

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

# **АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ**

**Методичні рекомендації  
до лабораторних робіт з дисципліни «Аналітична хімія» для студентів  
нехімічних спеціальностей під час дистанційного навчання**

Харків  
2020

УДК 543 (075.8)

Л47

**Рецензенти:**

**І. М. В'юник** – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

**М. О. Мчедлов-Петросян** – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

**Г. Г. Якубовська** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник лабораторії тугоплавких сцинтиляційних матеріалів (2302-02) Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

*Затверджено до друку рішенням Науково-методичної ради  
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна  
(протокол № \_\_\_ від \_\_\_\_\_ 2020 р.)*

Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : методичні рекомендації до лабораторних робіт з дисципліни «Аналітична хімія» для студентів нехімічних спеціальностей під час дистанційного навчання / уклад. Н. О. Леонова, О. Ю. Коновалова, О. І. Юрченко. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. – 65 с.

Методичні рекомендації розроблено для студентів нехімічних спеціальностей, що вивчають курс «Аналітична хімія» дистанційно. Кожний розділ рекомендацій містить скорочений теоретичний вступ, опис лабораторних робіт та результати до кожної з них, а також завдання та задачі для самоконтролю. Методичні рекомендації допоможуть у освоєнні матеріалу таких розділів аналітичної хімії, як: якісний аналіз, математична обробка результатів вимірювань, титриметричний аналіз (кисотно-основна, комплексонометрична та окисно-відновна титриметрія), електрохімічні (потенціометрія) та спектроскопічні (атомно-абсорбційна спектроскопія та спектрофотометрія) методи аналізу.

**УДК 543 (075.8)**

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2020

© Н. О. Леонова, О. Ю. Коновалова, О. І. Юрченко, уклад., 2020

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2020

## ЗМІСТ

1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.....	4
Лабораторна робота 1. Реакції катіонів 1-ї та 2-ї груп.....	4
Лабораторна робота 2. Аналіз суміші катіонів 1-ї та 2-ї груп.....	10
Лабораторна робота 3. Реакції катіонів 3-ї та 4-ї груп . . . . .	12
Лабораторна робота 4. Реакції катіонів 5-ї групи . . . . .	17
Лабораторна робота 5. Реакції аніонів.....	20
2. ТЕОРІЯ ПОХИБОК І СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ.....	28
3. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ.....	32
3.1. ТИТРИМЕТРІЯ.....	32
3.1.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ.....	32
Лабораторна робота 6. Стандартизація розчину хлоридної кислоти.....	34
Лабораторна робота 7. Титриметричне визначення амоніаку.....	35
3.1.2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ.....	39
Лабораторна робота 8. Стандартизація розчину ЕДТА. Визначення загальної твердості води.....	41
3.1.3. ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ.....	46
Лабораторна робота 9. Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках.....	48
3.2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.....	51
3.2.1. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ.....	51
Лабораторна робота 10. Вимірювання рН водяних розчинів методом іонометрії.....	51
3.3. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.....	55
3.3.1. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ.....	55
Лабораторна робота 11. Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках та водах.....	55
3.3.2. СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ.....	59
Лабораторна робота 12. Визначення загальної концентрації феруму у воді з <i>o</i> -фенантроліном.....	61
4. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	64

## 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Для виявлення компонентів у складних сумішах застосовують або дробні реакції (із застосуванням селективних методів, заснованих на використанні відповідних реактивів, маскуванні домішок та техніці), або проводять систематичний аналіз, у якому компоненти спочатку дією «групових реагентів», із низькою селективністю, розділяють на групи, у яких потім і виявляють їх окремих представників. *Груповим* може бути реагент, що задовольняє певним вимогам. По-перше, він повинен взаємодіяти з катіоном кількісно (концентрація катіонів у розчині після осадження НЕ повинна перевищувати  $10^{-6}$  моль/л). По-друге, отриманий осад повинен легко розчинятися в кислотах для проведення подальшого аналізу. По-третє, надлишок групового реагенту, що додається, не повинен заважати виявленню іонів, що залишилися в розчині.

У практиці використовують різні групові реагенти, що призвело до виникнення декількох класифікацій. Найвідоміші класифікації для катіонів – сульфідна, кислотно-основна, аміачно-фосфатна. В лабораторному практикумі нами буде використовуватись кислотно-основна класифікація катіонів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Класифікація катіонів за кислотно-основною класифікацією

	Аналітичні групи					
	I $\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	II $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	III $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$	IV $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$	V $\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	VI $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
<i>Груповий реагент</i>	3 моль/л HCl	3 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$	6 моль/л NaOH (KOH) або $\text{NH}_3$ , без надлишку, $\text{H}_2\text{O}_2$	Розчин NaOH (KOH) або 3 моль/л $\text{NH}_3$	Розчин 3 моль/л $\text{NH}_3$ у надлишку	Немає
<i>Продукти реакції груповим реагентом</i>	Хлориди, нерозчинні у воді і в розбавлених кислотах	Сульфати, нерозчинні у воді і в кислотах	Гідроксиди амфотерні, розчинні у надлишку луку	Гідроксиди, нерозчинні у надлишку луку чи у аміачно-амонійному $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ буфері	Гідроксиди, розчинні у аміачно-амонійному $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ буфері	Хлориди, сульфати і гідроксиди, розчинні у воді
<i>Хімічний склад продуктів</i>	Осад $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Осад $\text{BaSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ ( $\text{PbSO}_4$ )	Осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , $\text{Sn}(\text{OH})_4$	Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , $\text{SbO}(\text{OH})_3$	Розчин $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Розчин $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$

### Лабораторна робота 1 Реакції катіонів 1-ї та 2-ї груп

#### Реакції катіонів 1 групи

До катіонів 1-ї аналітичної групи відносять  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Hg}_2^{2+}$  (останній – з групою -Hg: Hg-, де атоми Hg пов'язані між собою). Для катіонів цієї групи властиві наступні ознаки:

- розчини катіонів цієї групи безбарвні;

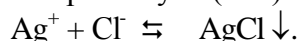
- нітрати і нітрити катіонів 1 групи добре розчинні у воді;
- хлориди, броміди, йодиди, сульфідиди, сульфати, арсеніти, арсенати, хромати, фосфати, карбонати катіонів 1 групи малорозчинні у воді та деякі з них інтенсивно забарвлені.

Рекомендуємо при виконанні експерименту свої спостереження систематизувати у таблицю, приклад оформлення якої наведено у таблиці 2. У стовпчику «Операція» вказують формулу наданого реагенту. Осад позначають літерою **P** (від англ. «precipitate»), розчин літерою **F** (від англ. «fluid»). Необхідно також скорочено записувати колір осаду чи розчину. Кожна з рівноваг кількісно описується константами закону діючих мас (ЗДМ), які відповідно до рекомендацій IUPAC мають свої символічні позначки, у яких, в свою чергу, зашифровано якість реакції, що відбувається. З основними типами реакцій та позначенням їх констант рівноваг можна ознайомитись у посібниках [1, 2].

### 1.1 Аргентум (I), $\text{Ag}^+$

*Срібло – коштовний метал, і усі розчини, що його містять, слід збирати у спеціальну банку.*

**1.1.1 Осадження  $\text{AgCl}(s)$ .** У дві пробірки налейте декілька крапель розчину з  $c(\text{AgNO}_3) = 0.1$  моль/л й по декілька крапель розчину з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л,



Відокремте осади на центрифугу і перевірте повноту осадження іонів срібла, додавши у пробірки по краплі розчину  $\text{HCl}$ . Знову відокремте осади на центрифугу, відберіть розчини піпеткою, промийте осади двічі дистильованою водою і залиште для дослідів 1.1.2 та 1.1.3.

**1.1.2 Розчинення  $\text{AgCl}(s)$  у розчині хлоридної кислоти,  $c(\text{HCl}) = 12$  моль/л.** До осаду, що здобутий у операції 1.1.1, додайте декілька крапель концентрованого розчину  $\text{HCl}$  (або насиченого розчину  $\text{KCl}$ ). Перемішайте паличкою, відокремте на центрифугу. Чи зменшилась кількість осаду?

Частина відокремленого розчину відберіть у пробірку й перемішайте з рівним об'ємом води. Поясніть спостереження зміщенням рівноваги, якщо розведення зменшить вдвічі концентрації як  $[\text{AgCl}_3^{2-}]$ , так і  $[\text{Cl}^-]$ ?

**1.1.3 Розчинення  $\text{AgCl}(s)$  у розчині амоніаку,  $c(\text{NH}_3) = 3$  моль/л.** До осаду, що здобутий у операції 1.1.1 (друга пробірка), додайте, перемішуючи, розчин  $\text{NH}_3$  до повного розчинення. Розділивши розчин на 2 пробірки, у першу з них додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л, а у другу рівний об'єм розчину з  $c(\text{KI}) = 0,5$  моль/л. Запишіть рівняння реакцій і знайдіть їх логарифми констант.

**1.1.4 Забарвлені малорозчинні сполуки аргентуму.** У 3 пробірки внесіть по декілька крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ . У 1-шу додайте рівний об'єм розчину гідроксиду натрію,  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л, а у 2-гу – розчину сульфідиду натрію,  $c(\text{Na}_2\text{S}) = 2$  моль/л, а у 3-ю – розчину хромату калію,  $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,3$  моль/л. Визначте кольори осадів й запишіть рівняння реакцій.

Осади відокремте на центрифугу, промийте водою і у кожному пробірці додайте по декілька крапель розчину з  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л. Перемішайте, визначте зміни. Якщо осад не розчиняється, підігрійте пробірку на водяній бані. Запишіть рівняння реакцій і знайдіть їх логарифми констант.

Таблиця 1.2

## Зразок запису результатів дослідження у лабораторному журналі

Номер досліджу	Об'єкт вивчення	Операція	Результат спостереження	Висновки та рівняння реакцій
1.1.1	Ag <sup>+</sup>	3 моль/л HCl	Р білий	Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ⇌ AgCl ↓, -lg K <sub>s</sub> = 9.74
1.1.2	AgCl ↓	12 моль/л HCl	Р білий → F	1   AgCl ↓ ⇌ Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> , lg K <sub>s</sub> = - 9.74 1   Ag <sup>+</sup> + 3 Cl <sup>-</sup> ⇌ AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , lg β <sub>3</sub> = 6.0 AgCl ↓ + 2 Cl <sup>-</sup> ⇌ AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , lg K = lg K <sub>s</sub> + lg β <sub>3</sub> = - 3.74
	AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , 12 моль/л HCl	Розведено водою	Р білий	Положення рівноваги попередньої реакції зміщується ліворуч, оскільки у ЗДМ, [AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] / [Cl <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = K, знаменник зі ступенем 2, із розведенням розчину зменшується швидше, ніж чисельник.
1.1.3	AgCl ↓	3 моль/л NH <sub>3</sub>	Р білий → F	1   AgCl ↓ ⇌ Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> , lg K <sub>s</sub> = - 9.74 1   Ag <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , lg β <sub>2</sub> = 7.22 AgCl ↓ + 2 NH <sub>3</sub> ⇌ Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> , lg K = lg K <sub>s</sub> + lg β <sub>2</sub> = - 2.52
	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub>	Р білий	1   Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ Ag <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> , -lg β <sub>2</sub> = - 7.22 2   H <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , lg K <sub>H</sub> = 9.24 1   Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ⇌ AgCl ↓, -lg K <sub>s</sub> = 9.74 Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ⇌ AgCl ↓ + 2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , lg K = -lg β <sub>2</sub> + 2lg K <sub>H</sub> - lg K <sub>s</sub> = 21.0
	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	KI	Р світло-жовтий	1   Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ Ag <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> , -lg β <sub>2</sub> = -7.22 1   Ag <sup>+</sup> + I <sup>-</sup> ⇌ AgI ↓, -lg K <sub>s</sub> = 16.08 Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + I <sup>-</sup> ⇌ AgI ↓ + 2NH <sub>3</sub> , lg K = -lg β <sub>2</sub> - lg K <sub>s</sub> = 8.86
1.1.4	Ag <sup>+</sup>	NaOH	Р бурий	Ag <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ (1/2) Ag <sub>2</sub> O ↓ + (1/2) H <sub>2</sub> O, -lg K <sub>s</sub> = 7.71
	Ag <sub>2</sub> O ↓	HNO <sub>3</sub>	Р бурий → F	1   (1/2) Ag <sub>2</sub> O ↓ + (1/2) H <sub>2</sub> O ⇌ Ag <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> , lg K <sub>s</sub> = - 7.71 1   H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O, -lg K <sub>w</sub> = 14.00 (1/2) Ag <sub>2</sub> O ↓ + H <sup>+</sup> ⇌ Ag <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O, lg K = lg K <sub>s</sub> - lg K <sub>w</sub> = 6.21
	Ag <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Р червоно-бурий	2 Ag <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓, -lg K <sub>s</sub> = 11.92
	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓	HNO <sub>3</sub>	Р червоно-бурий	1   Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2 Ag <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , lg K <sub>s</sub> = - 11.92 1   H <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , lg K <sub>H1</sub> = 5.74 [I=1] 1   H <sup>+</sup> + HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , lg K <sub>H2</sub> = - 0.7 [I=1] Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ + 2H <sup>+</sup> ⇌ 2 Ag <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , lg K = lg K <sub>s</sub> + lg K <sub>H1</sub> + lg K <sub>H2</sub> = - 6.88
	Ag <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> S	Р чорний	2 Ag <sup>+</sup> + S <sup>2-</sup> ⇌ Ag <sub>2</sub> S ↓, -lg K <sub>s</sub> = 50.1
	Ag <sub>2</sub> S ↓	HNO <sub>3</sub> , нагрівання	Р чорний → F	3   Ag <sub>2</sub> S ↓ ⇌ 2 Ag <sup>+</sup> + S <sup>2-</sup> , lg K <sub>s</sub> = - 50.1 3   S <sup>2-</sup> - 2 e <sup>-</sup> → S ↓, -lg K <sub>1</sub> = 16.5 2   NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → NO ↑ + 2H <sub>2</sub> O, lg K <sub>2</sub> = 48.7 3Ag <sub>2</sub> S ↓ + 2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> ⇌ 6Ag <sup>+</sup> + 3S ↓ + 2NO ↑ + 4H <sub>2</sub> O, lg K = 3lg K <sub>s</sub> - 3lg K <sub>1</sub> + 2lg K <sub>2</sub> = - 3.4

1.2 Плюмбум (Pb), Pb<sup>2+</sup>

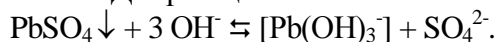
**1.2.1 Осадження PbCl<sub>2</sub>(s).** Внесіть у пробірку декілька крапель розчину з c(Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) = 0.5 моль/л й додайте декілька крапель розчину з c(HCl) = 3 моль/л. Осад відокремте на центрифугі, додайте декілька крапель дистильованої води і нагрійте на киплячій водяній бані, періодично перемішуючи. Охолодіть. Відзначте зміни. Як температура впливає на розчинність?

**1.2.2 Осадження PbI<sub>2</sub>(s).** До декількох крапель розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> додайте декілька крапель розчину KI. Відокремте осад на центрифугі, додайте декілька крапель дистильованої води та розчину оцтової кислоти, c(HAc) = 6 моль/л, нагрійте на киплячій водяній бані, періодично перемішуючи, поки осад не розчиниться. Різко охолодіть, підставивши пробірку під струмінь води, і спостерігайте утворення блискучих золотавих кристалів.

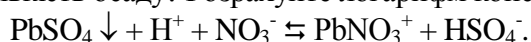
*Умови реакції:* слабо кисле середовище (pH = 3-5), уникати значного надлишку KI, щоб Pb (II) не втрачати у аніонних іодокомплексах.

**1.2.3 Осадження PbSO<sub>4</sub>(s).** У 3 пробірки внесіть по декілька крапель розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, додайте по декілька крапель розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л. Відокремте осад на центрифугі, двічі промийте дистильованою водою й залиште для подальших дослідів.

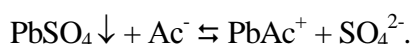
**1.2.4 Розчинність PbSO<sub>4</sub>(s) у лугах.** До осаду, що одержаний у 1-й пробірці досліду 1.2.3, додайте розчин із  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л. Нагрійте на водяній бані, перемішуючи. Відзначте зміни. Розрахуйте логарифм константи ЗДМ реакції



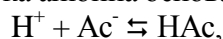
**1.2.5 Розчинність PbSO<sub>4</sub>(s) у нітратній кислоті.** До осаду у 2-й пробірці досліду 1.2.3 додайте декілька крапель розчину із  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л. Нагрійте на водяній бані, перемішуючи. Чи змінилась кількість осаду? Розрахуйте логарифм константи ЗДМ реакції:



**1.2.6 Розчинність PbSO<sub>4</sub>(s) у розчині ацетату амонію.** До осаду, що одержаний у 3-й пробірці досліду 1.2.3, додайте декілька крапель насиченого розчину NH<sub>4</sub>Ac. Нагрійте на водяній бані, перемішуючи. Чи змінилась кількість осаду? Розрахуйте логарифм константи реакції:



**1.2.7 Осадження PbCrO<sub>4</sub>(s).** У 2 окремі гнізда білої крапельної пластинки внесіть по декілька крапель розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. У 1-ше гніздо додайте декілька крапель розчину K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, а у 2-ге – розчини K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та ацетату натрію, NaAc. Упевніться, що осад однаковий (умови осадження – нейтральне або слабкокисло середовище). Запишіть рівняння реакцій, розрахуйте їх логарифми констант, склавши у 2-му випадку відповідну лінійну комбінацію реакцій із довідкової літератури, де роль NaAc – слабка аніонна основа,



що зміщує рівновагу



**1.2.8 Осадження Pb(OH)<sub>2</sub>(s).** До декількох крапель розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л. Осад відокремте на центрифугі, двічі промийте дистильованою водою, скаламутьте, розділіть на 2 частини й залиште для досліду 1.2.9.

**1.2.9 Розчинність Pb(OH)<sub>2</sub>(s) у нітратній кислоті та надлишкові гідроксиду натрію.** До 1-ї порції осаду, що одержаний у досліді 1.2.8, додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л, до 2-ї – розчину з  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л. Чи змінилась кількість осаду? Запишіть рівняння реакцій.

У таблиці 1.3 наведено узагальнюючі реакції катіонів 1-ї аналітичної групи з реактивами, що були використані в лабораторній роботі.

**Таблиця 1.3**

**Продукти реакцій катіонів 1-ї аналітичної групи**

Реактив	Ag <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
HCl (розведена), хлориди	AgCl (s, білий)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s, білий)	PbCl <sub>2</sub> (s, білий)
NaOH, KOH (без надлишку)	Ag <sub>2</sub> O (s, бурий)	HgO (s), Hg (l), сірий	Pb(OH) <sub>2</sub> (s, білий)
розчин NH <sub>3</sub>	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (l), безбарвний	HgNH <sub>2</sub> Cl (s), Hg (l), сірий	Pb(OH) <sub>2</sub> (s, білий)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (розведена)	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s, білий)	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s, білий), із концентрованого розчину	PbSO <sub>4</sub> (s, білий)
KI	AgI (s, жовтий)	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (s, зелений)	PbI <sub>2</sub> (s, жовтий)
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (s, цегляно-червоний)	Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (s, червоний)	PbCrO <sub>4</sub> (s, жовтий)

### Реакції катіонів 2-ї групи

До катіонів 2-ї аналітичної групи відносять Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> та Ba<sup>2+</sup>. Для катіонів цієї групи властиві наступні ознаки:

- хлориди, броміди, йодиди, гідрокарбонати, нітрати, сульфід катіонів 2 групи добре розчинні у воді, тоді як сульфати, фосфати, карбонати, оксалати, хромати малорозчинні у воді;

- у водних розчинах катіони II групи безбарвні і забарвлення їх солей або комплексів обумовлене забарвленням аніона. Наприклад, жовте забарвлення хроматів катіонів 2 групи визначається аніоном  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

## 2.1 Барій (II), $\text{Ba}^{2+}$

**2.1.1 Осадження  $\text{BaSO}_4(s)$ .** У пробірку налейте декілька крапель розчину хлориду барію,  $c(\text{BaCl}_2) = 0.5$  моль/л, і розчин із  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л до повноти осадження. Осад відокремте на центрифугі, промийте двічі дистильованою водою і залиште для наступного досліду.

**2.1.2 Переведення  $\text{Ba}$  (II) із  $\text{BaSO}_4(s)$  у розчин.** До осаду, що здобутий у операції 2.1.1, додайте 2 мл насиченого розчину карбонату натрію,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нагрійте на водяній бані протягом 3-5 хв, перемішуючи скляною паличкою. Охолодивши, додайте 2 мл дистильованої води, перемішайте, дайте відстоятись, відокремте піпеткою прозорий розчин, що містить іон  $\text{SO}_4^{2-}$ . Осад знову обробіть розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , повторивши операції й замінивши зливання розчину відокремленням його на центрифугі. Осад промийте дистильованою водою, щоб повністю відокремити іон  $\text{SO}_4^{2-}$  (повноту перевіряємо, додавши до останньої порції промивної рідини, в окремі пробірці, трохи розчинів  $\text{BaCl}_2$  й  $\text{HNO}_3$ ). До осаду, перемішуючи, додайте декілька крапель оцтової кислоти,  $c(\text{HAc}) = 6$  моль/л. Що відбулося з осадом? Запишіть рівняння реакцій перетворення  $\text{BaSO}_4(s)$  у  $\text{BaCO}_3(s)$  й розчинення  $\text{BaCO}_3(s)$  у  $\text{HAc}$ . Розрахуйте їх  $\lg K$ .

**2.1.3 Осадження  $\text{BaCrO}_4(s)$ .** У 3 окремі гнізда білої крапельної пластинки внесіть по декілька крапель розчину  $\text{BaCl}_2$ . У 1-ше гніздо додайте краплю розчину з  $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0.3$  моль/л, у 2-ге – розчину з  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.3$  моль/л, у 3-тє – розчину з  $c(\text{NaAc}) = 2$  моль/л й краплю з  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.3$  моль/л. Зіставте вигляд і кількість осадів у гніздах.

*Пояснення.* Осад  $\text{BaCrO}_4(s)$  не розчиняється у  $\text{HAc}$ , проте розчиняється у сильних кислотах,  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HCl}$ . Розчин  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , у якому переважає не аніон осаду,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а  $\text{HCrO}_4^-$ ,



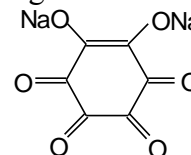
не повністю осаджує іон  $\text{Ba}^{2+}$ . Аніон  $\text{Ac}^-$  слабкої кислоти  $\text{HAc}$  зв'яже  $\text{H}^+$ , зміщуючи праворуч, у бік переважання аніона осаду, рівновагу



Ацетатний буфер з  $\text{HAc}$  і надлишком  $\text{Ac}^-$  забезпечує  $\text{pH} = 4-5$ , у якому переважає іон  $\text{CrO}_4^{2-}$  і осадження  $\text{BaCrO}_4(s)$  стає достатньо повним.

**Порівняння реакції  $\text{Ba}$  (II),  $\text{Sr}$  (II) та  $\text{Ca}$  (II) із хроматом.** Повторіть описані вище операції, замінивши розчин  $\text{BaCl}_2$  на розчини з  $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$  моль/л або з  $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.5$  моль/л. Врахувавши, що  $\lg K_s(\text{Ba}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}) = -9.67$ ,  $\lg K_s(\text{Sr}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}) = -4.44$ ,  $\lg K_s(\text{Ca}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}) = -3.15$ , поясніть, чому  $\text{SrCrO}_4(s)$  та  $\text{CaCrO}_4(s)$  не осаджуються при  $\text{pH} = 4-5$ , реакція є селективною для визначення  $\text{Ba}^{2+}$  в присутності  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$  й може застосовуватися, щоб відокремити  $\text{Ba}^{2+}$  від  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$ . Запишіть рівняння реакцій. Розрахуйте їх  $\lg K$ .

**2.1.4 Утворення родизонату барію.** На фільтрувальний папір нанесіть краплю розчину  $\text{BaCl}_2$  і краплю розчину родизонату натрію, із масовою часткою 0.2 %. На червоно-буру пляму, що утворилася, подійте краплею розчину із  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л. Відзначте зміни забарвлення осаду.



**2.1.5 Осадження  $\text{BaC}_2\text{O}_4(s)$ .** До 2-3 крапель розчину  $\text{BaCl}_2$  додайте 1-2 краплі розчину оксалату амонію,  $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.3$  моль/л. Осад розділіть на 2 частини. До 1-ї додайте декілька крапель розчину із  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л, до 2-ї – декілька крапель розчину з  $c(\text{HAc}) = 6$  моль/л при нагріванні. Що відбувається? Запишіть рівняння реакцій.

## 2.2 Стронцій (II), $\text{Sr}^{2+}$

**2.2.1 Осадження  $\text{SrSO}_4(s)$ .** До декількох крапель розчину з  $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.5$  моль/л у пробірці додайте розчин  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л до повноти осадження. Осад відокремте на центрифугі, промийте двічі дистильованою водою. Залишіть для досліду 2.2.2. Запишіть рівняння реакції.



