

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

Юрченко О.І., Дрозд А.В., Бугаєвський О.А.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ.
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Навчальний посібник

Харків 2002

УДК 543.061/062+544.341.2

Юрченко О.І., Дрозд А.В., Бугасівський О.А. АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ.
ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ / Харків: ХНУ,
2002. — 123 с., укр. мовою.

Подано основні положення аналітичної хімії, основи роботи в лабораторії, методики якісного аналізу неорганічних речовин – як катіонів (за кислотно-основною схемою), так і аніонів. Як короткий вступ до теорії, подано основні положення теоретичного дослідження систем у стані хімічної рівноваги.

Для студентів хімічного та біологічного факультетів університету.

Рецензенти: А.Б.Бланк проф., заслужений діяч науки і техніки України, доктор хім. наук, (Ін-т монокристалів АН України);
Ю.В.Холін, доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри технічної хімії (хімічний ф-т ХНУ).

Затверджено науково-методичним центром ХНУ,
протокол № 36 від 13.03.2001 р.

А $\frac{1707000000 - 37}{2002}$ © Харківський національний університет,
2001,
© Юрченко О.І., Дрозд А.В., Бугасівський О.А.

ISBN 966 – 623 – 127 – 1

НАВЧАЛЬНІЕ ВИДАННЯ

Юрченко Олег Іванович
Дрозд Анатолій Васильович
Бугасівський Олександр Анатолійович

Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний аналіз

Навчальний посібник

Підписано до друку 08.11. 2002 р. Формат 60×84 1/16
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 8,6. Обл. вид. арк. 6,6
Тираж 200 прим., Ціна договірна
Харківський державний університет,
61077, Харків, пл. Свободи, 4
Видавничий центр

Різо ХНУ

ЗМІСТ

Передне слово	5
ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ	
Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Методика хімічного аналізу. Макро-, напівмікро- та мікрометоди аналізу. Селективність та специфічність. Відокремлення та маскування супутніх компонентів. Вибір методики аналізу. Приклади.	6
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ	
Мета якісного аналізу. "Сухий" метод аналізу. "Мокрі" методи аналізу. Виконання якісних реакцій у "мокрих" методах аналізу. Взаємодія катіонів з деякими загальними реагентами.	10
ТЕХНІКА РОБОТИ У ЛАБОРАТОРІЇ	
Умови здійснення хімічних реакцій.	14
ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ У АНАЛІЗІ НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ	17
ЗАКОН ДІЇ МАС. АЛГЕБРА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	
Хімічна рівновага. Позначення констант у довідковій літературі. Константи при температурі, що відрізняється від стандартної, 25°C. Активності та рівноважні концентрації. Концентраційні константи. Лінійні комбінації реакцій. Лінійно незалежні реакції. У який бік зміщено рівновагу реакції? Стехіометрія реакції та рівень концентрацій реагентів. Як записувати рівняння реакцій у лабораторних журналах?	19
КОНЦЕНТРАЦІЙНО-ЛОГАРИФМІЧНІ ДІАГРАМИ (КЛД)	
КЛД для гетерогенних систем. Алгоритм побудови КЛД. Графіки логарифмів розчинності. Умови переваження у гомогенних системах. Ускладнення у визначенні областей переважання. Алгоритм побудови областей переважання. КЛД для систем із одноядерними комплексами. Алгоритм побудови КЛД для систем із одноядерними продуктами.	36
ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ З ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ	47
Аналіз катіонів за кислотно-основною схемою	47
1-а група катіонів	
Лабораторна робота 1. Реакції катіонів 1-ї групи. Оформлення записів у лабораторних журналах. 1.1. Аргентум(I), срібло(I), Ag^+ . 1.2. Меркурій(I), ртуть (I), Hg_2^{2+} . 1.3. Плюмбум (II), свинець (II), Pb^{2+} .	48
2-а група катіонів	
Лабораторна робота 2. Реакції катіонів 2-ї групи. 2.1. Барій (II), Ba^{2+} . 2.2. Стронцій(II), Sr^{2+} . 2.3. Кальцій(II), Ca^{2+} . Лабораторна робота 3. Аналіз катіонів 1-2-ї груп. Звітна картка	54

3-а група катіонів	
Лабораторна робота 4. Реакції катіонів 3-ї групи. 4.1. Алюміній. 4.2. Цинк(II). 4.3. Хром. 4.4. Станум(II) та станум(IV). Лабораторна робота 5. Аналіз катіонів 3 – ї групи.	63
4-а група катіонів	
Лабораторна робота 6. Реакції катіонів 4-ї групи. 6.1. Ферум(II) та ферум(III). 6.2. Бісмут(III). 6.3. Манган. 6.4. Стибій(III) та стибій(V).	71
5-а група катіонів	
Лабораторна робота 7. Реакції катіонів 5-ї групи. 7.1. Купрум(II), або мідь(II). 7.2. Кадмій(II). 7.3. Нікол(II). 7.4. Кобальт(II). 7.5. Магній(II). 7.6. Меркурій(II). Лабораторна робота 8. Аналіз катіонів 4 – 5 – ї груп	75
6-а група катіонів	
Лабораторна робота 9. Реакції катіонів 6-ї групи. 9.1. Натрій. 9.2. Калій. 9.3. Амоній. Лабораторна робота 10. Аналіз катіонів 6 – ї групи. Аналіз суміші катіонів 6-ї групи (нітратів, хлоридів або сульфатів). Аналіз катіонів 6-ї групи із суміші катіонів усіх груп.	83
Аніони	
Лабораторна робота 11. Реакції аніонів. 11.1. Попередні випробування. 11.2. Реакції іону борату, $B(OH)_4^-$. 11.3. Реакції іону карбонату, CO_3^{2-} . 11.4. Реакції іону ацетату, CH_3COO^- . 11.5. Реакції іону тиоціанату, SCN^- . 11.6. Реакції іону силікату, SiO_3^{2-} . 11.7. Реакції іону гексафторосилікату, SiF_6^{2-} . 11.8. Реакції іону нітриту, NO_2^- . 11.9. Реакції іону нітрату, NO_3^- . 11.10. Реакції іону фосфату, PO_4^{3-} . 11.11. Реакції іону арсеніту, $As(OH)_4^-$. 11.12. Реакції іону арсенату, AsO_4^{3-} . 11.13. Реакції іону сульфідіду, S^{2-} . 11.14. Реакції іону сульфіту, SO_3^{2-} . 11.15. Реакції іону тиосульфату, $S_2O_3^{2-}$. 11.16. Реакції іону сульфату, SO_4^{2-} . 11.17. Реакції іону хлориду, Cl^- . 11.18. Реакції іону хлорату, ClO_3^- . 11.19. Реакції іону броміду, Br^- . 11.20. Реакції іону іодиду, I^- . 11.21. Реакції іону іодату, IO_3^- . Лабораторна робота 12. Аналіз аніонів. Коментарі до звітної картки.	88
ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ	
Спектральний аналіз. Хроматографічні методи аналізу. Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ). Лабораторна робота: розділення комплексів металів із органічним лігандом методом ТШХ.	110
ПИТАННЯ ДО КОЛОКВІУМУ ЗА ТЕМОЮ “ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ”	
Кислотно-основна схема систематичного аналізу катіонів. Інші схеми систематичного аналізу катіонів. Систематичний якісний аналіз аніонів. Інструментальні методи аналізу.	119

Переднє слово

Розробляючи цей посібник, використано багатолітній досвід роботи кафедри, зокрема, підручник: Л.П.Адамович. Руководство к лабораторным занятиям по качественному анализу. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1968. Також використано учбові посібники та методичні вказівки: Л.П.Адамович. Ход качественного анализа анионов. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1969; А.А.Бугаевский, Л.П.Логінова, В.Ф.Миндріна и др. Аналитические реакции катионов. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1986; Бугаевський О.А., Дрозд А.В., Логінова Л.П. та ін. Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії. Харків, Харківск. нац. ун-т, 2001.

Вперше у нашій практиці запроваджено мікрористалоскопічні методи. Користуємось нагодою подякувати студентам Коваленко В.В., Кудрявцевій Ю.О., Кулик Є.В., Шабадаш Ю.В. та Шкумаг А.А. за випробування відповідних методик (за деякими методиками здійснено фотографії зображень у мікроскопі).

Ми щиро вдячні також І.М.Баскіру за допомогу в вирішенні складних проблем комп'ютерного набору та друку.

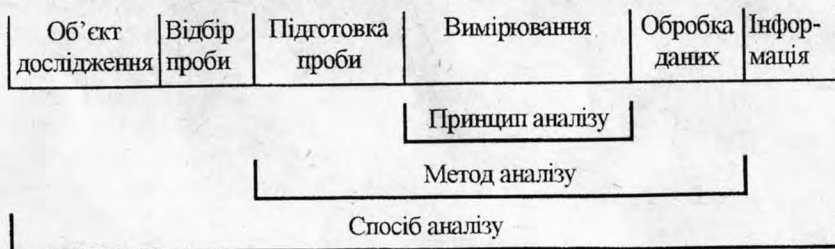
Дякуємо Л.Є.Нікішій за корисні зауваження з деяких розділів посібника.

ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

Аналітична хімія - це наукова дисципліна про методи, засоби й загальну методологію здобуття інформації про якісний і кількісний склад матеріальних об'єктів на основі дослідження хімічних, фізичних та біологічних властивостей матерії. Завідувач кафедри аналітичної хімії Харківського університету, проф. М.П.Комарь (1900 - 1980) відзначив, що аналітична хімія фактично є хімічною метрологією, і за його ініціативою кафедру перейменовано на кафедру хімічної метрології. Тепер статус аналітичної хімії як науки про вимірювання визнається багатьма відомими вченими. Цей статус відображали різними варіантами нових назв (аналітика, хемометрика, тощо), що пропонували або замість аналітичної хімії, або для нових її розділів. Переглядаючи терміни аналітичної хімії, до багатьох з них додали слово "аналітичний". Будемо обережно використовувати такі новації, зважаючи на те що розділи науки, розвиваючись, міняють зміст, а їх назви зберігаються. До того ж слово "аналіз" занадто розповсюджено, і не варто без особливої потреби вживати його похідні у поняттях.

Якісний та кількісний аналіз. За задачами, що вирішує аналіз, його поділяють на якісний та кількісний. Деякі автори як самостійний підрозділ виокремлюють проблеми ідентифікації об'єкту (наприклад, підтвердити чи справді ми маємо ліки, що відповідають певній назві).

Методика хімічного аналізу звичайно складається із сукупності операцій, таких як відбір і підготовка проби, відокремлення і концентрування компонента, власне вимірювання і обробка результатів. Нижче подано схему вимірювання хімічного складу за книгою: К.Данцер. Э.Тан, Д.Мольх. Аналітика. Систематический обзор. // Пер, с нем. М.: Химия, 1981.



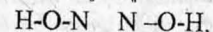
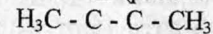
Велика кількість методик аналізу пов'язана із різноманітністю досліджуваних об'єктів. Можлива різна концентрація як **аналіту** (компоненту, що визначають), так і супутніх компонентів, що можуть впливати на результати вимірювання. Розвиток проблем техніки і науки (як хімічної, так і суміжних) вимагає різних методик контролю складу, сукупність яких охоплює широкий діапазон концентрацій різних компонентів. Залежно від вимог практики, можуть чекати відомостей про не тільки про певний компонент, але й про форму його присутності (наприклад, вільна чи у сполучі з іншими, для елемента - його окисний стан, тощо). Різноманітність методик спричиняється і різними вимогами до точності (зайва точність інформації не

завадить, але за неї доводиться платити!), до наявного обладнання, персоналу і т. ін. Найнижча точність - у якісного аналізу, із результатами "так" чи "ні" як відповіддю на питання про наявність компоненту. Фактично ця відповідь є скороченою формою іншої - більша чи менша концентрація компоненту за так звану *межу виявлення* - найменшу з концентрацій, при якій певна методика якісного аналізу дає сигнал про наявність компоненту.

Макро-, напівмікро- та мікрометоди аналізу. Залежно від кількості аналіту та проби, методи поділяють на макро-, напівмікро-, мікро-, ультрамікро-, субмікро-, субультрамікрометоди. Для кількісного аналізу (ммоль = 10^{-3} моль, мкмоль = 10^{-6} моль, нмоль = 10^{-9} моль). Класифікацію, що ґрунтується на кількості речовини аналіту, наведено за монографією із статистичних методів у аналітичній хімії [G. Gottschalk. Statistik sn der quantitativen chemischen Analyse. // Stuttgart, Ferdinand Enke, 1962].

Метод	Маса аналіту, г	Об'єм розчину проби, мл	Кількість речовини аналіту
Макроаналіз	1 - 10	10 - 100	> 0,1 ммоль
Напівмікроаналіз	0,05 - 0,5	1 - 10	0,01 ÷ 0,1 ммоль
Мікроаналіз	$10^{-3} - 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-4}$	0,1 ÷ 10 мкмоль
Ультрамікроаналіз	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$	0,001 ÷ 0,1 мкмоль
Субмікроаналіз	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-6} - 10^{-10}$	< 1 нмоль
Субультрамікроаналіз	$< 10^{-12}$	$< 10^{-10}$	

Селективність та специфічність. Захищеність алгоритму (методики) аналізу від впливу супутніх компонентів описують через поняття *селективності*. Селективним сигналом називають такий, що у певних умовах відповідає лише аналітові, а супутні компоненти на нього не впливають (не дають у нього внеску і не послаблюють). Якщо методика ґрунтується на певній хімічній реакції із реактивом, що вводять до системи, то поняття селективності пов'язують із реакцією і з реактивом. Вищим ступенем селективності є *специфічність* - зв'язок сигналу (реакції, реактиву) тільки з певним компонентом - аналітом. Наприклад, далі ми ознайомимось із методами виявлення та визначення ніколу, що ґрунтується на реакції переведення Ni^{2+} у осад, $Ni(HC_4H_6N_2O_4)_2 \downarrow$ із характерним червоним забарвленням. Реакцію та відповідний реагент, диметилглюксим (реактив Чугаєва),



вважають за специфічні, бо такий осад утворюється лише із згаданим іоном металу. Правда, осад (жовтого кольору, що не розчиняється й у більш кислому середовищі, ніж осад із Ni^{2+}) дає аналог іону Ni^{2+} у періодичній системі - іон Pd^{2+} . Але цей іон, що відповідає рідкісному дорогоцінному металові, у звичайних об'єктах як супутній компонент не зустрічається.

Відокремлення та маскування супутніх компонентів. Усуваючі вплив супутніх компонентів, у недостатньо селективні методики вводять спеціальні кроки – відокремлення компонентів, що заважають. Звичайно менш трудомістким є маскування – перетворення супутніх компонентів (без відокремлення) у форми, що не дають внеску в сигнал від аналіту.

Вибір методики аналізу. Щоб вибрати методику, потрібна певна інформація про об'єкт. Якщо відсутня будь-яка інформація, починають із найгрубіших проб, поступово уточнюючи вибір методів подальшого дослідження за результатами попередніх. На початку учбового курсу розглянемо якісний аналіз розчинів (можливо, із осадами). При цьому, якщо компонент наявний, його вміст у об'єкті передбачено як відносно великий. Якщо перед Вами у подальшій роботі виникнуть певні задачі, перегляньте наявну інформацію про об'єкт – можливо, доведеться шукати адекватну проблему методику, що відрізняється від учбової. У курсі ми не даємо рекомендацій для всіх можливих ситуацій (це нездійсненне!), а навчаємо практичним навичкам і відомостям з теорії, що дозволяють свідомо вибирати методику. У стандартах подають тексти методик без багатьох подробиць, що відомі користувачеві. Як зразок наведемо декілька прикладів методик. Одна з наших задач – навчитися сприймати такі тексти, розуміючи й опущені подробиці.

Приклад 1. Атомно-абсорбційне визначення тетраетилсвинцю (ТЕС) у повітрі.

Практичне значення. Тетраетилсвинець (тетраетилплумбум) – токсичний додток до бензину, що поліпшує антидетонаційні властивості останнього. Гранично дозволена концентрація ТЕС у повітрі – $3 \cdot 10^{-6}$ мг/м³.

Принцип методу. ТЕС – рідина, що кипить при 200°C (із розкладом). Визначення ґрунтується на вилученні випарів ТЕС із повітря адсорбцією на силікагелі, подальшій екстракції етанолом, розкладі ТЕС, й атомно-абсорбційному визначенні солі плумбуму.

Методика. Повітря, що містить ТЕС (та інші сполуки) аспірують протягом 30 хв із швидкістю 30 л/хв через послідовно з'єднані аерозольний фільтр АФА-ХА й 2 поглиначи (повітряного фільтра АСМ або КСК) із 2 г силікагелю в кожному. Фільтр усуває вплив інших сполук плумбуму, а ТЕС концентрується на силікагелі. Силікагель пересипають у пробірку й заливають 20 мл етанолу на 30 хв, щоб вилучити ТЕС. До розчину додають декілька кристаликів йоду, перемішують, нагрівають на водяній бані й випаровують. Сухий залишок PbI₂ розчиняють у ацетаті амонію, доводять об'єм проби до 2 мл, й 0,1 мл аналізують на атомно-абсорбційному спектрометрі. Методика є селективною й дозволяє визначити ТЕС у інтервалі вмісту $2,7 \cdot 10^{-6} \div 2,2 \cdot 10^{-5}$ мг/м³ із відносною похибкою $\pm 18,2$ %.

Приклад 2. Визначення ртуті у воді методом світлопоглинання холодного пару.

Практичне значення. Меркурій – один із найтоксичніших забруднювачів води. Гранично дозволена концентрацією неорганічних сполук мер-

курію у поверхневих водах є $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Нижня межа визначення за методикою дорівнює $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л, відносна похибка вимірювання ± 25 %.

Принцип методу. Визначення ґрунтується на окисненні сполук меркурію до Hg(II) із подальшим відновленням до металічного меркурію. Далі вимірюють атомну абсорбцію резонансного випромінювання атомів меркурію при $\lambda = 253,7$ нм.

Методика. До проби води (100 мл) у конічній колбі додають 5 мл HNO₃, 3 мл HCl, 1 мл розчину біхромату калію й кип'ятять 5 хв. Аліквоту охолодженого розчину аналізують на атомно-абсорбційному спектрометрі.

Приклад 3. Визначення нафтопродуктів газовою хроматографією.

Практичне значення. Нафтопродукти – один із найважливіших приоритетних забруднювачів води.

Принцип методу. Газова хроматографія ґрунтується на процесах сорбції та десорбції компонентів, що аналізують, із рухомої фази (поток газу - носія) до нерухомої фази – сорбенту. Різниця у швидкості цих процесів для різних компонентів забезпечує відокремлення компонентів один від одного. Метод є одним із найефективніших для визначення не тільки вмісту нафтопродуктів у воді, а й виявлення джерела їх надходження до водоймиці.

