alpha]_D^{20}$ становить від $+51,5^\circ$ до $+53,0^\circ$; для 2 %-вого розчину кислоти аскорбінової — від $+22^\circ$ до $+24^\circ$.

Реактиви

Глюкоза, ч.;
кислота аскорбінова, ч.;
амоніаку розчин, 10 %-вий.

Методика виконання роботи

Наважку глюкози (5,00 г) переносять у мірну колбу місткістю 50,00 см³, розчиняють у дистильованій воді, додають 10 крапель

розчину амоніаку, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Наважку кислоти аскорбінової 1,00 г переносять у мірну колбу місткістю 50,00 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Вимірюють кут обертання приготованих розчинів глюкози та кислоти аскорбінової. Обчислюють для кожної з речовин $[\alpha]_D^{20}$.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{\omega \cdot l}.$$

Порівнюють його значення з табличними даними і роблять висновок про відповідність досліджуваної речовини стандартові (фармакопейній статті).

Лабораторна робота № 2

ІДЕНТИФІКАЦІЯ

ПРАВО- ТА ЛІВООБЕРТАЮЧОЇ КАМФОРИ

Визначення ґрунтується на вимірюванні кута обертання площини поляризації спиртових розчинів камфори.

Натуральна камфора, одержана з камфорного дерева, — правообертаюча, із ялицевої олії — лівообертаюча, синтетична камфора — оптично неактивна речовина.

Питоме обертання $[\alpha]_D^{20}$ 10 %-вого розчину камфори в спирті 96 %-вому становить для правообертаючої від +41° до +44°, для лівообертаючої — від -39° до -44°.

Реактиви

Камфора правообертаюча, х. ч.;

камфора лівообертаюча, х. ч.;

етанол, 96 %-вий.

Методика виконання роботи

Наважки право- та лівообертаючої камфори, близько 5,00 г, зважують у бюксах на аналітичних терезах, переносять у мірні колби місткістю 50,00 см³, розчиняють у спирті, доводять об'єм розчину спиртом до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють кут обертання приготованих розчинів і ідентифікують право- та лівообертаючу камфору.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ГЛЮКОЗИ В РОЗЧИНІ

Поляриметричний метод визначення концентрації глюкози в розчині заснований на вимірюванні кута обертання α досліджуваного розчину. Якщо вимірювати кут обертання при постійних параметрах (товщині шару, температурі, довжини хвилі), то α для певної речовини в одному і тому ж розчиннику залежить тільки від її концентрації.

Реактиви

Глюкоза, ч.;
амоніак, 10 %-вий розчин.

Методика виконання роботи

Точні наважки глюкози, близько 1,5; 2,5; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 г, переносять у мірні колби місткістю 100,00 см³, розчиняють у дистильованій воді, додають по 10 крапель розчину амоніаку, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють кути обертання приготованих розчинів і будують градувальний графік у координатах α —С.

Вимірюють кут обертання досліджуваного розчину α_x і визначають його концентрацію за градувальним графіком.

Можливо визначати ω глюкози за величинами α і $[\alpha]_D^{20}$. Для цього вимірюють кут обертання α розчину глюкози, який аналізують, і обчислюють його концентрацію за формулою:

$$\omega, \% = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}$$

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що таке поляризований світловий промінь, площина поляризації, кут обертання площини поляризації?
2. Які речовини називають оптично активними? Які фактори обумовлюють оптичну активність?
3. Які речовини називають правообертаючими та лівообертаючими, від чого це залежить?
4. Яку величину використовують для характеристики оптичної активності речовини? Як вона залежить від природи розчинника,

речовини, температури та довжини хвилі, за яких умов її слід визначати?

5. Як обчислюють величину питомого обертання для рідких речовин та розчинів оптично активних речовин?
6. Як використовують величину питомого обертання в якісному аналізі?
7. Які способи існують для визначення концентрації оптично активних речовин у розчині за даними поляриметричного аналізу?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Запропонуйте та обґрунтуйте методику аналізу суміші фруктози і калію йодиду у розчині поляриметричним методом аналізу.
2. Запропонуйте та обґрунтуйте методику поляриметричного аналізу суміші двох оптично активних речовин.

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть потенціометричного методу аналізу.
2. Класифікація потенціометричних методів аналізу.
3. Залежність електродного потенціалу від активності потенціалвизначального іона.
4. Електрорушійна сила електрохімічного кола.
5. Метод прямої потенціометрії, його можливості.
7. Потенціометричне титрування.
8. Реакції, які використовують у методі потенціометричного титрування.
9. Види кривих потенціометричного титрування.
10. Способи визначення кінцевої точки потенціометричного титрування.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Електродний потенціал

Рівняння Нерста

Стандартний електродний потенціал

*Електрорушійна сила (ЕРС)
 Індикаторний електрод
 Електрод порівняння
 Іонселективний електрод
 Електрохімічне коло з переносом
 Дифузійний потенціал (E_D)
 Сольовий місток
 Криві титрування: інтегральна, диференційна
 Кінцева точка титрування
 Іономір
 Електрохімічне коло без переносу*

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Основи потенціометричного методу аналізу.
2. Пряма потенціометрія (іонометрія), потенціометричне титрування; їх можливості та використання в аналізі.
3. Електрохімічні кола, які застосовують у потенціометричному методі: без переносу, з переносом.
4. Залежність електрорушійної сили електрохімічного кола від активності (концентрації) потенціалвизначального іона.
5. Індикаторні електроди, електроди порівняння, вимоги до них.
6. Вибір індикаторних електродів при потенціометричних вимірюваннях.
7. Прилади для виконання потенціометричних визначень (потенціометр, рН-метр, іономір) та їх застосування.
8. Інтегральна та диференційна криві потенціометричного титрування.

рН	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18
ЕРС, В	0,255	0,130	0,100	-0,100	-0,245

9. ЕРС електрохімічного кола зі скляним електродом у буферних розчинах наведено в таблиці:
Побудуйте градувальний графік у координатах ЕРС — рН, та обчисліть рН розчину, в якому ЕРС кола дорівнює 0,160 В. (Відповідь: рН=3).
10. Складіть електрохімічне коло з срібним індикаторним електродом та хлоросрібним електродом порівняння для визначен-

ня сульфід-іонів у розчині, який містить осад Ag_2S . Напишіть вираз, який зв'язує ЕРС кола з концентрацією сульфід-іонів (дифузійний потенціал E_d прийняти рівним 0).

11. Для визначення іонів калію у розчинах використовують електрохімічне коло з калійселективним індикаторним електродом. Обчисліть змінювання ЕРС при зміні концентрації іонів калію на 1 %. (Коефіцієнт активності іонів калію дорівнює одиниці, а дифузійний потенціал $E_d = 0$.)
(Відповідь: на 0,24 мВ).
12. 15,00 см³ розчину кислоти мурашиної відтитрували розчином 0,0992 моль/дм³ NaOH методом потенціометричного титрування. Результати наведено в таблиці:

Об'єм розчину NaOH, см ³	16,00	17,00	18,00	19,00	19,80	19,90	20,00
ЕРС, В	0,189	0,173	0,156	0,128	0,069	0,054	0,044
Об'єм розчину NaOH, см ³	20,10	20,20	21,00	22,00	23,00	24,00	
ЕРС, В	0,034	0,023	0,082	0,200	0,220	0,230	

Побудуйте інтегральну ЕРС— V_{NaOH} , см³ та диференціальну $\frac{\Delta \text{ЕРС}}{\Delta V}$ — V_{NaOH} , см³ криві титрування і визначте концентрацію кислоти мурашиної.
(Відповідь: 0,1316 моль/дм³).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Потенціометрія — це електрохімічний метод дослідження, що дозволяє визначати різні фізико-хімічні величини та виконувати кількісний аналіз на підставі вимірювання ЕРС. Для цього складають електрохімічне коло, яке містить індикаторний електрод, оборотний до досліджуваних іонів, та електрод порівняння.

Розрізняють пряму потенціометрію та потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія (іонометрія) дає можливість визначити активність іонів у розчині, обчислити рН та константи хімічних рівноваг, іонні добутки розчинності тощо.

Для хімічного аналізу важливим є визначення концентрації, тому в аналітичній практиці широко застосовують потенціометричне титрування, в якому кінцеву точку титрування визначають за різкою зміною потенціалу індикаторного електрода поблизу точки еквівалентності.

Вибір індикаторного електрода при потенціометричному титруванні залежить від типу реакції та природи іонів, які визначають.

Нині можливості потенціометрії значно розширилися внаслідок розробки та впровадження в аналітичній практиці іонселективних електродів різного типу.

Метод має високу точність та чутливість. Відносна помилка аналізу методом прямої потенціометрії становить від 2 до 5 %, у методах потенціометричного титрування — не більше 1 %. Метод дозволяє проводити кількісні визначення у забарвлених, каламутних розчинах та розчинах, які містять осад.

Усі методи потенціометричного аналізу можуть бути автоматизовані.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ рН РОЗЧИНІВ

рН розчинів визначають методом іонометрії з використанням іонселективного мембранного електрода, оборотного до іонів водню. Потенціометричне визначення рН розчинів має ряд переваг перед індикаторним: висока точність (0,01—0,04 одиниць рН), вимірюванню не заважає забарвлення розчинів, присутність окисників або відновників.