**2.2.2 Переведення Sr(II) із SrSO<sub>4</sub>(s) у розчин.** Із SrSO<sub>4</sub>(s) повторіть операції й теоретичні обґрунтування, аналогічні описаним у досліді 2.1.2, для BaSO<sub>4</sub>(s). Порівняйте результати.

**2.2.3 Утворення родизонату стронцію.** На фільтрувальний папір нанесіть краплю нейтрального (за універсальним індикаторним папером) розчину  $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.5$  моль/л, поверх неї – краплю розчину родизонату натрію. На утворений червоно-бурий осад родизонату стронцію подійте краплею розчину з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л, спостерігаючи знебарвлення.

Чи можна цією реакцією виявити барій у присутності стронцію? Стронцій у присутності барію? Як позбутися впливу іншого катіона, що може заважати реакції?

### 2.3 Кальцій (II), Ca<sup>2+</sup>

**2.3.1 Осадження CaSO<sub>4</sub>(s).** До декількох крапель розчину з  $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.5$  моль/л додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л. Осад відокремте на центрифугу, промийте дистильованою водою й залиште для досліді 2.3.2. Запишіть рівняння реакцій.

**2.3.2 Переведення Ca(II) із CaSO<sub>4</sub>(s) у розчин.** З осадом CaSO<sub>4</sub>(s) повторіть операції й теоретичні обґрунтування, аналогічні описаним у досліді 2.1.2, для BaSO<sub>4</sub>(s). Порівняйте результати.

**2.3.3 Утворення родизонату кальцію.** На фільтрувальний папір нанесіть краплю розчину  $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$  моль/л, краплю попередньо розведеного розчину NaOH (розводячи розчин із  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л, до його краплі додайте декілька крапель дистильованої води) й краплю розчину родизонату. Якого кольору утворюється осад? Чи можна використовувати цю реакцію, щоб виявити кальцій у присутності барію?

**2.3.4 Осадження CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s).** До декількох крапель розчину  $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.5$  моль/л додайте декілька крапель розчину (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Осад розділити на 2 частини. До 1-ї додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л, до 2-ї – з  $c(\text{HAc}) = 6$  моль/л при нагріванні. Що при цьому відбувається? Запишіть рівняння реакцій. Чи можна дією (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> виявити Ca(II) у присутності Sr(II) та Ba(II)?

**2.3.5 Реакція Ca(II) із гексаціанофератом (III) калію.** У 3 окремі гнізда чорної крапельної пластинки вмістіть: у 1-ше краплю розчину Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, у 2-ге – розчин Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, у 3-тє – розчин BaCl<sub>2</sub>. До кожного гнізда додайте по краплі розчини з  $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 4$  моль/л та з  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0.3$  моль/л. У якому випадку утворився осад і якого кольору?

У таблиці 1.4 наведено узагальнюючі реакції катіонів 2-ї аналітичної групи з реактивами, що були використані в лабораторній роботі.

**Таблиця 1.4**

**Продукти реакцій катіонів 2-ї аналітичної групи**

Реактив	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> та сульфати	BaSO <sub>4</sub> (s, білий)	SrSO <sub>4</sub> (s, білий)	CaSO <sub>4</sub> (s, білий), з концентрованих розчинів або з C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
CaSO <sub>4</sub> (насичений розчин)	BaSO <sub>4</sub> (s, білий), випадає відразу	SrSO <sub>4</sub> (s, білий), каламуть, при нагріванні	-
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	BaCrO <sub>4</sub> (s, жовтий)	SrCrO <sub>4</sub> (s, жовтий)	-
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (в ацетатному буфері)	BaCrO <sub>4</sub> (s, жовтий)	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s, білий)	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s, білий)	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s, білий)
Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (родизонат)	BaC <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (s, цегляно-червоний), після підкислення – рожевий	SrC <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (s, червоно-бурий), розчинний у HCl	(CaOH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (s, фіолетовий), у лужному середовищі

## Лабораторна робота 2

### Аналіз суміші катіонів 1-ї та 2-ї груп

Катіони 1-2-ї груп осаджуємо сумісною дією на об'єкт аналізу розчинів з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л та  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л. Приблизно  $\frac{1}{2}$  об'єкта (розчину з осадом, якщо він є) вмістіть у пробірку. Додаючи  $\text{HCl}$  чи  $\text{NaOH}$ , довести рН до 5-9. Потім додайте подвійний об'єм розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л, перемішайте й відокремте на центрифугу. Додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л, відокремте на центрифугу й упевніться у повноті осадження хлоридів, додаючи ще краплю  $\text{HCl}$  до прозорого розчину над осадом. Уникаємо надлишку  $\text{HCl}$ , щоб запобігти втраті  $\text{Ag}^+$  у комплексі  $\text{AgCl}_3^{2-}$ . Осад може містити хлорид аргентуму та сульфати барію, стронцію, кальцію, а розчин –  $\text{Ca}^{2+}$  та катіони 3-6-ї груп. Суспензію відокремте на центрифугу, осад промийте двічі чи тричі холодною дистильованою водою.

До осаду додайте розчин із  $c(\text{NH}_3) = 15$  моль/л й перемішайте. Відокремлений на центрифугу розчин підкисліть, додаючи  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л. Помутніння, спричинене руйнуванням амінокомплексів й утворенням  $\text{AgCl}(s)$ , є ознакою наявності  $\text{Ag}^+$  у вихідній задачі. Якщо  $\text{Ag}^+$  виявлено, осад обробіть порціями розчину  $\text{NH}_3$ , поки реакція відокремленої порції із  $\text{HNO}_3$  не перестане спричиняти помутніння.

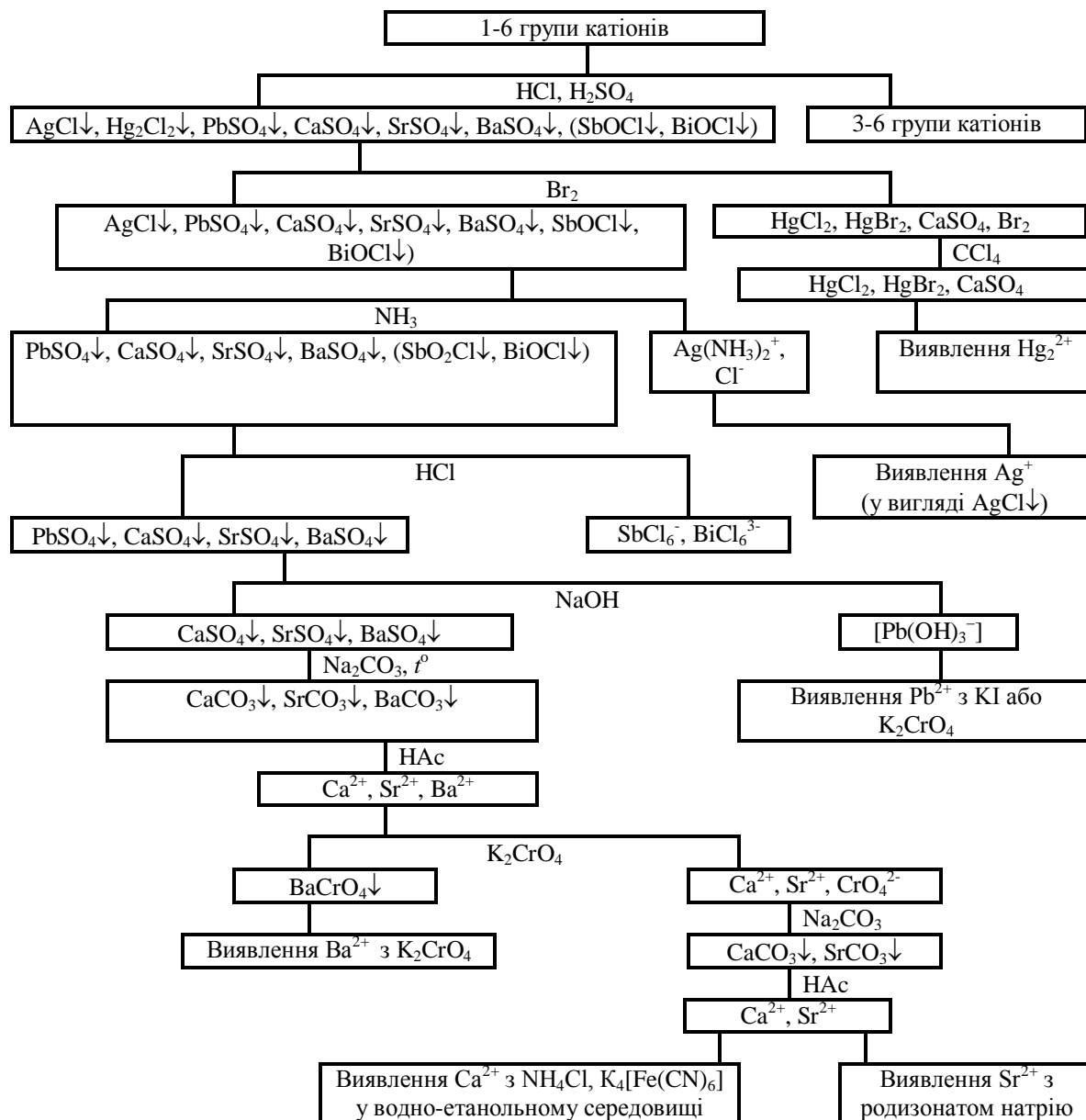
Відокремлюючи  $\text{PbSO}_4(s)$  від осадів сульфатів катіонів 2-ї групи, осад обробіть при нагріванні 1-2 мл розчину із  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л. Якщо осад повністю розчинився, то у вихідній задачі відсутні  $\text{Ba}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$ . Виявляючи  $\text{Pb}^{2+}$ , його гідросокомплекси руйнуємо, додаючи до лужного розчину оцтову кислоту до рН=4-5. До окремих порцій підкисленого розчину додайте розчини  $\text{KI}$  або  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . При наявності  $\text{Pb}^{2+}$  утворюються жовті осадки відповідно  $\text{PbI}_2(s)$  та  $\text{PbCrO}_4(s)$ . Виявивши  $\text{Pb}^{2+}$ , осад сульфатів обробіть новими порціями розчину  $\text{NaOH}$ , поки, за пробою із розчинами оцтової кислоти та  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4(s)$  не відокремиться повністю. Осад, що не розчинився у  $\text{NaOH}$ , може містити  $\text{BaSO}_4(s)$ ,  $\text{SrSO}_4(s)$  та  $\text{CaSO}_4(s)$ . Перетворюючи їх у карбонати, додайте до осаду у 5-6 разів більшу за об'ємом порцію насиченого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і нагрійте на водяній бані. Розчин відокремте, осад обробіть новою порцією  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Цю послідовність операцій повторіть 3-4 рази. Потім відокремлений осад промийте дистильованою водою і розчиніть у 2 мл оцтової кислоти. Якщо осад розчиняється не повністю, збережіть його, щоб перевести у карбонати у разі, якщо не виявите  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{BaSO}_4(s)$  найважче перетворити у карбонат!).

До частини оцтовокислого розчину додайте розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . При наявності барію утворюється жовтий кристалічний осад  $\text{BaCrO}_4(s)$ . Після виявлення  $\text{Ba}^{2+}$  відокремте його з решти оцтовокислого розчину та додайте насичений розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , щоб осадити  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$  (якщо вони присутні) як  $\text{SrCO}_3(s)$  та  $\text{CaCO}_3(s)$ . Впевнившись у повноті осадження, осад промийте водою та розчиніть у невеликій порції оцтової кислоти. Звичайно, якщо  $\text{Ba}^{2+}$  не виявлено, то решту оцтовокислого розчину вживають без додаткової обробки.

В окремих порціях оцтовокислого розчину, що не містить  $\text{Ba}^{2+}$ , виявіть  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$ . Щоб виявити  $\text{Sr}^{2+}$ , спочатку розчин нейтралізуйте  $\text{NH}_3$  (за індикаторним папером), нанесіть декілька його крапель на фільтрувальний папір, додайте краплю розчину родизонату натрію. Утворення червоно-бурої плями свідчить про наявність  $\text{Sr}^{2+}$ . Якщо пляма зникає під впливом розчину з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л, то це підтверджує її походження від родизонату стронцію, а не барію.

Щоб виявити кальцій, краплю оцтовокислого розчину наносять на чорну крапельну пластинку, додають по краплі розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , етанолу та розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Утворення білого осаду свідчить про наявність  $\text{Ca}^{2+}$ .

## Схема ходу систематичного аналізу катіонів 1-ї та 2-ї груп



**Звітна картка.** Результати дослідження оформіть у звітну картку, зразок якої наведено у таблиці 1.5. Позначення, що застосовують у цій лабораторній роботі, такі, як у лабораторній роботі 1. Але, оскільки тепер склад об'єкта наперед невідомий, ці позначення вживають не тільки у стовпчику таблиці «Результат», а й у стовпчику «Об'єкт». Конкретизуючи, який саме розчин чи осад вжито, згадані позначення у стовпчику «Об'єкт» супроводжують числом – номером операції, у якій здобуто певний осад чи розчин (цей номер запозичують з першого стовпчика). Для вихідних осаду та розчину вживають номер 0, так що позначення для них мають вигляд **P0** та **F0** відповідно. Якщо для досліду беруть частину осаду чи розчину, то перед відповідним символом ставлять літеру **p** (скорочення від англ. «part»). Так з'являються позначення, такі як **pF6**. Цілков зрозумілими є й припустимі позначення, такі як  $\frac{1}{2}$  **F6**.

Приклад звітної картки для систематичного аналізу катіонів 1-ї та 2-ї груп

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
1	pF0	індикатор	забарвлений	pH~5	-	-
2	pP0 + pF0	3 моль/л HCl, 3 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Р білий	Є 1-2 група	AgCl, PbSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup>
3	P2	15 моль/л NH <sub>3</sub>	Р лишився		PbSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub>	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>
4	F3	3 моль/л HNO <sub>3</sub>	Р білий	Є Ag <sup>+</sup>	AgCl	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
5	P3	6 моль/л NaOH	Р лишився		BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub>	Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup>
6	F5	НАс	-	pH=4-5	-	Pb <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , Ac <sup>-</sup>
7	pF6	KI	Р жовтий	Є Pb <sup>2+</sup>	PbI <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , Γ
		K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Р жовтий		PbCrO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
8	P5	Насичений Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , t°	Р залишився		BaCO <sub>3</sub> , SrCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
9	P8	НАс	Р		частина BaSO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup>
10	F9	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Р жовтий	Є Ba <sup>2+</sup>	BaCrO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ac <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
11	F10	Насичений Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Р білий	-	SrCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
12	P11	НАс	F	-	-	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ac <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub>
13	F12	3 моль/л NH <sub>3</sub>	-	pH~7	-	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ac <sup>-</sup>
14	pF13	Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Р червоно-бурий	Є Sr <sup>2+</sup>	частина BaSO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup>
15	P14	3 моль/л HCl	Р → F			Sr <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>
16	pF13	NH <sub>4</sub> Cl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Р білий	Є Ca <sup>2+</sup>	Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }	Sr <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ac <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>
<b>Висновок: у об'єкті виявлено катіони Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> та Ca<sup>2+</sup>.</b>						

### Лабораторна робота 3 Реакції катіонів 3-ї та 4-ї груп

#### Реакції катіонів 3-ї групи

Для катіонів 3 групи, за винятком Zn<sup>2+</sup> і Al<sup>3+</sup>, характерна змінна ступінь окислення Cr<sup>3+/6+</sup>, Sn<sup>2+/4+</sup>, As<sup>3+/5+</sup>. Груповим реагентом на 3 групу катіонів є розчин гідроксиду натрію в присутності пероксиду водню. В цьому випадку всі іони змінного ступеня окислення знаходяться у вищому ступені окислення. Для катіонів цієї групи характерні наступні ознаки:

- малорозчинні гідроксиди катіонів 3 групи розчинні в надлишку сильних основ;
- розчини солей цинку та алюмінію безбарвні, мають в результаті гідролізу кислу реакцію середовища. До малорозчинних сполук відносяться гідроксиди, фосфати та ін.;
- розчини солей хрому забарвлені: розчинні солі хрому (III) мають забарвлення від зеленого до фіолетового, іони хрому (VI) утворюють в лужному середовищі аніони CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> жовтого кольору і в кислому середовищі аніони Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> помаранчевого кольору. Зі сполук хрому (III) малорозчинними є гідроксиди, фосфати, зі сполук хрому (VI) малорозчинними є хромати барію, свинцю, срібла, вісмуту, ртуті і т.д.;

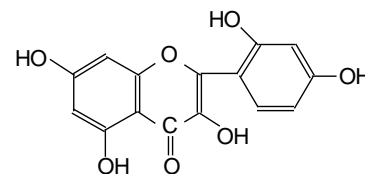
- гідроксипохідні іона Sn (II) характеризуються переважно основними властивостями. Проте вони помітно гідролізуються у водних розчинах і можуть утворювати станіти (наприклад, Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>4</sub>]). Гідроксипохідні іона Sn (IV) амфотерні, при дії надлишку лугу утворюються станати (наприклад, Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>]). Солі стануму (II) та стануму (IV) добре розчиняються в розчинах хлоридної кислоти з утворенням комплексних іонів [SnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> і [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Розчини солей стануму, а також більшість малорозчинних сполук (гідроксиди, основні

солі і кислоти) безбарвні. Характерне забарвлення мають сульфіді стануму: сульфід стануму (II) – темно-коричневий, а сульфід стануму (IV) – жовтий.

### 3.1 Алюміній (III), Al<sup>3+</sup>

**3.1.1 Осадження Al(OH)<sub>3</sub>(s), його амфотерність.** У пробірку налейте декілька крапель розчину Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> й додайте декілька крапель розчину аміаку. Розчин з осадом розділіть на 2 пробірки. Осади відокремте на центрифугі, промийте. У 1-шу пробірку додайте розчин із c(HNO<sub>3</sub>) = 3 моль/л, а у 2-гу – розчин із c(NaOH) = 6 моль/л до розчинення. До розчину в 2-й пробірці додайте рівний об'єм розчину NH<sub>4</sub>Cl й нагрійте суміш на водяній бані. Запишіть рівняння реакцій.

**3.1.2 Реакція Al(III) із морином.** Нанесіть на фільтрувальний папір краплю насиченого спиртового розчину (бажано нещодавно приготованого) морины, жовтого барвника з екзотичних дерев, підсушіть й нанесіть на неї краплю розчину Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Папір опроміньте УФ світлом. Відзначте колір флуоресценції лаку Al(OH)<sub>3</sub> із морином.



### 3.2 Цинк (II), Zn<sup>2+</sup>

**3.2.1 Осадження Zn(OH)<sub>2</sub>(s) та його амфотерність.** Виходячи з розчину Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, здійсніть операції, вказані у досліді 3.1.1 для Al(OH)<sub>3</sub>. Відзначте схожість та різницю у результатах. Які комплекси цинку (II), що не характерні для алюмінію (III), обумовлюють різницю? Запишіть рівняння реакцій і знайдіть їх lg K.

**3.2.2 Реакція Zn (II) із (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>.** *Пересторога:* залишки солей ртуті (отрута!), що входить до складу реактиву, зливати у спеціальний посуд.

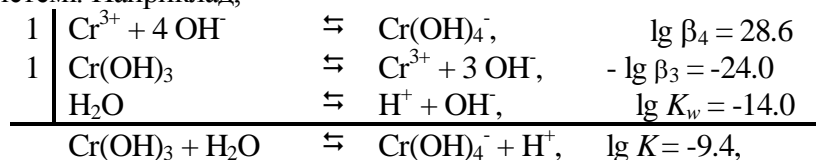
На годинникове скло нанесіть по краплі розчинів Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, розведеного Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а потім (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>. Поверхню годинникового скла потріть скляною паличкою. Через декілька секунд (не більше, ніж 2 хв) випадає блакитний осад змішаної фази ZnHg(SCN)<sub>4</sub>(s) та CoHg(SCN)<sub>4</sub>(s).

### 3.3 Хром (III), Cr<sup>3+</sup>

**3.3.1 Осадження Cr(OH)<sub>3</sub>(s) та його амфотерність.** До декількох крапель розчину Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> у пробірці додайте декілька крапель розчину амоніаку. Розчин із осадом поділіть на 2 пробірки. Осади відокремте на центрифугі й промийте. До осаду в 1-й пробірці додайте розчин із c(HNO<sub>3</sub>) = 3 моль/л, а в 2-й – розчин із c(NaOH) = 6 моль/л до розчинення. Запишіть рівняння реакцій.

**3.3.2 Окиснення хрому (III) до хрому (VI).** До декількох крапель розчину Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> у пробірці поступово додайте розчин із c(NaOH) = 6 моль/л до розчинення осаду Cr(OH)<sub>3</sub>(s), що випадає спочатку, а потім декілька крапель розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> із масовою часткою 3 %. Підігрійте суміш на водяній бані до переходу кольору розчину в жовтий, властивий іонові CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

*Зауваження.* Щоб визначити можливість окисно-відновного перетворення, розглянемо реакцію, в якій вихідні реагенти та продукти є переважаючими у тій області рН, що реалізується у системі. Наприклад,



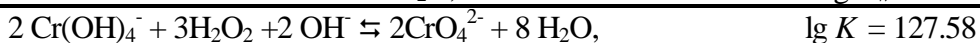
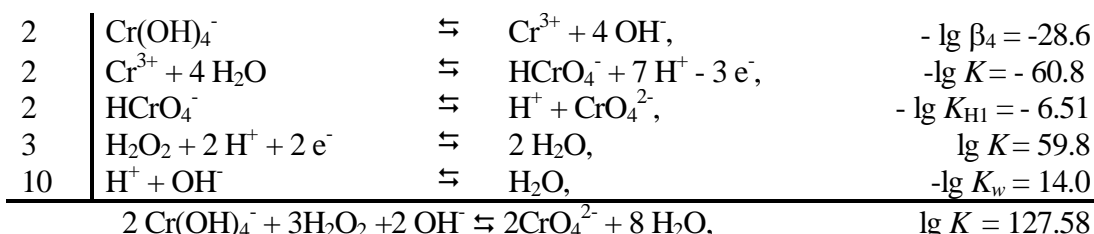
звідки, за ЗДМ:

$$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] = [\text{H}^+] / [\text{Cr}(\text{OH})_3] = 10^{-9.4},$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] / [\text{Cr}(\text{OH})_3] = 10^{-(9.4 + \text{pH})},$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] / [\text{Cr}(\text{OH})_3] > 1 \text{ при } \text{pH} > 9.4.$$

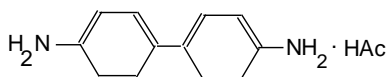
Константу перетворення між переважаючими при 9.4 < рН < 11.65 продуктами обчислимо з лінійної комбінації реакцій:



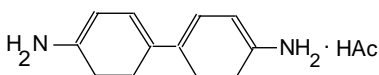
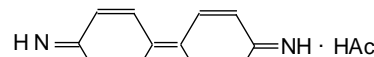
При  $\text{pH} > 11.65$  переважаючим учасником, замість  $\text{H}_2\text{O}_2$ , стає  $\text{HO}_2^-$ .

Які окисники можна запропонувати для окислення хрому (III) в кислому середовищі?

**3.3.3 Реакція  $\text{CrO}_4^{2-}$  з бензидином.** На фільтрувальний папір нанесіть краплю попередньо розведеного розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (1:20), а поруч краплю оцтовокислого бензидину. На перетині плям утворюється синє забарвлення «бензидинової сині»



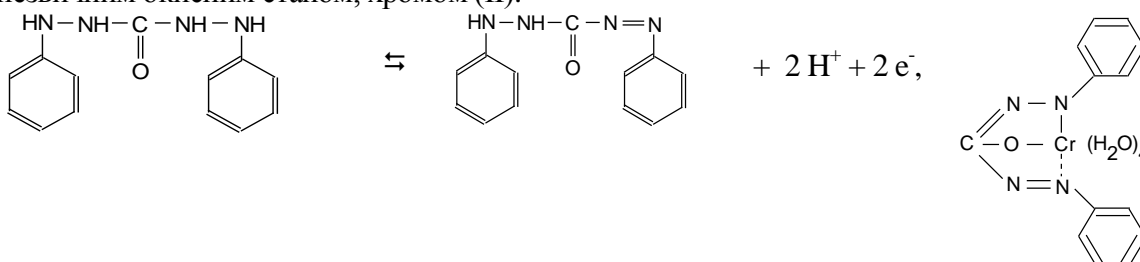
(бензидин оцтовокислий)



(бензидинова синь)

Запишіть рівняння напівреакцій та їх лінійну комбінацію.

**3.3.4 Реакція  $\text{CrO}_4^{2-}$  з дифенілкарбазидом.** У пробірку внесіть краплю розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , долийте доверху водою й вилийте її вміст. Щоб виявити хром (IV), достатньо розведеного розчину, що залишився на стінках. Додайте у пробірку декілька крапель дистильованої води, декілька крапель розчину із  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л й розчин дифенілкарбазиду до червоно-фіолетового забарвлення. Продукт окиснення реагенту – дифенілкарбазон, утворює комплекс із незвичним окисним станом, хромом (II):



У таблиці 1.6 наведено узагальнюючі реакції катіонів 3-ї аналітичної групи з реактивами, що були використані в лабораторній роботі.