Методика. Пробу води (250 мл) підкислюють 1,5 мл H₂SO₄ (розчин із об'ємним відношенням 1 : 1) й двічі екстрагують *n*-гексаном (порціями по 25 мл) у скляній ділильній лійці місткістю 1 л протягом 5 хв, періодично її струшуючи. Після розшарування рідин шар гексану, що містить вилучені нафтопродукти, відокремлюють і, щоб відокремити полярні сполуки, пропускають через скляну колонку (довжина 15 см, діаметр 1 см) із відтягнутим кінцем, що заповнена оксидом алюмінію. Екстракт висушують прожареним сульфатом натрію й випаровують надлишок розчинника у порцеляновій чашці при кімнатній температурі до об'єму 1 мл. Аліквоту сконцентрованого екстракту (40 мкл) вводять мікрошприцем у нагрітий до 350°C випарник газового хроматографа із полум'яно-іонізаційним детектором (ПД). Вуглеводні відокремлюють на сталевій колонці 1,8 м × 3 мм, що заповнена хромосорбм W із 3 % Дексилу 300. Температуру колонки програмують у інтервалі 110 – 330°C. Вуглеводні, що відповідають пікам на хроматограмі, ідентифікують, порівнюючи із хроматограмами нафтопродуктів різних типів, які були раніше розшифровані. Для цього аналізують зразки різних нафтопродуктів (бензини, дизельне паливо, мастила, мазут і те ін.).

Приклад 4. Іонометричне визначення концентрації нітрат-іонів у ґрунтах.

Принцип методу. Стандартна методика визначення нітратів у ґрунтах ґрунтується на їх вилученні з ґрунтів розчином алюмо-калієвого галууну і вимірюванні концентрації іон-селективним електродом. За методикою можна визначати нітрати у ґрунтах з їх вмістом 2 – 500 мг/кг із відносною похибкою ± 25 %. Нижня границя вмісту нітратів, що визначають, дорівнює 2 мг/кг ґрунту, тоді як гранично дозволена концентрація дорівнює 500 мг/кг.

Методика. До 20 г повітряно сухої проби ґрунту (що зважена із похибкою $\leq 0,0002$ г) додають 50 мл розчину алюмо-калієвого галууну (із масовою часткою 1 %) й струшують протягом 30 хв. У суспензії вимірюють концентрації нітрат – іонів рН-метром з нітрат-селективним електродом, що калібрований за робочими стандартними розчинами нітрату калію.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Метою якісного аналізу є виявлення окремих елементів та іонів, що входять до складу речовини. Якісний аналіз здійснюють *хімічними, фізико-хімічними або фізичними* методами. Хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях між речовиною *аналітом* та відповідними реагентами. Наслідком реакції мають бути зміни у системі, які можна спостерігати візуально або використовуючи прилади. Якщо зміни фіксують візуально, то метод вважають за *хімічний*. Якщо ж зміни фіксують приладом, то метод вважають за *фізико-хімічний*. Аналіз можна здійснити й без хімічних реакцій, лише фізичними операціями. Відповідні методи вважають за *фізичні*. Оскільки у фізико-хімічних та фізичних методах вживають спеціальні прилади, ці методи звуть *інструментальними*.

Ми вивчатимемо напівмікрометоди якісного аналізу із елементами мікроаналізу. Їх перевагами є помірковані витрати об'єкту та реагентів, скорочення витрат часу через заміну фільтрування на центрифугування, різке скорочення викидів шкідливих газоподібних речовин і пов'язане із цим покращення санітарно-гігієнічних умов роботи.

“Сухий” метод аналізу. Тут аналіти та реагенти маємо у твердому стані. Більшість таких визначень пов'язано із нагріванням, утворюючи групу *пірохімічних методів* - забарвлення полум'я, “перлів” (бури, соди та інших речовин), нагрівання у трубці для прожарювання, та ін. До “сухих” відносять і метод розтирання порошків. Усі “сухі” методи аналізу використовують лише для допоміжних та контрольних виявлень.

Метод забарвлення полум'я ґрунтується на здатності деяких елементів (лужних, лужноземельних металів, купруму, бору та ін.) забарвлювати полум'я у певний колір. Наприклад,

Елемент	Колір полум'я	Елемент	Колір полум'я
Натрій	жовтий	Стронцій	карміново-червоний
Калій	фіолетовий	Барій	Жовто-зелений
Кальцій	цегляно-червоний	Купрум	Яскраво-зелений

Готують ретельно очищену платинову або ніхромову дротинку, один кінець якої впаяно у скляну трубку малого діаметру, а інший зігнуто у маленьку петлю (вушко). Вушко розжареної дротинки вводять у речовину, що аналізують, а потім вносять у найгарячішу частину полум'я газового пальника. Дротинку зберігають у пробірці з хлороводневою кислотою.

Метод забарвлених перлів. Деякі речовини, стоплюючись із бурою (тетраборатом натрію, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), або із “фосфатною сіллю”

($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) й деякими іншими сполуками, утворюють забарвлене скло – “перл”. Одержуючи “перли” бури, вушко розжареної платинової дротинки вводять у тверду буру, нагрівають у полум'ї пальника, поки не припиниться спучування, охолоджують, і доторкнувшись до речовини що аналізують одержаним “перлом”, знову вводять у полум'я, потім охолоджують. Колір “перлу” вказує на наявність того чи іншого елемента.

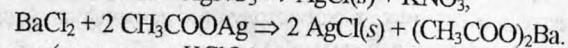
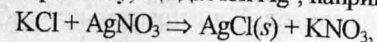
Нагрівання у трубці для прожарювання дає змогу аналізувати речовини, що здатні до сублімації або розкладу при нагріванні. Якщо речовина сублімується повністю, то можна припустити, що до її складу не входять нелеткі сполуки. А якщо вона зовсім не сублімується, то такі компоненти відсутні. Судити про наявність або відсутність тих чи інших сполук можна за кольором продукту сублімації. Так, солі амонію, хлорид та бромід меркурію, оксиди арсену та стибію дають сублімати білого кольору. Сульфідні сполуки меркурію та арсену, іодид меркурію, сульфур дають жовті сублімати. Інші сполуки меркурію, арсену, іодиди дають сірі або чорні сублімати.

Поряд із сублімацією нагрівання може спричиняти виділення різних газів та випарів, що дають інформацію про якісний склад речовини. Наприклад, кисень виділяється, якщо у пробі присутні перманганати, нітрати, пероксиди, тощо; діоксид карбону (CO_2) - якщо розкладаються карбонати, оксиди нітрогену - якщо розкладаються нітрати чи нітриди, випари води - якщо розкладаються кристалогідрати, гідроксиди, органічні сполуки, тощо.

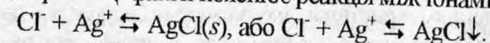
Трубка для прожарювання – це пробірка з тугоплавкого скла або кварцу, довжиною 5 – 6 см, діаметром 0,5 см. Невелику кількість речовини що аналізують насипають у цю пробірку, повільно й обережно нагрівають у полум'ї пальника й спостерігають за змінами.

Розтирання порошків. Наявність компонентів виявляють за утворенням сполук характерного кольору або запаху. Так, розтираючи суміш тіоціанату амонію (NH_4SCN) та тіоціанату калію (KSCN) із солями феруму(III) виникає червоно-буре забарвлення, а із солями кобальту(II) – синє. Розтирають у порцеляновій ступці або на спеціальній порцеляновій пластинці.

“Мокрі” методи аналізу. Більшість реакцій хімічного аналізу здійснюють “мокрими” методами, тобто у розчинах. Аналізуючи неорганічні речовини, багато з реакцій здійснюють між іонами, що входять до складу об'єкту аналізу та реагентів. Так, іон Cl^- виявляють дією іону Ag^+ . Тверду фазу $\text{AgCl}(s)$ можна одержати з будь-якої сполуки, що містить іон Cl^- , дією будь-якого розчинного реагенту, що дає іон Ag^+ , наприклад,



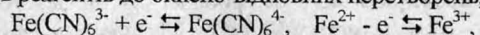
Сполуки хлору (наприклад, KClO_3), що не дають іону хлориду, не утворюють такої твердої фази. Ці факти пояснює реакція між іонами,



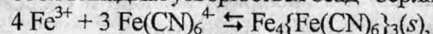
Теоретично вивчаючи аналіз неорганічних сполук, зважаємо на те, що більшість реакцій є оборотними (йдуть як у один, так і в протилежний бік).

Заклик записувати реакції не у “молекулярній”, а у “іонній формі” – занадто спрощений. Правильніше у них записувати ті форми (іони чи молекули), що є переважними у системі. Уявлення про різноманітність реакцій у системі та умови переважання наведено у розділах “Закон дії мас. Алгебра хімічних реакцій” та “Концентраційно-логіфімічні діаграми”.