У цій роботі для потенціометричного визначення рН розчинів використовують попереднє градуювання шкали іонміра в одиницях рН.

Реактиви

Стандартні буферні розчини з рН = 1,68; 4,01; 9,18.

Методика виконання роботи

Складають прилад для потенціометричного аналізу. Складений електрод перед вимірюванням необхідно витримати не менше доби

в дистильованій воді, а хлоросрібний електрод заповнити насиченим розчином калію хлориду.

Ручкою «Температура розчину» встановлюють на шкалі приладу величину температури буферних розчинів і вмикають іономір в режим вимірювання рХ (рН).

Калібровка шкали приладу

У потенціометричну комірку послідовно вводять спочатку буферний розчин з рН = 1,68, потім рН = 9,18 і щоразу калібрують шкалу приладу. При цьому на шкалі повинні бути показники, близькі до величин рН буферних розчинів. Якщо вони відрізняються, необхідно настроїти приладу за інструкцією.

Ці операції повторюють декілька разів, доки показники шкали будуть відрізнятись від значення рН буферного розчину на величину не більше $\pm 0,04$ одиниці. Після цього перевіряють шкалу приладу за буферним розчином з рН = 4,01.

Вимірювання рН розчинів, що досліджують

У потенціометричну комірку поміщають розчин, що досліджують, вмикають іономір в режим вимірювання (рХ/рН) і за шкалою приладу визначають величину рН.

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НІТРАТ-ІОНІВ У ТВЕРДІЙ ПРОБІ МЕТОДОМ ІОНОМЕТРІЇ

Визначення виконують методом прямої потенціометрії — іонометрії з використанням як вимірювального мембранного нітратселективного електрода та хлоросрібного електрода порівняння.

Реактиви

Калію нітрат, $0,1$ моль/дм³ стандартний розчин;
калію сульфат, 1 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Нітратселективний електрод перед вимірюванням необхідно витримати не менше доби в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчині калію нітрату.

Приготування стандартних розчинів для побудови градувального графіка

Стандартні розчини з концентрацією калію нітрату $1 \cdot 10^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3) і $1 \cdot 10^{-4}$ (4) моль/дм³ готують із стандартного розчину

(1) розведенням з використанням у ролі розчинника 1 моль/дм³ розчину калію сульфату.

Приготування розчину для дослідження

Розчин готують розчиненням у мірній колбі місткістю 100,00 см³ проби, що містить нітрат-іони масою 0,1 г (точна наважка) з використанням у ролі розчинника 1 моль/дм³ розчину калію сульфату.

Вимірювання ЕРС кола з нітратселективним електродом

ЕРС кола вимірюють спочатку в розчинах (2), (3), (4), а далі в розчині, який досліджують.

Побудова градуувального графіка

ЕРС кола з нітратселективним електродом використовують для побудови графіка у координатах E , мВ — $C(\text{NO}_3^-)$ -іонів.

Визначення концентрації нітрат-іонів

На підставі ЕРС кола в розчині, який досліджують, за допомогою градуувального графіка знаходять концентрацію нітрат-іонів у ньому.

Визначення масової відсоткової частки нітрат-іонів

Концентрацію нітрат-іонів обчислюють за формулою:

$$\omega, \%(\text{NO}_3^-) = \frac{C(\text{NO}_3^-) \cdot V \cdot M(\text{NO}_3^-) \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{H}}},$$

де V — об'єм мірної колби, см³;

$C(\text{NO}_3^-)$ — концентрація нітрат-іонів, моль/дм³ (знайдена за градуувальним графіком);

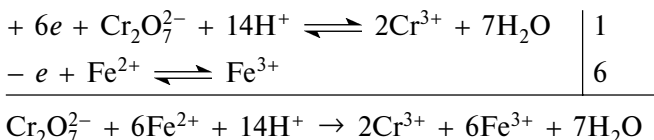
$M(\text{NO}_3^-)$ — молярна маса нітрат-іонів, г/моль;

m_{H} — маса наважки, г.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ Fe^{2+} МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Визначення ґрунтується на реакції, що перебігає при титруванні солей Fe^{2+} в сульфатному середовищі розчином калію дихромату:



Кінцеву точку титрування визначають потенціометричним методом.

Реактиви

Калію дихромат, 0,1000 моль/дм³ стандартний розчин;
кислота сульфатна, 4 моль/дм³ розчин.

Методика виконання роботи

Складають коло з використанням індикаторного — платинового точкового електрода та хлоросрібного електрода порівняння. Титрант — 0,1000 моль/дм³ стандартний розчин калію дихромату.

Приготування розчину для дослідження

Точну наважку проби речовини, яку досліджують, переносять у потенціометричну комірку, додають 40—50 см³ води, 5 см³ 4 моль/дм³ кислоти сульфатної.

Вимірювання ЕРС

У потенціометричну комірку занурюють платиновий точковий та хлоросрібний електроди. Вимірюють ЕРС кола за допомогою рН-метра або іономіра при поступовому додаванні титранту.

Спочатку титрант додають порціями по 0,50 см³, вимірюють ЕРС і обчислюють величину $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ/см³, а після того, як величина $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ дорівнюватиме приблизно 30—40 мВ/см³, додають титрант порціями по 0,10 см³ для визначення стрибка титрування.

Після стрибка титрування додають ще 3—4 порції по 0,50 см³.

Побудова інтегральної та диференційної кривих титрування

Одержані величини ЕРС використовують для побудови графіків у координатах E , мВ — V , см³ $K_2Cr_2O_7$, та $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ/см³ — V , см³ $K_2Cr_2O_7$, за допомогою яких визначають об'єм титранту, що пішов на титрування іонів Fe^{2+} .

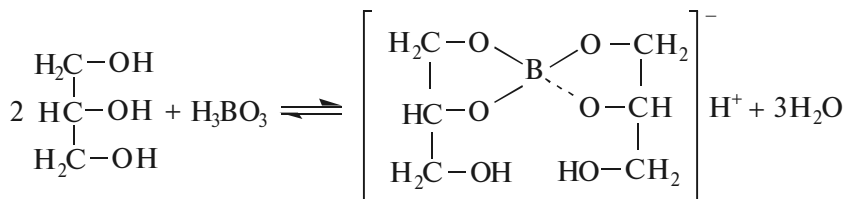
Визначення масової відсоткової частки Fe^{2+}

Масову відсоткову частку Fe^{2+} розраховують за формулами триметричного аналізу.

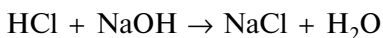
Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ (г/см³)
ХЛОРИДНОЇ І БОРНОЇ КИСЛОТ У СУМІШІ
МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

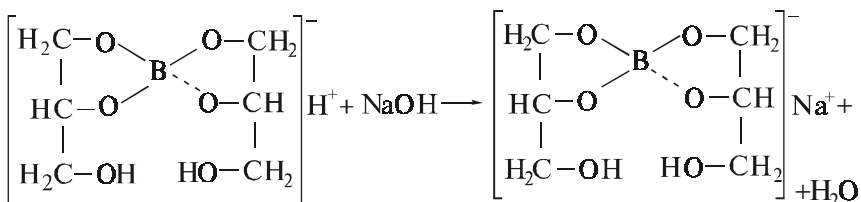
Роздільне титрування хлоридної і борної кислот у суміші у вод-них розчинах неможливе через низьке значення константи іонізації кислоти борної (рК = 9,15). Однак її кислотні властивості можна посилити введенням в розчин таких органічних речовин, як маніт або гліцерин, які утворюють комплексні борманітну (рК = 5,0) або борогліцеринову (рК = 5,3) кислоти:



Спочатку суміш кислот титрують стандартним розчином натрію гідроксиду без додавання вказаних органічних речовин, при цьому проходить титрування сильної кислоти хлоридної:



Після цього додають, наприклад, гліцерин і титрують борогліцеринову кислоту, що утворилась:



На кривій потенціометричного титрування у відповідності з цим спостерігають два стрибки титрування: перший відповідає завершенню титрування кислоти хлоридної, другий — борогліцеринової.

Реактиви

Натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ розчин;
гліцерин, х. ч.

Методика виконання роботи

Складають електрохімічне коло з використанням як індикаторного скляного електрода, оборотного до іонів водню, та хлоросрібного електрода порівняння.

Титрант — 0,1 моль/дм³ розчин натрію гідроксиду. Для титрування відбирають піпеткою 20,00 см³ проби, що містить суміш кислот, переносять в електрохімічну комірку. Занурюють у розчин електроди і титрують стандартним розчином натрію гідроксиду.

Спочатку титрант додають порціями по 0,50 см³, вимірюють ЕРС і обчислюють величину $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ/см³. Після того, як величина $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ буде дорівнювати приблизно 30—40 мВ/см³, титрант додають порціями по 0,10 см³ для визначення першого стрибка ЕРС. Після стрибка додають ще 3—4 порції по 0,50 см³. Після цього додають 10 см³ 1 моль/дм³ гліцерину і продовжують титрування як при визначенні першого стрибка. Після визначення другого стрибка додають ще 3—4 порції титранту об'ємом 0,50 см³.