Таблиця 1.6

Продукти реакцій катіонів 3-ї аналітичної групи

Реактиви	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$
$\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ або $\text{NH}_3$ , без надлишку	$\text{Al(OH)}_3 \downarrow$ , білий гель	$\text{Cr(OH)}_3 \downarrow$ , сіро-зелений або сіро-фіолетовий	$\text{Zn(OH)}_2 \downarrow$ , білий	$\text{Sn(OH)}_2 \downarrow$ або $\text{Sn(OH)}_4 \downarrow$ , білі
$\text{NaOH}$ або $\text{KOH}$ у надлишку	$\text{Al(OH)}_4^-$ , безбарвний розчин	$\text{Cr(OH)}_4^-$ , зелений розчин	$\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , безбарвний розчин	$\text{Sn(OH)}_3^-$ , $\text{Sn(OH)}_5^-$ , безбарвні розчини
$\text{NH}_3$ у надлишку	$\text{Al(OH)}_3 \downarrow$ , білий гель	$\text{Cr(OH)}_3 \downarrow$ , сіро-зелений	$\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$ , безбарвний розчин	$\text{Sn(OH)}_2 \downarrow$ , або $\text{Sn(OH)}_4 \downarrow$
$\text{H}_2\text{O}_2$ (лужне середовище)	$\text{Al(OH)}_4^-$ , безбарвний розчин	$\text{CrO}_4^{2-}$ , жовтий розчин	$\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , безбарвний розчин	$\text{Sn(OH)}_5^-$ , безбарвний розчин
$\text{H}_2\text{O}_2$ (середовище $\text{HCl}$ )	$\text{Al}^{3+}$	$\text{H}_2\text{CrO}_6$ , синій розчин	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{SnCl}_6^{2-}$ , безбарвний розчин
$(\text{NH}_4)_2\{\text{Hg(SCN)}_4\}$	-	$\text{ZnHg(SCN)}_4 \downarrow$ , білий, у присутності дуже розведеного розчину $\text{Co}^{2+}$ – блакитний	-	-



### Реакції катіонів 4-ї групи

До 4 групи катіонів відносять  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  та  $\text{Sb}^{3+/5+}$ . Катіони цієї групи мають наступні ознаки:

- при взаємодії з розчинами сильних основ утворюють осаді гідроксидів, нерозчинні в надлишку гідроксидів або водному розчині аміаку, але розчинні в кислотах;
- груповим реагентом на IV групу катіонів є розчин гідроксиду натрію або амоніаку. В цьому випадку іони змінного ступеня окислення знаходяться в ступенях окислення: Mn (IV), Fe (III) і Sb (V). В умовах відокремлення (лужне середовище в присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) утворюються осаді  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2(\text{s})$ ,  $\text{SbO}(\text{OH})_3(\text{s})$ . На відміну від сполук катіонів 5-ї групи, вони не розчиняються в аміаку в присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- нітрати, хлориди, сульфати феруму і марганцю добре розчинні у воді. Солі вісмуту і стибію при розчиненні легко гідролізуються з утворенням безбарвних основних солей. Сульфіди, карбонати і фосфати катіонів 4 групи малорозчинні у воді;
- виражені окисно-відновні властивості у водних розчинах проявляють іони марганцю, феруму і стибію;
- катіони 4-ї групи схильні до утворення комплексів. В аналізі вживають помаранчевий комплекс  $\text{BiI}_4^-$ . У солянокислих розчинах стибій (III) та стибій (V) існують у хлоридних комплексах  $\text{SbCl}_6^{3-}$  та  $\text{SbCl}_6^-$ . Ферум (II) та ферум (III) часто маскують, переводячи їх у безбарвні комплекси. Якщо Mn (II), Bi (III) та Sb (III) є безбарвними, то  $\text{Fe}^{2+}$  – блідо-зелений, гідролізований  $\text{Fe}^{3+}$  – жовтий,  $\text{Mn}^{2+}$  – блідо-рожевий,  $\text{MnO}_4^-$  – фіолетовий.

#### 4.1 Ферум (II) та ферум (III), $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

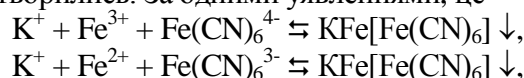
**4.1.1 Осадження  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  та  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ , їх властивості.** В окремі пробірки додайте по декілька крапель розчинів  $\text{FeSO}_4$  та  $\text{FeCl}_3$ , у кожен додайте рівний об'єм розчину з  $c(\text{NH}_3) = 3$  моль/л. Осаді відокремте, розділіть на 2 частини й випробуйте їх розчинність у кислоті й у лузі.

Запишіть рівняння реакцій. Чому вживають свіжоприготований розчин  $\text{FeSO}_4$ ? Як він змінюється під дією повітря? Знайдіть  $\lg K$  реакцій утворення гідросокомплексів феруму. Чому, готуючи розчини Fe (III), їх підкислюють? Чи в умовах аналізу  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  є помітно амфотерним?

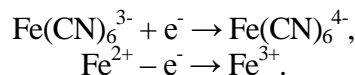
**4.1.2 Реакція  $\text{Fe}^{3+}$  із тіоціанатом.** До декількох крапель розчину  $\text{FeCl}_3$  додайте рівний об'єм насиченого розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , із  $c(\text{KSCN}) = 2$  моль/л. Запишіть спостереження й рівняння реакцій.

**4.1.3 Реакції  $\text{Fe}^{3+}$  із  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  та  $\text{Fe}^{2+}$  із  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .** У одну з пробірок вмістіть декілька крапель розчину  $\text{FeCl}_3$ , а в іншу стільки ж розчину  $\text{FeSO}_4$ . У першу додайте краплю розчину  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , а в другу – розчину  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Порівняйте осад, що утворились. За одними уявленнями, це



де продукти не відрізняються один від одного, за іншими – це «берлінська лазур»,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(s)$ , що утворюється у другому випадку внаслідок попереднього окисно-відновного перетворення,



Інтенсивне забарвлення є характерним для сполук, у які той самий елемент входить у різних ступенях окиснення.

## 4.2 Бісмут (III), $\text{Bi}^{3+}$

**4.2.1 Осадження  $\text{Bi}(\text{OH})_3(s)$ .** До 2 крапель розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{NH}_3) = 3$  моль/л. Осад, не промиваючи, розділіть на 2 пробірки й перевірте його розчинність у  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л та  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л. (Реакції здійснюють також на темній крапельній пластинці). Запишіть рівняння реакцій (урахувати комплекси  $\text{Bi}^{3+}$  із  $\text{Cl}^-$ ). Чи проявляє бісмут (III) амфотерні властивості?

**4.2.2 Реакція бісмуту (III) із  $\text{KI}$ .** До декількох крапель розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  додайте краплю розчину з  $c(\text{KI}) = 0,5$  моль/л. Випадає чорний осад. Додайте ще розчин  $\text{KI}$ , перемішуючи, поки осад розчиниться. Розчин розведіть водою, причому осад утворюється знову. Запишіть рівняння реакцій. Як впевнитись, що, взаємодіючи з бісмутом, іодид не окиснюється до елементного йоду, що також у розчині жовтий, у осаді темний й розчинний у  $\text{KI}$ ?

## 4.3 Манган (II), $\text{Mn}^{2+}$

**4.3.1 Осадження  $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2(s)$  та їх властивості.** У 2 пробірки налейте по декілька крапель розчину  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , в одну з них додайте краплю розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  із масовою часткою 3 %, потім у кожен пробірку по декілька крапель розчину з  $c(\text{NH}_3) = 3$  моль/л.

Відзначте різницю у кольорах осадів, відокремте, промийте та подійте розчином із  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л. До того з них, що не розчинився, додайте декілька крапель розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Чи тепер осад розчинився? Запишіть рівняння реакцій. Знайдіть  $\lg K$  реакцій.

**4.3.2 Окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ .** У пробірку внесіть краплю розчину  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , додайте дистильованої води до верху пробірки, вміст вилийте й додайте декілька крапель дистильованої води. Краплю розведеного розчину нанесіть на крапельну пластинку, додайте краплю розчину  $\text{HAc}$  й декілька кристаликів  $\text{KIO}_4$ .

Відзначте колір розчину. Запишіть рівняння реакцій. До якої форми відновлюється тетраоксоідат (VII)? Яка  $\lg K$  лінійної комбінації реакцій?

У таблиці 1.7 наведено узагальнюючі реакції катіонів 4-ї аналітичної групи з реактивами, що були використані в лабораторній роботі.



## Продукти реакцій катіонів 4-ї аналітичної групи

Реактив	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup> та Sb <sup>5+</sup>
NaOH, KOH або NH <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub> ↓, брудно-зелений (поступово буріє)	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓, червоно-бурий	Bi(OH) <sub>3</sub> ↓, білий	Mn(OH) <sub>2</sub> ↓, білий (поступово буріє)	Sb(OH) <sub>3</sub> ↓ та SbO(OH) <sub>3</sub> ↓, білі
NH <sub>3</sub> та NH <sub>4</sub> Cl	Розчин *)	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓, червоно-бурий	Bi(OH) <sub>3</sub> ↓, білий	Розчин *)	Осади (дивись вище)
Окисники, лужне середовище	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓, червоно-бурий	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓, червоно-бурий	Bi(OH) <sub>3</sub> ↓, білий	MnO(OH) <sub>2</sub> ↓, чорно-бурий	SbO(OH) <sub>3</sub> ↓, білий
Сильні окисники, кисле середовище	Розчин Fe (III)	Розчин Fe (III)	Розчин Bi (III)		Розчин комплексів Sb (V)
Відновники	Розчин Fe (II)	Розчин Fe (II)	Bi↓, чорний		Sb↓, чорний
K <sub>3</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }	KFe{Fe(CN) <sub>6</sub> }↓, синій	Осади змінного складу		MnO(OH) <sub>2</sub> ↓, чорно-бурий	
K <sub>4</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }	Fe <sub>2</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }↓, білий	KFe{Fe(CN) <sub>6</sub> }↓, синій		Білий осад змінного складу	
KSCN		Fe(SCN) <sub>3</sub> , червоний розчин	Bi(SCN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , жовтий розчин		

### Лабораторна робота 4 Реакції катіонів 5-ї групи

До 5 групи катіонів відносять Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> та Hg<sup>2+</sup>. Для катіонів цієї групи характерні наступні ознаки:

- при взаємодії з водним розчином аміаку вони утворюють осаді гідроксидів, розчинні в надлишку реагенту;
- груповим реагентом на 5 групу катіонів є розчин аміаку. При додаванні розчину пероксиду водню всі іони змінного ступеня окислення знаходяться в вищому ступені окиснення;
- більшість сполук катіонів групи 5 малорозчинні у воді. Нерозчинні у воді гідроксиди, сульфіди, карбонати, фосфати, гексаціаноферрат і ін. Розчинні у воді всі хлориди, крім хлориду міді (I), сульфати, нітрати, ацетати;
- водні розчини деяких катіонів 5 групи мають характерне забарвлення: солі кобальту – рожевого кольору, нікелю – зеленого, міді – синього, розчинні солі кадмію та ртуті безбарвні.

Аміачні комплекси також мають характерне забарвлення. Водний розчин аміаку при взаємодії з катіонами 5 групи в еквівалентних кількостях утворює осаді різного і часто змінного складу – гідроксиди, основні солі, аміачні комплекси. При цьому сполуки міді і кобальту сині, нікелю – зелені, а кадмію та ртуті безбарвні. Всі ці осаді розчиняються в надлишку аміаку з утворенням комплексних іонів [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (жовтий), [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (синій), [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (синій), [M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (M = Cd, Hg; безбарвні). Комплекс [Co(II)(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> на повітрі під дією кисню перетворюється в аміачний комплекс кобальту (III).

Катіони 5-ї групи Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> у лужному середовищі в присутності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (в умовах відокремлення 3-ї групи від 4-ї та 5-ї груп), як і катіони 4-ї аналітичної групи, утворюють осаді відповідних гідроксидів та оксигідроксидів, Cu(OH)<sub>2</sub>(s), Cd(OH)<sub>2</sub>(s), Ni(OH)<sub>2</sub>(s), Co(OH)<sub>3</sub>(s), Mg(OH)<sub>2</sub>(s) та HgO (s). Ці осаді, на відміну від катіонів 4-ї аналітичної групи, розчиняються в аміачно-амонійному буфері в присутності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, утворюючи амінокомплекси Cu (II), Cd (II), Ni (II), Co (II), Hg (II) та іон Mg<sup>2+</sup>.

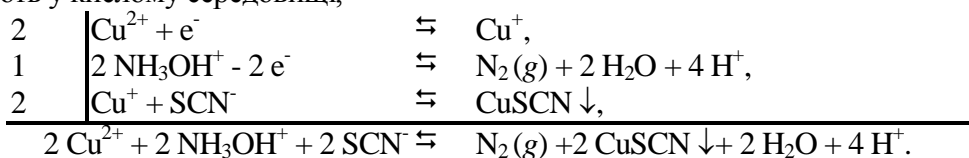
Купрум, кобальт і меркурій утворюють сполуки з різним ступенем окиснення, тому для їх виявлення можна використовувати реакції окиснення-відновлення.

## 5.1 Купрум (II), Cu<sup>2+</sup>

**5.1.1 Осадження Cu(OH)<sub>2</sub>(s) та його властивості.** У 2 пробірки додайте по декілька крапель розчину Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. В одну з них додайте розчин із c(NaOH) = 6 моль/л, а в іншу по краплях, помішуючи, аміачно-амонійний буфер, поки нова крапля не спричинить більше жодних змін. Осад, що утворився у першій пробірці, розділіть на 3 частини й випробуйте його розчинність у кислоті, c(HNO<sub>3</sub>) = 3 моль/л; у лузі, c(NaOH) = 6 моль/л; у аміачно-амонійному буфері. Чи можна в умовах відокремлення 3-ї групи катіонів вважати Cu(OH)<sub>2</sub>(s) за помітно амфотерний?

**5.1.2 Осадження тіоціанату купруму (I), CuSCN(s).** Декілька крапель розчину Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> підкисліть оцтовою кислотою (перевірте середовище), додайте декілька крапель розчину гідроксиламіну солянокислого й декілька крапель розчину з c(KSCN) = 2 моль/л. Нагрійте на водяній бані, відзначте колір осаду.

Розрахуйте константу лінійної комбінації реакцій, у яку входять сполуки, що переважають у кислому середовищі,



Зауважимо, що гідроксиламін часто використовують як відновник, забуваючи про його дволикість, аналогічну спорідненій сполуці – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Обидві сполуки термодинамічно нестабільні й можуть бути як окисниками, так і відновниками. Гідроксиламін є окисником у лужному середовищі.

## 5.2 Кадмій (II), Cd<sup>2+</sup>

**5.2.1 Осадження Cd(OH)<sub>2</sub>(s) та його властивості.** До декількох крапель розчину Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> прилийте декілька крапель розчину з c(NaOH) = 6 моль/л. Осад розділіть на 2 частини, промийте дистильованою водою. Додайте до першої частини розчин із c(HNO<sub>3</sub>) = 3 моль/л, до другої – аміачно-амонійний буфер. Чи можна в умовах відокремлення 3-ї групи катіонів вважати Cd(OH)<sub>2</sub>(s) за помітно амфотерний?

**5.2.2 Реакція з триспіридилферум (II) іодидом.** У центрифужну пробірку внесіть краплю розчину триспіридилферум (II) іодиду, поверх неї краплю слабкокислого, нейтрального або аміачного розчину, що містить Cd<sup>2+</sup>. Осад, що утворюється, відокремте на центрифугі, не перемішуючи розчину.

Запишіть рівняння реакцій із аніоном CdI<sub>4</sub><sup>-</sup>, продуктом іонів кадмію й іодиду, що утворює осад з катіоном реагенту, FeDip<sub>3</sub><sup>2+</sup> (де символом Dip позначено нейтральний ліганд, α, α' – дипіридил).

## 5.3 Нікол (II), Ni<sup>2+</sup>

**5.3.1 Осадження Ni(OH)<sub>2</sub>(s) та його властивості.** До декількох крапель розчину Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> додайте декілька крапель розчину з c(NaOH) = 6 моль/л. Осад розділіть на 2 частини, промийте дистильованою водою. Додайте до першої частини розчин із c(HNO<sub>3</sub>) = 3 моль/л, до другої – аміачно-амонійний буфер. Запишіть рівняння реакцій, знайдіть відповідні lg K. Чи можна вважати за помітно амфотерний Ni(OH)<sub>2</sub>(s) в умовах відокремлення 3-ї групи катіонів?

**5.3.2 Реакція Чугаєва.** До 1-2 крапель розчину Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> додайте декілька крапель розчину з c(NH<sub>3</sub>) = 3 моль/л, декілька кристаликів винної кислоти або її солі (тартрату) й декілька крапель спиртового розчину диметилглюксиму. Запишіть рівняння реакції осадження внутрішньокмлексної солі, знайдіть відповідний lg K. Яку реакцію феруму (III), домішки якого є можливими у системі, маскують тартрати?

## 5.4 Кобальт (II), $\text{Co}^{2+}$

**5.4.1 Осадження  $\text{Co}(\text{OH})_2(s)$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3(s)$  та їх властивості.** У 3 пробірки внесіть по декілька крапель розчину  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , у першу з них додайте краплю розчину з  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л, спостерігаючи за зміною забарвлення осаду.

У 1-й пробірці перевірте розчинність рожевого осаду  $\text{Co}(\text{OH})_2(s)$  у розчині із  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л. У 2-гу додайте краплю розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ , потім декілька крапель розчину з  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л. Перевірте розчинність  $\text{Co}(\text{OH})_3(s)$  у розчині з  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л. У 3-тю додайте по краплях амоніачно-амонійний буфер, поки забарвлення не перестане змінюватись.

Знайдіть  $\lg K$  реакцій розчинення  $\text{Co}(\text{OH})_3(s)$  у кислоті у відсутності й присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Зіставте розрахунки зі спостереженнями. Знайдіть  $\lg K$  реакції окиснення киснем (киснем) повітря гідроксиду кобальту (II). Які зміни спостерігаємо у перебігу цих реакцій, беручи до уваги, що основна сіль  $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)(s)$  є синьою, гідроксид кобальту (II) – рожевою, а гідроксид кобальту (III) – темно-бурою?

**5.4.2 Реакція з іонами тіоціанату.** До декількох крапель розчину  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  додайте розчин  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  або  $\text{NaF}$ , а потім – розчин  $\text{NH}_4\text{CNS}$  й ацетон. Утворюється синє забарвлення, що обумовлене комплексами, стійкими не у водному розчині, а у змішаних розчинниках, таких як ацетон-вода. Запишіть рівняння реакції утворення комплексу  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ . Для чого додають фосфат або флуорид?

## 5.5 Магній (II), $\text{Mg}^{2+}$

**5.5.1 Осадження  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$  та його властивості.** У 2 пробірки внесіть по 3 краплі розчину  $\text{MgCl}_2$ . У 1-шу додайте 2 краплі розчину з  $c(\text{NaOH}) = 6$  моль/л, у 2-гу – 4 краплі амоніачного буфера. Випробуйте розчинність осаду з 1-ї пробірки у розчинах із  $c(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л та  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Запишіть рівняння реакцій.

**5.5.2 Реакція  $\text{Mg}^{2+}$  із  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та  $\text{NH}_3$ .** У пробірці змішайте 2 краплі розчину  $\text{MgCl}_2$ , 2 краплі розчину з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л та 2 краплі насиченого розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . До суміші додайте по краплях, перемішуючи, розчин із  $c(\text{NH}_3) = 3$  моль/л. Осад, що випав, розділіть на 2 пробірки й перевірте його розчинність у кислотах із  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л та  $c(\text{HAc}) = 6$  моль/л.

Запишіть рівняння реакції утворення  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)$ , беручи до уваги, що при  $9.4 < \text{pH} < 10.8$  переважають  $\text{NH}_3$  та  $\text{HPO}_4^-$ , знайдіть її  $\lg K$ .

**5.5.3 Реакція  $\text{Mg}^{2+}$  із магнезоном.** До 5 крапель розведеного розчину  $\text{MgCl}_2$  додайте декілька крапель розчину магнезону (*n*-нітробензол азорезорцину) й струсіть. Якщо розчин забарвлюється у жовтий колір (ознака кислого середовища), додайте декілька крапель розчину  $\text{NaOH}$ . Зверніть увагу на різницю забарвлення магнезону в розчині й у адсорбаті на  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ .

**5.5.4 Відокремлення  $\text{Mg}^{2+}$  від інших катіонів 5-ї групи.** До 2 крапель розчину  $\text{MgCl}_2$  додайте 5 крапель розчину  $\text{NaF}$ . Желеподібний осад, що випав, відокремте на центрифuzі й розчиніть у розчині борної кислоти. До здобутого розчину додайте розчин  $\text{NaOH}$ , щоб середовище стало лужним, а потім 2-3 краплі розчину магнезону.

Запишіть рівняння реакцій, беручи до уваги, що внаслідок взаємодії фторидів із борною кислотою утворюються стійкі гідроксофторидні комплекси бору  $\text{B}(\text{OH})_i\text{F}_{4-i}$ . Про що свідчить зміна забарвлення магнезону?

У таблиці 1.8 наведено узагальнюючі реакції катіонів 5-ї аналітичної групи з реактивами, що були використані в лабораторній роботі.

## Продукти реакцій катіонів 5-ї аналітичної групи

Реактив	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
NH <sub>3</sub> без надлишку	(CuOH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↓, блакитно-зелений	CoOHCl↓, синій	(NiOH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↓, світло-зелений	Cd(OH) <sub>2</sub> ↓, білий	(HgNH <sub>2</sub> )Cl↓, білий	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓, білий
NH <sub>3</sub> , надлишок	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> , яскраво-синій	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> , жовто-бурий	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> , синій	Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> , безбарвний	Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> , безбарвний	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓, білий
NaOH, KOH,	Cu(OH) <sub>2</sub> ↓, блакитний	Co(OH) <sub>2</sub> ↓, рожевий	Ni(OH) <sub>2</sub> ↓, світло-зелений	Cd(OH) <sub>2</sub> ↓, білий	HgO↓, жовтий	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓, білий
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Cu <sub>2</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }↓, червоно-бурий	Зелений осад змінного складу	Блідо-зелений осад змінного складу	Cd <sub>2</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }↓, білий	Hg <sub>2</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }↓, жовтий	
Реактив Чугасва	Розчинна сполука бурого кольору		Ni(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ↓, яскраво-червоний			
Окисники		Co(III)				
Відновники	Сполуки Cu (I), або елементний Cu (0)				Сполуки Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , осад Hg↓	

Лабораторна робота 5  
Реакції аніонів

Для аніонів характерне велике різноманіття хімічних властивостей. Деякі з них здатні до окисно-відновних перетворень, таким чином, у розчинах можуть бути несумісними, й розкладатися при підкисленні з утворенням газоподібних продуктів (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub>) тощо. Це ускладнює алгоритми підготовки проб (зокрема розчинення твердих зразків) та систематичного аналізу. Тому велике значення мають попередні випробування на окисники, відновники, наявність нестійких продуктів. Окисно-відновні перетворення здебільшого полегшуються у кислому середовищі. Якщо вихідний розчин був лужним, треба уникати його підкислення, оскільки воно може істотно змінити аніонний склад. А такі сильні окисники, як MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, несумісні з відновниками навіть у лужному середовищі. Реагенти для випробувань на окисно-відновні властивості аніонів наведено у таблиці 1.9.

Таблиця 1.9

## Окисно-відновні властивості аніонів

Групова ознака	Аніони	Реагент
Окисники	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	KI + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MnCl <sub>2</sub> + HCl
Відновники	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup> , (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + крохмаль
Індиферентні	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-

Якщо вихідним об'єктом для аналізу є тверда речовина, то перш за все її намагаються розчинити у воді. Якщо вона розчиняється повністю і розчин не є кислим, то його піддають аналізу під назвою «водяна витяжка» (ВВ). Від ВВ відмовляються, якщо розчинення не є повним або розчин є кислим. Тоді до речовини додають розчин Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> й нагрівають, перемішуючи. Аніон CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> створює лужне середовище, а у малорозчинних солях об'єкт

конкурує за катіони, утворюючи малорозчинні карбонати й вивільняючи аніони з цих солей. Утворений розчин піддають аналізу під назвою «содова витяжка» (СВ). Звичайно, деякі солі з дуже малим добутком розчинності (наприклад,  $\text{PbS}\downarrow$  або  $\text{AgI}\downarrow$ ) не обмінюються аніоном із розчином карбонату, тому їх аніон не представлено у СВ.

У лабораторному практикумі аналіз аніонів проводять за схемою Добіса, що пристосована до практикуму І. У. Мартинченком та М. П. Комарем [3]. Відповідно до цієї схеми аніони поділяють на 5 груп. Груповими реагентами, що осаджують солі відповідних аніонів, є ацетати кальцію, барію, кадмію та аргентуму (табл. 1.10). Додаючи їх, в систему вводиться іон ацетату. Отже, вміст останнього у системі слід виявляти в окремій порції об'єкта, до якої ще не додавали групових реагентів.