Хімічні елементи здатні існувати у розчині як різні іони, наприклад: Fe^{3+} , Fe^{2+} та комплексний іон $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; Mn^{2+} , MnO_4^- та MnO_4^{2-} ; Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ (гідросококомплекс, тобто комплекс із лігандом OH^- , утворений $\text{Sn}(\text{II})$); зауважимо, що, з точністю до H_2O , на який часто не зважають, записуючи формули реагентів у воді, співпадає із аніоном кислоти станума(II), HSnO_2^- , остання форма характерна для російських підручників) та $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ (гідросококомплекс, утворений $\text{Sn}(\text{IV})$, або, за традиціями російських підручників, SnO_3^{2-} , аніон станатної кислоти). Характерні реакції розроблено для багатьох різних окисних станів елементів, а також для різних інертних комплексів (тобто таких, що, на відміну від “лабільних комплексів”, втрачають ліганд із дуже малою швидкістю). Наприклад, Fe^{3+} із іоном SCN^- дає комплекси $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$, забарвлені у характерний червоний колір, тоді як Fe^{2+} подібного забарвлення не дає. Іон Fe^{2+} у розчині можна відкрити дією реагенту $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (червоної кров'яної солі), а іон Fe^{3+} - дією $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (жовтої кров'яної солі). У обох випадках утворюється синій осад, який колись вважали за різні речовини, фарбу “берлінську лазур” та “турбулеву синь”. Проте, здатність реагентів до окисно-відновних перетворень,



веде до того, що в обох випадках утворюється осад “берлінської лазури”,



при чому інтенсивне забарвлення як раз і пов'язують із наявністю у сполуці елемента із різними окисними станами. У літературі наводять значення добутку розчинності, такого як $\lg K_s = -40,5$. Проте у підручниках останнім часом, замість хімічної формули із досить великими стехіометричними індексами, наводять більш просту формулу подвійної солі, $\text{KFe}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}(s)$, добутку розчинності якої не наводять. Що ж утворюється в дійсності?

Виконання якісних реакцій у “мокрих” методах аналізу. За способом виконання розрізняють *пробірочні, мікрокристалоскопічні та крапельні реакції*.

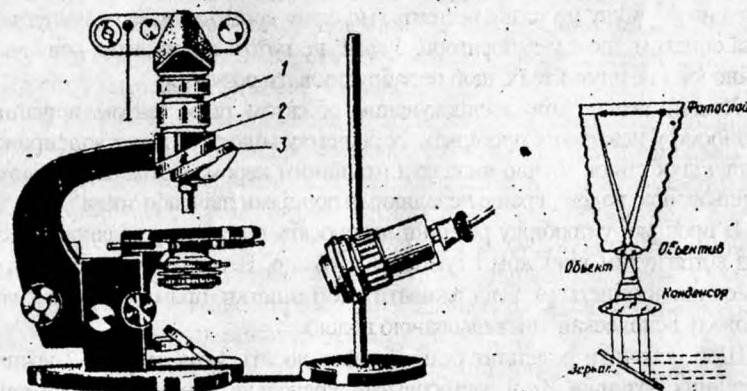
Пробірочний метод полягає у тому, що реагенти змішують у спеціальних пробірках. У них спостерігають за утворенням осадів, забарвлених сполук, газоподібних продуктів. У центрифужних пробірках відокремлюють тверду фазу від розчину, використовуючи центрифугу (дивись далі, підрозділ “Техніка роботи у лабораторії”).

Мікрокристалоскопічні реакції. Під мікроскопом спостерігають за формою та забарвленням кристалів, що утворені за участю досліджуваного компонента на поверхні ретельно вимитого та знежиреного скла. Краплю розчину, що аналізують, вміщують на предметне скло, поряд наносять кра-

плю розчину реагенту, сполучають краплі скляною паличкою, не перемішуючи розчини. Кристали, що утворились у місці зіткнення крапель, спостерігають через декілька хвилин.

Дзеркало мікроскопа встановлюють так, щоб добре освітлити поле зору. Вмістивши предметне скло на предметний столик, встановлюють на відстані 10-12 мм об'єктив № 8 (мале збільшення). Повертаючи макро- та мікрогвинти, знаходять положення тубусу, якому відповідає найчіткіше зображення. Фокусують обережно, запобігаючи зіткненню об'єктиву з предметним склом.

Межа виявлення мікрокристалоскопічних реакцій, як правило, достатньо низька. Щоб ще її знизити, краплю розчину підсушують чи випаровують, і лише після цього додають реагент. Переваги методу - мала витрата речовини що досліджують та реагенту, швидкість та проста техніка. Необхідно попереднього вилучення усіх компонентів, що заважають утворенню характерних кристалів.



Мікроскоп та його схема: 1 – перехідні кільця; 2- перехідна муфта; 3 – гніздо, щоб закріпити тубус мікроскопа.

Крапельний аналіз включає реакції як виявлення, так і відокремлення. Їх виконують на фільтрувальному папері. Однією з головних переваг цього методу є низька межа виявлення, що пов'язане із капілярними та адсорбційними явищами у волокнах паперу. Компоненти відрізняються один від одного швидкістю дифузії у капілярах і здатністю до адсорбції. Тому компоненти із нанесеною краплі накопичуються та відокремлюються у концентричних зонах, де їх виявляють відповідними реакціями. Розподіл за зонами дозволяє виявляти компонент без попереднього відокремлення багатьох інших. Отже, у крапельному аналізі неспецифічна реакція може стати специфічною. Щоб забезпечити повніший розподіл за зонами, часто на фільтрувальний папір попередньо наносять “підстилку” - краплю реагенту, який у центрі плями дає із компонентами, що заважають, малорозчинну сполуку.

За крапельною методикою можливо аналізувати суміші роздібненим методом, скорочуючи витрати часу і реагентів.

Розглянемо як приклад крапельну реакцію виявлення Al^{3+} із алізарином, що утворює із $Al(OH)_3(s)$ малорозчинний яскраво-червоний "алюмінієвий лак". Забарвлені лаки здатні утворювати й інші катіони. Тому застосовують "підстилку" із $K_4[Fe(CN)_6]$, гексаціаноферату(II) калію, що утворює малорозчинні сполуки із небажаними компонентами, залишаючи їх у центрі плями. Іони Al^{3+} дифундують на зовнішню частину, де їх виявляють у аміачному середовищі. Додаючи воду у центр плями, вимивають та збільшують швидкість дифузії Al^{3+} з осаду сторонніх компонентів.

ТЕХНІКА РОБОТИ У ЛАБОРАТОРІЇ

Посуд. У окремих баночках із гнучкої пластмаси зберігаємо розчини реактивів. Їх відбирають по краплях, злегка натискуючи на стінки баночки. Реактиви у наборі пронумеровано у порядку їх вивчення за планом. Останні номери - у найчастіше вживаних розчинів та твердих реагентів. На баночці позначено формулу чи назву реагенту, молярну концентрацію розчину, номер за списком, що є у лабораторії. *Увага:* не губить пластмасові ковпачки від баночок і не плутайте їх, щоб не забруднювати розчинів.

Хімічні реакції між досліджуваним об'єктом та реагентом звичайно здійснюємо у невеликих пробірках. Їх спочатку мийуть водою з водопроводу, бруд із їх стінок зручно видаляти пшаниним пером. Потім споліскують дистильованою водою, краще невеликими порціями двічі або тричі.

Із пробірки у пробірку розчини переносять піпеткою - скляною трубкою з відтягнутим кінчиком і гумовою трубкою. Нею розчин відбирають, як і медичною піпеткою. Слід вживати чисті піпетки, промиті водою з водопроводу і сполоскані дистильованою водою.

Щоб побачити результат реакції, часто досить змішати по 1-2 краплі відповідних розчинів. Тоді застосовують крапельну пластинку із хімічно стійкої пластмаси із заглибленнями для рідини. Якщо реакція має супроводжуватися забарвленням осаду чи розчину, вибираємо пластинку білого кольору, а якщо осад білий, то вибираємо чорну пластинку.

Деякі реакції здійснюємо на фільтрувальному папері, наносячи на нього розчин піпеткою. Поруч із мокрою плямою, що утворилася, наносять краплю розчину реагенту - піпеткою або безпосередньо з баночки. Колір продукту наочно спостерігати на границі мокрих плям від розчинів.

Щоб дослідити реакції газу, що виділяється при хімічних реакціях, використовують спеціальні прилади.

Нагрівання. Щоб нагріти пробірку, її вміщуємо у водяну баню - склянку з киплячою водою, дистильованою, щоб не утруднювати спостереження через можливий накип у склянці. Якщо вода википає, її втрати поновлюємо. Пробірки утримуються у кришці з дірочками. Щоб вони не провалювалися у склянку, на них натягують кільця з гумових трубок.

Осадження і відокремлення осаду. Розчин реагенту додають по краплях до рідини що досліджують, постійно перемішуючи скляною паличкою. Якщо необхідно, вміст нагрівають на водяній бані.

Осад відокремлюють від розчину, використовуючи центрифугу. Зручні пробірки з конічним дном. Уникаючи небажаних навантажень на вісь центрифуги від несиметричної складової відцентрової сили (такий перекис супроводжується характерним шумом), пробірки розставляють у гніздах кільця симетрично, з приблизив однаковою кількістю розчину або води.

Центрифугуємо протягом 1-2 хв, потім прилад вимикаємо і перевіряємо результат відокремлення. При необхідності процес повторюємо. Колоїди вживаною нами центрифугою відокремити неможливо.

Попередження: кришку від центрифуги відкривають після повної зупинки приладу.

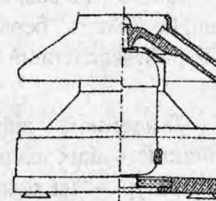
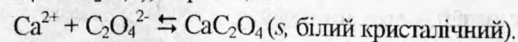
Повноту осадження перевіряємо, додаючи додаткову краплю розчину реагенту до прозорого шару рідини над відокремленим осадом. Якщо осад знову утворюється, збільшують дозу реагенту, знову перемішують, центрифугують і перевіряють повноту осадження.

Розчин відокремлюємо від осаду піпеткою й переносять у іншу пробірку. Осад промиваємо від розчину (що містить домішки й надлишок реагенту) дистильованою водою або спеціально підібраним допоміжним розчином. Наприклад, суміш осадів $AgCl(s)$ та $PbCl_2(s)$ промивають розчином HCl , щоб знизити втрати через розчинність хлоридів. Промивну рідину додають у пробірку з осадом, перемішують паличкою і центрифугують. У відповідальних випадках промивають декілька разів, випробовуючи розчин пробою на наявність реагента-осаджувача.