Побудова інтегральної та диференційної кривих титрування

Одержані величини ЕРС використовують для побудови графіків у координатах E , мВ — V , см³ NaOH, та $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ/см³ — V , см³ NaOH, та визначають об'єм титранту, що пішов на титрування окремо хлоридної та борної кислот.

Визначення концентрації хлоридної та борної кислот

Концентрацію хлоридної та борної кислот в їх суміші в г/см³ визначають за формулами титриметричного методу аналізу.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. На чому ґрунтується потенціометричний метод аналізу?
2. У чому полягає суть прямої потенціометрії? З якою метою її використовують?
3. У чому полягає суть потенціометричного титрування? Які типи хімічних реакцій використовують у методі потенціометричного титрування?
4. Які електроди називають індикаторними? Яким вимогам вони мають відповідати?
5. Які електроди називають електродами порівняння?

6. Які типи кривих титрування використовують для обробки результатів потенціометричного титрування?
7. Який вигляд має крива титрування суміші двох речовин? Як за її допомогою визначають концентрацію кожної з речовин окремо?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Запропонуйте титрант та індикаторний електрод для потенціометричного титрування розчину NaCl.
2. Обґрунтуйте використання срібного електрода як індикаторного для визначення методом потенціометричного титрування іонів CN^- у розчині.
3. Складіть електрохімічне коло для визначення концентрації Na_2CO_3 методом потенціометричного титрування.
4. Запропонуйте та обґрунтуйте хімічний склад сольового містка електрохімічного кола при іонометричному визначенні калію хлориду.
5. Похибка вимірювання ЕРС іономіра складає ± 1 мВ. Чи достатньо цієї точності, щоб відносна помилка іонометричного визначення натрію хлориду не перевищувала 2 %?
6. Розчин етиламіну відтитрували HCl з використанням пари електродів: скляний — хлоросрібний. Як можна обчислити константу іонізації етиламіну на підставі значення рН у точці напівнейтралізації?
7. Обґрунтуйте можливості потенціометричного титрування суміші хлоридної та мурашиної кислот. Запропонуйте індикаторний електрод.

КОНДУКТОМЕТРІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть кондуктометричного методу аналізу.
2. Класифікація кондуктометричних методів аналізу: пряма кондуктометрія, кондуктометричне титрування.
3. Питома електрична провідність розчину, залежність її від концентрації.
4. Молярна електрична провідність розчину.
5. Зв'язок молярної та питомої електричної провідностей.

6. Типи реакцій, які перебігають при кондуктометричному титруванні.
7. Криві кондуктометричного титрування.
8. Високочастотне титрування.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

Електричний опір розчину
Електрична провідність розчину: питома, молярна
Рухливість іонів
Пряма кондуктометрія
Низькочастотне титрування
Криві кондуктометричного титрування
Комірка для кондуктометричних вимірювань
Постійна кондуктометрична комірка
Високочастотне титрування
Комірка для високочастотного титрування
Кондуктометр

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Основи кондуктометричного методу аналізу.
2. Пряма кондуктометрія, кондуктометричне титрування: їх можливості та застосування.
3. Фактори, що впливають на електричну провідність розчину.
4. Можливості використання реакцій різного типу при кондуктометричному титруванні.
5. Визначення точки еквівалентності за даними кондуктометричного титрування.
6. Прилади для виконання кондуктометричних вимірювань: кондуктометричні комірки при низько- та високочастотному титруванні, кондуктометр, термостат.
7. У комірку для кондуктометричного титрування поміщають наважку масою 0,5082 г забрудненого MgSO_4 , додають 50 cm^3 води і відтитровують 0,1008M розчином BaCl_2 . Дані титрування наведено у таблиці:

Об'єм BaCl_2 , cm^3	15,00	16,00	17,00	18,00	19,00	20,00	21,00	22,00	23,00	24,00
Показання приладу, R ом	80,0	81,0	79,3	80,4	81,2	80,0	71,3	58,2	43,2	29,1

Побудуйте криву титрування у координатах $1/R$, См — V , см³ та визначте масову відсоткову частку $MgSO_4$ у наважці.

(Відповідь: 48,77 %).

8. 10,00 см³ розчину HCl поміщують у кондуктометричну комірку, додають 100 см³ дистильованої води і відтитровують розчином натрію гідроксиду $C_m = 0,09800$. Величини електричного опору розчинів та об'єм $NaOH$ наведено у таблиці:

Об'єм $NaOH$, см ³	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00	18,00
R , См	4490	4870	5350	5900	6550	7000	6630	6400	6100	5910	5600

Побудуйте криву титрування у координатах $1/R$, См — V , см³ $NaOH$ та визначте концентрацію HCl .

(Відповідь $C_{HCl} = 0,1274$).

9. У комірку для кондуктометричного титрування помістили 20,00 см³ розчину, що містить суміш натрію гідроксиду та аніліну. Виконали кондуктометричне титрування суміші 0,1012 моль/дм³ розчином HCl . Дані титрування наведено в таблиці:

Об'єм HCl , см ³	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00
$\chi \cdot 10^4$ См/м	6,64	5,97	5,21	4,48	3,71	3,68	3,82	4,06
Об'єм HCl , см ³	18,00	19,00	20,00	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00
$\chi \cdot 10^4$ См/м	4,25	4,50	4,68	5,30	5,95	6,63	7,28	7,91

Побудуйте криву кондуктометричного титрування у координатах χ , См/м — V , см³ HCl та визначте концентрацію компонентів у розчині.

(Відповідь: $C_{NaOH} = 0,0720$ моль/дм³; $C_{аніліну} = 0,0280$ моль/дм³).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електричної провідності розчинів. Він поділяється на пряму кондуктометрію та кондуктометричне титрування.

Пряма кондуктометрія базується на прямій пропорційності (у певних межах) між електричною провідністю та концентрацією, що дозволяє визначити концентрацію індивідуальних електrolітів. Однак метод не є селективним внаслідок залежності електричної провідності розчину від загальної кількості усіх іонів у розчині.

Метод знайшов широке застосування в практиці контролю чистоти дистильованої води та розчинників, контролю промивання осадів, регенерації іонітів, визначення забрудненості стічних вод тощо. Його використовують для визначення констант іонізації електrolітів у різних розчинниках, розчинності малорозчинних електrolітів, констант стійкості комплексних сполук.

Кондуктометричне титрування побудоване на визначенні кінцевої точки титрування за електричною провідністю, що досить різко змінюється поблизу точки еквівалентності.

Для проведення титрування застосовують різні типи хімічних реакцій: нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення. Кінцеву точку титрування при кондуктометричному титруванні визначають за зміною електричної провідності розчину, яку вимірюють після додавання титранту. Будують графіки залежності електричної провідності від об'єму титранту і визначають точку еквівалентності за різким зломом на кривих титрування.

Кондуктометричне титрування застосовують у хімічному аналізі індивідуальних речовин та їх сумішей, в аналізі каламутних, забарвлених розчинів.

Високочастотне титрування використовують в аналізі емульсій діелектриків, при титруванні у неводних розчинах.

Кондуктометричний метод аналізу характеризується високою експресністю, простотою та доступністю вимірювальних приладів, достатньою точністю.

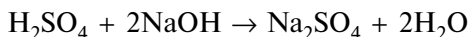
Пряма кондуктометрія має відносну помилку не більше 2 %, а кондуктометричне титрування — близько 1 %.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

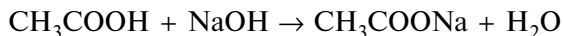
Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ СУЛЬФАТНОЇ
ТА ОЦТОВОЇ КИСЛОТ У СУМІШІ МЕТОДОМ
НИЗЬКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО
ТИТРУВАННЯ

При титруванні суміші сильної та слабкої кислот на кривій кондуктометричного титрування будуть зареєстровані два зломи, перший з яких відповідає титруванню сильної кислоти H_2SO_4 :



другий — титруванню слабкої кислоти CH_3COOH ($\text{p}K_a = 4,76$):



Реактиви

Натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ стандартний розчин.

Методика виконання роботи

20,00 см³ суміші сульфатної та оцтової кислот поміщають у мірну колбу місткістю 200,00 см³ і доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують. Піпеткою відбирають 20,00 см³ приготованого розчину, переносять у кондуктометричну комірку і титрують стандартним розчином NaOH. Титрант додають порціями по 0,50—1,00 см³ при постійному перемішуванні розчину у комірці за допомогою магнітної мішалки до різкої зміни електричного опору, потім додають ще 5—6 порцій по 0,50 см³ титранту.

Вимірювання електричного опору (R)

За допомогою кондуктометра вимірюють електричний опір і обчислюють електричну провідність $L = 1/R$ (См) при додаванні кожної окремої порції титранту.

Побудова кривої титрування

Одержані величини електричної провідності L , См використовують для побудови графіка у координатах L , См — V , см³ NaOH.

Визначення концентрації сульфатної та оцтової кислот

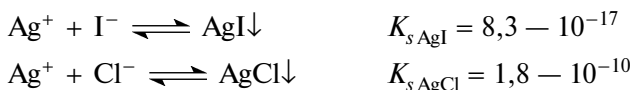
Будують графік у координатах L , См — V см³ NaOH.

За різкими зломами на кривій титрування знаходять об'єм титранту, який витрачено на титрування кожної кислоти окремо. Обчислюють концентрацію сульфатної та оцтової кислот у суміші за формулами титриметричного методу аналізу.