Таблиця 1.10

Класифікація аніонів за реакціями осадження

№ групи	Реагент, що додають, утворюючи осад	Склад групи
1	$c(\text{CaAc}_2) = 0.5$ моль/л	$\text{SiO}_3^{2-}, \text{SiF}_6^{2-}, \text{IO}_3^-$ (1-ша підгрупа)
		$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{As}(\text{OH})_4^-, \text{AsO}_4^{3-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{IO}_3^-$ (2-га підгрупа)
2	$c(\text{BaAc}_2) = 0.5$ моль/л	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{B}(\text{OH})_4^-$
3	$c(\text{CdAc}_2) = 0.5$ моль/л	$\text{S}^{2-}, \text{B}(\text{OH})_4^-$
4	$\text{AgAc}$ , насичений	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SCN}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$
5	-	$\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-$

### 1 Попередні випробування

**Визначення рН розчину.** Оцінюючи рН, нанесімо краплю розчину на смужку універсального індикаторного паперу. Якщо  $\text{pH} > 7$ , то у розчині можлива присутність усіх аніонів, що ми вивчаємо. Якщо  $\text{pH} < 2$ , то в розчині відсутні аніони слабких летких кислот:  $\text{CO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

**Проба на присутність аніонів нестійких кислот.** До декількох крапель розчину додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  моль/л й спостерігайте, чи виділяються пухирці газу, якщо розчин обережно струснути. Якщо газ виділяється, то можлива присутність аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$  чи  $\text{SO}_3^{2-}$ . Якщо з'являється каламуть, можлива наявність іонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  або суміші іонів  $\text{SO}_3^{2-}$  та  $\text{S}^{2-}$ .

#### Проби на присутність аніонів-відновників

а) До декількох крапель розчину додайте декілька крапель розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  моль/л, 1-2 краплі розчину  $\text{I}_2$  у  $\text{KI}$  та декілька крапель розчину крохмалю. Якщо розчин знебарвлюється, то можлива присутність іонів  $\text{SO}_3^{2-}$  чи  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

б) До декількох крапель розчину, що підкислений рівним об'ємом розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  моль/л, додайте 1-2 краплі розчину  $\text{KMnO}_4$ . Якщо  $\text{KMnO}_4$  знебарвлюється, то можлива присутність іонів  $\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{I}^-$  та  $\text{Br}^-$ . Останні, окиснюючись, переходять відповідно у  $\text{I}_2$  та  $\text{Br}_2$ , і з'являється відповідне забарвлення.

**Проби на присутність аніонів-окисників.** Для проб використовуйте декілька крапель розчину.

(а) Додайте розчин  $\text{HCl}$  до кислої реакції, декілька крапель  $\text{CCl}_4$ , 1-2 краплі розчину  $\text{KI}$ . Шар  $\text{CCl}_4$  забарвлюється вільним іодом, якщо присутні  $\text{CrO}_4^{2-}, \text{NO}_2^-, \text{IO}_3^-, \text{ClO}_3^-$  або  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

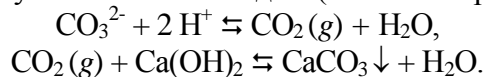
(б) Додайте декілька крапель розчину  $\text{MnCl}_2$  у  $\text{HCl}$  із  $c = 12$  моль/л. Суміш нагрійте на киплячій водяній бані. Утворення темно-бурого  $\text{MnCl}_5^{2-}$  свідчить про присутність  $\text{CrO}_4^{2-}, \text{NO}_2^-, \text{IO}_3^-, \text{ClO}_3^-$ .

## 2 Реакції іона борату $\text{B}(\text{OH})_4^-$

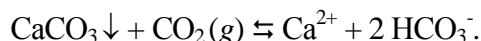
Декілька крапель розчину  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  випарте у чашці насухо, змочить краплею концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додайте  $\text{CH}_3\text{OH}$  й підпалить. Утворюється борно-метиловий ефір, що забарвлює край полум'я у зелений колір.

## 3 Реакції іона карбонату, $\text{CO}_3^{2-}$

**Розклад карбонатів у діоксид карбону.** Підкислюючи розчин карбонату, вилучаємо леткий  $\text{CO}_2(g)$ , що утворює каламуть із вапняною водою (насиченим розчином  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ):



Із великим надлишком  $\text{CO}_2(g)$  каламуть поступово зникає, оскільки утворюється розчинний гідрокарбонат:

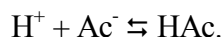


Підкислюючи розчин із  $\text{SO}_3^{2-}$  чи  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , утворюємо  $\text{SO}_2(g)$ , від якого вапняна вода також мутніє. Тому ці іони попередньо окиснюють у лужному середовищі до  $\text{SO}_4^{2-}$  або перед підкисленням уводять розчин  $\text{H}_2\text{O}_2$  (масова частка 3 %).

У пробірку з газовідвідною трубкою вмістіть декілька крапель розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та рівний об'єм розчину з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л. Пробірку закрийте пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої введено в іншу пробірку з вапняною водою. Опишіть спостереження.

## 4 Реакції іона ацетату, $\text{CH}_3\text{COO}^-$

У пробірку вміщують декілька крапель розчину  $\text{NaAc}$ , додають рівний об'єм розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л, перемішують, трохи підігрівають. Утворюється оцтова кислота з характерним запахом



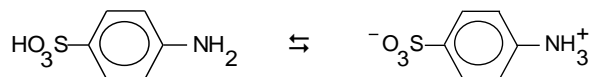
## 5 Реакції іона тіоціанату, $\text{SCN}^-$

**Реакція  $\text{Fe}^{3+}$  з тіоціанатом.** До декількох крапель розчину  $\text{FeCl}_3$  додайте рівний об'єм насиченого розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , із  $c(\text{KSCN}) = 2$  моль/л. Запишіть спостереження й рівняння реакцій.

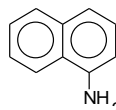
## 6 Реакції іона нітриту, $\text{NO}_2^-$

**Реакція Грісса.** У пробірку із 1 краплею розчину  $c(\text{NaNO}_2) = 2$  моль/л додайте 10 крапель дистильованої води. До 1 краплі розведеного розчину додайте 3-5 крапель розчину  $\text{HAc}$  та 10 крапель реактиву Грісса. Перемішайте, відзначте забарвлення розчину.

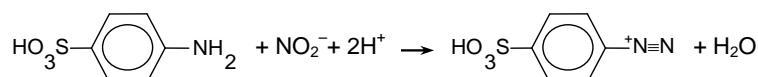
Реактив Грісса є розчином оцтової та сульфанілової кислот, остання існує у розчині як цвітер-іон (біполярний іон)



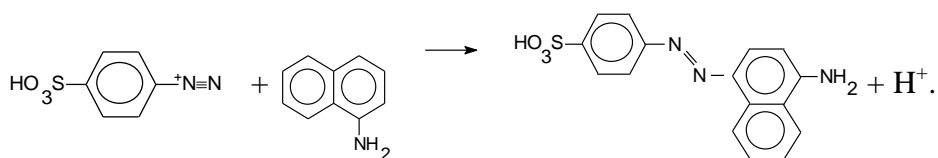
та  $\alpha$ -нафтиламіну



У цій дуже чутливій реакції сульфанілова кислота діазотується з утворенням діазоній-іона:



який при взаємодії із  $\alpha$ -нафтиламіном утворює забарвлену азосполуку:

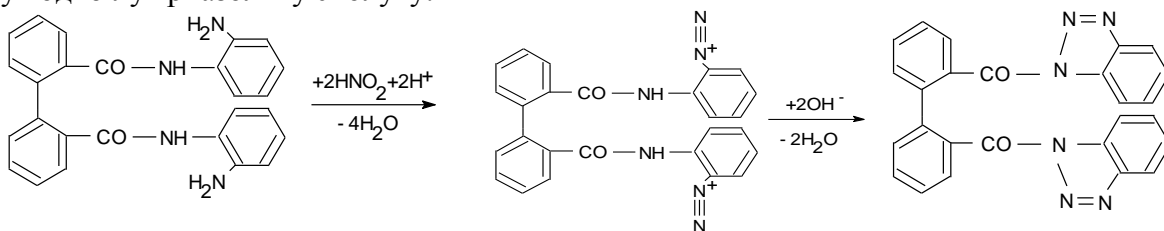


Утворюється азобарвник рожевого кольору.

*Зверніть увагу на власний колір Вашого реактиву Грісса!* Свіжий розчин безбарвний, але при тривалому зберіганні з контактом із повітрям лабораторії він може стати рожевим під впливом оксиду нітрогену (азоту).

**Відокремлення  $\text{NO}_2^-$** , що заважає виявленню  $\text{NO}_3^-$ , найзручніше здійснювати реактивом Мартинченко–Красовицького (*o*-аміноанілідом дифенової кислоти, «нітритом»).

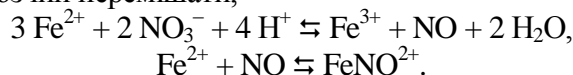
У цій реакції, як і у реакції Грісса, нітритна кислота діятує реагент. Продукт, відщеплюючи 2 протони (цьому сприяє лужне середовище), перетворюється у нерозчинну у воді білу триазольну сполуку:



Візьміть у пробірку 5 крапель розведеного розчину  $\text{NaNO}_2$ , підкисліть його краплею розчину з  $c(\text{HCl}) = 3$  моль/л і додайте розчин реагенту у сірчаній кислоті до повного осадження. Додайте розчин  $\text{NaOH}$  до лужного середовища, відокремте осад центрифугою й упевніться, що  $\text{NO}_2^-$  вилучено повністю.

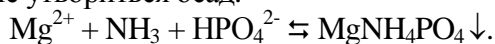
## 7 Реакції іона нітрату, $\text{NO}_3^-$

**Буре кільце.** У пробірку з 10 краплями розчину з  $c(\text{NaNO}_3) = 2$  моль/л додайте декілька кристаликів  $\text{FeSO}_4$  та, струшуючи пробірку, повністю їх розчиніть. Потім, тримаючи пробірку похило, долийте по стінках декілька крапель концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  так, щоб вона не перемішувалась із розчином у пробірці. Кислота, як значно густіша, осідає на дно пробірки, і на поверхні розділу шарів утворюється кільце, забарвлене у бурий колір, властивий комплексів  $\text{FeNO}^{2+}$ . Воно зникає, якщо розчин перемішати,

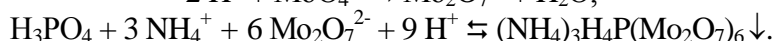
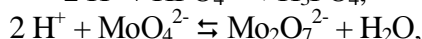
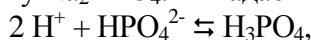


## 8 Реакції іона фосфату, $\text{PO}_4^{3-}$

До декількох крапель розчину з  $c(\text{MgCl}_2) = 1$  моль/л у пробірці додайте рівний об'єм розчину з  $c(\text{NH}_3) = 3$  моль/л. Якщо утворився аморфний  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ , додайте декілька крапель розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , щоб осад розчинився. Одержану «магnezійну суміш» нагрійте на водяній бані й додайте розчин  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , поки не утвориться осад:



У пробірку вмістіть 5-6 крапель молібденової рідини, нагрійте до  $t = 40^\circ\text{C}$  та, перемішуючи, додайте 1-2 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Випадає жовтий кристалічний осад



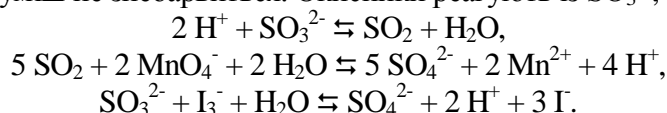
Його утворення полегшує тертя внутрішніх стінок пробірки скляною паличкою. Осад здатний розчинятися у надлишку розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Іони  $\text{SO}_3^{2-}$  чи  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  відновлюють осад до «молібденової сині».

### 9 Реакції іона сульфіду, S<sup>2-</sup>

**Утворення газоподібного H<sub>2</sub>S (g).** До декількох крапель розчину Na<sub>2</sub>S додайте розчин із c(HCl) = 3 моль/л, струсіть, внесіть (не торкаючись стінок!) смужку фільтрувального паперу, змочену розчином Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Якщо потрібно, підігрійте. Спостерігайте за змінами кольору смужки. Запишіть рівняння реакцій.

### 10 Реакції іона сульфату, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

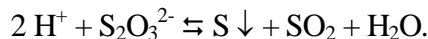
В одну пробірку вмістіть декілька крапель розчину KMnO<sub>4</sub>, додайте декілька крапель розчину з c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 3 моль/л й по краплях розчин Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, аж поки суміш не знебарвиться. В іншу пробірку вмістіть декілька крапель розчину I<sub>3</sub><sup>-</sup>, 1 краплю розчину крохмалю й по краплях розчин Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, аж поки суміш не знебарвиться. Окисники реагують із SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,



Розрахуйте константи рівноваги наведених реакцій.

### 11 Реакції іона тіосульфату, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

У пробірці до декількох крапель розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> додають декілька крапель розчину з c(HCl) = 3 моль/л й трохи підігривають. Кислоти руйнують іон тіосульфату, виділяючи каламуть сірки,



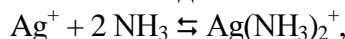
В одну пробірку до декількох крапель розчину I<sub>3</sub><sup>-</sup> додають декілька крапель розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В іншу пробірку додають декілька крапель розчину з c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 3 моль/л, декілька крапель розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> й краплю розчину KMnO<sub>4</sub>. Спостерігають знебарвлення.

Слабкі окисники (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) переводять S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> в іон тетраіонату  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3 \text{I}^-$ , а сильні (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) – в іон сульфату  $5 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8 \text{MnO}_4^- + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 10 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{Mn}^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ .

Обчисліть константи наведених реакцій.

### 12 Реакції іона хлориду, Cl<sup>-</sup>

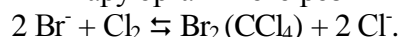
**Відношення до реактиву Фаургольта.** Осад AgCl(s) промийте й розділіть на 2 пробірки. До 1-ї додайте 20 крапель розчину з c(NH<sub>3</sub>) = 3 моль/л, до 2-ї – такий же об'єм реактиву Фаургольта (з c(AgNO<sub>3</sub>) = 0,01 моль/л, c(NH<sub>3</sub>) = 0,25 моль/л). Відокремте розчини від осаду (якщо останній залишився) й утворіть у них кисле середовище, додавши HNO<sub>3</sub>. Порівняйте кількість осаду, що випадає в обох випадках. Поясніть це реакцією



що обумовлює Ag<sup>+</sup> – буферні властивості реактиву Фаургольта. Розрахуйте розчинність AgCl(s) у обох пробірках, використовуючи реакцію між осадом і розчином, у якому утворюється переважаючий комплекс Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

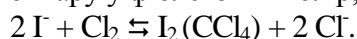
### 13 Реакції іона броміду, Br<sup>-</sup>

**Окиснення іона Br<sup>-</sup>.** У пробірку вмістіть декілька крапель розчину KBr і стільки ж розчину з c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 3 моль/л, потім додайте декілька крапель хлороформу або чотирихлористого вуглецю і стільки ж хлорної води, закрийте пробірку пробкою і ретельно струсіть. Спостерігайте за забарвленням шару органічного розчинника в жовтогарячий колір:



### 14 Реакції іона іодиду, I<sup>-</sup>

**Окиснення іона I<sup>-</sup>.** У пробірку вмістіть 0,5 мл дистильованої води, додайте по декілька крапель розчинів із c(KI) = 0,5 моль/л та c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 3 моль/л, декілька крапель CHCl<sub>3</sub> або CCl<sub>4</sub>. Додайте кілька крапель хлорної води, закрийте пробірку пробкою і сильно струсіть. Спостерігайте забарвлення органічного шару у фіолетовий колір,





### 15 Реакції іона іодату, $\text{IO}_3^-$

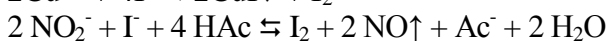
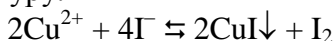
**Дія роданіду калію у кислому розчині.** У пробірку внесіть трохи розчину  $\text{KIO}_3$ , додайте 2 краплі розчину з  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л, стільки ж розчину  $\text{KSCN}$ , 5 крапель  $\text{CCl}_4$  й ретельно перемішайте. Відзначте колір шару  $\text{CCl}_4$ . Запишіть рівняння реакцій, де  $\text{SCN}^-$  перетворюється у  $\text{HCN}$  (отрута!) та  $\text{HSO}_4^-$ , а  $\text{IO}_3^-$  відновлюється до елементного іоду, але не до іодиду. Останнє робить цю реакцію зручнішою порівняно з попередньою.

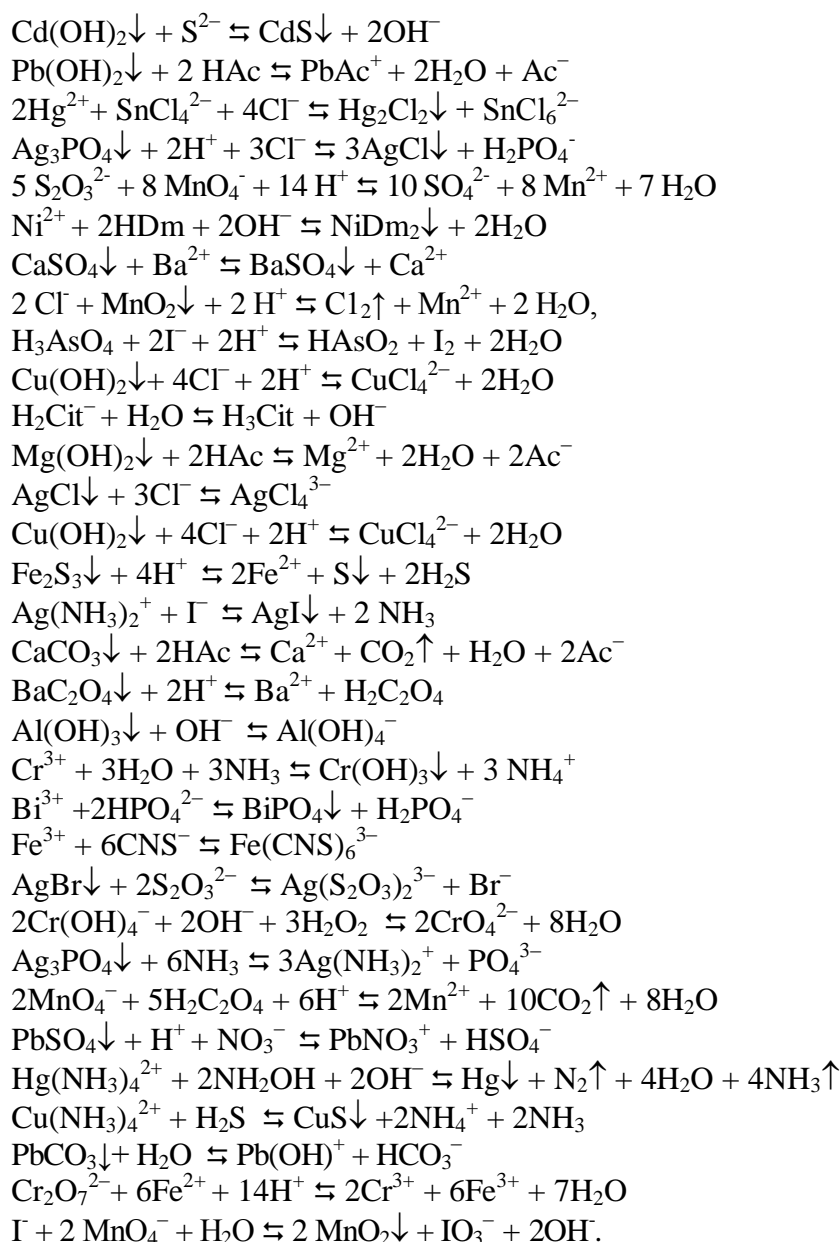
#### Питання для самоконтролю

1. Вкажіть склад кожної аналітичної групи.
2. Що таке груповий реагент?
3. Які реагенти є груповими на кожен аналітичну групу катіонів?
4. Які реагенти називають специфічними, селективними?
5. Як провести пробу на повноту осадження?
6. Як виконують реакцію відкриття  $\text{Ba}^{2+}$  дією хромат-іонами?
7. Як переводять у розчин нерозчинні у воді сульфати катіонів 2-ї аналітичної групи?
8. Для яких катіонів 3-5-ї груп характерні окисно-відновні реакції?
9. Про що свідчить відсутність забарвлення розчину при аналізі катіонів третьої аналітичної групи?
10. Які особливості якісного аналізу аніонів у порівнянні з аналізом катіонів?
11. Який склад має реактив Фаургольта?
12. Яким способом відокремлюють катіон  $\text{Pb}^{2+}$  від сульфатів 2-ї групи катіонів? Запишіть рівняння реакцій.
13. З якою метою при виявленні іона кальцію додають етиловий спирт?
14. Про що свідчить розчинення осаду родизонату іона 2-ї групи катіонів під дією хлоридної кислоти? Який іон виявлений?
15. Які видимі зміни відбудуться з осадом  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  при додаванні пероксиду водню?
16. Які з катіонів 3-5-ї груп виявляють амфотерні властивості? Якими реакціями можна довести амфотерність?
17. У який колір забарвлені:
  - осад  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ;
  - осад  $\text{AgI}$ ;
  - продукт взаємодії іонів  $\text{Ba}^{2+}$  з родизонатом;
  - осад  $\text{PbI}_2$ ;
  - осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ;
  - осад  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ;
  - ацетоновий екстракт тіоціонатних комплексів кобальту (II);
  - осад  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;
  - продукт взаємодії осаду  $\text{BiI}_3$  з надлишком розчину  $\text{KI}$ ;
  - продукт взаємодії хромат-іонів з оцтовокислим бензидином;
  - продукт взаємодії хромат-іонів з дифенілкарбазидом;
  - продукт взаємодії іона алюмінію з морином;
  - осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  та осад  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;
  - продукт взаємодії тіоціонат-іонів з катіоном  $\text{Fe}^{3+}$ ?

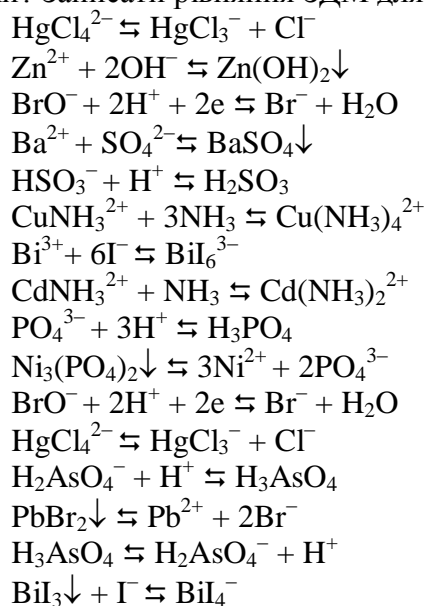
#### Завдання для самоконтролю

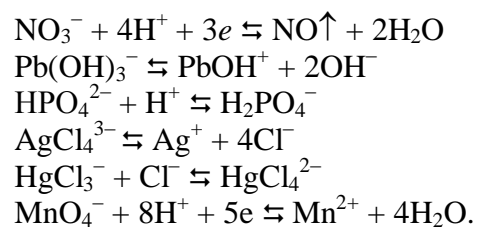
1. Сформулюйте закон дії мас (ЗДМ) та запишіть рівняння ЗДМ для рівноваг реакцій. Обчисліть константи для наведених рівнянь реакцій, використовуючи додаткову літературу.





2. До якого типу належить кожна з реакцій? Як позначаються константи ЗДМ цих реакцій? Записати рівняння ЗДМ для представлених рівноваг.





## 2. ТЕОРІЯ ПОХИБОК І СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

Будь-який результат аналізу містить *похибку*, що зумовлена дією багатьох факторів та є відхиленням результату аналізу від дійсного значення величини, що вимірюють. Слід зазначити, що точні значення величини, що вимірюють, та величини похибки конкретного результату ніколи не можуть бути встановлені. Але можна оцінити деякий діапазон значень, в якому зі встановленою довірчою ймовірністю буде знаходитись дійсне значення величини. Цей діапазон називають *довірчим діапазоном*, а *довірчу ймовірність*  $P$ , яка показує який відсоток результатів аналізу потрапляє в цей діапазон, зазвичай встановлюють на рівні 95 %.

Сумарна похибка аналізу має дві складові: систематичну та випадкову. *Систематична похибка* є відмінність математичного очікування результату вимірювання від істинного значення. Вона пов'язана з недосконалістю методики аналізу, а відтак, може бути виявленою та врахованою або вилученою. *Випадкова похибка* – складова похибки результату вимірювання, що змінюється випадковим чином, як за знаком, так і за значенням [4, 5]. Ця складова залежить від кваліфікації виконавця та від впливаючих факторів, що різко змінюються. Вплив випадкової похибки на результат аналізу прибрати не можна, але можна зменшити за рахунок повторювання аналізу кілька разів у ідентичних умовах. Таким чином, формується *вибірка* – сукупність результатів паралельних визначень ( $n$ ). Вибірка є «втяжка» з *генеральної сукупності* результатів аналізу, що може бути отримана при нескінченному повторюванні визначень даної величини в даних умовах.