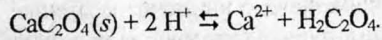
У більшості випадків для подальшої роботи розчиняють свіжі осади, шойно відокремлені центрифугою, бо з часом тверда фаза може змінювати склад і властивості. Щоб перенести осад у іншу пробірку, його змочують у промивній рідині й каламуть переливають, нахиливши пробірку. Потім промивну рідину відокремлюють.

Умови здійснення хімічних реакцій. Щоб відокремити чи виявити той чи інший компонент, недостатньо додати аналітичний реагент до суміші, що аналізують, а слід створити певні умови. До них відноситься температура, діапазон концентрацій аналіту, наявність допоміжних реагентів, зокрема певного кислотно-основного середовища (рН розчину)

Середовище розчину, необхідне для реакції, залежить від властивостей аналіту та реагенту. Як приклад, розглянемо, як виявити Ca^{2+} реагентом - оксалатом амонію $(NH_4)_2C_2O_4$ (сильним електролітом, повністю іонізованим на іони NH_4^+ та $C_2O_4^{2-}$), за реакцією

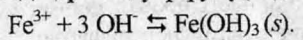


Тут слід створити рН середовища, що відповідає області переважання іону $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, що розглянута у розділі "Концентраційно-логірифічні діаграми", тобто $\text{pH} > \lg K_{\text{H}} = 4,266$. У кислшому середовищі тверда фаза переходить у розчин,

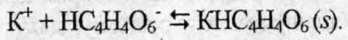


У розчині сильної кислоти тверда фаза не утворюється, потрібне лише слабо кисле або нейтральне середовище.

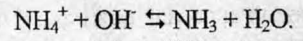
Іон Fe^{3+} не можна виявляти реагентом $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ у лужному середовищі, бо замість "берлінської лазури" утворюється менш розчинний червоно-бурий амфотерний осад гідроксиду феруму(III),



Температуру вибирають відповідно до бажаного ефекту. Так, осад, розчинність яких значно зростає з температурою, одержують при кімнатній температурі – "на холоді". Так, при кімнатній температурі здійснюють реакцію іону K^+ із $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, гідротарtratoм натрію, що дає білий кристалічний осад із помітно високою розчинністю,



Специфічна реакція на іон NH_4^+ - дія луку на його солі,

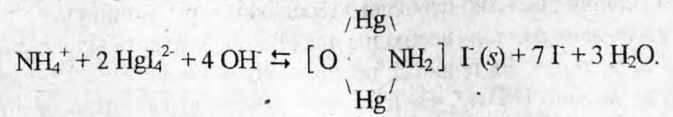


Нагрівання сприяє видаленню леткого NH_3 , що розпізнають за запахом та за зміною забарвлення мокрого індикаторного паперу, що вносять у пробірку, не торкаючись розчинів.

Концентрація аналіту та реагенту. Розглянемо як приклад утворення осаду. Концентрація має перевищувати ту, що відповідає насиченому розчинові. Це особливо важливо, якщо значення добутку розчинності, K_s , є досить високим (дивись розділ "Закон дії мас. алгебра хімічних реакцій").

Зменшуючи розчинність осаду, реагент звичайно додають у надлишку. Проте на прикладах із розділу "Концентраційно-логірифічні діаграми" – осадженню $\text{AgCl}(\text{s})$ дією іону Cl^- та осадженню $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ – видно, що значний надлишок осаджувача здатен і підвищувати розчинність. У першому випадку уникають дії концентрованої HCl , а у другому осаджують дією не сильної основи, NaOH , а слабкої, NH_3 , що із своїм катіоном NH_4^+ утворює буферний розчин із рН у межах оптимальних умов осадження.

Прикладом, де шкідливим є надлишок не реагенту, а аналіту, є виявлення NH_4^+ дією реактиву Неслера, HgI_4^{2-} , що утворює червоно-бурий осад,



Значний надлишок аналіту, NH_4^+ , мав би зменшити концентрацію $[\text{OH}^-]$ і тим самим збільшити розчинність.

ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ У АНАЛІЗІ НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ

Сучасний розвиток аналітичної хімії обумовлений створенням нових приладів для інструментальних методів. Проте істотною складовою методів відокремлення, виявлення, визначення та концентруванні (осадженням, екстракцією, сорбцією) залишаються реакції із відповідними реагентами. Провідну роль у якісному аналізі (зокрема, у крапельних методах), у гравіметрії, титриметрії (як індикатори та титранти), у спектрофотометрії, тощо відіграють органічні реагенти. Їх перспективність пов'язана із яскравим забарвленням багатьох комплексних сполук, їх здатністю до флуоресценції, існуванням твердих сполук із великою молярною масою, комплексних сполук із переважанням їх розчинності у неводних розчинниках над їх розчинністю у воді. Застосування органічних аналітичних реагентів заснували М.О.Ільїнський (1856-1941), що застосував α -нітрузо- β -нафтол як реагент для визначення кобальту, та Л.О.Чугаєв (1873-1922), що у 1905 р. відкрив диметилглюксим, реагент для виявлення та визначення ніколу (нікелю).

Важливими для аналізу продуктами можуть бути як комплекси між аналітом та реагентом, так і нові органічні сполуки (наприклад, продукти окисно-відновних перетворень) або інші форми реагента (для кислотно-основних індикаторів). Органічні реагенти містять певні функціональні групи, що визначають різноманітність взаємодії цих реагентів із компонентами, що аналізують. Продукти - прості та комплексні солі, внутрішньоконплексні сполуки, продукти окисно-відновних перетворень, адсорбції, тощо.

Властивості комплексних сполук (стійкість, забарвлення, розчинність і т. ін.) є джерелом інформації про якісний та кількісний склад об'єкту. У склад комплексів входить комплексоутворювач (звичайно іон чи атом металу) та ліганди (іони чи молекули). Ці складові здебільшого здатні до самостійного існування (правда, іони металів у розчині, звичайно, також є комплексами із молекулами розчинника як лігандами, і, спрощуючи записи, ці ліганди навіть не наводять).

Ліганди можуть бути аніонами або полярними молекулами. Найрозповсюдженішими неорганічними лігандами є молекули H_2O та NH_3 ; іони F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_3^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$ ($n = 0, 1, 2$). Органічні ліганди – це здебільшого сполуки, що мають хоч би на одному з атомів (донорному атомі) неподілену пару електронів. Донорними найчастіше є атоми неметалів (у дужках наведено значення електронегативності за Полінгом): O (3,5), N (3,0), S (2,5), Se (2,4), Te (2,1), P (2,1), As (2,0), Sb (1,9). Донорні атоми входять до складу функціональних груп, таких як $-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{OC}-$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{N}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $=\text{N}-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-(\text{CS})-\text{SH}$, $-\text{SCN}$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{AsO}_3\text{H}$. Деякі з таких груп обумовлюють кислотно-основні властивості реагентів – здатність втрачати або приєднувати іони H^+ , утворюючи аніони

чи катіони реагентів. Іони H^+ здатні конкурувати із іонами металів за координацію з функціональними групами, що обумовлює залежність виходу продуктів реакцій від рН середовища. Важливу роль у властивостях органічних реагентів відіграють їх тавтомерні перетворення. Забарвлення комплексних сполук обумовлене переносом заряду (переходом електронів з орбіталей ліганду на орбіталі комплексоутворювача й переносом електронів усереднені ліганда) й істотно залежить від розчинника.

Стійкість комплексів іонів металів залежить від їх електронної структури. Її пов'язують із іонним потенціалом - відношенням заряду іона до його радіусу. Будова електронної оболонки та радіус іона впливають і на стереохімію комплексу. Реакційна здатність органічного реагента залежить не тільки від наявності функціональних груп, а й від його структури. Так, групи без донорних атомів (такі як $-CH_3$) можуть заважити тому, щоб функціональна група наблизилась до комплексоутворювача й утворила стійкий координаційний зв'язок.

Якщо у реагента є декілька функціональних груп, вони можуть утворювати декілька координаційних зв'язків із компонентом, що аналізують. Комплекси, у яких утворилося декілька координаційних зв'язків *полідентатного* ліганда (тобто здатного до координації із багатьма групами, від латинського *dens* - зуб, родовий відмінок - *dentis*), називають *хелатними* (від грецького *chele*, клішня), або *внутрикомплексними*. Ліганди із однією функціональною групою є *монодентатними* ("однозубими"). Стійкість хелатних комплексів набагато вище, ніж простих комплексних сполук із декількома лігандами, що містять по одній відповідній групі. Така властивість комплексів із полідентатним лігандом називають *хелатним ефектом*.

Стійкість комплексу із полідентатним лігандом залежить від геометрії циклу, утвореного комплексоутворювачем, однією із функціональних груп, фрагментом ліганду між функціональними групами, другою групою, що потім замикається на тому ж комплексоутворювачі. Згідно правила циклів Чугаєва, найстійкішим комплексам відповідають п'яти або шестиатомні цикли. Наприклад, серед діоксипохідних бензолу тільки орто-ізомер може утворювати стійкий п'ятиатомний цикл, геометрія ж мета- та пара-ізомерів несприятлива для хелатних циклів. Зауважимо, що й мета-ізомер не утворить шестиатомного хелатного циклу, бо, щоб утворити сприятливу геометрію останнього, треба було б деформувати стійкий бензольний цикл. У шестичленних циклах фрагмент органічного ліганду часто містить подвійний зв'язок, що сприяє формуванню плоского циклу. Реалізуються також і цикли й іншої довжини - чотири- й навіть тричленні (останні - найбільш напружені й нестійкі).