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ KCl ТА KI В СУМІШІ МЕТОДОМ НИЗЬКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

При титруванні хлорид- і йодид-іонів розчином аргентуму нітрату відбувається послідовне осадження:



Однак рухливості Cl^- та I^- близькі ($\lambda \infty \text{Cl}^- = 76,4$; $\lambda \infty \text{I}^- = 78,8$) і на кривій титрування спостерігається тільки один злом, що відповідає сумі галогенідів. Для визначення окремо концентрації хлорид- та йодид-іонів титрування суміші проводять у присутності концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При цьому спостерігають також один злом на кривій титрування, але він відповідає кінцевій точці титрування тільки KI, тому що у присутності розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осад AgCl розчиняється з утворенням комплексу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а осад AgI не розчиняється.

Реактиви

Аргентуму нітрат, 0,01 моль/дм³ стандартний розчин;
амонію гідроксид, концентрований розчин;
універсальний індикаторний папір.

Методика виконання роботи

Виготовлення розчину, що досліджують

Точну наважку суміші калію хлориду та калію йодиду поміщають у мірну колбу місткістю 100,00 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

Кондуктометричне титрування суміші KCl та KI

В електролітичну комірку переносять мірною піпеткою 10,00 см³ приготованого розчину, додають 40 см³ води, щоб рівень розчину

повністю накрив робочу частину електродів і при безперервному перемішуванні титрують 0,01 моль/дм³ розчином AgNO₃ по 0,50 см³. Реєструють показання приладу після введення кожної порції титранту. Після різкої зміни показників приладу додають ще 5—6 порцій титранту по 0,50 см³.

Побудова кривої титрування загальної суми KCl та KI

Використовуючи одержані величини R , Ом, будують криву титрування в координатах L , См — V , см³ AgNO₃ і знаходять об'єм розчину аргентуму нітрату V , см³, що відповідає кінцевій точці титрування загальної суми KCl та KI.

Кондуктометричне титрування суміші KCl та KI в присутності концентрованого розчину амоніаку

З мірної колби відбирають піпеткою 10,00 см³ розчину, який досліджують, переносять у електролітичну комірку, додають 40 см³ води і краплями — водний розчин амоніаку до рН = 9 (контролюють зміну рН універсальним індикаторним папером) і титрують 0,01 моль/дм³ розчином AgNO₃ при перемішуванні, як і при титруванні концентрованого розчину амоніаку. Реєструють показники приладу при додаванні кожної порції титранту.

Побудова кривої титрування суміші KCl та KI у присутності концентрованого розчину амоніаку

Використовуючи одержані при цьому величини R , ом, будують криву титрування у координатах L , См — V , см³ AgNO₃, знаходять об'єм розчину аргентуму нітрату (V_1), що відповідає кінцевій точці титрування калію йодиду. Різниця об'ємів ($V - V_1$) дорівнює об'єму розчину аргентуму нітрату, який витрачено на титрування калію хлориду.

Визначення концентрації KCl та KI

Концентрацію KCl та KI обчислюють за формулами титриметричного аналізу.

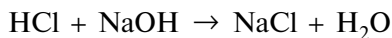
Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСЛОТИ ХЛОРИДНОЇ МЕТОДОМ ВИСОКОЧАСТОТНОГО ТИТРУВАННЯ

При високочастотному титруванні розчин піддають дії електричного струму високої частоти (від 1 МГц до 100 МГц). Це викликає збільшення електричної провідності розчину порівняно з низькочастотним титруванням. Збільшення електричної провід-

ності зумовлене зменшенням амплітуди коливань іонів у полі перемінного струму. Високочастотне титрування має вищу чутливість, ніж низькочастотне.

Визначення ґрунтується на реакції нейтралізації:



Внаслідок цієї реакції зменшується концентрація іонів H^+ , що спричиняє зменшення електричної провідності розчину до точки еквівалентності. Після точки еквівалентності з'являється надлишок OH^- -іонів, тому електрична провідність збільшується.

Реактиви

Натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ стандартний розчин.

Методика виконання роботи

20,00 см³ розчину кислоти хлоридної переносять у комірку для кондуктометричного титрування (конденсаторну або індуктивну) і титрують стандартним розчином натрію гідроксиду, додають титрант порціями по 0,50–1,00 см³.

Вимірювання електричної провідності в полі високої частоти

При додаванні кожної порції титранту вимірюють показання приладу в залежності від його типу (електричний опір (R , ом) або силу електричного струму (I , А).

Побудова кривої титрування

Використовують одержані при високочастотному титруванні показання приладу (R або I) і будують графік у координатах L , См або I , А — V , см³ NaOH, знаходять різкий злом на кривій титрування і визначають об'єм титранту, який витрачено на титрування розчину HCl.

Визначення концентрації HCl у розчині

Обчислюють концентрацію HCl за формулами титриметричного методу аналізу.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. На чому ґрунтується кондуктометричний метод аналізу?
2. Чому електричну провідність вимірюють з використанням струму змінної частоти?
3. У чому суть прямої кондуктометрії? Які можливості цього методу?

4. У чому суть кондуктометричного титрування? Які типи хімічних реакцій використовують у кондуктометричному титруванні?
5. Які фактори впливають на електричну провідність розчину?
6. Чи залежить електрична провідність від концентрації розчину?
7. Який зв'язок між молярною та електричною провідністю?
8. Який вигляд мають криві кондуктометричного титрування: однієї речовини, суміші речовин?
9. Які особливості високочастотного титрування? Чи має метод високочастотного титрування переваги перед методом низькочастотного титрування?
10. Чому при визначенні добутків розчинності малорозчинних електродів вимірювання електричної провідності необхідно виконувати в термостатах?
11. Чи можливо визначити концентрацію хлоридної та оцтової кислот у суміші методом кондуктометричного титрування?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Наведіть криві кондуктометричного титрування сильної кислоти сильним лугом та слабкої кислоти сильним лугом.
2. Укажіть тип реакції, яка відбувається при кондуктометричному титруванні розчину AgNO_3 розчином HCl або розчином BaCl_2 . Наведіть криві титрування AgNO_3 різними титрантами: HCl або BaCl_2 . Зробіть висновок про те, якому титранту слід віддати перевагу.
3. Обґрунтуйте, в яких випадках у методі кондуктометричного титрування можливе використання реакції окиснення-відновлення.
4. Обґрунтуйте можливість використання кондуктометричного титрування для визначення концентрації слабких основ — кофеїну та амідопірину в лікарських препаратах.

ХРОМАТОГРАФІЯ

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть хроматографічного методу аналізу.
2. Хроматографічні константи.
3. Класифікація методів.
4. Суть адсорбційної хроматографії.

5. Суть осадової хроматографії.
6. Суть розподільної хроматографії.
7. Суть іонообмінної хроматографії.
8. Використання хроматографії в якісному аналізі.
9. Використання хроматографії в кількісному аналізі.
10. Зв'язок хроматографії з іншими методами аналізу.

КЛЮЧОВІ ТЕРМІНИ

<i>Адсорбція</i>	<i>Іонообмінна хроматографія</i>
<i>Розподіл</i>	<i>Іонообмінник</i>
<i>Рухома фаза</i>	<i>Аніоніт</i>
<i>Нерухома фаза</i>	<i>Катіоніт</i>
<i>Адсорбенти</i>	<i>Іонний обмін</i>
<i>Носій</i>	<i>Паперова хроматографія</i>
<i>Рідинна хроматографія</i>	<i>Тонкошарова хроматографія</i>
<i>Газова хроматографія</i>	<i>Осадова хроматографія</i>
<i>Детектор</i>	<i>Колонкова хроматографія</i>
<i>Газ-носій</i>	

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Загальна характеристика хроматографічних методів.
2. Поняття «рухома фаза» і «нерухома фаза». Вимоги до них.
3. Метод теоретичних тарілок у хроматографії.
4. Кінетична теорія у хроматографії.
5. Рідинна хроматографія: основи, різновиди.
6. Газова хроматографія: основи, різновиди.
7. Паперова хроматографія: основи, різновиди.
8. Тонкошарова хроматографія: основи, різновиди.
9. Осадова хроматографія: основи, різновиди.
10. Іонообмінна хроматографія: основи, різновиди.
11. Можливість використання хроматографії для ідентифікації речовин (якісний аналіз).
12. Можливість використання хроматографії для кількісних визначень (кількісний аналіз).
13. Визначте обмінну місткість катіоніту за CaCl_2 , якщо 1,050 г повітряно-сухого катіоніту у Н-формі з вологістю 0,05 % зали-

то 100 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчину CaCl_2 . На титрування $25,00 \text{ см}^3$ фільтрату витрачено $12,24 \text{ см}^3$ розчину NaOH ($K = 0,985$).
(Відповідь: $4,58 \text{ мекв/г}$).