Для опису розподілу результатів аналізу у виборці з невеликого числа паралельних досліджень ( $n < 20$ ) використовують *розподілення Ст'юдента (t-розподілення)*, яке пов'язує ширину довірчого діапазону, відповідну йому ймовірність та об'єм виборчої сукупності [4, 7].

За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення результатів паралельних випробувань:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.1)$$

де  $x_i$  – результат  $i$ -го одиничного визначення,  
 $n$  – кількість паралельних визначень у вибірці.

Ступінь розсіювання окремих результатів навколо середнього значення характеризує *дисперсія*, яку можна оцінити за даними вибірки. Дисперсію одиничного результату оцінюють за формулою:

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (2.2)$$

де  $(n-1)$  – це кількість ступенів свободи,  $f$  – кількість незалежних змінних у виборчій сукупності за вирахуванням кількості зв'язків між ними. Тож, якщо ми розглядаємо розсіювання окремих результатів навколо середнього, то на результати накладено один зв'язок.

Для характеристики розсіювання результатів аналізу у вибірці використовують також величини *стандартного відхилення* одиничного результату ( $s_x$ ) та відносне стандартне відхилення ( $s_r$ ):

$$s_x = \sqrt{s_x^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.3)$$

та

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}. \quad (2.4)$$

Якщо є декілька виборчих сукупностей з  $n$  результатів аналізу, що належать до однієї генеральної сукупності, розсіювання описують дисперсією середнього значення або відповідним стандартним відхиленням середнього значення:

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (2.5)$$

та

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}. \quad (2.6)$$

За допомогою розглянутих характеристик можна описати вплив випадкової похибки на результати аналізу через той самий довірчий діапазон:

$$\bar{x} \pm t_{P,f} \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad \text{або} \quad \bar{x} \pm t_{P,f} \cdot s_{\bar{x}}, \quad (2.7)$$

де  $t_{P,t}$  – коефіцієнт Ст'юдента при заданій довірчій ймовірності  $P$  та кількості ступенів свободи,  $f$ .

Значення коефіцієнта Ст'юдента при різному рівні довірчої ймовірності та кількості ступенів свободи наведено в таблиці 2.1 [8].

**Таблиця 2.1**

**Коефіцієнти Ст'юдента  $t_{P,t}$**

$f$	P		
	0.90	0.95	0.99
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.92
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.01	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.89	2.36	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17

Серед результатів аналізу можуть бути отримані «підозрілі» значення, що помітно відрізняються від інших результатів аналізу. Ці результати можуть бути промахами та не належати до цієї вибірки, а тому їх не можна включати у розрахунок середнього та дисперсії.

Виявити промахи можна за допомогою  $Q$ -критерію. Для цього треба розрахувати експериментальне значення  $Q$ -критерію ( $Q^{експ.}$ ) та порівняти його з табличним значенням  $Q^{табл.}$  (табл. 2.2) [8]. Для розрахунку  $Q^{експ.}$  результати аналізу розташовують в порядку зростання значень та перевіряють значення на краях побудованого ряду за формулою:

$$Q_{\text{експ.}} = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (2.8)$$

де  $x_1$  – результат, що перевіряють на промах,  
 $x_2$  – найближчий до нього результат у ряді значень,  
 $x_{\text{max}}$  – найбільший результат у вибірці,  
 $x_{\text{min}}$  – найменший результат у вибірці,  
 $R$  – розмах варіювання.

Результат, що перевіряють на промах,  $x_1$  є промахом, якщо  
 $Q_{\text{експ.}} > Q^{\text{табл.}}$ .

**Таблиця 2.2**

**Числові значення  $Q^{\text{табл.}}$**

$f$	P			$f$	P		
	0.90	0.95	0.99		0.90	0.95	0.99
2	0.89	0.94	0.99	6	0.43	0.51	0.64
3	0.68	0.77	0.89	7	0.40	0.48	0.58
4	0.56	0.64	0.76	8	0.37	0.46	0.53
5	0.48	0.56	0.70	9	0.34	0.44	0.48

Таким чином, статистична обробка результатів аналізу повинна включати наступні етапи:

1. перевірка на наявність промахів;
2. розрахунок результату аналізу – середнього арифметичного значення результатів паралельних визначень;
3. розрахунок дисперсії та стандартного відхилення одиничного результату;
4. розрахунок напівширини довірчого діапазону;
5. представлення результату аналізу у вигляді довірчого діапазону.

Слід наголосити, що результат аналізу треба правильно представити: правильно округлити напівширину довірчого діапазону (з залишенням однієї значущої цифри, якщо це не одиниця, та двох цифр, якщо перша значуща цифра є одиниця) та залишити у середньому значенні стільки ж знаків після коми, скільки їх залишилось у напівширині діапазону. Нагадаємо, якщо наступна після цифри, яку округляють, є п'ять, тоді число округляють до найближчого парного числа. Наприклад:

$$\begin{aligned} 1.203 \pm 0.024 &\rightarrow 1.20 \pm 0.02; \\ 1.203 \pm 0.026 &\rightarrow 1.20 \pm 0.03; \\ 1.203 \pm 0.025 &\rightarrow 1.20 \pm 0.02; \\ 1.203 \pm 0.0127 &\rightarrow 1.203 \pm 0.013; \\ 1.203 \pm 0.0153 &\rightarrow 1.203 \pm 0.015. \end{aligned}$$

### **Питання для самоконтролю**

1. Що характеризує похибка аналізу?
2. Дайте визначення поняттям систематична похибка, випадкова похибка.
3. Чи можна виявити та врахувати чи виключити систематичну похибку, випадкову похибку?
4. Які способи виявлення систематичної похибки вам відомі?
5. Що називають результатом аналізу, дисперсією, стандартним відхиленням, відносним стандартним відхиленням, промахом? Як їх розраховують?
6. Що називають вибіркою?
7. Що характеризує величина довірчого інтервалу?

8. Чому для розрахунку напівширини довірчого інтервалу, що отримано з невеликої вибірки, використовують  $t$ -критерій?

#### Задачі для самоконтролю

1. При гравіметричному визначенні вмісту кальцію (II) його осаджують у вигляді оксалату з подальшим прожарюванням осаду до карбонату. При проведенні осадження з 100.00 мл розчину, що містить близько 0.20 г  $\text{Ca}^{2+}$ , при  $\text{pH} = 1.00$  використовують двократний надлишок осаджувача – оксалату амонію. Маса отриманих вагових форм склали відповідно (г): 0.4580; 0.4942; 0.4364; 0.4700. Оцініть довірчий діапазон при заданій довірчій імовірності 95 %.

2. При фотометричному визначенні сурми у сплаві одержали наступні значення масової частки (%): 22.95; 22.05; 22.98; 22.07. Розрахуйте стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій імовірності 95 %.

3. Сірку у нафті визначали потенціометричним методом, причому було отримано наступні значення масової частки (%) сірки: 0.280; 0.277; 0.367; 0.287; 0.290. Чи містять результати аналізу грубий промах? Розрахуйте дисперсію та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій імовірності 95 %.

4. Зразки сурмяно-свинцевого сплаву розчинили в розведеній нітратній кислоті і провели кількісне осадження свинцю (II) сульфат-іоном. Після прожарювання маси були рівні (г): 0.2270; 0.3252; 0.2046; 0.1705. Що можна сказати про правильність аналізу, якщо паспортний вміст свинцю становить 54.00 %?

5. Одним зі способів визначення вмісту багатьох рідко-земельних елементів є осадження їх оксалатів з подальшим прожарюванням осаду до оксиду. Маса дорівнювали (г): 0.2300; 0.2485; 0.1983; 0.2060; 0.2670. Чи збігається цей результат з даними титриметрії:  $0.350 \pm 0.003$  ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$  (95 %))?

### 3. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

#### 3.1. ТИТРИМЕТРІЯ

##### 3.1.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Титриметричні (об'ємні) методи кількісного аналізу ґруновані на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту відомої концентрації (титранту), який вступає в хімічну реакцію з досліджуваною речовиною (аналітом).

Процес поступового додавання розчину титранту до розчину аналіту називають *титруванням*.

Титриметрія найбільш широко застосовується при визначенні високих і середніх концентрацій речовин в розчинах (до  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л або до 10 мг/л). Для визначення більш низьких концентрацій речовин застосовувати титриметрію недоцільно, тому що це вимагає попереднього концентрування, що подовжує аналіз і збільшує похибку вимірювання. В середньому відносна похибка титриметричних вимірювань не перевищує 2 % і визначається класом використаного мірного посуду.

Класифікація титриметричних методів:

- *за типом реакції*: кислотно-основне, окисно-відновне, комплексонометричне, осаджувальне;

- *за способом виконання*: пряме, зворотне і титрування заступника. При прямому титруванні титрант безпосередньо додають до речовини, що титрується. У разі зворотного титрування до речовини, що визначається, додають надлишок титранту, що реагує з досліджуваною речовиною в стехіометричній кількості, проводять реакцію до кінця, а потім кількість титранту, що не прореагував, відтитровують іншим стандартним розчином. Цей спосіб використовують, якщо швидкість прямої реакції мала або не вдається підібрати індикатор. Якщо реакція нестехіометрична або протікає дуже повільно, застосовують спосіб титрування заступника. До аналізованого розчину додають допоміжний реагент, з яким компонент, що визначається, реагує стехіометрично, а утворений в еквівалентній кількості продукт реакції (заступник) відтитровують відповідним титрантом;

- *за способом встановлення кінцевої точки титрування* (КТТ) розрізняють візуальну та інструментальну індикації КТТ.

*Вимоги до проведення прямого титрування наступні*: реакція взаємодії досліджуваної речовини (А) з реагентом в умовах проведення аналізу повинна бути своєрідною; взаємодія між речовиною і титрантом має відбуватися стехіометрично (тобто протікати строго відповідно до рівняння реакції), з чітким фіксуванням КТТ; реакція повинна проходити з достатньою швидкістю і бути практично незворотною; константа рівноваги повинна бути досить високою, реакція повинна проходити до кінця, щоб похибки, які виникають від неповного протікання реакції, не перевищили допустимі величини; в розчині повинні бути відсутніми речовини, що заважають ходу основної реакції або фіксування КТТ.

*Титрантами* зазвичай є сильні кислоти або сильні основи (луги), аналітами – відповідно основи або кислоти (в різних методиках сильні або слабкі).

За способом приготування розрізняють *первинні* і *вторинні* стандартні розчини титрантів. Первинний стандартний розчин готують або розчиненням точної кількості чистої хімічної речовини відомого стехіометричного складу в певному обсязі розчинника, або за допомогою фіксаналів. *Фіксанали* (стандарт-титри, первинні стандарти) – речовини в строго певній кількості, зазвичай 0.1 моль, що містяться в скляних ампулах. Ампулу розбивають спеціальним бійком у воронці. Вміст переносять кількісно в мірну колбу і розбавляють до певного об'єму розчинником (водою). Сполуки, що використовуються як



фіксанали, повинні бути чистими, стійкими при кімнатній температурі, не повинні адсорбувати  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$  з повітря. Наприклад,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$  та ін.

*Вимоги до первинних стандартів:* речовину можна досить легко отримати в хімічно чистому вигляді; речовина повинна мати склад, який точно відповідає хімічній формулі, і не змінюватися в процесі зберігання; бути стійкою при зберіганні як в сухому вигляді, так і в розчині; речовина має добре розчинятися у воді (або в іншому розчиннику); мати, по можливості, велику молярну масу, що зменшує помилки при зважуванні наважки. Таким способом можна приготувати титровані розчини з хімічно чистих речовин:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  та ін.

Серед найпоширеніших стандартних речовин є тетраборат натрію ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) та карбонат натрію ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), що попередньо прожарені.

Вторинний стандартний розчин одержують таким способом: готують розчин з приблизною концентрацією, близькою до необхідної, і визначають його концентрацію (стандартизують) за первинним стандартом.

Найпоширеніша кислота, що вживана як титрант, це хлороводородна. Крім неї як титрант вживають хлорну і (рідше) сульфатну кислоти. Як луги – титранти вживають переважно гідроксид натрію  $\text{NaOH}$  і, рідше, калію і барію. Дуже шкідливими домішками у розчинах лугів є карбонати, і багато зусиль витрачають, щоб їх вилучити з розчину і зберігати розчин без контакту з атмосферним оксидом карбону (IV). Для лугів, в якості стандарту, запропоновано гідрофталат калію  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ .

Кінець реакції називають *точкою стехіометричності* (ТС) або точкою еквівалентності (ТЕ). Експериментально кінець титрування встановлюють по зміні кольору індикатора або будь-якої фізико-хімічної властивості розчину. Ця точка називається кінцевою точкою титрування (КТТ). У класичному титриметричному аналізі кінцеву точку титрування фіксують *візуально*: спостерігають за аналітичними ефектами (зміни кольору, помутніння розчину і т.д.). При цьому використовуються допоміжні речовини – *індикатори*. Деякі індикатори, їх інтервали рН переходу забарвлення та рТ наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Характеристики деяких кислотно-основних індикаторів

рН індикатор	рТ	Інтервал переходу рН
Тропеолін 00	2.0	1.4 – 3.2
Метилловий помаранчевий	4.0	3.1 – 4.4
Бромкрезоловий зелений	4.6	3.8 – 5.4
Лакмус	7.0	5.0 – 8.0
Фенолфталеїн	9.1	8.2 – 10.0
Тимолфталеїн	10.0	9.4 – 10.6

Кінцеву точку титрування також фіксують *інструментально*: спостерігають за різкими змінами вимірюваної фізичної величини системи в процесі титрування (рН – потенціометричне титрування; електропровідності – кондуктометричне титрування; сили струму, що протікає через розчин, – амперометричне титрування) [9].

В аналітичній хімії застосовують найрізноманітніші способи вираження концентрацій, але частіше мають справу з кількістю речовини в певному об'ємі. Молярна концентрація – відношення числа молей розчиненої речовини до об'єму розчину (моль/дм<sup>3</sup> або моль/л).

В точці стехіометричності речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях ( $n_1/v_1 = n_2/v_2$ , де  $v$  – стехіометричний коефіцієнт в рівнянні реакції). Це співвідношення є основою всіх кількісних розрахунків в титриметрії. Оскільки  $n = c \cdot V$ , то для будь-яких реагентів:

$$n_1 = n_2 \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2. \quad (3.1)$$

## Лабораторна робота 6 Стандартизація розчину хлоридної кислоти

- Мета роботи:
1. Уточнити концентрацію розчину HCl.
  2. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторів.
  3. Ознайомитись з приготуванням і перевіркою концентрації розчинів-титрантів.

### 1. Реактиви й обладнання

Карбонат натрію,  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105.989$  г/моль, прожарений при  $t^0 = 200 - 250$  °С;

Хлоридна кислота,  $c(\text{HCl}) \approx 0.1$  моль/л;

Бромкрезоловий зелений, розчин з масовою часткою  $\omega \approx 0.1$  % у водно-етанольній суміші (8:2 за об'ємом);

Дистильована вода;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

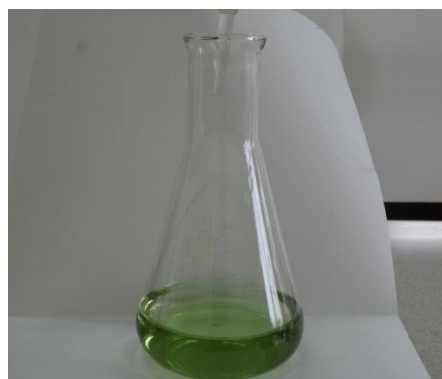
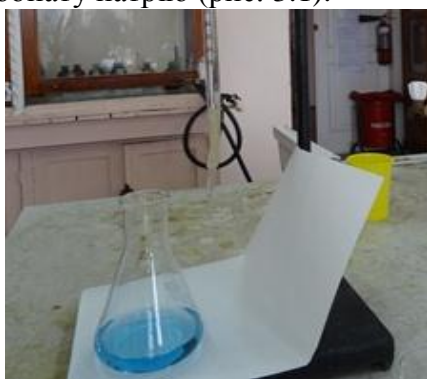
Пробірки, шпателі.

### 2. Хід роботи

#### 2.1. Порядок аналізу

До конічних колб вносять точно зважені наважки карбонату натрію. На наважку має витратитись близько 20 мл розчину кислоти, що стандартизують, але не більше, ніж 25 мл, оскільки повторне заповнення бюретки збільшить похибку.

Наважку розчиняють у приблизно 25 мл води, додають кілька крапель розчину бромкрезолового зеленого і титрують до першої появи зеленого забарвлення, що відповідає 98 % від теоретичної кількості кислоти ( $\text{pH} \approx 8$ ). Розчин кип'ячать упродовж 2 – 3 хв, щоб вилучити  $\text{CO}_2$ , після чого розчин охолоджують. Розчин знову набуває синього забарвлення. Подальше титрування розчином хлоридної кислоти переводить забарвлення із синього у зелене. Останній перехід приймають за кінцеву точку титрування. За шкалою на бюретці зчитують об'єм розчину кислоти, що поїшов на титрування наважки карбонату натрію (рис. 3.1).



**Рис. 3.1.** Зміна забарвлення розчину карбонату натрію при титруванні хлоридною кислотою

#### 2.2. Обробка результатів аналізу

Результати зважувань та титрування заносять до таблиці 3.2.

**Результати титрування наважки карбонату натрію розчином хлоридної кислоти**

Маса наважки, $m$ , г	Об'єм титранту, $V$ , мл	Розрахована концентрація, $c$ , моль/л
1) 0.1065	1) 20.7	1)
2) 0.1028	2) 19.5	2)
3) 0.1073	3) 21.0	3)

Концентрацію хлоридної кислоти у розчині розраховують за формулою:

$$c = 2 \cdot m / (V \cdot M) = 2 \cdot m / (V \cdot 105.989),$$

де  $m$  – маса наважки карбонату натрію, г;

$V$  – розчину титранту (хлоридної кислоти), мл;

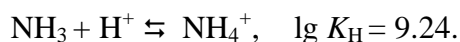
$M$  – молярна маса карбонату натрію, 105.989 г/моль.

Експериментальні результати, що одержані кількома виконавцями в однакових умовах, обробіть статистично та результат аналізу наведіть з указанням середнього значення та напівширини довірчого інтервалу при заданій довірчій ймовірності  $P = 95\%$  ( $c = \bar{c} \pm t_{p,f} \cdot s_c / \sqrt{n}$ ).

### Лабораторна робота 7 Титриметричне визначення амоніаку

Мета роботи: здобути практичні навички кислотно-основного титрування.

Визначення амоніаку у контрольній задачі засноване на титруванні його розчину розчином хлоридної кислоти. Взаємодія між аналітом та титрантом відбувається за наступною реакцією:



#### 1. Реактиви й обладнання

Хлоридна кислота, стандартизований розчин  $c(\text{HCl}) = 0.1$  моль/л;

Бромкрезоловий зелений, розчин з масовою часткою  $\omega \approx 0.1\%$  у водно-етанольній суміші (8:2 за об'ємом);

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Дистильована вода;

Терези аналітичні;

Газовий пальник;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпателі, гумова груша.

#### 2. Хід роботи

##### 2.1. Порядок аналізу

У мірну колбу 200.00 мл вносять  $V_0^{ал.}$  розчину амоніаку (рис. 3.2), концентрацію якого треба визначити, доводять розчин до мітки дистильованою водою. Аліквоту цього розчину 20.0 мл переносять у конічну колбу для титрування, додають 50 мл дистильованої води та титрують розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0.1 моль/л у присутності кислотно-основного індикатора бромкрезолового зеленого (2-3 краплі) до переходу забарвлення розчину з синього у зелений (рис. 3.1).

Концентрацію амоніаку в розчині, що аналізують, розраховують за об'ємом титранту, що затрачено на титрування.



Рис. 3.2. Обладнання та реактиви, що необхідні при виконанні лабораторної роботи

## 2.2. Обробка результатів аналізу

Результати титрування заносять до таблиці 3.3,  $V_0^{ал.} = 17.0$  мл.

Таблиця 3.3

### Результати титрування контрольного розчину амоніаку розчином хлоридної кислоти

Об'єм титранту, $V$ , мл	Концентрація амоніаку, $c_0$ , моль/л
1) 15.16	1)
2) 15.18	2)
3) 15.17	3)

Молярну концентрацію амоніаку у контрольній задачі (у початковому контрольному розчині) розраховують за формулою:

$$c_0 = V \cdot c(HCl) \cdot V_{колб.} / (V^{ал.} \cdot V_0^{ал.}),$$

де  $c(HCl)$  – концентрація розчину хлоридної кислоти, моль/л;

$V$  – об'єм розчину титранту, що затрачений на титрування, мл;

$V_{колб.}$  – об'єм розведеного розчину амоніаку у мірній колбі, мл;

$V^{ал.}$  – об'єм аліквоти розведеного розчину амоніаку, що взяли для титрування, мл;

$V_0^{ал.}$  – об'єм аліквоти вихідного розчину амоніаку, що було внесено в мірну колбу, мл.

Експериментальні результати обробіть статистично та результат аналізу наведіть з указанням середнього значення та напівширини довірчого інтервалу при заданій довірчій ймовірності  $P = 95\%$  ( $c = \bar{c} \pm t_{p,f} \cdot s_c / \sqrt{n}$ ).

### Питання для самоконтролю

1. Класифікація методів титриметричного аналізу. Сутність методу кислотно-основного титрування. Вкажіть типи реакцій, які використовуються в титриметрії. Яким вимогам вони повинні задовольняти?

2. Криві кислотно-основного титрування. В яких координатах прийнято їх представляти для різних титриметричних методів?

3. Аналіз типових кривих титрування сильної і слабкої кислоти сильною основою, сильною і слабкої основи сильною кислотою. Наведіть схематичні зображення кривих титрування. Вибір індикаторів по кривій титрування.

4. У яких випадках крива кислотно-основного титрування має симетричний вигляд? Вкажіть значення рН в точці еквівалентності для цих випадків.

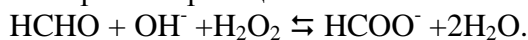
5. Сформулюйте принцип вибору індикатора при кислотно-основному титруванні і зв'язок значень рТ індикатора.
6. Дайте визначення понять: стрибок титрування; кінцева точка титрування.
7. Кислотно-основні індикатори. Інтервал переходу кислотно-основного індикатора. Визначте критерії вибору індикатора для титрування.
8. Що таке показник титрування і інтервал переходу забарвлення індикатора, від чого вони залежать?
9. Способи вираження концентрації в титриметричному методі аналізу, розрахунок маси стандартної речовини, необхідної для приготування титранту.
10. Які прийоми використовуються в титриметрії для приготування розчинів з точною концентрацією (наведіть приклади з конкретними розрахунками)?
11. Які титранти використовуються для визначення слабких кислот і основ? Вкажіть критерії кількісного (з похибкою менше 0.5 %) титрування слабких кислот і основ.
12. У чому полягає процес стандартизації титранту? Яким вимогам повинен задовольняти первинний стандарт? Наведіть приклади речовин, що використовуються в якості первинних стандартів для стандартизації розчинів кислот і лугів. Вкажіть для них індикатори.
13. У чому полягає сутність методу зворотного титрування? Коли його застосовують? Наведіть приклад.
14. Виберіть індикатор для стандартизації розчину хлоридної кислоти по тетраборату натрію. Напишіть рівняння реакції і розрахуйте масу бури.
15. Чому концентрація робочого розчину лугу змінюється в часі? Як приготувати розчин лугу, вільний від домішки карбонат-іона, і зробити його більш стійким?
16. Що таке карбонатна похибка титрування? Чому титрування сильних кислот лугом краще проводити з індикатором метиловим червоним, а не з фенолфталеїном?
17. Розрахуйте значення рН 0.10 моль/л розчинів: а) аскорбінової кислоти; б) фосфорної кислоти; в) сульфїтної кислоти; г) гідроксиду літію.
18. Розрахуйте значення рН розчинів, отриманих змішуванням рівних об'ємів: а) 0.20 моль/л хлоридної кислоти і 0.20 моль/л бензойної кислоти; б) 0.20 моль/л амоніаку і 0.10 моль/л гідроксиду натрію; в) 0.20 моль/л оцтової кислоти і 0.10 моль/л гідроксиду натрію; г) 0.10 моль/л бікарбонату натрію і 0.10 моль/л гідроксиду натрію.
19. Які з солей можна визначати методом кислотно-основного титрування: гидросульфат натрію, гідрокарбонат калію, бромід амонію, фосфат натрію? Напишіть рівняння реакцій, вкажіть індикатори.
20. Крізь розчин лугу пропустили вуглекислий газ, після чого цей розчин відтитрували 0.10 моль/л розчином хлоридної кислоти. При цьому зафіксували дві кінцеві точки при рН = 8.60 і 4.50, яким відповідали об'єми титранту 15.00 мл і 20.00 мл від початку титрування. Визначте якісний склад розчину, що титрується.
21. Що таке буферні розчини? З яких компонентів вони готуються? Наведіть приклади кислих і лужних буферів.
22. Наведіть формулу для розрахунку значення рН буферних розчинів.
23. Які компоненти використовують для приготування буферних розчинів з а) рН = 4.01; б) рН = 9.18.