Селективність органічних реагентів залежить від:

(1) компонентів, що аналізують - їх положення у періодичній системі, будови електронної оболонки та її розміру;

(2) пов'язані із самим реагентом - скелетом його молекули, різними замісниками.

(3) продуктів взаємодії - їх однорідності, складу, стійкості;

(4) середовища - величини рН, природи розчинника, температури;

Таблиця 1. Характерні групи атомів у органічних реагентах

Солетворні групи атомів		Комплексоутворні групи атомів	
Карбоксильна	= COOH	Аміно	= NH ₂
Спиртова або фенольна	= C-OH	Імінна	= NH
Сульфгідрильна	= C-SH	Імідна	= N -
Фосфо	= C-PO ₃ H ₂	Нітросо	= NO
Арсено	= C-AsO ₃ H ₂	Карбонільна	= C=O
Селенольна	= C-SeH	Тіонна	= C=S
Оксимна	= C=NOH	Селенонна	= C=Se

Щоб передбачити можливість взаємодії катіонів з органічними реагентами, в першому наближенні користуються гіпотезою аналогій (В.І. Кузнецов, 1947). Як модель взаємодії деяких функціональних груп можна розглядати відповідні неорганічні реакції. Так, з органічними реагентами, у яких донорним атомом є сульфур (сірка), взаємодіють катіони, що утворюють малорозчинні сульфідні; з органічними амінами взаємодіють катіони, що утворюють комплекси з амоніаком; тощо. Корисним є правило Пірсона, за яким взаємодіють між собою катіон і ліганд з подібними властивостями. Катіони, що істотно не поляризуються (з електронною конфігурацією атомів інертних газів), утворюють стійкіші комплекси з лігандами, що також не схильні до поляризації. Навпаки, катіони, що схильні до поляризації, утворюють стійкі комплекси з лігандами, що також не схильні до поляризації.

У табл. 1 наведено характерні групи атомів у реагентах, а у табл. 2 - приклади реагентів та областей їх застосування.

ЗАКОН ДІЇ МАС. АЛГЕБРА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічна рівновага. Зворотні реакції проходять і у прямому, і у зворотному напрямках. Рівновага встановлюється, якщо ці зміни взаємно компенсуються. *Рівноважний склад* - сукупність рівноважних концентрацій у стані рівноваги. Їх позначають формулами реагентів, що взяті у квадратні дужки, наприклад $[H^+]$, $[H_3PO_4]$, $[OH^-]$, $[PO_4^{3-}]$.

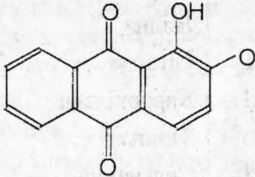
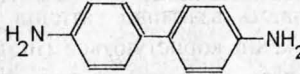
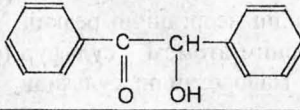
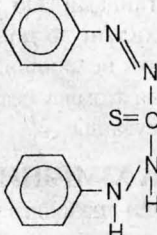
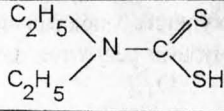
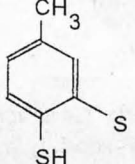
Розгляньмо реакцію загального вигляду



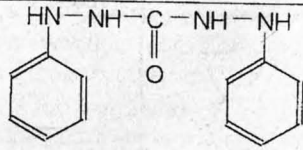
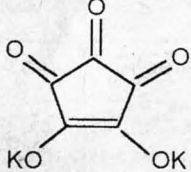
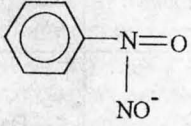
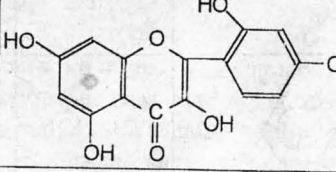
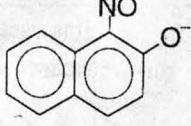
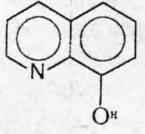
де Σ - символ суми, j - номер реагенту A_j (не плутати із стехіометричними індексами у формулах, таких як Br_2 або I_3^-), α_j - стехіометричні кое-

фіціенти - число частинок реагенту A_j , що вступають в реакцію ($\alpha_j < 0$) або одержуються у ній ($\alpha_j > 0$). Такі знаки маємо, якщо перенесемо усі реагенти праворуч, як в алгебраїчних рівняннях, а ліворуч залишимо 0.

Таблиця 2. Використання органічних реагентів у аналізі

Реагент	Формула	Об'єкти, що визначають	
		Якісний аналіз	Кількісний аналіз
Алізарин		Al^{3+}	Al^{3+} , $Zr(IV)$
Бензидин		Окиснювачі, CrO_4^{2-} ,	$Ce(IV)$, $Ti(V)$
α -Бензоїн-оксим (купрон)		Cu^{2+}	Cu^{2+} , $Mo(VI)$
Диметилгліоксим (реактив Чугасва)	$\begin{array}{c} H_3C - C - C - CH_3 \\ \quad \\ O-N \quad N-O \end{array}$	Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+}	Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}
Дитизон		Zn^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}	Ag^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}
Діетилдітіокарбамінова кислота		-	Cu^{2+} , Ni^{2+}
Дитіол		$Sn(IV)$, Bi^{3+} ,	

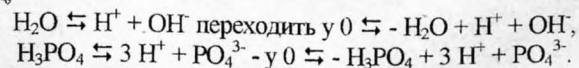
Таблиця 2 (продовження)

Реагент	Формула	Об'єкти, що визначають	
		Якісний аналіз	Кількісний аналіз
Дифенілкарбазид		$Cr(VI)$	
Кроконат калію		Na^+	
Купферон		Fe^{3+} , $Ti(VI)$, Cu^{2+} , $Zr(IV)$, $Sn(IV)$	Bi^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , $Ti(VI)$, $Zr(IV)$
Морин		Al^{3+}	Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Be^{2+}
α -Нитрозо- β -нафтол (реактив Ільїнського)		Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+}	Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}
8-Оксихінолін		Mg^{2+} , Al^{3+} , $Ti(VI)$, VO_3^- , Bi^{3+}	Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} та ін.

Таблиця 2 (продовження)

Реагент	Формула	Об'єкти, що визначають	
		Якісний аналіз	Кількісний аналіз
1-(2-піридил-азо)-2-нафтол (ПАН)			Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ та ін.
Родамін Б		CdI ₄ ²⁻	CdI ₄ ²⁻ , AuCl ₄ ⁻ , GaCl ₄ ⁻ , InBr ₄ ⁻ , Zn(SCN) ₄ ²⁻
Родизонат натрію		Ba ²⁺	
1,10-фенантролін			Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ та ін.
Етилендіамінтетраацетат (EDTA)		Для маску-вання	Bi ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ та ін.

Наприклад,

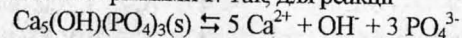


Умови рівноваги задамо законом дії мас (ЗДМ),

$$\prod_{j=1}^s a_j^{\alpha_j} = K, \quad (2)$$

де Π – символ добутку, a_j – активність реагента A_j , K – константа рівноваги.

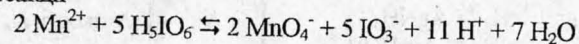
На константу рівноваги впливає багато факторів, наприклад, температура. Активність розчинника, H_2O (у розведених розчинах), як і хімічних індивідів, що утворюють окрему фазу (тверду або рідку), не включають до запису ЗДМ, вважаючи їх рівними 1. Так, для реакції



активність твердої фази не включаємо до запису ЗДМ,

$$\{a(\text{Ca}^{2+})\}^5 a(\text{OH}^-) \{a(\text{PO}_4^{3-})\}^3 = K.$$

Для реакції



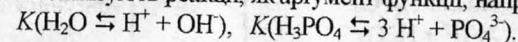
ЗДМ має вигляд

$$\{a(\text{Mn}^{2+})\}^2 \{a(\text{H}_5\text{IO}_6)\}^5 \{a(\text{MnO}_4^-)\}^2 \{a(\text{IO}_3^-)\}^5 \{a(\text{H}^+)\}^{11} = K,$$

де, щоб спростити індекси, активності позначено літерою a із хімічною формулою реагента у дужках. Активність $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ до запису не уводимо. Якщо не вживати від'ємних стехіометричних коефіцієнтів, то ліву частину (2) записують як відношення двох добутків із позитивними ступенями, у чисельнику – для продуктів, у знаменнику – для вихідних реагентів,

$$\frac{\{a(\text{MnO}_4^-)\}^2 \{a(\text{IO}_3^-)\}^5 \{a(\text{H}^+)\}^{11}}{\{a(\text{Mn}^{2+})\}^2 \{a(\text{H}_5\text{IO}_6)\}^5} = K.$$

Позначення констант у довідковій літературі. Константи визначають експериментально і наводять у довідковій літературі. Розрізняючи їх, за рекомендаціями ІЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry) у дужках після K записують реакції, як аргумент функції, наприклад,



Скорочуючи позначення, використовують дві літери – K та β – з індексами (табл. 3). Перший індекс – тип реакції. Він відсутній для комплексоутворення; літера H – приєднання H^+ до основ, літера a ("acidity", кислотність) – відщеплення H^+ кислотами, літера s ("solubility", розчинність) для розчинності, літера D ("distribution", розподіл) – розподіл речовини між двома розчинниками. Подальші індекси вказують склад продукту.