14. Визначте (у г та %) вміст NaCl у зразку, якщо наважку $2,0000 \text{ г}$ розчинено в мірній колбі місткістю 100 см^3 . $10,00 \text{ см}^3$ розчину внесено в колонку з катіонітом у H-формі. Колонка промита водою. Весь елюат зібраний у конічну колбу та відтитрований за метиловим оранжевим розчином NaOH ($K=1,020$).
(Відповідь: $0,8950 \text{ г}$; $44,75 \%$).
15. Обчисліть методом внутрішнього стандарту вміст аналізованої речовини в пробі (у г та %), якщо при хроматографуванні було отримано такі дані калібрування: $q_B = 0,00735 \text{ г}$; $S_B = 6,38 \text{ см}^2$; $q_{\text{СТ}} = 0,00869 \text{ г}$; $S_{\text{СТ}} = 8,47 \text{ см}^2$. При проведенні аналізу: $V_B = 47 \text{ мм}^3$; $S_B = 9,38 \text{ см}^2$; $q_{\text{СТ}} = 0,00465 \text{ г}$; $S_{\text{СТ}} = 4,51 \text{ см}^2$.
(Відповідь: $K = 0,89$; $q_X = 0,01086 \text{ г}$; $X = 23,12 \%$).
16. Методом абсолютного калібрування визначте масову відсоткову частку речовин у суміші, якщо отримано такі дані. При калібруванні: гексан — $q = 11,19 \text{ мг}$, $S = 20,5 \text{ см}^2$; бензен — $q = 32,28 \text{ мг}$, $S = 41,5 \text{ см}^2$; етанол — $q = 14,97 \text{ мг}$, $S = 30,0 \text{ см}^2$; етилацетат — $q = 10,04 \text{ мг}$, $S = 16,3 \text{ см}^2$. При проведенні аналізу: гексан — $S = 12,86 \text{ см}^2$; бензен — $S = 6,75 \text{ см}^2$; етанол — $S = 31,64 \text{ см}^2$; етилацетат — $S = 11,39 \text{ см}^2$.
(Відповідь: 20% ; 15% ; 45% ; 20%).
17. При визначенні адипінової кислоти в продукті гідрокарбоксилювання бутадієну методом паперової хроматографії отримані плями, виявлені метиловим червоним, вирізали, висушили і зважили. Для стандартних сумішей із різним вмістом кислоти адипінової маса паперу складала:

Маса кислоти, мкг	5	10	15	20
Маса паперу з плямою, мг	61	106	146	186

Наважку аналізованого зразка масою 150 мг розчинили в 20 мл води і порції отриманого розчину по $0,05 \text{ мл}$ хроматографували. Маса паперу з плямами складала 107 мг . Визначте масову частку (%) кислоти адипінової в аналізованому продукті.

(Відповідь: $2,93 \%$)

18. Наважку природного продукту масою 1,050 г розчинили в 100 см³ спирту і 0,05 см³ розчину нанесли на папір. Після хроматографічного поділу отримані плями кислоти уриділової, рибозо-1,5-дифосфату та кислоти аденілової вирізали, сплавляли з КОН та K₂S₂O₈; після розчинення плаву визначили фосфор фотометрично, отримавши значення оптичної густини: $A_{\text{урид}} = 0,580$; $A_{\text{риб}} = 0,790$; $A_{\text{аденил}} = 0,230$ відповідно; із стандартного розчину фосфату, що містить 20 мкг/мл, приготували розчин з оптичною густиною 0,950. Визначте масову відсоткову частку цих похідних у природному продукті.
(Відповідь: 2,33 %; 3,17 %; 0,92 %).
19. Для визначення діоксидифенілметану в харчових продуктах застосовували метод тонкошарової хроматографії. Для стандартних зразків одержано такі результати:

Концентрація діоксидифенілметану, мкг/0,02 мл	5,0	10,0	15,0	35,0
Площина плями, мм ²	7,94	12,59	15,85	27,10

- Наважку овочів вагою 250 г обробили 50 мл спирту, який потім упарили до 5,00 мл. Потім 0,02 мл його хроматографували методом ТШХ і одержали пляму площею 26,55 мм². Визначте концентрацію (мг/кг) діоксидифенілметану в овочах.
(Відповідь: 34,4 мг/кг).
20. Методом ТШХ проведено поділ суміші декількох цукрів у системі розчинників метилетилкетон—кислота оцтова—метанол. Отримано такі результати: відстань до верху першої плями — 4,6 см, другої — 3,2 см. Розчинник пройшов відстань 10 см. Зазначте, які цукри знаходилися в суміші, якщо $R_{f\text{ксилози}} = 0,39$; $R_{f\text{сахарози}} = 0,29$; $R_{f\text{манози}} = 0,32$; $R_{f\text{глюкози}} = 0,46$.
(Відповідь: глюкоза та маноза).
21. Коефіцієнти розподілу іонів на катіоніті КУ-2 із 5 моль/дм³ СН₃СООН складають: Zn²⁺ — 3,3; Co²⁺ — 4,5; Fe³⁺ — 3; Zn³⁺ — 3; Ga³⁺ — 3,3; Pb²⁺ — 5; Bi³⁺ — 2.
Які з іонів можуть бути в окремій фракції в результаті пропускання через катіоніт таких сумішей: а) Bi³⁺; Fe³⁺; Pb²⁺; б) Zn²⁺; Ga³⁺; Co²⁺; в) Fe³⁺; Zn³⁺; Pb²⁺?

22. При хроматографуванні розчинів глюкози та лактози було одержано відповідні відстані від стартової лінії до верху плями кожного з них: 4,6 см та 2,3 см відповідно; а відстань від стартової лінії до лінії фронту розчинника 10 см. Визначте R_f для кожного з цукрів.
(Відповідь: R_f глюкози = 0,46; R_f лактози = 0,23).
23. При хроматографуванні розчинів кофеїну та бутадіону були одержані відстані від стартової лінії до верху плями кожного з них: 9,0 см та 6,0 см відповідно; а розчинник за той же час сягнув 10 см. При хроматографуванні розчину, що визначається, одержана пляма на відстані 9,2 см від стартової лінії, розчинник сягнув відстані 13,2 см. Яка з речовин була в розчині?
(Відповідь: R_f = 0,70 — кофеїн).
24. Наважку KNO_3 масою 0,5525 г розчинили у воді, розчин пропустили крізь аніоніт у ОН-формі. Елюат відтитрували 23,15 см³ 0,1 моль/дм³ розчину HCl . Визначте масову відсоткову частку KNO_3 .
(Відповідь: 42,46 %).

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Хроматографія знайшла широке застосування для якісного та кількісного аналізу у різних галузях, зокрема у фармацевтичному аналізі.

Під хроматографією розуміють процес розподілення сумішей речовин, обумовлений кількісними відмінностями в поведінці компонентів, що розподіляються, при їх безперервному перерозподілі між двома фазами, які контактують; одна з них нерухома, а друга має сталий напрямок руху.

За механізмом, що покладено в основу розподілу розрізняють такі види хроматографії:

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

В адсорбційній хроматографії використовується явище адсорбції, яке відбувається на поверхні сорбенту. Складові частини суміші, які мають різну адсорбцію, розподіляються в різних частках сорбенту.

У розподільній хроматографії використовується різниця у величинах коефіцієнтів розподілу окремих компонентів між рухомою та нерухомою фазами.

Метод осадової хроматографії базується на утворенні малорозчинних сполук компонентами суміші, які розділяють з осадниками, що знаходяться в порах твердого сорбенту, а також на різниці в розчинності осадів, які утворюються.

Метод іонообмінної хроматографії базується на зворотному, стехіометричному обміні іонів, які містяться в досліджуваному розчині, на іони, що входять до складу іонообмінника.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ІДЕНТИФІКАЦІЯ РИВАНОЛУ МЕТОДОМ
ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ (ТШХ)

Тонкошарова хроматографія — один із різновидів розподільної хроматографії, в якому носієм є тонкий шар закріпленого чи незакріпленого на склі сорбенту.

Реактиви

Досліджуваний спиртовий розчин риванолу — 0,05 %-вий;
система розчинників: вода — кислота оцтова — етанол (5:10:15).

Методика виконання роботи

У хроматографічну камеру вносять систему розчинників, закривають камеру і залишають на дві години для насичення.

На пластинці на відстані 1—2 см від краю відмічають лінію «старту», через 10 см — лінію «фінішу». На лінії «старт» за допомогою капіляра наносять пляму розчину риванолу (10 мкл), Пластинку поміщають в хроматографічну камеру із системою розчинників вода — кислота оцтова — етанол. Час розвитку хроматограми — 60 хв. Після завершення хроматографування пластинку підсушують на повітрі і проявляють УФ-променями. Спостеріга-

ють флуоресціюючу пляму яскраво-зеленого кольору. Визначають величину R_f досліджуваної речовини та порівнюють з R_f стандарту.

Лабораторна робота № 2

РОЗДІЛЕННЯ І ВИЯВЛЕННЯ ІОНІВ Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+}
МЕТОДОМ ОСАДОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ НА ПАПЕРІ

Реактиви

Гіосечовина, 5 %-вий розчин;
бісмуту нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
нікелю нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
меркурію (I) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
реактив Чугаєва.

Методика виконання роботи

Фільтрувальний папір марки «синя стрічка» занурюють у 5 %-вий розчин гіосечовини, виймають з розчину, дають можливість стекти надлишку розчину і висушують на повітрі.

На приготований папір наносять капілярами в різні точки по 1 краплі 0,1 моль/дм³ розчинів нітратів Bi^{3+} , Hg_2^{2+} , Ni^{2+} .