### Задачі для самоконтролю

1. Чому дорівнює співвідношення кількостей речовини в точці стехіометричності при титруванні сульфатної кислоти розчином КОН?
2. Наважку  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  масою 0.6000 г розчинили в мірній колбі місткістю 100.0 мл. На титрування аліквоти 20.00 мл отриманого розчину витрачено 18.34 мл NaOH. Визначити молярну концентрацію розчину NaOH.

3. На реакцію суміші, що складається з карбонатів натрію і калію, масою 0.4000 г витратили 22.00 мл 0.3000 моль/л розчину HCl. Обчислити масову частку (%) карбонату натрію і карбонату калію в суміші.

4. Для визначення вмісту формальдегіду в пестициді наважку препарату масою 3.017 г обробили 50.00 мл 1.0 моль/л розчину NaOH в присутності пероксиду водню. При нагріванні протікає реакція:



Після охолодження надлишок луку відтитрували 20.12 мл розчином HCl з  $c(\text{HCl}) = 1.0405$  моль/л. Обчислити масову частку (%) формальдегіду в препараті пестициду.

5. Розрахуйте об'єм 20 %-го розчину хлоридної кислоти ( $\rho = 1.10$  г/мл), необхідний для приготування 2 л 0.1 моль/л розчину.

6. На титрування 20.00 мл 0.0928 моль/л розчину тетраборату натрію витрачається 19.42 мл розчину хлоридної кислоти. Розрахуйте молярну концентрацію розчину HCl.

7. При титруванні 30 мл розчину гідроксиду натрію для його нейтралізації знадобилося 60 мл розчину хлоридної кислоти з  $c(\text{HCl}) = 0.5105$  моль/л. Обчисліть молярну концентрацію розчину гідроксиду натрію.

8. Скільки мл 0.2 моль/л розчину хлоридної кислоти потрібно для нейтралізації 40 мл 0.1 моль/л розчину гідроксиду натрію? Виберіть правильну відповідь: 1) 40 мл; 2) 20 мл; 3) 10 мл.

9. Скільки мл 0.02 моль/л розчину сульфатної кислоти потрібно для осадження іонів барію у вигляді солі з 50 мл 0.02 моль/л розчину гідроксиду барію?

Виберіть правильну відповідь: 1) 25 мл; 2) 50 мл; 3) 100 мл.

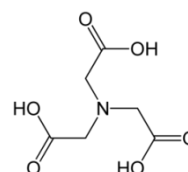
### 3.1.2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

В останні роки успішно розвивається метод комплексометричного титрування, заснований на утворенні стійких комплексних іонів між іонами металів та лігандами неорганічної чи органічної природи, які використовують у якості титрантів.

Реакції, що використовують у *комплексометрії*, мають задовольняти класичним вимогам у титриметричному аналізі. Вони повинні протікати швидко, строго стехіометрично і мати характеристики, необхідні для виявлення точки еквівалентності за допомогою різних способів.

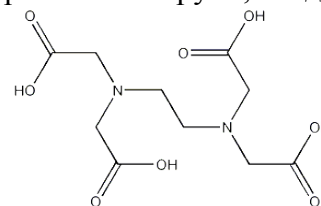
При використанні полідентатних органічних реагентів, *комплексонів*, які утворюють з іонами металів стійкі і розчинні у воді внутрішньокмплесні (кешневидні, хелатні) сполуки, говорять вже про *комплексометричне титрування*, а утворені при реакції сполуки називають *комплексонати*.

Добре відомими комплексонами є похідні амінокарбонових кислот. Найпростіший з них – комплексон I, нітрилотриоцтова кислота.



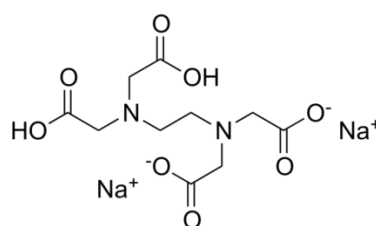
(нітрилотриоцтова кислота)

Найбільше значення в комплексометрії має етилендіамінтетраоцтова кислота – комплексон II. Її аніон – етилендіамінтетраацетат (скорочено ЕДТА) є шестидентатним лігандом. З іоном металу координують 2 атоми N та 4 карбоксильні групи, з підвищеною електронною густиною. У комплексі присутні хелатні цикли: метал – N – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N – (замикається знову на тому самому металі) та метал – N – CH<sub>2</sub> – COO<sup>-</sup> (можлива координація або на атомі O, або посередині двох атомів O, і знову замикання на тому самому металі).



(етилендіамінтетраоцтова кислота)

Об'єктами комплексометрії є зазвичай водні розчини, тому на практиці застосовують динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, комплексон III або *трилон Б*, яка розчинна у воді на відміну від кислоти, що має невелику розчинність у цьому розчиннику.



(натрію етилендіамінтетраацетат)

Зазначемо переваги методу комплексометрії:

- висока чутливість (до 10<sup>-3</sup> моль/л);
- реакції протікають швидко і стехіометрично, тобто в строго еквівалентних співвідношеннях, що відкриває широкі можливості застосування комплексонів для визначення більшості катіонів, в тому числі кальцію, магнію, барію, індію та ін., які неможливо перевести в комплексні сполуки іншими методами;
- висока вибірковість, що дозволяє використовувати метод в хімічному аналізі різних сплавів, мінералів, зокрема силікатних матеріалів.

Для визначення кінцевої точки титрування в комплексометрії застосовують *металохромні індикатори* – речовини, що змінюють забарвлення при взаємодії з іонами металів. Причому продукт такої взаємодії теж комплексна сполука.

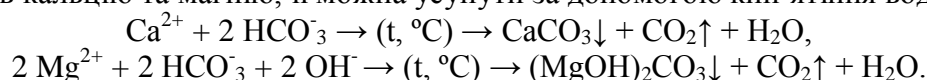
В якості індикаторів в комплексометрії застосовують: мурексид, ксиленоловий помаранчевий, кислотний хромоген чорний спеціальний (еріхром чорний *T*) та ін. Останні два в лужному середовищі мають синє забарвлення. За умовами титрування комплекси металів з металоіндикаторами (MeInd) повинні бути менш стійкі в порівнянні з комплексонатами даного металу (MeY) – співвідношення стійкості  $MeY / MeInd \geq 10^4$ .

З ЕДТА швидко взаємодіють майже всі катіони, крім кінетично інертних алюмінію (III) та хрому (III). Останні визначають зворотним комплексометричним титруванням.

Комплексонометрія застосовується, визначаючи окремі метали у сумішах, хоча вони неселективні реагенти. Для підвищення селективності регулюють рН середовища, додають маскуючі реагенти – створюють такі умови, щоб потрібний іон металу практично повністю утворив комплекс, успішно конкуруючи з заважаючими іонами.

В нашому лабораторному практикумі комплексометричне титрування використовується для визначення загальної *твердості води* (російською «жесткости воды») – показника, що характеризує властивість води, зумовлену наявністю в ній розчинених солей кальцію та магнію (сульфатів, хлоридів, карбонатів, гідрокарбонатів тощо). Класифікація вод за твердістю наведена у таблиці 3.4.

Відносно процесів пом'якшення води розрізняють *карбонатну* (тимчасову) та *некарбонатну* (постійну) твердість води. Постійна твердість визначається вмістом сульфатів і хлоридів кальцію і магнію. Тимчасова твердість визначається вмістом гідрокарбонатів кальцію та магнію, її можна усунути за допомогою кип'ятіння води:



Таблиця 3.4

#### Класифікація вод за твердістю

Група води	Загальна твердість води, ммоль/л
Дуже м'яка	до 1.5
М'яка	1.5–4.0
Середня твердість	4.0–8.0
Тверда	8.0–12.0
Дуже тверда	більше 12.0

Міжнародні нормативні документи, що встановлюють нормативи якості води, не нормують твердості води, тільки окремий вміст іонів кальцію та магнію у воді. В Україні норми загальної твердості для питної води визначено в ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

#### Нормативи загальної твердості води

Вид води	Нормативи загальної твердості, ммоль/л	Нормативний документ
Водопровідна вода	до 7.0	ДСанПіН 2.2.4-171-10
Вода з колодязів і каптажів джерел	до 10.0	ДСанПіН 2.2.4-171-10
Фасована з пунктів розливу і бюветів	до 7.0	ДСанПіН 2.2.4-171-10
За фізіологічною повноцінністю мінерального складу питної води	1.5–7.0	ДСанПіН 2.2.4-171-10
Вода підприємств банно-оздоровчого призначення (для басейнів)	до 7.2	ДБН В.2.2-11:2002



## Лабораторна робота 8

### Стандартизація розчину ЕДТА. Визначення загальної твердості води

#### Стандартизація розчину ЕДТА

- Мета роботи:
1. Уточнити концентрацію розчину ЕДТА.
  2. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторних систем у комплексометрії.

#### 1. Загальні відомості

Розчин ЕДТА готують з точно зваженої наважки солі  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (кристалогідрат динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти), попередньо очищеної та доведеної до відповідного формулі стехіометричного складу. Проте концентрацію приготованого розчину солі варто уточнювати, титруючи наважку зразкової речовини – часто металевими цинком або бісмутом. Останній приваблює великою молярною масою.

Розчин  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  зберігають у поліетиленовій банці, щоб ЕДТА поступово не вимивав кальцій зі скляного посуду та щоб концентрація титранту не змінювалась. Похибки від домішок кальцію у титранті тим більш неприємні, що їхній вплив різний при різних рН розчину, що аналізують.

#### 2. Реактиви й обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію, розчин  $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0.025$  моль/л;  
Бісмут металічний;  
Нітратна кислота: концентрований реагент розводять водою у відношенні 1:10;  
Ксиленоловий помаранчевий, розчин з масовою часткою 0.5 %;  
Дистильована вода;  
Конічні колби місткістю 250-300 мл;  
Терези аналітичні;  
Штатив, муфта, лапки;  
Пробірки, шпателі.

#### 3. Хід роботи

##### 3.1. Порядок аналізу

У конічну колбу для титрування вміщують зважену на аналітичних терезах наважку металічного бісмуту (0.10-0.12 г, не більше!) (розрахуйте, який об'єм розчину ЕДТА має піти на титрування наважки), додають 2.5-3 мл  $\text{HNO}_3$  та підігривають. З початком бурхливої реакції (запишіть її рівняння!) нагрівання припиняють. Після повного розчинення наважки до колби вливають приблизно 150 мл дистильованої води та додають декілька кристаликів ксиленолового помаранчевого та титрують розчином ЕДТА до зміни малинового забарвлення розчину у лимонно-жовте (помаранчевий колір як перехідний), див. рис. 3.3.



**Рис.3.3.** Зміна забарвлення розчину при титруванні ЕДТА

### 3.2. Обробка результатів аналізу

Результати аналізу вносять у таблицю 3.6.

Таблиця 3.6

#### Результати стандартизації розчину ЕДТА

Маса наважки металевого вісмуту, $m$ , г	Об'єм розчину ЕДТА, $V$ , мл	Концентрація розчину ЕДТА, $c$ , моль/л
1) 0.1003	1) 16.98	1)
2) 0.0954	2) 16.42	2)
3) 0.0999	3) 17.02	3)

Концентрацію розчину ЕДТА обчислюють за наступною формулою (виведіть її!):

$$c(\text{ЕДТА}) = m / (M \cdot V) = m / (209 \cdot V),$$

де  $c(\text{ЕДТА})$  – концентрація розчину ЕДТА, моль/л;

$m$  – наважка бісмуту, г;

$M$  – молярна маса бісмуту, 209 г/моль;

$V$  – об'єм розчину ЕДТА, затрачений на титрування наважки бісмуту, мл.

Експериментальні результати обробіть статистично та результат аналізу наведіть з указанням середнього значення та напівширини довірчого інтервалу при заданій довірчій ймовірності  $P = 95\%$  ( $c = \bar{c} \pm t_{p,f} \cdot s_c / \sqrt{n}$ ). Визначену титриметрично концентрацію ЕДТА порівняйте з обчисленою за наважкою  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , приймаючи, що сіль чиста і відповідає формулі.

#### Визначення загальної твердості води

Мета роботи: 1. Визначити загальну твердість води.

2. Здобути практичні навички титрування і використання індикаторних систем у комплексометрії.

#### 1. Загальні відомості

Метод ґрунтується на титриметричному визначенні загального вмісту  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  у воді з ЕДТА при  $\text{pH} \approx 10$  у присутності металохромного індикатора – еріохрому чорного Т. Визначенню заважають: мідь, цинк, марганець, високий вміст карбонатів, біологічні компоненти. Проте у водопровідній воді вміст цих домішок невеликий і додаткову очистку робити не потрібно.

#### 2. Реактиви й обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію,  $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0.025$  моль/л, концентрацію якого точно визначено у попередній лабораторній роботі;

Буферний розчин ( $\text{pH} \approx 9,8$ ): 10 г хлориду амонію ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) розчиняють у дистильованій воді, додають 50 мл розчину аміаку (з масовою часткою 25 %) й доводять до загального об'єму 500 мл дистильованою водою; розчин зберігають у щільно закритій скляній тарі;

Розведений буферний розчин: попередній розчин розводять у 5 разів;

Еріохром чорний Т (індикаторна суміш): 0,25 г індикатора змішують з 50 г сухого хлориду натрію, ретельно розтертого в ступці;

Дистильована вода;

Фільтрувальний папір;

Конічні колби для титрування місткістю 250-300 мл;

Хімічний стакан;

Бюретка місткістю 25 мл.

#### 3. Хід роботи

### 3.1. Порядок аналізу

У конічну колбу для титрування вносять 100.0 мл проби води, 2 мл буферного розчину, попередньо розведеного у 5 разів, приблизно 0.1 г сухого еріохрому чорного Т (на кінчику скляного шпателя) та титрують розчином ЕДТА до зміни забарвлення розчину з рожевого на синій з зеленуватим відтінком (рис. 3.4).

Якщо на титрування витрачено більше ніж 20 мл розчину титранту, то це вказує на завеликий вміст іонів кальцію та магнію у пробі. В цьому випадку титрування повторюють, взявши менший об'єм проби води й розвівши його до 100 мл дистильованою водою.

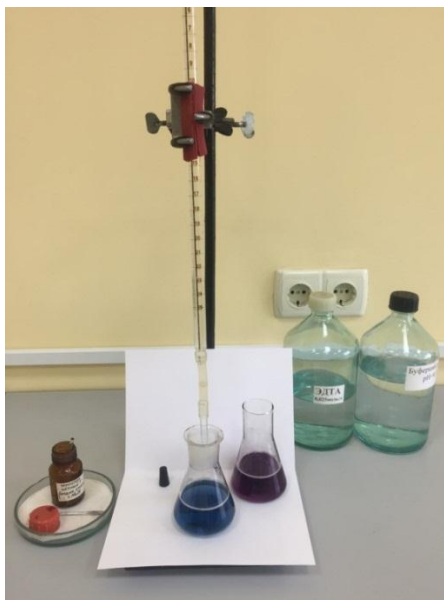


Рис. 3.4. Зміна забарвлення розчину при визначенні загальної твердості води

### 3.2. Обробка результатів аналізу

Результати експерименту вносять у таблицю 3.7.

Таблиця 3.7

#### Результати комплексонометричного визначення загальної твердості води

Об'єм розчину ЕДТА, $V$ , мл	Загальна твердість води, $X$ , ммоль/л
1) 8.62	1)
2) 8,66	2)
3) 8.68	3)

Загальну твердість води  $X$  у ммоль/л обчислюють за формулою:

$$X = \{1000 \cdot V \cdot c\} / V_x,$$

де  $V$  – об'єм розчину ЕДТА, що витрачено на титрування, мл;

$c$  – концентрація розчину ЕДТА, моль/л;

$V_x$  – об'єм проби води, що взято для аналізу, мл.

Відносна різниця між повторними визначеннями не має перевищувати 2 %. Експериментальні результати обробіть статистично та результат аналізу наведіть з указанням середнього значення та напівширини довірчого інтервалу при заданій довірчій ймовірності  $P = 95\%$  ( $X = \bar{X} \pm t_{p,f} \cdot s_x / \sqrt{n}$ ). Порівняйте значення загальної твердості води, що досліджували, з нормативними документами (табл. 3.4 та 3.5) та зробіть відповідні висновки.

### Питання для самоконтролю

1. Які константи використовують для опису процесу ступінчатого комплексоутворення у водних розчинах?
2. Яким вимогам повинна задовольняти реакція комплексоутворення, щоб її можна було покласти в основу методу комплексонометричного титрування?
3. Вкажіть характеристики ЕДТА як аналітичного реагенту. Чим визначаються його широкі можливості як титранту?
4. Як визначається оптимальний інтервал значень рН в комплексонометричному визначенні?
5. Поясніть принцип дії і підбору металохромних індикаторів. Як приготувати розчин «титранту» для прямого і зворотного комплексонометричного титрування?
6. За якими речовинами стандартизують розчин ЕДТА? Опишіть приготування одного з первинних стандартів, вкажіть для нього умови титрування і індикатор.
7. У яких випадках в комплексонометрії використовують методи зворотного і витіснювального титрування?
8. Як і в яких умовах (рН, індикатори) визначають загальну твердість води методом комплексонометрії? В яких одиницях її вимірюють? Вкажіть критерії «твердої» і «м'якої» води.

### Задачі для самоконтролю

1. На титрування 0.1035 г  $\text{CaCO}_3$  витратили 20.15 мл розчину ЕДТА. Розрахувати молярну концентрацію ЕДТА.
2. Яку масу  $\text{NaBr}$ , що містить близько 10 % індиферентних домішок, слід взяти для аналізу, щоб на її титрування витратилось 20.00 мл 0.1004 моль/л  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ?
3. Наважку руди масою 0.7452 г відтитрували 19.50 мл 0.1015 М розчином ЕДТА. Обчислити масову частку (%) цинку в руді.
4. Розрахуйте масу  $\text{NiCl}_2$  в розчині, на титрування якої витратили 20.45 мл 0.0511 моль/л ЕДТА.
5. На титрування 20.00 мл розчину  $\text{NiCl}_2$  витрачено 21.22 мл 0.0106 моль/л ЕДТА. Обчислити концентрацію  $\text{NiCl}_2$  в розчині (г/л).
6. Для визначення суміші  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  20.00 мл розчину відтитрували в присутності еріохром чорного Т 18.15 мл 0.0112 моль/л ЕДТА. Для визначення  $\text{Ca}^{2+}$  на титрування 20.00 мл розчину в присутності мурексиду витратили 12.00 мл 0.0112 моль/л ЕДТА. Розрахувати концентрацію  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в розчині (г/л).
7. Розрахуйте концентрацію магнію в воді (ммоль/л), якщо на титрування 100 мл води при рН 9.7 у присутності еріохром чорного Т витратили 19.20 мл 0.0102 моль/л ЕДТА.
8. Визначте масову частку домішок в ацетаті свинцю, якщо на титрування розчину, отриманого зі зразка масою 0.1000 г, витратили 5.62 мл 0.0510 моль/л ЕДТА.
9. Розрахуйте масу  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , що містить близько 7 % домішок, необхідну для аналізу, щоб на титрування її витратилось 10 мл 0.2207 моль/л розчину комплексона III.
10. Обчисліть масу алюмінію в розчині, якщо до розчину додали 20.00 мл 0.0452 моль/л розчин ЕДТА і на титрування надлишку ЕДТА витратили 6.05 мл 0.0495 моль/л  $\text{ZnSO}_4$ .
11. Для визначення вмісту сульфат-іонів у воді мінерального джерела до 150.0 мл її додали 25.00 мл 0.0115 моль/л  $\text{BaCl}_2$ . Надлишок  $\text{BaCl}_2$  відтитрували 14.00 мл 0.0142 моль/л ЕДТА. Обчислити концентрацію (мг/л) сульфат-іонів.
12. Наважку  $\text{MgCl}_2$  масою 0.3000 г розчинили в мірній колбі місткістю 250.0 мл. На титрування 25.00 мл цього розчину витратили 10.35 мл 0.0250 моль/л ЕДТА. Обчислити масову частку (%)  $\text{MgCl}_2$  у зразку.

13. Розрахуйте масу фериту, що містить близько 13 % NiO, яку слід взяти на аналіз, якщо після розчинення і відповідної обробки на титрування нікелю витрачено 19.55 мл 0.0550 моль/л ЕДТА.

14. Обчисліть вміст CaCO<sub>3</sub> і MgCO<sub>3</sub> (ω, %) у вапняку, якщо після розчинення проби масою 1.0000 г і відповідної обробки об'єм розчину довели водою до 100.0 см<sup>3</sup> і на титрування 20.00 см<sup>3</sup> його для визначення суми Ca і Mg затратили 19.25 см<sup>3</sup> 0.0514 моль/л розчину трилону Б, а на титрування Mg витратили 6.26 см<sup>3</sup> того ж розчину трилону Б.

15. Визначте твердість води, якщо на титрування 150 см<sup>3</sup> її витрачено 15.60 см<sup>3</sup> 0.02 моль/л розчину трилону Б.

16. До розчину солі Al (III) додали 25.00 см<sup>3</sup> 0.040 моль/л розчину трилону Б, на титрування надлишку якого витрачено 5.00 см<sup>3</sup> 0.035 моль/л розчину ZnSO<sub>4</sub>. Розрахуйте масу алюмінію в розчині.

17. Наважку Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> масою 0.6865 г розчинили в 250 см<sup>3</sup> води. На титрування 25.00 см<sup>3</sup> цього розчину в присутності індикатора еріохрома чорного Т витратили 8.50 см<sup>3</sup> 0.0220 моль/л розчину ЕДТА. Розрахуйте вміст Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в досліджуваному зразку (ω, %).

18. З наважки сплаву масою 0.8500 г, що містить мідь і цинк, приготували розчин у колбі місткістю 100 см<sup>3</sup>. На титрування 10.00 см<sup>3</sup> цього розчину витратили 20.00 см<sup>3</sup> 0.05 моль/л розчину ЕДТА. В іншій порції розчину об'ємом 20.00 см<sup>3</sup> замаскували мідь і на титрування цинку витратили 10.80 см<sup>3</sup> того ж розчину ЕДТА. Розрахуйте вміст міді і цинку в сплаві (ω, %).

19. Чому дорівнює карбонатна твердість води, якщо в 1 дм<sup>3</sup> її міститься гідрокарбонат магнію і гідрокарбонат кальцію масою 0.2920 г і 0.2025 г відповідно?

### 3.1.3. ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Методи окисно-відновного титрування засновані на реакціях, що пов'язані зі зміною ступеня окислення речовин, що реагують, тобто на реакціях окиснення-відновлення. Методи окисно-відновного титрування класифікують відповідно до розчину титранту, що застосовують. Залежно від титранту розрізняють: перманганатометрію ( $\text{KMnO}_4$ ), іодометрію та іодиметрію ( $\text{I}_2$ , та  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), дихроматометрію ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), броматометрію ( $\text{KBrO}_3$ ), цериметрію ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) й інші.

У якості стандартних розчинів використовують розчини окисників і відновників. Наприклад, окисники: перманганат калію, розчин йоду, дихромат або хромат калію. Відновники: сульфат феруму (II), сіль Мора, щавелева кислота та її солі, тіосульфат натрію.

Методи окисно-відновного титрування поділяють на:

- *оксидиметрію* – метод визначення відновників під час їх титрування стандартними розчинами окисників;
- *редуктометрію* – метод визначення окисників шляхом їх титрування стандартними розчинами відновників.

Реакції, що використовуються у окисно-відновному титруванні, повинні відповідати наступним вимогам:

- протікають до кінця (не оборотні);
- протікають швидко і стехіометрично;
- утворюють продукти певного хімічного складу (формули);
- дозволяють точно фіксувати точку еквівалентності;
- не вступають в реакцію з побічними продуктами, присутніми в розчині, що досліджують.

Реакції окиснення-відновлення протікають зі швидкістю, яка змінюється в залежності від умов їх проведення. Найбільш важливими факторами, що впливають на швидкість реакції, є:

- концентрація реагуючих речовин;
- температура;
- значення рН розчину;
- присутність каталізатора.

У методах окисно-відновного титрування використовують *пряме* та *непряме* титрування (метод заміщення та зворотне титрування). Пряме титрування використовують у тих випадках, коли швидкість реакції досить велика, а  $\Delta E \geq 0.4 \text{ В}$ , що забезпечує повноту і швидкість перебігу реакції. Прямим титруванням визначають, наприклад, йод (титрант – розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), ферум (II) (титрант розчин  $\text{KMnO}_4$ ) тощо. Зворотне титрування використовують, якщо реакція перебігає повільно та для її завершення потрібен час, а також для визначення летких сполук.