У прикладах табл. 3: M – комплексоутворювач, скорочення від "метал", L – ліганд, а також й у запису кислотно-основних перетворень, бо типові ліганди є основами Бренстеда. Позначення скорочують. Так, β_{62} для реакції Ag^+ із Γ не пов'язуємо із AgI_{62}^{61-} , неймовірного складу й будови, а розуміємо індекс як подвійний, що відповідає $\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}$.

Таблиця 3. Позначення констант рівноваг

Реакції (загальний вигляд та приклади)	Позначення	Примітки
1. Константи стійкості комплексів		
$m M + n L \rightleftharpoons M_n L_n$ $2 Ag^+ + 6 I^- \rightleftharpoons Ag_2 I_6^{4-}$	β_{nm} β_{62}	Загальні константи стійкості
$M + n L \rightleftharpoons ML_n$ $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $Ag^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	β_n β_1 β_2	Для одноядерних комплексів $m = 1$ опускають
$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	K_n K_1 K_2	K – ступінчаті константи стійкості, $K_n = \beta_n / \beta_{n-1}$

2. Константи кислотно-основних рівноваг

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	K_w	Іонний добуток води
$m H^+ + L \rightleftharpoons H_m L$ $H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$ $2 H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons H_2PO_4^-$ $3 H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons H_3PO_4$	β_{Hm} β_{H1} β_{H2} β_{H3}	Якщо L – ліганд, H^+ комплексують, то β_{Hm} – це β_{1m}
$H^+ + H_{m-1}L \rightleftharpoons H_m L$ $H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$ $H^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^-$ $H^+ + H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4$	K_{Hm} K_{H1} K_{H2} K_{H3}	K_{Hm} – ступінчаті константи стійкості $K_{Hm} = \beta_{Hm} / \beta_{H(m-1)}$
$H_{m+1}L \rightleftharpoons H_m L + H^+$ $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_{a(N-m)}$ K_{a1} K_{a2} K_{a3}	Ступінчаті константи іонізації кислоти $H_m L$, $K_{a(N-m)} = 1 / K_{H(m+1)}$
$m M + n OH^- \rightleftharpoons M_m(OH)_n$ $2 Fe^{3+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+}$ $Hg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons HgOH^+$ $Hg^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2$ $Hg^{2+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_3^-$	β_{nm} β_{22} β_1 β_2 β_3	Константи стійкості гідроксокомплексів (окремого випадку комплексів)

2. Константи кислотно-основних рівноваг (продовження)

$m M + n H_2O \rightleftharpoons M_m(OH)_n + n H^+$ $2 Fe^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2 H^+$ $M + n H_2O \rightleftharpoons M(OH)_n + n H^+$ $Hg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons HgOH^+ + H^+$ $Hg^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)_2 + 2 H^+$ $Hg^{2+} + 3 H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)_3^- + 3 H^+$	$*\beta_{nm}$ $*\beta_{22}$ $*\beta_n$ $*\beta_1$ $*\beta_2$ $*\beta_3$	Константа взаємодії іону металу із H_2O $*\beta_{nm} = \beta_{nm} K_w^n$, $m = 1$ опускають
---	--	---

Таблиця 3. (продовження)

3. Константи гетерогенних реакцій

$L \rightleftharpoons L(\text{opr})$, або $L \rightleftharpoons \bar{L}$, $Br_2 \rightleftharpoons Br_2(CCl_4)$, або $Br_2 \rightleftharpoons \bar{Br}_2$	K_D	Константа розподілу (в дужках – розчинник)
$Al^{3+} + 3 HOx(\text{opr}) \rightleftharpoons AlOx_3(\text{opr}) + 3 H^+$	K_{ex}	Загальна константа екстракції
$L(g) \rightleftharpoons L$ $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2$	K_p	Закон Генрі, p в атмосферах
$L(s) \rightleftharpoons L$, $L(l) \rightleftharpoons L$, $I_2(s) \rightleftharpoons I_2$, $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2$	K_s	Розчинність (s – тверда, l – рідка речовина)
$M_m L_n(s) \rightleftharpoons m ML_q + (n - m q) L$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2 I^-$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons HgI^+ + I^-$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons HgI_2$ $HgI_2(s) + I^- \rightleftharpoons HgI_3^-$ $HgI_2(s) + 2 I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	K_{sq} K_{s0} K_{s1} K_{s2} K_{s3} K_{s4}	Добуток розчинності ($q = 0$ можна опускаєти), $K_{sq} = K_{s0} \beta_q$. Нижче – складний випадок, де слідом за K_s у дужках наведено продукти у розчині.
$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2(s) \rightleftharpoons 3 Cu^{2+} + 2 OH^- + 2 CO_3^{2-}$	$K_s(3 Cu^{2+}, 2 OH^-, 2 CO_3^{2-})$	

Константи при температурі, що відрізняється від стандартної, $25^\circ C$, визначають за формулою

$$\lg K(t^\circ C) = \lg K(25^\circ C) + 5,88 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta H (t - 25),$$

де ΔH – ентальпія реакції, КДж/моль. Формула є наближеною, оскільки одержана інтегруванням рівняння Вант Гофа при постійних теплоємностях реагентів. Для багатьох реакцій коефіцієнт ΔH , що визначається експериментально, є невідомим.

Активності та рівноважні концентрації пов'язані співвідношеннями

$$a_j = \gamma_j [A_j], \quad (3)$$

де γ_j , коефіцієнт активності, що враховує вплив на енергетичний стан реагенту не відображених у реакціях фізичних та хімічних взаємодій. Він повільно змінюється із складом системи. Природно, що $a_j = 0$ при $[A_j] = 0$. Можна міняти масштаб шкали активності, не міняючи форми рівнянь ЗДМ та інших співвідношень термодинаміки. Вибір масштабу має полегшувати роботу. Традиційно для "нескінченно розведеного" розчину, де $[A_j]$ усіх речовин прямує до 0, значення активностей реагентів наближають до рівноважних концентрацій, а коефіцієнти активності – до 1,

$$\gamma_j \rightarrow 1, \quad a_j \rightarrow [A_j], \quad \text{якщо усі } [A_j] \rightarrow 0. \quad (4)$$

Для сумішей ідеальних газів активності прирівнюють до парціальних тисків у атмосферах (атм). Це зберегли, щоб не міняти фондів довідкових даних. Якщо p_j у міжнародних одиницях тиску, паскалях (Па), то

$$a_j = p_j / (1,013 \cdot 10^5).$$

Залежність γ_j від складу розчину описують напівемпіричними формулами. На γ_j іонів найбільше впливають електростатичні, іон-іонні, взаємодії. Їх звичайно враховують через іонну силу розчину,

$$I = \{ \sum z_j^2 [A_j] \} / 2, \quad (5)$$

де z_j - заряд частинки A_j у атомних одиницях. Для водяних розчинів вживаємо формулу Девіс (модифікацію формули Дебая-Гюкеля)

$$\lg \gamma_j = z_j^2 \lg \gamma, \quad \lg \gamma = -0,5 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + 0,15 I.$$

Якщо $I > 0,5$, то придатність формули досить сумнівна.

Концентраційні константи. Підставляючи вираз (3) у ЗДМ, приходимо до його аналога із рівноважними концентраціями замість активностей,

$$\prod_{j=1}^s [A_j]^{\alpha_j} = K^c = K / \prod_{j=1}^s \gamma_j^{\alpha_j},$$

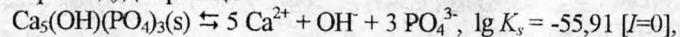
$$\lg K^c = \lg K - \lg \left(\sum_{j=1}^s \gamma_j^{\alpha_j} \right) = \sum_{j=1}^s \alpha_j \lg \gamma_j. \quad (6)$$

Концентраційна константа рівноваги, K^c , залежить від складу розчину через γ_j . Часто користуючись K^c , не вказуватимемо індекс "с". У довідниках наводять як термодинамічні (при $I = 0$), так і концентраційні константи.

Приблизно оцінюючи іонну силу, обмежувемось внеском від переважаючих компонентів, зокрема іонів **сильних електролітів** (тих, що дисоційовані повністю). Досліджуючи константи, із сильних електролітів утворюють так званий "сольовий фон", що стабілізує коефіцієнти активності. У водяних розчинах *сильними є кислоти* HCl, HClO₄, HBr, HI, H₂SO₄ (за першим ступенем дисоціації), HNO₃; *основи та солі* із катіонами Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, не схильними до комплексоутворення, і солі з аніоном ClO₄⁻.

Рівноважні концентрації розраховують за концентраційними константами, вдаючись до ітерацій (послідовних наближень). Розрахувавши [A_j] за $\lg K^c$, що відповідають наближеній іонній силі, уточнюють I та $\lg K^c$, й знову [A_j]. Процес закінчують, якщо значення $\lg K^c$ відрізняються від попередніх у межах похибок. Ітерації сходяться, бо $\lg K^c$ повільно змінюються із [A_j].

Наприклад, для реакції



$\lg K_s^c$ у середовищі $c(\text{NaClO}_4) = 0,1$ моль/л обчислюємо так. Електроліт NaClO₄ - сильний,

$$[\text{Na}^+] = [\text{ClO}_4^-] = c(\text{NaClO}_4) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Без внеску від продуктів реакції іонна сила

$$I = \{ [\text{Na}^+] + [\text{ClO}_4^-] \} / 2 = 0,1.$$

За формулою Девіс,

$$\lg \gamma = -0,5 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + 0,15 I = -0,105.$$

Підставляючи її у вираз (6), маємо

$$\lg K_s^c = \lg K_s - \left\{ \sum_{j=1}^s \alpha_j z_j^2 \right\} \lg \gamma = -55,91 - \{ 5 \cdot 2^2 + 1 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot (-3)^2 \} \cdot (-0,105) = -55,91 + 30 \cdot 0,105 = -52,76.$$

Лінійні комбінації реакцій. Теоретично вивчаючи рівноважні системи, враховуємо ЗДМ для різних реакцій. Замість того щоб перетворювати алгебраїчні рівняння ЗДМ, наочніше перетворити реакції, для яких є довідкові дані, переходячи до лінійних комбінацій реакцій.