Розчини наносять поступово: торкаються капіляром паперу і після вбирання якоїсь кількості розчину капіляр відстороняють від паперу, а потім цю операцію повторюють декілька разів, до повного вбирання досліджуваного розчину.

Після цього одержані хроматограми промивають за допомогою капіляра 2—3 краплями дистильованої води. Кожну наступну краплю наносять після вбирання попередньої. Промивання повторюють, доки розмір зони не збільшиться в 2—3 рази.

Хроматограми підсушують і проявляють парами концентрованого розчину амоніаку. У центрі хроматограми з розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ спостерігають утворення чорної плями. Хроматограма з розчином $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ має вигляд жовтого кільця. Хроматограму з розчином $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ обробляють за допомогою пензлика, який змочують розчином реактиву Чугаєва: проводять по хроматограмі від її центру до периферії. Спостерігають утворення зони червоно-

го кольору. Потім одержують за аналогічною методикою хроматограму із сумішшю $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчинів нітратів Bi^{3+} , Hg_2^{2+} та Ni^{2+} .

Хроматограму проявляють, як описано вище. Порівнюють хроматограми $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчинів нітратів і досліджуваної суміші. Роблять висновок про склад досліджуваного розчину.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ АБО КАЛІЮ ХЛОРИДУ
МЕТОДОМ ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

В основу методу іонообмінної хроматографії покладено реакцію обміну іонами між розчинами та сорбентами. Як сорбенти використовують іонообмінники, які мають активні групи, що здатні до обміну іонами з розчину.

Реактиви

Кислота хлоридна, 2 моль/дм^3 розчин;
натрію гідроксид, 2 моль/дм^3 розчин;
кислота хлоридна, $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчин;
натрію гідроксид, $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчин;
індикатор — метиловий оранжевий, спиртовий розчин
фенолфталеїну.

Регенерація іонітів

Для підготовки (регенерації) катіоніта (КУ-1) і аніоніта (АВ-17) через колонку пропускають по $25\text{--}30 \text{ см}^3$ 2 моль/дм^3 розчинів HCl або NaOH , відповідно, із швидкістю $1 \text{ см}^3/\text{хв}$. Потім іоніт відмивають від надлишку кислоти або лугу дистильованою водою. Повноту відмивання перевіряють за універсальним індикатором. Для цього краплю розчину, який витікає з колонки, поміщають на смужку індикаторного паперу.

Забарвлення індикаторного паперу має співпадати із забарвленням, яке дає дистильована вода.

Методика виконання роботи

Наважку досліджуваного калію або натрію хлориду розчиняють у $15\text{--}20 \text{ см}^3$ дистильованої води. Досліджуваний розчин кіль-

кісно вносять у підготовлену колонку і пропускають із швидкістю $1 \text{ см}^3/\text{хв}$. Розчин, що витікає з колонки, збирають в конічну колбу для титрування.

Для вимивання кислоти або лугу, що виділяється, через іоніт пропускають окремими порціями $80\text{—}100 \text{ см}^3$ дистильованої води. Нову порцію ($5\text{—}10 \text{ см}^3$) додають після того, як рідина в колонці сягне рівня $1\text{—}2 \text{ см}$ над шаром іоніту. Повноту вимивання перевіряють за універсальним індикатором.

Розчин кислоти або лугу, що виділився, титрують, відповідно, стандартними розчинами лугу або кислоти. Розрахунки вмісту (%) досліджуваної речовини проводять за формулою:

$$\% \text{NaCl (KCl)} = \frac{M_T \cdot V_T \cdot E_{\text{M NaCl (KCl)}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{H}}}.$$

Лабораторна робота № 4

АНАЛІЗ СУМІШІ НАСИЧЕНИХ АЛКАНІВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

В газовій хроматографії компоненти суміші пересуваються по колонці з потоком газу-носія (рухома фаза). Суміш розподіляється між газом-носієм та нелетким розчинником (нерухома фаза). Компоненти, згідно зі своїми коефіцієнтами розподілу, селективно утримуються нерухомою фазою до виникнення окремих смуг. Ці смуги виносяться з колонки потоком газу-носія та реєструються детектором у вигляді сигналів, які залежать від часу.

Реактиви

Гексан, гептан, октан, етанол;
суміш насичених алканів в етанолі
з відомою масовою часткою;
невідомі суміші;
гідроген, повітря, нітроген.

Методика виконання роботи

Готують хроматографічну колонку до роботи. Установлюють її в хроматограф, піддають термообробці і продуву, підключають до

детектора. Задають умови хроматографування. Мікрошприцем відбирають пробу кожної з речовин об'ємом 2 мм^3 і вводять до випарника. Знімають хроматограму для визначення часу утримання компонентів суміші.

Мікрошприцем відбирають пробу суміші насичених алканів об'ємом 2 мм^3 і вводять до випарника. Потім хроматографують пробу невідомої суміші.

Визначають склад суміші і масову відсоткову частку одного з компонентів (за вибором викладача).

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що таке хроматографічні методи? Їх класифікація.
3. Дайте визначення понять: рухома та нерухома фаза. Яким вимогам вони мають відповідати?
4. На чому ґрунтується метод теоретичних тарілок?
5. Що покладено в основу кінетичної теорії?
6. Які засоби використовують для визначення ефективності хроматографічного розподілу?
7. На чому ґрунтується рідинна хроматографія? В яких сферах її застосовують?
8. На чому ґрунтується газова хроматографія? В яких сферах її застосовують?
9. Як ідентифікують речовини в адсорбційній хроматографії?
10. Якими методами в адсорбційній хроматографії проводять кількісне визначення речовин?
11. На чому ґрунтується паперова хроматографія? В яких сферах її застосовують?
12. На чому ґрунтується тонкошарова хроматографія? В яких сферах її застосовують?
13. Як виконують якісний аналіз методом розподільної хроматографії?
14. Як виконують кількісний аналіз методом розподільної хроматографії?
15. На чому ґрунтується осадова хроматографія? В яких сферах її застосовують?
16. На чому ґрунтується іонообмінна хроматографія? В яких сферах її застосовують?
17. Що таке іоніти? Як визначаються: статична обмінна місткість іоніту; динамічна місткість іоніту?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

1. Катіонообмінна колонка насичена катіонами феруму (III). Необхідно перевести іонообмінник у Н-форму, промиваючи його кислотою. У аналітика є 6 моль/дм³ розчин HCl і 6 моль/дм³ розчин H₂SO₄. Якою кислотою краще скористатися?

2. Значення R_f препарату дорівнює 0,50 на першому зразку сорбенту. Потім, за таких же умов, був використаний другий зразок сорбенту і було знайдено, що $R_f = 0,40$ для того ж самого препарату. Який зразок сорбенту більш активний? Якому зразкові віддати перевагу?

3. З води необхідно відділити K^+ та Na^+ з використанням катіонообмінника, а катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} треба залишити. При цьому виникли певні проблеми. Як їх уникнути?

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Аналитическая химия: Учебное пособие для студентов фармацевтических вузов и факультетов III—IV уровней аккредитации: Пер. з укр./ В. В. Болотов, А. Н. Гайдукевич, Е. Н. Свечникова и др.; Под общей ред. В. В. Болотова. — Х.: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2001.— 456 с.

2. Аналитическая химия в схемах и таблицах: Справочник для студ. фармацевт. вузов / В. В. Болотов, Т. В. Жукова, Е. Е. Микитенко, Е. Н. Свечникова, Ю. В. Сыч, Т. А. Костина, И. Ю. Петухова, В. П. Мороз; Под общ. ред. В. В. Болотова. — Х.: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2002.— 172 с.

3. Аналітична хімія. Навчальний посібник / О. М. Гайдукевич, В. В. Болотов, Ю. В. Сич, К. В. Динник, М. А. Зареченський, Т. В. Жукова, О. М. Свечнікова, О. Є. Микитенко, С. В. Колісник. — Х.: Основа; Вид-во НФАУ, 2000.— 432 с.

4. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр» — 1-е вид. — Харків: РІРЕГ, 2001.— 556 с.

5. *Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.* Аналитическая химия: Физико-химические методы анализа. — М.: Высш. шк., 1991.— 256 с.

6. Конспект лекцій по аналітичній хімії (якісний аналіз) для студентів II курсу / В. В. Болотов, Е. В. Динник, Т. В. Жукова, Е. Г. Кизим, С. В. Колесник, Т. А. Костина, Е. Е. Микитенко, И. Ю. Петухова, Ю. В. Сыч; Под общ. ред. В. В. Болотова. — Х.: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2002.— 164 с.

7. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1989.— 447 с.

8. Основы аналитической химии: В 2 кн.: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.; Под ред. Ю. А. Золотова.— М.: Высш. шк., 1996.— Кн.1.— 383 с.; Кн. 2.— 461 с.

9. *Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В.* Аналитическая химия: В 2 кн. — М.: Химия, 1990.— Кн. 1.— 480 с.; Кн. 2.— 460 с.

10. *Пономарев В. Д.* Аналитическая химия: В 2 ч.— М.: Высш. шк., 1982.— Ч. 1.— 304 с; Ч. 2.— 303 с.