*Титрування за способом заміщення* використовують у тих випадках, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом або реакція не стехіометрична. Титрування за заміщенням проводять, визначаючи замісник, який виділяється як продукт хімічної реакції в кількості, еквівалентній до кількості досліджуваної речовини. Таким чином визначають речовини, які не мають окисно-відновних властивостей. Так, у процесі йодометричного визначення сильних окисників у кислому середовищі до їх розчину додають розчин калій йодиду. Йод, який виділився при цьому, відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфатом, наприклад, визначення  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Точку еквівалентності окисно-відновного титрування фіксують або за допомогою індикатора (редокс-індикатора або специфічного індикатора), або без нього (самоіндикація). В якості *редокс-індикаторів* застосовують речовини, які вступають в реакцію з окисниками або відновниками і супроводжуються зміною забарвлення розчину.

Наприклад, тіоціанат-іон є індикатором на катіон  $\text{Fe}^{3+}$ , утворюючи комплексну сполуку, забарвлену в фіолетово-червоний колір. Розчин крохмалю – індикатор на вільний йод, утворюючи сорбційні або комплексні сполуки, забарвлені в синій колір. Крім специфічних індикаторів у методах окиснення-відновлення застосовують індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від величини окисно-відновного потенціалу  $\varphi_0$ . Ці індикатори нагадують кислотно-основні індикатори, які змінюють забарвлення при певному значенні рН розчину.

У ряді випадків для фіксування кінцевої точки титрування застосовують інструментальні методи титрування (амперометричні, кулонометричні, потенціометричні).

Число, що показує, скільки електронів віддано або приєднано одним атомом, молекулою або іоном в даній окисно-відновній реакції, називається *числом еквівалентності*. Число еквівалентності розглядається на основі стехіометрії даної реакції, оскільки в залежності від умов реакції бере участь різна кількість електронів. Тому часто стандартні розчини або аналізовані сполуки не мають постійного числа еквівалентності, а отже, і молярної маси еквіваленту. Щоб обчислити число еквівалентності, молярну масу еквіваленту, необхідно написати рівняння окисно-відновної реакції і за відданими або прийнятими електронами однією молекулою або іоном знайти число еквівалентності, потім молярну масу еквіваленту.

У таблиці 3.8 зібрано відомості про найбільш поширені окисно-відновлювальні методи.

**Таблиця 3.8**

**Характеристики деяких окисно-відновних методів**

№	Метод (титрант)	Первинний стандарт	Індикатор
1	Перманганатометрія ( $\text{KMnO}_4$ )	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{KMnO}_4$
2	Йодометрія ( $\text{I}_2$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Крохмаль
3	Броматометрія ( $\text{KBrO}_3$ ), бромометрія ( $\text{Br}_2$ ( $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ ))		Метилловий помаранчевий, метилловий червоний, нейтральний червоний, $\alpha$ -нафтолфлавіон, хіноліновий жовтий, крохмаль
4	Дихроматометрія ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )		Дифеніламін, дифеніламінсульфонова кислота, N–N-фенілантранілова кислота
5	Цериметрія ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; $(\text{NH}_4)_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{As}_2\text{O}_3$	Фероїн, о-фенантролін, дифеніламін
6	Нітритометрія ( $\text{NaNO}_2$ )	$\text{HSO}_3^-$ – $\text{C}_6\text{H}_4$ – $\text{NH}_2$	Суміш тропеоліну 00 і метиленового синього, нейтральний червоний

## Лабораторна робота 9

### Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках

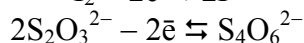
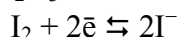
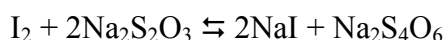
- Мета роботи:
1. Визначити концентрацію аскорбінової кислоти в розчині або у зразку фруктового соку.
  2. Здобути практичні навички окисно-відновного титрування.
  3. Освоїти методи роботи з розчинами йоду.

#### 1. Загальні відомості

Аскорбінову кислоту визначають зворотним іодометричним титруванням. До розчину аналіту додають відомий надлишок йоду у розчині йодиду калію, який реагує з аналітом за реакцією:



Надлишок йоду, що не прореагував, титрують розчином тіосульфату натрію з відомою концентрацією. Орієнтовна концентрація аскорбінової кислоти у фруктових соках – 0.25-1.0 г/л.



Досить відзначити, що 1 іон  $\text{I}_3^-$  відповідає 1 молекулі  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , а на 1 молекулу  $\text{I}_2$  відповідає 2 молекули тіосульфату натрію.

#### 2. Реактиви й обладнання

Тіосульфат натрію, розчин з  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0.02$  моль/л (розчин готують у свіжопротертої дистильованій воді та зберігають протягом тижня у пляшках, захищених від  $\text{CO}_2$ );

Йод, розчин з  $c(\text{I}_2) = 0.01$  моль/л у розчині з  $c(\text{KI}) = 0.1$  моль/л;

Сульфатна кислота,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6$  моль/л;

Розчин крохмалю з масовою часткою  $\omega \approx 0.5$  %;

Дистильована вода;

Конічні колби для титрування з притертими пробками місткістю 250-500 мл;

Піпетка Мора місткістю 5 мл, 20 або 25 мл;

Піпетка градуйована місткістю 5 мл;

Штатив, муфта, лапки;

Бюретка місткістю 25 мл.

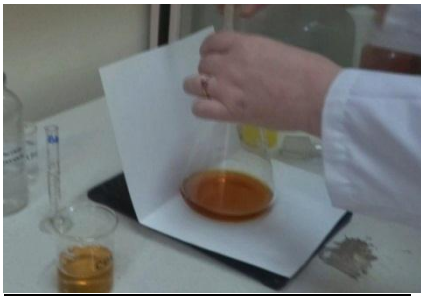
#### 3. Хід роботи

##### 3.1. Порядок аналізу

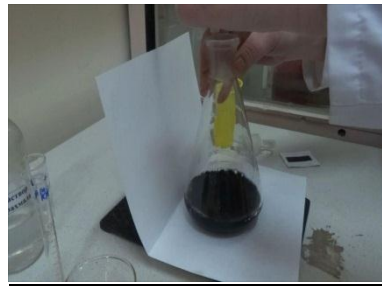
У колбу для титрування послідовно вносять близько 25 мл дистильованої води й аліквоту 20.0 мл фруктового соку або зразка розчину для аналізу, що містить близько 20-30 мг аскорбінової кислоти, 4 мл розчину сульфатної кислоти, 20.0 мл розчину йоду. Колбу закривають пробкою, перемішують. Через 5 хв надлишок йоду титрують розчином тіосульфату. Коли розчин досягне солом'яно-жовтого забарвлення, приливають 5 мл розчину крохмалю і титрують до зникнення синього кольору (кінцева точка титрування), рис. 3.5.

Кожний виконавець здійснює два паралельні титрування і контрольний дослід, у який не вносять аліквоту фруктового соку.





а) забарвлення розчину до додавання крохмалю



б) забарвлення розчину після додавання крохмалю



в) знебарвлення розчину



**Рис. 3.5.** Зміна забарвлення розчину при титруванні аскорбінової кислоти

### 3.2. Обробка результатів аналізу

Результати аналізу вносять у таблицю 3.9.

**Таблиця 3.9**

**Таблиця результатів окисно-відновного титрування**

Об'єм розчину тіосульфату натрію у контрольному досліді, $V_r$ , мл	Об'єм розчину тіосульфату натрію, $V_x$ , мл	Масова концентрація аскорбінової кислоти, $c$ , г/л
1) 17.30	1) 17.10	1)
2) 17.30	2) 17.12	2)
3) 17.30	3) 17.10	3)

Масову концентрацію розчину аскорбінової кислоти у пробі (г/л) розраховують за формулою [10]:

$$c(C_6H_8O_6) = \frac{1}{2} c(S_2O_3^{2-}) \cdot M(C_6H_8O_6) \cdot \{(V_r - V_x) / V_n\},$$

де  $M(C_6H_8O_6) = 176.12$  г/моль – молярна маса аскорбінової кислоти;

$V_x, V_r$  – об'єми розчину тіосульфату, витрачені відповідно на титрування зразка, що аналізують, і контрольного досліді, мл;

$V_n$  – об'єм розчину зразка соку, взятого для титрування, мл.

Експериментальні результати, що одержані в однакових умовах, обробить статистично та результат аналізу наведіть з указанням середнього значення та напівширини довірчого інтервалу при заданій довірчій ймовірності  $P = 95\%$  ( $c = \bar{c} \pm t_{p,f} \cdot s_c / \sqrt{n}$ ).

### Питання для самоконтролю

1. Методи окисно-відновного титрування. Класифікація методів, вимоги, що пред'являються до реакцій.
2. Які способи фіксації точки еквівалентності використовуються в окисно-відновному титруванні? Які принципи дії та підбору індикаторів для цього методу?
3. Редокс-індикатори та вимоги до них.

4. Йодометрія. Умови визначення окисників і відновників в йодометрії, фіксування точки стехіометричності.
5. Типи реакцій, які використовуються в хроматометрії. Наведіть приклади.
6. Типи реакцій, які використовуються в броматометрії. Наведіть приклади.
7. Метод перманганатометрії. Умови титрування та визначення точки стехіометричності.
9. Схарактеризуйте можливості та обмеження методу перманганатометрії. Напишіть рівняння реакцій цього титранту з хлоридною кислотою і пероксидом водню.
10. У чому полягають особливості приготування, зберігання та стандартизації титранту в перманганатометрії? Розрахуйте оптимальну величину наважки дигідрату щавелевої кислоти для стандартизації  $\sim 0.050$  моль/л розчину титранту.
11. Наведіть приклади впливу рН на напрям окисно-відновної реакції.
12. Наведіть приклади використання дихромату калію як первинного стандарту і титранту. У чому його переваги і недоліки?
13. Як приготувати, зберігати і стандартизувати розчин тіосульфату натрію? Чому його концентрація змінюється при зберіганні? Напишіть рівняння реакцій.

### Задачі для самоконтролю

1. Обчислити масу  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , яку слід перенести в мірну колбу місткістю 500.0 мл, щоб на титрування 25.00 мл отриманого розчину витратити 20.25 мл розчину  $\text{KMnO}_4$  з концентрацією 3.280 г/л.
2. До розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  додали надлишок  $\text{KI}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Йод, що виділився, відтитрували 48.80 мл 0.1012 моль/л розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Яка маса  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  містилася в розчині?
3. З 25.00 мл розчину свинець осадили у вигляді  $\text{PbCrO}_4$ , осад відфільтрували, промили, розчинили в кислоті і додали надлишок  $\text{KI}$ . На титрування йоду, що виділився, витратили 21.50 мл 0.1010 моль/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Обчислити концентрацію свинцю в розчині (моль/л).
4. До наважки 0.1275 г дихромату калію  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  додали надлишок йодиду калію. Йод, що виділився, відтитрували 22.85 мл розчином тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Знайти молярну концентрацію тіосульфату натрію в розчині.
5. До 20,00 мл розчину солі аргентуму додали 20.00 мл 0.200 моль/л розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  відділили, а фільтрат підкислили, додали надлишок розчину  $\text{KI}$ . На титрування йоду, що виділився, витратили 24.60 мл 0.4000 моль/л розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Розрахуйте масову концентрацію  $\text{Ag}^+$  в початковому розчині.
6. Обчислити масову частку (%) міді в руді, якщо з наважки руди масою 0.6215 г мідь перевели в розчин у вигляді  $\text{Cu}^{2+}$  і при додаванні до цього розчину  $\text{KI}$  виділився йод, який відтитрували 18.23 мл розчином тіосульфату натрію з  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0255$  моль/л.
7. Наважку сталі масою 0.2548 г з вмістом марганцю 1.09 % розчинили, перевели марганець до  $\text{MnO}_4^-$  і відтитрували 18.50 мл розчином  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ . Обчислити молярну концентрацію розчину  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ .

## 3.2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

### 3.2.1. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Електрохімічні методи аналізу пов'язані з вивченням процесів, що протікають на поверхні електродів або у міжелектродному просторі. До цих методів аналізу відносять *потенціометрію*. Метод потенціометрії заснований на вимірі електрорушійної сили, що виникає у електрохімічній комірці з індикаторним електродом та електродом порівняння. Потенціал індикаторного електрода пов'язаний з концентрацією іона-аналіту та формує величину електрорушійної сили в системі, в той час як потенціал електрода порівняння не змінюється – його призначення лише замкнути ланцюг.

Розрізняють метод прямої потенціометрії та потенціометричного титрування. У прямій потенціометрії напряду використовують залежність електрорушійної сили ( $\Delta E$ ) від вмісту іона-аналіту у розчині ( $a_A$ ).

$$\Delta E = E^\ominus + \theta \cdot \lg a_A, \quad (3.2)$$

де  $E^\ominus$  – постійна комірки;  $\theta$  – кутовий коефіцієнт.

Електрорушійну силу вимірюють за допомогою іонометрів, зокрема рН-метра, який використовують при визначенні концентрації іонів водню (рис. 3.6).

#### Лабораторна робота 10

#### Вимірювання рН водяних розчинів методом іонометрії

- Мета роботи:
1. Освоїти принципи і техніку прямих потенціометричних визначень і роботу зі скляним електродом.
  2. Провести градування комірки зі скляним електродом. Визначити рН води, біологічних або хімічних розчинів.

#### 1. Загальні відомості

Значення рН розчинів, що досліджують, визначають за методом прямої потенціометрії з використанням індикаторного іонселективного скляного електрода у водородній функції та хлоридсрібного електрода порівняння. В лабораторній роботі використовують комбінований електрод, в якому ці два електроди об'єднані в одну конструкцію (рис. 3.7). Слід зазначити, що метод прямої потенціометрії з використанням іонселективних електродів називають *іонометрією*.



Рис. 3.6. рН-метр з комбінованим електродом



Рис. 3.7. Комбінований електрод

Для отримання значення рН розчину використовують рівняння, що пов'язує електрорушійну силу, що виникає у комірці, з концентрацією іонів водню у розчині:

$$\Delta E = E^{\ominus} - \theta \cdot \text{pH}. \quad (3.3)$$

## 2. Реактиви й обладнання

Іономір ЕВ-74 або рН-метр;  
 Комбінований рН-електрод ЭСК-10605;  
 Терези лабораторні ВЛР-200 з відповідними гирями;  
 Склянка місткістю 50 мл;  
 Колба місткістю 50 або 100 мл;  
 Стандарт-титри для виготовлення зразкових буферних розчинів для рН-метрії;  
 Хлорид калію, хч, насичений розчин;  
 Кислота хлоридна, хч, розчин із молярною концентрацією 0.1 моль/л;  
 Гідрофталат калію, чда;  
 Тетраборат натрію, хч;  
 Дигідрофосфат калію, хч;  
 Гідрофосфат натрію, чда;  
 Тетраоксалат калію, хч;  
 Вода дистильована.

## 3. Хід роботи

### 3.1. Градування електрохімічної комірки

При потенціометричних вимірюваннях потрібне градування електрохімічної комірки (знаходження  $E^{\ominus}$  та  $\theta$  у рівнянні, що пов'язує електрорушійну силу з рН розчину). Градування проводять, використовуючи стандартні буферні розчини з фіксованим значенням рН. Такі розчини рекомендують готувати зі стандарт-титрів, але у разі їх відсутності буферні розчини можна готувати з реактивів (табл. 3.10).

**Таблиця 3.10**

**Стандартні буферні розчини**

Величина рН буферного розчину	Буферний розчин	Приготування буферного розчину
1.68	Розчин тетраоксалату калію з концентрацією 0.05 моль/л	$12.7 \pm 0.02$ г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 1 л бідистильованої води при $20^\circ\text{C}$
4.01	Розчин гідрофталату калію з концентрацією 0.05 моль/л	$10.21 \pm 0.02$ г $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ розчиняють у 1 л бідистильованої води при $20^\circ\text{C}$
6.86	Розчин дигідрофосфату калію з концентрацією 0.025 моль/л та гідрофосфату натрію з концентрацією 0.025 моль/л	$3.40 \pm 0.01$ г $\text{KH}_2\text{PO}_4$ та $3.55 \pm 0.01$ г $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ розчиняють у 1 л бідистильованої води, що звільнена від вуглекислоти, при $20^\circ\text{C}$
9.18	Розчин тетраборату натрію з концентрацією 0.01 моль/л	$3.81 \pm 0.01$ г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , бури, розчиняють у 1 л бідистильованої води, що звільнена від вуглекислоти, при $20^\circ\text{C}$

Реагенти мають бути висушеними до постійної маси при таких умовах: тетраоксалат калію при  $57 \pm 2$  °С, гідрофталат калію та дигідрофосфат калію при  $110 \pm 5$  °С, гідрофосфат натрію при  $120 \pm 5$  °С. Буру витримують до постійної маси при кімнатній температурі в ексикаторі над сумішшю вогкого хлориду натрію і цукру.

Зберігати буферні розчини рекомендують у герметичному скляному або поліетиленовому посуді. Фосфатний буферний розчин зберігається 2 міс., решта – 3 міс.

### 3.2. Порядок вимірювань

Вимірювання проводять з рН-метром в режимі фіксації електрорушійної сили (мВ), що виникає в електрохімічній комірці (рис. 3.6). Перед вимірюванням робочі частини електродів ополіскують дистильованою водою. Краплі води з електродів обережно усувають фільтрувальним папером. Підготовані електроди занурюють у невелику порцію розчину, що аналізують, і виливають його. Для вимірювання заливають свіжий розчин, що має повністю покривати сферичну скляну мембрану та електролітичний ключ комбінованого електрода. Робочі частини електродів не повинні торкатись один одного, стінок та дна склянки.

Виміряне значення електрорушійної сили вносять у відповідну частину таблиці результатів 3.11.

Таблиця 3.11

#### Результати аналізу, що отримані при градуванні електрохімічної комірки

рН буферного розчину, рН <sub>si</sub>	1.68	4.01	6.86	9.18
ΔE, мВ	303	120	9	-150

За даними таблиці результатів розраховують постійні комірки  $\bar{E}^{\ominus}$  та  $\theta$  для кожного з інтервалів рН за формулами:

$$\theta = (\Delta E_2 - \Delta E_1) / (pH_{s1} - pH_{s2}),$$

$$E_i^{\ominus} = \Delta E_i + \theta \cdot pH_{si},$$

$$\bar{E}^{\ominus} = (E_1^{\ominus} + E_2^{\ominus}) / 2.$$

### 3.3. Аналіз реального об'єкта

У розчині, що аналізують, за описаною раніше процедурою вимірюють електрорушійну силу та розраховують рН розчину за формулою:

$$pH_i = (\bar{E}^{\ominus} - \Delta E_i) / \theta.$$

Розрахуйте рН напою «Coca Cola», якщо для цього розчину виміряна величина електрорушійної сили склала 202 мВ.

#### Питання для самоконтролю

1. Що називають потенціометричним визначенням?
2. Чим пряма потенціометрія відрізняється від потенціометричного титрування?
3. Який є аналітичний сигнал у прямій потенціометрії?
4. Що називають електрорушійною силою?
5. Дайте визначення поняттю потенціал електрода.
6. Які електроди називають індикаторними? Наведіть приклади.
7. Які електроди називають електродами порівняння? Наведіть приклади.
8. Яка функціональна залежність лежить у основі визначення рН розчинів?
9. Які розчини називають буферними? Наведіть приклади буферних розчинів.  
Для чого в лабораторній роботі використовують буферні розчини?

### Задачі для самоконтролю

1. Розрахуйте потенціал водневого електрода у розчині, 1 л якого містить 5.6 г гідроксиду натрію.

2. Розрахуйте потенціал водневого електрода, що містить 0.025 моль/л оцтової кислоти.

3. В мірну колбу ємністю 100 мл внесли 0.15 г ацетату натрію, 2 мл розчину оцтової кислоти з концентрацією 1 моль/л та довели до мітки дистильованою водою. Розрахуйте потенціал стандартного водневого електрода в отриманому розчині за стандартних умов.

4. Розрахуйте потенціал скляного електрода у водневій функції ( $E^{\ominus}=350$  мВ) у буферному розчині з рН 6.86 відносно хлоридсрібного електрода (концентрація  $Cl^-$  у внутрішньому розчині 1 моль/л) за нормальних умов.

5. У потенціометричній комірці, що складається зі скляного індикаторного електрода у водневій функції та хлоридсрібного електрода порівняння, у розчинах з рН 3.56, 4.01, 6.86 та 12.45 фіксували  $\Delta E$  145, 120, -50 та -360 мВ відповідно. У розчині, що аналізують, величина  $\Delta E$  склала 60 мВ. Розрахуйте рН цього розчину.

6. Наважку срібного сплаву масою 1.2544 г розчинили та після обробки довели об'єм розчину до 200 мл. Побудуйте криві потенціометричного титрування у координатах  $\Delta E - V_{\text{титр.}}$ ,  $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V_{\text{титр.}}$  та визначте масову частку срібла у сплаві, якщо при титруванні 50 мл розчину, що аналізують, розчином  $KCl$  з концентрацією 0.1243 моль/л було отримано наступні дані.

$V_{KCl}, \text{мл}$	15.00	16.00	17.00	17.50	17.90	18.00	18.10	18.50	19.00
$\Delta E, \text{мВ}$	684	665	647	629	575	450	295	243	226

### 3.3. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

#### 3.3.1. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Спектроскопічні методи аналізу ґрунтовані на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, що супроводжується поглинанням, випусканням та розсіюванням випромінювання. Частота (довжина) такого випромінювання є характеристичною рисою шуканої речовини, а його інтенсивність пов'язана з її вмістом.

За типом часток, які беруть участь у формуванні аналітичного сигналу, розрізняють атомну та молекулярну спектроскопію. А за характером взаємодії випромінювання з речовиною розрізняють спектроскопію поглинання (абсорбційна), випромінювання (емісійна), розсіювання (комбінаційна) та відображення.

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії ґрунтований на поглинанні світла вільними та незбудженими атомами елемента-аналіту, які знаходяться у газо- чи пароподібному стані. Причому таке поглинання відбувається на резонансній довжині хвилі. Таким чином у атомно-абсорбційній спектроскопії реєструють ослаблення інтенсивності світла після проходження через поглинаючий шар.

Аналітичним сигналом у атомно-абсорбційній спектроскопії є *світлопоглинання* (А) атомної пари, що пов'язане з концентрацією аналіту законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \lg I_0 / I = -\lg T = k \cdot l \cdot c, \quad (3.4)$$

де А – атомне світлопоглинання;

$I_0$  – інтенсивність випромінювання, що падає на зразок, при аналітичній довжині хвилі;

$I$  – інтенсивність випромінювання, що пройшло через зразок, при аналітичній довжині хвилі;

$T$  – пропускання, частка випромінювання, що пройшло через зразок;

$k$  – коефіцієнт поглинання, що включає як коефіцієнт поглинання світла вільними атомами, так і коефіцієнт переходу від концентрації атомів елемента, що визначають, до концентрації цієї речовини у розчині. Це емпірична величина, яка знаходиться з досліду (з градування);

$l$  – товщина поглинаючого шару атомної пари в атомізаторі;

$c$  – концентрація елемента, що аналізують.

При аналізі за методом атомно-абсорбційної спектроскопії рідка проба розпилюється у комірці атомізатора, переводиться у газоподібний стан та атомізується за високих температур. На аналітичну комірку, що містить атомну пару, від джерела випромінювання направляється випромінювання, що є характерним для вільних атомів елемента-аналіту. Зменшення інтенсивності випромінювання на характеристичній довжині хвилі після проходження через поглинаючий шар реєструється.

Для атомізації проби у приладах використовують полум'я з температурою від 1500 до 3000 °С, в залежності від складу горючої суміші, або електротермічну атомізацію. А висока селективність аналізу забезпечується за рахунок використання у якості джерел випромінювання засобів, що генерують монохроматичне випромінювання високого ступеня. На теперішній час для цього використовують розрядні лампи – лампи з порожнистим катодом та безелектродні розрядні лампи, які генерують лінійчаті спектри.

#### Лабораторна робота 11

##### Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках та водах

Мета роботи: 1. Ознайомитися з методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

2. Проаналізувати фруктові соки, столові та мінеральні води на домішки важких металів.

#### 1. Загальні відомості

Атомно-абсорбційне визначення вмісту міді (цинку, марганцю) у об'єкті аналізу базується на вимірюванні поглинання вільними атомами відповідного металу випромінювання з характеристичною довжиною хвилі: 324.7 нм для міді, 213.9 нм для цинку та 279.5 нм для марганцю.

Утворення вільних атомів металів відбувається у полум'яному атомізаторі з щільним пальником з використанням горючої суміші ацетилену з повітрям. У якості джерела монохроматичного випромінювання використовують лампу з порожнистим катодом. Це скляний або кварцовий балон, який заповнено інертним газом при низькому тиску та у якому розташовано два електроди – катод та анод. Катод виготовляють з чистого металу та він має форму чаші. При подачі напруги на електроди виникає тліючий розряд, що призводить до іонізації інертного газу. Утворені позитивні іони бомбардують поверхню катода та вибивають атоми металу у газову фазу. Ці атоми збуджуються та випромінюють випромінювання, що є характерним для вільних атомів відповідного елементу-аналіту. Спектр випромінювання лампи з порожнистим катодом – це атомний спектр матеріала катода та ліній, що випромінюють збуджені іони інертного газу. З цього спектра за допомогою монохроматора виділяють максимально інтенсивну характеристичну довжину хвилі для визначення відповідного металу. Таким чином, при визначенні міді використовують лампу з мідним порожнистим катодом, цинку та марганцю – відповідно з цинковим та марганцевим порожнистими катодами.