11. Практическое руководство по аналитической химии / Под ред. А. Н. Гайдукевича. — В 3 ч.— Ч. 1. Качественный анализ; Ч. 2. Количественный анализ; Ч. 3. Инструментальные методы анализа.— Х.: Изд-во УкрФА, 1994. — Ч. 1.— 193 с., Ч. 2.— 263 с.; Ч. 3.— 236 с.

Додаткова

1. *Коренман И. М.* Методы количественного химического анализа.— М.: Химия, 1989.— 124 с.

2. *Коренман И. М.* Новые титриметрические методы.— М.: Химия, 1983.— 176 с.

3. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии: В 3 кн.— М.: Химия, 1976.— Кн. 1.— 471 с.; Кн. 2.— 479 с.; Кн. 3.— 487 с.

4. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа.— М.: Мир, 1989.— 608 с.

5. *Янсон Э. Ю., Путинь Я. К.* Теоретические основы аналитической химии.— М.: Высш. шк., 1980.— 261 с.

ЗМІСТ

Вступ	3
Техніка безпеки під час роботи в лабораторії аналітичної хімії.....	4
Засоби негайної допомоги при нещасних випадках	5
Частина I. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	7
Катіони I аналітичної групи (K^+, Na^+, NH_4^+)	9
Завдання для самостійної роботи студентів	9
Лабораторні роботи	11
№ 1. Реакції катіонів I аналітичної групи	11
№ 2. Систематичний хід аналізу катіонів I аналітичної групи	13
Контрольні питання	15
Ситуаційні задачі	15
Катіони II аналітичної групи (Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+})	16
Завдання для самостійної роботи студентів	16
Лабораторні роботи	17
№ 1. Реакції катіонів II аналітичної групи	17
№ 2. Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи ...	19
Контрольні питання	20
Ситуаційні задачі	20
Катіони III аналітичної групи (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+})	20
Завдання для самостійної роботи студентів	21
Лабораторні роботи	22
№ 1. Реакції катіонів III аналітичної групи	22

№ 2. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи .	23
<i>Контрольні питання</i>	25
<i>Ситуаційні задачі</i>	25
Систематичний хід аналізу суміші катіонів I—III аналітичної групи (NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺)	26
Завдання для самостійної роботи студентів	26
Лабораторна робота	
Систематичний хід аналізу суміші катіонів I—III аналітичних груп	28
<i>Контрольні питання</i>	32
<i>Ситуаційні задачі</i>	33
Катіони IV аналітичної групи (Al³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Sn²⁺, Sn (IV), As (III), As (V))	33
Завдання для самостійної роботи студентів	34
Лабораторні роботи	35
№ 1. Реакції катіонів IV аналітичної групи	35
№ 2. Систематичний хід аналізу катіонів IV аналітичної групи .	38
<i>Контрольні питання</i>	39
<i>Ситуаційні задачі</i>	39
Катіони V аналітичної групи (Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Sb (III), Sb (V))	40
Завдання для самостійної роботи студентів	40
Лабораторні роботи	42
№ 1. Реакції катіонів V аналітичної групи	42
№ 2. Систематичний хід аналізу катіонів V аналітичної групи	45
<i>Контрольні питання</i>	46
<i>Ситуаційні задачі</i>	47
Катіони VI аналітичної групи (Cu²⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺)	47
Завдання для самостійної роботи студентів	48
Лабораторні роботи	49
№ 1. Реакції катіонів VI аналітичної групи	49
№ 2. Систематичний хід аналізу катіонів VI аналітичної групи ..	50
<i>Контрольні питання</i>	51
<i>Ситуаційні задачі</i>	52

Систематичний хід аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп	52
Завдання для самостійної роботи студентів	53
Лабораторна робота	
Систематичний хід аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп	53
<i>Контрольні питання</i>	58
<i>Ситуаційні задачі</i>	58
Аніони. Класифікація аніонів.	
Аніони I, II аналітичних груп	59
Завдання для самостійної роботи студентів	59
Лабораторні роботи	60
№ 1. Реакції аніонів I аналітичної групи	60
№ 2. Реакції аніонів II аналітичної групи	64
<i>Контрольні питання</i>	65
<i>Ситуаційні задачі</i>	66
Аніони III аналітичної групи (NO²⁻, NO³⁻, CH₃COO⁻).	
Особливі випадки в аналізі аніонів	66
Завдання для самостійної роботи студентів	66
Лабораторна робота	
Реакції аніонів III аналітичної групи	67
<i>Контрольні питання</i>	69
<i>Ситуаційні задачі</i>	69
Хід аналізу суміші аніонів	70
Завдання для самостійної роботи студентів	70
Лабораторна робота	
Хід аналізу суміші аніонів I—III аналітичних груп	71
<i>Контрольні питання</i>	75
<i>Ситуаційні задачі</i>	76
Аналіз суміші невідомого складу	76
Завдання для самостійної роботи студентів	76
Лабораторна робота	
Аналіз суміші невідомого складу	77
<i>Контрольні питання</i>	80
<i>Ситуаційні задачі</i>	80

Частина II. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	82
Гравіметричний аналіз	83
Завдання для самостійної роботи студентів	84
Лабораторні роботи	85
№ 1. Визначення масової відсоткової частки сульфат-іонів у магнію сульфаті гравіметричним методом осадження	85
№ 2. Визначення масової відсоткової частки вологи у досліджуваній речовині методом непрямої відгонки	87
№ 3. Визначення масової відсоткової частки вологи в каоліні методом непрямої відгонки	88
Контрольні питання	89
Ситуаційні задачі	89
Титриметричні методи аналізу	90
Завдання для самостійної роботи студентів	90
Лабораторна робота	
Калібрування мірного посуду. Перевірка місткості мірної колби на 100 см ³	92
Контрольні питання	93
 Кислотно-основне титрування	
Приготування і стандартизація розчинів кислоти хлоридної та натрію гідроксиду	94
Завдання для самостійної роботи студентів	94
Лабораторні роботи	95
№ 1. Приготування 0,1 моль/дм ³ розчинів натрію гідроксиду та кислоти хлоридної	95
№ 2. Стандартизація розчину кислоти хлоридної за натрію тетраборатом	96
№ 3. Стандартизація розчину натрію гідроксиду за стандартним розчином кислоти хлоридної	98
Контрольні питання	99
Ситуаційні задачі	99
Визначення індивідуальних речовин методом кислотно-основного титрування	100
Завдання для самостійної роботи студентів	101
Лабораторні роботи	102
№ 1. Визначення масової відсоткової частки кислоти шавлевої	102

№ 2. Визначення масової відсоткової частки натрію гідрокарбонату	103
<i>Контрольні питання</i>	103
<i>Ситуаційні задачі</i>	104
Визначення індивідуальних речовин та сумішей з фіксуванням двох точок еквівалентності	104
Завдання для самостійної роботи студентів	105
Лабораторні роботи	106
№ 1. Визначення масової відсоткової частки натрію гідроксиду та натрію карбонату в суміші	106
№ 2. Визначення масової відсоткової частки натрію гідроксиду та натрію гідрокарбонату в суміші	107
№ 3. Визначення масової відсоткової частки натрію карбонату та натрію гідрокарбонату в суміші	108
<i>Контрольні питання</i>	110
<i>Ситуаційні задачі</i>	110
Зворотне титрування	110
Завдання для самостійної роботи студентів	111
Лабораторні роботи	112
№ 1. Визначення грамового вмісту амоніаку в розчині	112
№ 2. Визначення грамового вмісту кислоти оцтової в розчині ..	113
<i>Контрольні питання</i>	113
<i>Ситуаційні задачі</i>	114
Титриметричні методи осадження	
Аргентометрія	114
Завдання для самостійної роботи студентів	115
Лабораторні роботи	116
№ 1. Приготування 0,1 моль/дм ³ розчину аргентуму нітрату	116
№ 2. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину аргентуму нітрату за натрію хлоридом	116
№ 3. Визначення масової відсоткової частки калію броміду методом Мора	117
<i>Контрольні питання</i>	117
<i>Ситуаційні задачі</i>	118
Меркуриметрія	118
Завдання для самостійної роботи студентів	119

Лабораторні роботи	119
№ 1. Приготування 1 дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину меркурію (I) нітрату	119
№ 2. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину меркурію (I) нітрату за натрію хлоридом	120
№ 3. Визначення масової відсоткової частки калію хлориду в препараті	121
<i>Контрольні питання</i>	121
<i>Ситуаційні задачі</i>	122

Методи комплексоутворення

Меркуриметрія	122
Завдання для самостійної роботи студентів	123
Лабораторні роботи	123
№ 1. Приготування 1дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину меркурію (II) нітрату	123
№ 2. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину меркурію (II) нітрату за натрію хлоридом	124
№ 3. Визначення масової відсоткової частки калію йодиду в препараті	124
<i>Контрольні питання</i>	125
<i>Ситуаційні задачі</i>	125
Комплексонометрія	126
Завдання для самостійної роботи студентів	126
Лабораторні роботи	127
№ 1. Приготування 1дм ³ 0,02 моль/дм ³ розчину трилону Б	127
№ 2. Стандартизація 0,02 моль/дм ³ розчину трилону Б за цинком металічним	128
№ 3. Визначення загальної твердості води	129
№ 4. Визначення масових відсоткових часток іонів кальцію і магнію при сумісній присутності	129
<i>Контрольні питання</i>	130
<i>Ситуаційні задачі</i>	131