## 2. Реактиви й обладнання

Атомно-абсорбційний спектрометр;

Лампа з порожнистим мідним (цинковим, марганцевим) катодом;

Ацетилен за ДСТУ 5457-75;

Компресор повітряний;

Мідь металева;

Цинк металевий;

Марганець;

Кислота азотна, хч, за ДСТУ 4461-77;

Вихідні стандартні розчини з вмістом міді, цинку, марганцю 1000 мг/л;

Кислота азотна з масовою часткою 1.5 %;

Піпетки на 5.0; 10.0 мл;

Мірні колби на 100 мл;

Скляні стаканчики.

Стандартні розчини для атомно-абсорбційних визначень готують, розчиняючи метали або їх солі відомого складу у кислотах або воді. Робочі розчини металів готують з вихідних розчинів розведенням 1.5 % розчином азотної кислоти у воді – це запобігає гідролізу іонів металів.

## 3. Хід роботи

### 3.1. Градування

Для приготування градувальних розчинів необхідно з вихідного розчину відповідного металу з концентрацією 1000 мг/л приготувати проміжні його розчини А та Б.

**Розчин А з концентрацією металу 100 мг/л.** 10 мл вихідного розчину міді (цинку, марганцю) з концентрацією 1000 мг/л переносять у мірну колбу ємністю 100 мл та доводять об'єм розчину до мітки 1.5 % розчином азотної кислоти у воді.

**Розчин Б з концентрацією металу 10 мг/л.** 10 мл розчину А міді (цинку, марганцю) з концентрацією 100 мг/л переносять у мірну колбу ємністю 100 мл та доводять об'єм розчину до мітки 1.5 % розчином нітратної кислоти у воді.



Градуювальні розчини відповідного металу готують з розчину Б в мірних колбах на 100 мл за таблицею 3.12. Усі розчини доводять до мітки 1.5 % розчином нітратної кислоти у воді.

**Таблиця 3.12**

**Приготування градуювальних розчинів міді (цинку, марганцю)**

№ градуювального розчину металу	Концентрація вихідного розчину металу Б, мг/л	Об'єм аликвоти вихідного розчину металу Б, мл	Концентрація градуювального розчину металу, мг/л
1	10	1.0	0.1
2	10	3.0	0.3
3	10	5.0	0.5
4	10	7.0	0.7
5	10	10.0	1.0

Градуювання приладу виконують за серією градуювальних розчинів. Для цього монтують у спектрометр лампу з порожнистим катодом, який виготовлено з металу, що аналізують. Прилад вмикають та прогрівають упродовж 30 хв. Відповідний розчин розпилюють у полум'ї пальника спектрометра та фіксують показання приладу. Вимірювання градуювальних розчинів проводять у порядку зростання концентрації металу. Кожний розчин вимірюють тричі та кінцеву величину аналітичного сигналу знаходять як середнє арифметичне. Градуювальні вимірювання проводять на початку, в середині та в кінці аналізу.

За результатами вимірювання світлопоглинання градуювальних розчинів металу (табл. 3.13) будують градуювальний графік у координатах світлопоглинання (А, вісь у) – концентрація металу (с, вісь х). Відповідно отримують три градуювальні залежності для міді, цинку та марганцю. Градуювальна залежність повинна проходити через початок координат та кут нахилу її повинен наближатися до 45 °.

**Таблиця 3.13**

**Результати вимірювання градуювальних розчинів**

№ градуювального розчину металу	Концентрація градуювального розчину металу, мг/л	Показання спектрометра		
		Мідь	Цинк	Марганець
1	0.1	14	25	22
2	0.3	40	97	42
3	0.5	47	218	94
4	0.7	86	259	114
5	1.0	123	343	184

**3.2. Аналіз реального об'єкта**

При аналізі води пробу треба концентрувати упарюванням в 10 разів. Атомно-абсорбційне визначення вмісту важких металів проводять в соках без м'якоті, пробу не упарюють та не розводять.

При аналізі виноградно-яблуневого соку було отримано наступні показання приладу: 48 (для міді), 266 (для цинку) та 42 (для марганцю). За попередньо збудованими градуювальними залежностями знайдіть концентрацію міді, цинку та марганцю у зразку соку.

### Питання для самоконтролю

1. Яке явище покладено в основу атомно-абсорбційних вимірювань?
2. Що є аналітичним сигналом у атомно-абсорбційній спектроскопії?
3. Як формується сигнал у спектрометрі?
4. За якою функціональною залежністю проводять розрахунки у атомно-абсорбційній спектроскопії? Поясніть складові залежності.
5. Які перешкоди в атомно-абсорбційній спектроскопії можуть виникати?
6. Суміші якого складу зазвичай використовують у полум'яній атомно-абсорбційній спектроскопії? Наведіть температури.
7. Які типи атомізаторів використовують у атомно-абсорбційній спектроскопії?
8. Які основні типи джерел випромінювання у атомно-абсорбційній спектроскопії вам відомі?
9. Чому у атомно-абсорбційній спектроскопії необхідно використовувати достатньо монохроматичні джерела випромінювання?
10. Як забезпечується висока селективність методу?
11. Світло з якою довжиною хвилі поглинають атоми міді, цинку, марганцю?
12. Для чого при приготуванні розчинів використовують азотну кислоту?

### Задачі для самоконтролю

1. Знайдіть частоту та довжину хвилі, що відповідають енергії переходу 2.0 еВ.
2. Два зразки нафти (стандартний зі вмістом ванадію 0.15 % за масою та розчин, що аналізують) масою 1.0 г розбавили в 10 разів метилізобутилкетонем та розпилили у полум'ї атомізатора атомно-абсорбційного спектрометра. Світлопоглинання при характеристичній довжині хвилі ванадію склало 0.650 та 0.500 відповідно. Розрахуйте масову частку (%) ванадію у зразку, що аналізують.
3. При визначенні кадмію у стічних водах гальванічного виробництва 3 мл проби внесли в мірну колбу на 25 мл та довели до мітки розчином азотної кислоти. При вимірюванні стандартних розчинів кадмію з концентрацією 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 та 1.0 мкг/мл показання приладу при характеристичній довжині хвилі кадмію були:  $1.75 \cdot 10^{-3}$ ,  $8.70 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.75 \cdot 10^{-2}$ ,  $8.73 \cdot 10^{-2}$  та  $1.80 \cdot 10^{-1}$  відповідно. При аналізі проби показання приладу склало  $8.5 \cdot 10^{-2}$ . Розрахуйте вміст кадмію у стічній воді.
4. Атомно-абсорбційне визначення хрому у воді проводили за методом доданків. У мірні колби на 50.00 мл вводили проби розчину, що аналізують, та стандартного розчину з концентрацією хрому 12.0 мкг/мл, розчини розводили до мітки, розпилювали у полум'ї атомізатора та вимірювали світлопоглинання при довжині хвилі 357.9 нм. Розрахуйте концентрацію (мкг/мл) хрому у розчині, що аналізують, за наведеними у таблиці результатами вимірювання:

№	Об'єм розчину, мл		Світлопоглинання
	розчин, що аналізують	стандартний розчин	
1	10.0	0	0.205
2	10.0	10.0	0.296
3	10.0	20.0	0.383
4	10.0	30.0	0.472

### 3.3.2. СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

*Спектрофотометрія* – це метод молекулярної абсорбційної спектроскопії, що пов'язана зі здатністю речовини поглинати електромагнітне випромінювання ультрафіолетової та видимої області спектра. У спектрофотометричних дослідженнях зазвичай використовують довгохвильову частину УФ області – 200–400 нм та видимої області – 400–750 нм. В лабораторному практикумі ми будемо працювати з забарвленими розчинами – з розчинами речовин, що в своїй структурі мають хромофорні системи, довжини хвиль поглинання яких досить великі та знаходяться у видимій області спектра.

Головна сфера використання спектрофотометрії – це кількісний аналіз, який базується на основному законі світлопоглинання (законі Бугера–Ламберта–Бера) та законі адитивності світлопоглинань. В лабораторному практикумі ми будемо досліджувати розчини з одним типом світлопоглинаючих частинок, тому ослаблення інтенсивності потоку монохроматичного випромінювання при проходженні через шар світлопоглинаючих частинок аналіту (шар розчину речовини, що досліджують) описується законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A_{\lambda} = \lg I_{0,\lambda} / I_{\lambda} = -\lg T_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c, \quad (3.5)$$

де  $A_{\lambda}$  – світлопоглинання при аналітичній довжині хвилі;

$l$  – товщина поглинаючого шару (довжина оптичного шляху), см;

$c$  – концентрація речовини-аналіту у розчині, моль/л;

$\varepsilon_{\lambda}$  – коефіцієнт молярного поглинання, л/(моль·см). Слід зазначити, що при використанні інших одиниць виміру  $c$  та  $l$  для виразу коефіцієнта поглинання використовують інші символи та іншу відповідну розмірність.

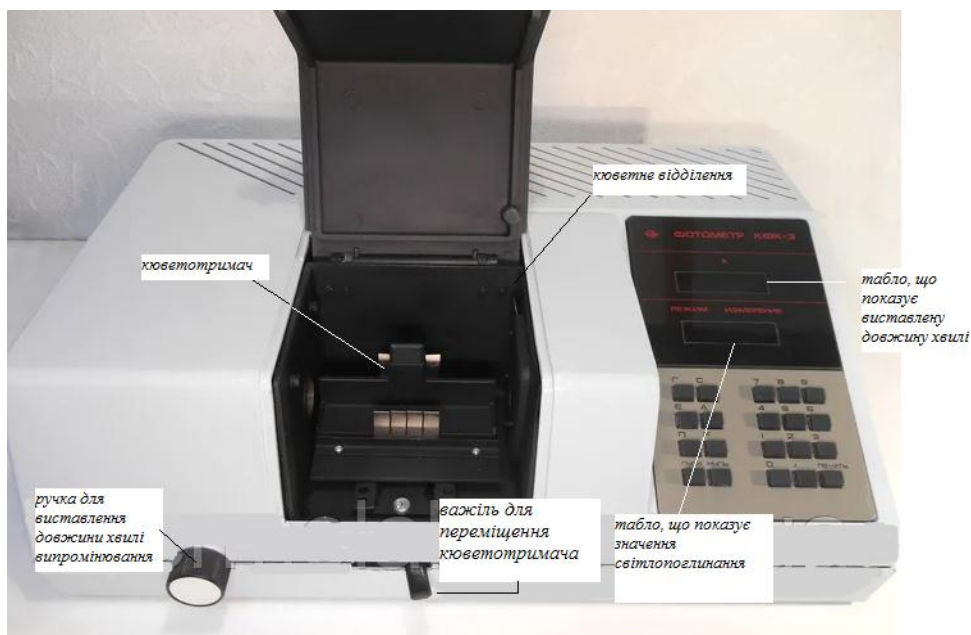
Коефіцієнт молярного поглинання є градуальною характеристикою та залежить від природи речовини, що поглинає світло, та змінюється при зміні довжини хвилі випромінювання або середовища (розчинника, агрегатного стану тощо).

Закон Бугера–Ламберта–Бера (лінійна залежність світлопоглинання від концентрації аналіту або постійність величини  $\varepsilon_{\lambda}$ ) виконується, якщо:

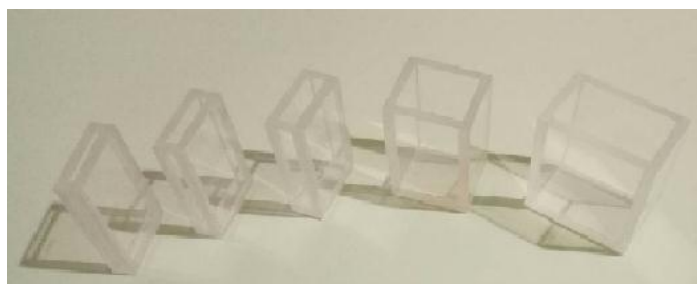
- випромінювання, що поглинається, є монохроматичним та потік його промінів є плоскопаралельним,
- поглинаюче середовище є однорідним,
- при конкретній довжині хвилі поглинає тільки один тип частинок,
- відсутні будь-які оптичні явища, окрім світлопоглинання,
- побічні хімічні реакції, що змінюють концентрацію частинок аналіту, є відсутніми.

Невиконання цих умов призводить до відхилень від закону Бугера–Ламберта–Бера. За походженням та природою ці відхилення поділяють на інструментальні та хімічні. У спектрофотометричному аналізі вимірювання проводять за таких умов, коли інструментальні впливи на світлопоглинання постійні та їх можна оцінити або виключити, а хімічні впливи є малими та їх можна не враховувати.

Спектрометри, що застосовують у спектрофотометричному аналізі, мають наступні головні вузли: джерело випромінювання безперервного спектра; аналізатор частоти, що дозволяє виділити необхідну довжину хвилі у спектрі від джерела випромінювання; кюветне відділення з тримачем для двох кювет (з розчином, що аналізують, та з розчином порівняння) (рис. 3.8) та реєстратор випромінювання.



(а)



(б)

**Рис. 3.8.** Спектрофотометр КФК 3 для роботи у видимій області спектра (а) та набір скляних кювет різної товщини (б)

У якості джерел безперервного спектра використовують водневі чи дейтереві газорозрядні лампи для роботи в УФ діапазоні (185 – 370 нм) та вольфрамові лампи накаливання для роботи у видимій області (більше 350 нм). Для виділення необхідної довжини хвилі використовують світлофільтри (у фотометрах) та призми або дифракційні решітки (у спектрофотометрах). Сформоване монохроматичне випромінювання направляється на поглинаючий шар (скляну кювету з розчином, що аналізують, або з розчином порівняння). Слід зазначити, що зменшення інтенсивності випромінювання при проходженні через поглинаючий шар може відбуватися не тільки за рахунок цільового процесу (поглинання випромінювання частками аналіту), але й за рахунок інших явищ. Для врахування цих побічних ефектів у спектрофотометрії використовують розчин порівняння. Випромінювання, що пройшло через поглинаючий шар, реєструється.

Слід зазначити, що оптимальний діапазон світлопоглинань, якому відповідає допустимий рівень точності вимірювань, складає 0.1 – 1.2 одиниць світлопоглинання, але для фотометрів верхня межа діапазону може не перевищувати 0.7 – 1.0.

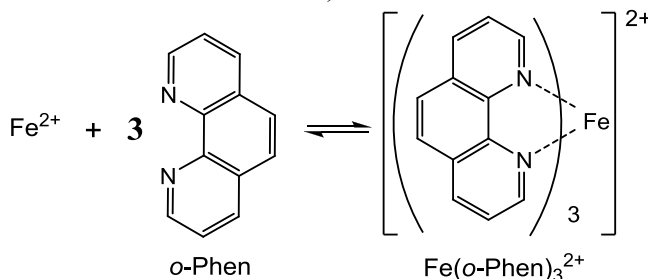
## Лабораторна робота 12

### Спектрофотометричне визначення загальної концентрації іонів феруму у воді з *o*-фенантроліном

- Мета роботи:
1. Ознайомитись з роботою фотометра та отримати навички роботи з ним.
  2. Визначити концентрацію іонів феруму у воді.

#### 1. Загальні відомості

В основі спектрофотометричного визначення вмісту іонів феруму у воді лежить їх реакція з *o*-фенантроліном (*o*-Phen) у кислому середовищі (рН = 3-4) з утворенням хелатного комплексу помаранчево-червоного кольору, що поглинає при 515 нм (характеристична або аналітична довжина хвилі).



У розчинах завжди присутня суміш іонів феруму (II) та феруму (III), а забарвлені комплекси з *o*-фенантроліном утворюють саме іони феруму (II). Тому у реакційну суміш додають гідроксиламіну гідрохлорид для відновлення присутнього у розчині феруму (III) до феруму (II).

За цією методикою можна визначати вміст заліза у воді у діапазоні концентрацій 0.05 – 2 мг/л.

#### 2. Реактиви й обладнання

- Фотометр або спектрофотометр;
- Кювети завтовшки від 2 до 5 см;
- Колби мірні, місткістю 50 мл;
- Піпетки мірні з однією рисою місткістю 1, 5, 15, 20 та 25 мл;
- Піпетка мірна з поділками місткістю 10 мл;
- o*-фенантроліну гідрохлорид, водний розчин із масовою часткою 0.1 %;
- Гідроксиламіну гідрохлорид, водний розчин із масовою часткою 10 %;
- Оцтова кислота, 0.1 моль/л;
- Ацетат натрію (або амонію), 0.1 моль/л;
- Оцтово-ацетатний буферний розчин з рН = 3.5. Розчин готують змішуванням розчинів ацетату натрію й оцтової кислоти у співвідношенні 1:20;
- Стандартні розчини феруму, 5.6 мг/л;
- Вода дистильована.

#### 3. Хід роботи

##### 3.1. Градування

У шість мірних колб місткістю 50 мл вносять відповідну аликвоту (табл. 3.14) стандартного розчину феруму з концентрацією 5.6 мг/л, по 1 мл гідроксиламіну гідрохлориду, по 5 мл ацетатного буферного розчину та по 1 мл розчину *o*-фенантроліну. Усі розчини доводять до мітки дистильованою водою.

Таблиця 3.14

## Приготування градувальних розчинів феруму (II)

№ градувального розчину феруму (II)	Об'єм аликвоти розчину феруму з концентрацією 5.6 мг/л, мл	Концентрація градувального розчину феруму (II), мг/л
1	0	0
2	2.5	0.28
3	5.0	0.56
4	10.0	1.12
5	15.0	1.68
6	20.0	2.24

Світлопоглинання градувальних розчинів вимірюють при довжині хвилі 515 нм (при роботі зі спектрофотометром) або застосовуючи світлофільтр  $\lambda_{\max} = 490\text{-}540$  нм (при роботі з фотометром) та використовуючи у якості розчину порівняння перший розчин з таблиці 3.14. У експерименті використовують скляні кювети з  $l = 1$  см.

Результати спектрофотометричного вимірювання градувальних розчинів наведено у таблиці 3.15.

Таблиця 3.15

## Результати вимірювання градувальних розчинів

№ градувального розчину феруму (II)	Концентрація градувального розчину феруму (II), мг/л	Показання спектрофотометра, $\Delta A$
2	0.28	0.129
3	0.56	0.259
4	1.12	0.495
5	1.68	0.680
6	2.24	0.680

За результатами таблиці 3.15 будують градувальний графік в координатах відносно світлопоглинання ( $\Delta A$ , вісь  $y$ ) – концентрація феруму (II) ( $c$ , вісь  $x$ ).

## 3.2. Аналіз реального об'єкта

У мірну колбу місткістю 50 мл вносять 25 мл проби води, додають 1 мл гідроксиламіну гідрохлориду, 5 мл ацетатного буферного розчину, 1 мл розчину *o*-фенантроліну та доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою.

Світлопоглинання отриманого розчину вимірюють у тих же умовах, що і при градуванні, використовуючи у якості розчину порівняння перший розчин з таблиці 3.14.

Аналіз проби води повторюють тричі.

При аналізі проби джерельної води було отримано наступні значення відносного світлопоглинання: 0.215, 0.243 та 0.230. За попередньо збудованою градувальною залежністю знайдіть вміст феруму у воді. Експериментальні дані обробіть статистично та результат аналізу наведіть з указанням середнього значення та напівширини довірчого інтервалу при заданій довірчій ймовірності  $P = 95\%$  ( $c = \bar{c} \pm t_{p,f} \cdot s_c / \sqrt{n}$ ).

### Питання для самоконтролю

1. Що називають спектрофотометрією?
2. Що є аналітичним сигналом у спектрофотометрії?
3. Що називають аналітичною довжиною хвилі? За якою залежністю цю величину знаходять?
4. Яка функціональна залежність лежить в основі спектрофотометрії? Поясніть складові залежності.
5. Що називають молярним коефіцієнтом поглинання?
6. Як можна регулювати товщину поглинаючого шару у дослідах за методом спектрофотометрії?
7. Які є причини відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера?
8. Яку хімічну реакцію використовують у лабораторній роботі для визначення заліза?
9. Для чого в лабораторній роботі використовують гідроксиламіну гідрохлорид?
10. Який розчин використовують у якості розчину порівняння у лабораторній роботі? Чому?

### Задачі для самоконтролю

1. Пропускання водного розчину з концентрацією речовини 4.53 мг у 100.0 мл, що виміряно у кюветі 3.00 см при довжині хвилі 480 нм, складає 25.5 %. Розрахуйте коефіцієнт поглинання цієї речовини.
2. Визначення заліза у зразку води проводили фіксуючи світлопоглинання його комплексів з саліциловою кислотою в кюветі 5.00 см. Світлопоглинання стандартних розчинів, що містили 3.0 мг/л та 6.0 мг/л заліза, склали 0.386 та 0.645 відповідно. Розрахуйте концентрацію заліза у розчині, що аналізують, якщо його світлопоглинання склали 0.435. Розрахуйте середній молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу.
3. Молярний коефіцієнт поглинання 8-оксихінолілату алюмінію у хлороформі при 395 нм дорівнює  $6.0 \cdot 10^3$ . Яким буде світлопоглинання комплексу у розчині з концентрацією  $3.50 \cdot 10^{-5}$  моль/л, якщо взяти кювети 1.00 см?
4. Молярний коефіцієнт поглинання 8-оксихінолілату алюмінію у хлороформі при 395 нм дорівнює  $6.0 \cdot 10^3$ . Розрахуйте концентрацію алюмінію (мг/л) у хлороформному розчині комплексу, якщо світлопоглинання цього розчину в кюветі 2.00 см дорівнювало 0.315.
5. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу берилію з ацетилацетоном у хлороформі при 290 нм дорівнює  $3 \cdot 10^4$ . Який мінімальний вміст берилію можна визначити в наважці 1.000 г, що розчинено у 50.0 мл розчинника, у кюветі 5.00 см? У забарвленому комплексі співвідношення берилію та ацетилацетону 1 : 1.
6. При визначенні кадмію у стічних водах до розчину, що аналізують, додають дев'ятикратний об'єм органічного реагенту L з концентрацією  $1.00 \cdot 10^{-3}$  моль/л та вимірюють світлопоглинання комплексу  $\text{CdL}_2^{2+}$  в кюветах 1.00 см при довжині хвилі 610 нм. Світлопоглинання розчину, що приготовано змішуванням розчину солі кадмію, що містить 2.81 мкг металу у 1 мл, та розчину реагенту, виявилось рівним 0.150. Поглинання розчину реагенту при 610 нм дорівнює 0.040. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання комплексу кадмію та органічного реагенту при 610 нм.

#### 4. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бугаєвський О. А., Таблиці констант хімічних рівноваг, що застосовуються в аналітичній хімії / О. А. Бугаєвський, О. О. Решетняк. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2000. – 77 с.
2. Юрченко О. І., Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний та кількісний аналіз / О. І. Юрченко, О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд, В. В. Мельник, Ю. В. Холін. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – 344 с.
3. Юрченко О. І., Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний аналіз / О. І. Юрченко, А. В. Дрозд, О. А. Бугаєвський. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2002. – 123 с.
4. Юрченко О.И., Химико-метрологическое обеспечение в добыче углеводородов : учеб. для студентов высш. учеб. заведений / О. И. Юрченко, Н. А. Никитина, О. Ю. Коновалова. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015. – 222 с.
5. Логінова Л. П., Збірник задач з аналітичної хімії : навчальний посібник / Л. П. Логінова, В. М. Клещевнікова, О. О. Решетняк, О. В. Харченко. – Х. : ХВУ, ХДУ, 1999. – 248 с.
6. Бугаєвський О. А., Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії : навчальний посібник / О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд, Л. П. Логінова, О. О. Решетняк, О. І. Юрченко. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2003. – 320 с.
7. Основы аналитической химии. В 2-х кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 2002. – 351 с.
8. Васильев В. П., Аналитическая химия. В 2-х ч. / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.
9. Скуг Д., Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст. В 2-х т. – М. : Мир, 1979. – 240 с.
10. Бугаєвський О. А., Лабораторний практикум з аналітичної хімії / О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд, В. А. Науменко, О. І. Юрченко. – Х. : ХДУ, 1999. – 140 с.



НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

**Леонова** Наталія Олександрівна  
**Коновалова** Ольга Юріївна  
**Юрченко** Олег Іванович

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ**

Методичні рекомендації  
до лабораторних робіт з дисципліни «Аналітична хімія» для студентів нехімічних  
спеціальностей під час дистанційного навчання

Коректор О. В. Анцибора  
Комп'ютерне верстання \_\_\_\_\_  
Макет обкладинки \_\_\_\_\_

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 5,36 Наклад 50 прим. Зам. № 300/20

Видавець і виготовлювач  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ ім. В. Н. Каразіна  
Тел. 705-24-32