Методи окиснення-відновлення

Перманганатометрія	131
Завдання для самостійної роботи студентів	132
Лабораторні роботи	133

№ 1. Приготування 1 дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину калію перманганату	133
№ 2. Стандартизація розчину калію перманганату за натрію оксалатом	134
№ 3. Визначення вмісту гідрогену пероксиду в об'ємі мірної колби	134
№ 4. Визначення масової відсоткової частки феруму (II) в солі Мора	135
№ 5. Визначення масової відсоткової частки кальцію лактату в препараті	136
<i>Контрольні питання</i>	137
<i>Ситуаційні задачі</i>	138
Йодомерія	138
Завдання для самостійної роботи студентів	139
Лабораторні роботи	140
№ 1. Приготування 1 дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину натрію тіосульфату	140
№ 2. Стандартизація розчину натрію тіосульфату за калію дихроматом	141
№ 3. Приготування 1 дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину йоду	142
№ 4. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину йоду за стандартним розчином натрію тіосульфату	142
Визначення відновників йодомеричним методом	143
№ 5. Визначення масової відсоткової частки натрію арсеніту в препараті	143
№ 6. Визначення масової відсоткової частки кислоти аскорбінової в препараті	144
№ 7. Визначення масової відсоткової частки формальдегіду в формаліні (зворотне титрування)	144
Визначення окисників йодомеричним методом	146
№ 8. Визначення масової відсоткової частки йоду в препараті ..	146
№ 9. Визначення масової відсоткової частки купруму (II) сульфату	146
№ 10. Визначення масової відсоткової частки калію перманганату	148
<i>Контрольні питання</i>	149
<i>Ситуаційні задачі</i>	149
Броматометрія	150
Завдання для самостійної роботи студентів	150
Лабораторні роботи	151

№ 1. Приготування 1 дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину калію бромату ..	151
№ 2. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину калію бромату	151
№ 3. Визначення масової відсоткової частки арсену (III) оксиду в препараті	152
№ 4. Визначення масової відсоткової частки стрептоциду в препараті	153
<i>Контрольні питання</i>	154
<i>Ситуаційні задачі</i>	155
Йодхлориметрія	155
Завдання для самостійної роботи студентів	156
Лабораторні роботи	157
№ 1. Приготування 1 дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину йоду монохлориду	157
№ 2. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину йоду монохлориду за стандартним розчином натрію тіосульфату	157
№ 3. Визначення масової відсоткової частки натрію сульфату ...	158
№ 4. Визначення масової відсоткової частки антипірину в препараті	159
№ 5. Визначення масової відсоткової частки калію йодиду (метод заміщення)	160
<i>Контрольні питання</i>	161
<i>Ситуаційні задачі</i>	161
Нітритометрія	162
Завдання для самостійної роботи студентів	162
Лабораторні роботи	163
№ 1. Приготування 0,1 моль/дм ³ розчину натрію нітриту	163
№ 2. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину натрію нітриту за кислотою сульфаніловою	164
№ 3. Визначення масової відсоткової частки кислоти сульфамінової в препараті	165
№ 4. Визначення масової відсоткової частки стрептоциду в препараті	165
<i>Контрольні питання</i>	166
<i>Ситуаційні задачі</i>	167
Цериметрія	167
Завдання для самостійної роботи студентів	168
Лабораторні роботи	168
№ 1. Приготування 1 дм ³ 0,1 моль/дм ³ розчину церію (IV) сульфату	168

№ 2. Стандартизація 0,1 моль/дм ³ розчину церію (IV) сульфату за стандартним розчином натрію тіосульфату	169
№ 3. Визначення масової відсоткової частки феруму (II) сульфату	170
№ 4. Визначення масової відсоткової частки кислоти аскорбінової в препараті	171
<i>Контрольні питання</i>	171
<i>Ситуаційні задачі</i>	172
Хроматометрія	172
Завдання для самостійної роботи студентів	173
Лабораторні роботи	173
№ 1. Приготування 0,1 моль/дм ³ розчину калію дихромату	173
№ 2. Визначення масової відсоткової частки феруму (II) сульфату	174
<i>Контрольні питання</i>	175
<i>Ситуаційні задачі</i>	175
Частина III. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	176
Молекулярна абсорбційна спектроскопія	176
Завдання для самостійної роботи студентів	177
Лабораторні роботи	179
№ 1. Визначення масової відсоткової частки калію дихромату методом фотоколориметрії	179
№ 2. Визначення масової відсоткової частки калію перманганату методом фотоколориметрії	181
№ 3. Визначення масової відсоткової частки іонів Fe ³⁺ методом фотоколориметрії	183
<i>Контрольні питання</i>	185
<i>Ситуаційні задачі</i>	185
Рефрактометрія	186
Завдання для самостійної роботи студентів	186
Лабораторні роботи	188
№ 1. Контроль якості приготованих розчинів	188
№ 2. Визначення масової відсоткової частки глюкози у водних розчинах	188
№ 3. Визначення масової відсоткової частки калію броміду або уротропіну у водних розчинах	190
№ 4. Визначення масової відсоткової частки етанолу в спиртово-водних розчинах рефрактометричним методом	190

№ 5. Визначення концентрацій кальцію хлориду і натрію броміду в суміші поєднанням об'ємного та рефрактометричного методів аналізу	192
<i>Контрольні питання</i>	193
<i>Ситуаційні задачі</i>	194
Поляриметрія	194
Завдання для самостійної роботи студентів	195
Лабораторні роботи	196
№ 1. Визначення ступеня чистоти глюкози і кислоти аскорбінової за величинами питомого обертання	196
№ 2. Ідентифікація право- та лівообертаючої камфори	197
№ 3. Визначення масової відсоткової частки глюкози в розчині	198
<i>Контрольні питання</i>	198
<i>Ситуаційні задачі</i>	199
Потенціометрія	199
Завдання для самостійної роботи студентів	200
Лабораторні роботи	202
№ 1. Потенціометричне визначення рН розчинів	202
№ 2. Визначення масової відсоткової частки нітрат-іонів у твердій пробі методом іонометрії	203
№ 3. Визначення масової відсоткової частки Fe ²⁺ методом потенціометричного титрування	204
№ 4. Визначення концентрації (г/см ³) хлоридної і борної кислот у суміші методом потенціометричного титрування	206
<i>Контрольні питання</i>	207
<i>Ситуаційні задачі</i>	208
Кондуктометрія	208
Завдання для самостійної роботи студентів	209
Лабораторні роботи	212
№ 1. Визначення концентрації сульфатної та оцтової кислот у суміші методом низькочастотного кондуктометричного титрування	212
№ 2. Визначення масової відсоткової частки KCl та KI в суміші методом низькочастотного кондуктометричного титрування	213
№ 3. Визначення концентрації кислоти хлоридної методом високочастотного титрування	214

<i>Контрольні питання</i>	215
<i>Ситуаційні задачі</i>	216
Хроматографія	216
Завдання для самостійної роботи студентів	217
Лабораторні роботи	221
№ 1. Ідентифікація риванолу методом тонкошарової хроматографії (ТШХ)	221
№ 2. Розділення і виявлення Hg_2^{2+} , Vl^{3+} , Ni^{2+} методом осадової хроматографії на папері	222
№ 3. Визначення масової відсоткової частки натрію або калію хлориду методом іонообмінної хроматографії	223
№ 4. Аналіз суміші насичених алканів методом газової хроматографії	224
<i>Контрольні питання</i>	225
<i>Ситуаційні задачі</i>	226
Література	227

Навчальне видання

БОЛОТОВ Валерій Васильович
СИЧ Юлія Василівна
СВЄЧНІКОВА Олена Миколаївна
КОЛІСНИК Сергій Вікторович
КИЗИМ Олена Георгіївна
ЖУКОВА Тамара Володимирівна
ЗАРЕЧЕНСЬКИЙ Михайло Анатолійович
БЕРЕЖНА Тетяна Анатоліївна

ПРАКТИКУМ

з аналітичної хімії

*Навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів*

За редакцією
професора В. В. БОЛОТОВА

Відповідальна за випуск *Тетяна Озацька*
Редактор *Валентина Мац, Василь Алохрев*
Художній редактор *Яків Ярешко*
Технічний редактор *Михайло Дубик*
Коректор *Лора Мокроусова*

Підписано до друку 15.12.2003. Формат 60×19/16. Папір офсетний. Гарнітура TimesET. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 15,00 + 0,25 форз. Ум. фарбовідб. 15,00 + 1,00 форз. Обл.-вид. арк. 16,06. Наклад 2000 пр. Зам. 875.

Видавництво Національного фармацевтичного університету.
61002, Харків, вул. Пушкінська, 63.
Свідоцтво серії ДК № 33 від 04.04.2000.

ТОВ «Золоті сторінки».
61145, Харків, вул. Космічна, 26.
Свідоцтво серії ДК № 276 від 12.12.2000.

Редакційно-видавничу та додрукарську підготовку виконано
Харківським державним редакційно-видавничим підприємством «Оригінал».
61022, Харків, пл. Свободи, 5, Держпром, 6-й під'їзд, 6-й поверх.
Тел.: (057) 705-50-03, 705-50-04.
Свідоцтво серії ДК № 584 від 04.09.2001.