Розгляньмо вихідні реакції



де i - номер реакції, α_{ij} - стехіометричний коефіцієнт у i -й реакції при реагенті A_j . Множачи реакції на множники k_i й додаючи добутки, утворюємо лінійну комбінацію



із стехіометричними коефіцієнтами - лінійними комбінаціями коефіцієнтів вихідних реакцій.

Логарифмуючи рівняння ЗДМ для реакції (7), маємо

$$\sum \alpha_{ij} \lg a_j = \lg K_i,$$

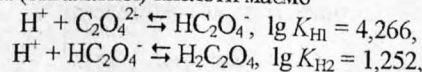
де K_i - константа ЗДМ для i -ї реакції; a_j - активність реагенту A_j . Створюючи лінійну комбінацію цих рівнянь, маємо

$$(\sum k_i \alpha_{ij}) \lg a_j = \sum \lg K_i = \lg K, \quad (9)$$

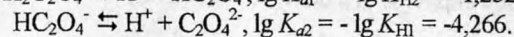
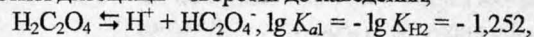
де K - константа ЗДМ лінійної комбінації (тобто реакції 8). Не ускладнюючи рівнянь ЗДМ, k_i вибираємо так, щоб коефіцієнти $(\sum k_i \alpha_{ij})$ при деяких реагентах обертались на 0 (реагенти "скорочувались"), і відповідна активність у ЗДМ не входила. Комбінуючи n реакцій, "скорочуємо" принаймні $(n - 1)$ реагентів. Лінійна комбінація задовольняє вимозі, що число атомів кожного елемента у реакції зберігається, бо її задовольняють вихідні реакції.

Лінійно незалежні реакції - такі, що жодна з них не є лінійною комбінацією інших. Математичні терміни "лінійна комбінація" та "лінійна незалежність" відповідають структурі множини реагентів та реакцій. ЗДМ для незалежних реакцій є незалежними алгебраїчними рівняннями. Залежним реакціям відповідають залежні рівняння ЗДМ.

Розгляньмо найчастіше вживані лінійні комбінації. Найпростіша з них - зворотна реакція, комбінація із однієї реакції, із множником (-1). Наприклад, для щавлевої (оксалатної) кислоти маємо



Реакції кислотної дисоціації – зворотні до наведених,

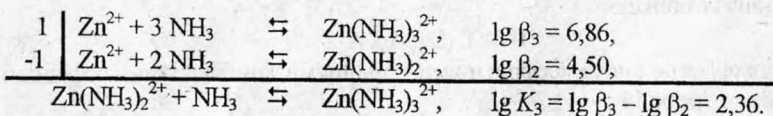


Нумерація констант також обернена. Для констант стійкості її починають від основи Бренстеда, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, другий індекс при $\lg K_{\text{H}_i}$ відповідає номеру іону H^+ , що приєднується до $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Для констант кислотої дисоціації її починають від $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, другий індекс при $\lg K_{a_i}$ відповідає номеру іону H^+ , що відщеплюється від $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Перехід від логарифму константи одного типу до іншого – це просто зміна знаку (множення на -1 , той самий множник, на який множимо реакцію). Це впливає із рівнянь ЗДМ. Так,

$$\lg a(\text{HC}_2\text{O}_4^-) - \lg a(\text{H}^+) - \lg a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \lg K_{\text{H}_2},$$

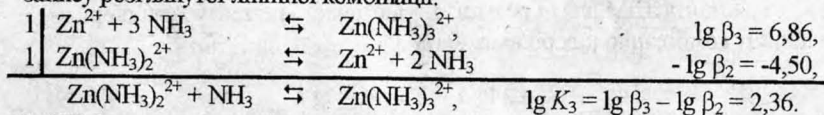
$$\lg a(\text{H}^+) + \lg a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - \lg a(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \lg K_{a1} = -\lg K_{\text{H}_2}.$$

Другий типовий випадок – перехід між загальними та ступінчастими константами. Так, для Zn^{2+} та NH_3 маємо



Тут реакції подано “у стовпчик”, ліворуч - множники k_i . Радимо користуватися подібною наочною формою запису.

Простота переходу до константи зворотної реакції веде до зручнішого запису розглянутої лінійної комбінації:



Із ЗДМ впливає перехід до константи лінійної комбінації,

$$\lg a(\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}) - \lg a(\text{Zn}^{2+}) - 3 \lg a(\text{NH}_3) = \lg \beta_3,$$

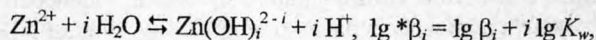
$$\lg a(\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}) - \lg a(\text{Zn}^{2+}) - 2 \lg a(\text{NH}_3) = \lg \beta_2,$$

$$\lg a(\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}) - \lg a(\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}) - 3 \lg a(\text{NH}_3) = \lg K_3 = \lg \beta_3 - \lg \beta_2.$$

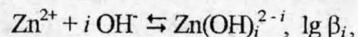
Легко узагальнити цей результат,

$$\lg K_i = \lg \beta_i - \lg \beta_{(i-1)}, \quad \lg \beta_i = \sum_{j=1}^i \lg K_j.$$

Наведемо ще приклади. Для реакції із участю іона металу Zn^{2+} маємо

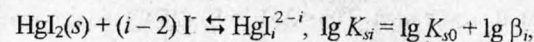


де β_i – загальна константа стійкості гідросокомплексу,

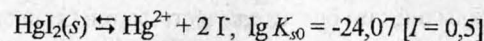


а K_w – константа автопротолізу води.

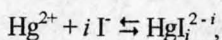
Для реакції твердої фази із утворенням комплексів власного аніону, наприклад, Hg^{2+} із Γ , маємо



де K_{s_0} – добуток розчинності $\text{HgI}_2(s)$,

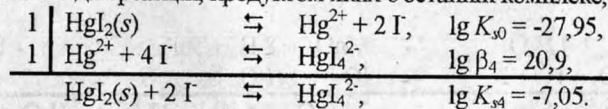


β_i – загальна константа стійкості продукту – іодидного комплексу меркурію,



$$\lg \beta_i = 12,87 (i = 1); 23,82 (i = 2); 27,6 (i = 3); 29,8 (i = 4) [I = 0,5].$$

При $i = 1$ стехіометричний коефіцієнт $(i-2)$ є від'ємним, але ми вже звикли ставитись до реагентів так, як і до членів алгебраїчних рівнянь, переносячи їх з однієї частини рівняння у іншу із зворотним знаком. Коефіцієнт (-1) зліва означає, що відповідний реагент є продуктом реакції. Наведемо запис для у стовпчик для реакцій, продуктом яких є останній комплекс,



Заощаджуючи обсяг довідників, не наводять реакцій, що безпосередньо відображають конкуренцію між різними лігандами за комплексоутворювач, або між різними комплексоутворювачами за ліганд. Безліч таких комбінацій можна скласти із наявних реакцій, вивчаючи, наприклад, маскування. Із подібною проблемою ми зустрічаємось, вивчаючи обмін не лігандами, а електронами, у окисно-відновних реакціях. У довідковій літературі звичайно подають відомості про умови рівноваги для так званих напівреакцій, із участю окисненої та відновленої форм та вільних електронів,



v із відповідними індексами – стехіометричні коефіцієнти. Звичайно, інші учасники реакції, крім Ox та Red , також мають входити у рівняння (10).

Вільних електронів у водяних розчинах немає, отже, якщо якийсь реагент здатен віддати електрони, то це має значення лише тоді, як у системі єсть реагенти, що можуть ці електрони зв'язати. У теоретичних дослідженнях часто вживають лінійні комбінації двох різних напівреакцій, із яких вилучають електрони. Щоб обчислити константи ЗДМ таких комбінацій, потрібні константи для напівреакцій, що пов'язані із E^0 – стандартними окисними (або окисно-відновними) потенціалами напівреакцій,

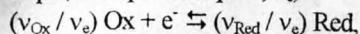
$$\lg K = -v_e k E^0. \quad (11)$$

$$\text{Формою ЗДМ для напівреакції є рівняння Нернста,} \\ E = E^0 - (k E^0 / v_e) (v_{\text{Red}} \lg a_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}} \lg a_{\text{Ox}}), \quad k = F / (2,3 RT), \quad (12)$$

де E – окисний потенціал, k – множник Нернста, F – постійна Фарадея, R – газова постійна, T – абсолютна температура, пов'язує потенціал напівреакції з логарифмом її константи. При 273,15 К (25°C) коефіцієнт k дорівнює 0,0591 В. Окисний потенціал відповідає логарифмові активності електрона

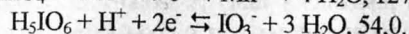
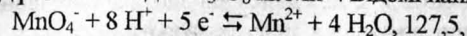
$$\lg a_e = -E/k \quad (13)$$

Чим потенціал більший, тим більша здатність форми Ох виступати як окисник. Щоб обчислити логарифм лінійної комбінації напівреакцій, логарифми констант напівреакцій зручніші за потенціали. Якщо реакцію (10) поділити на стехіометричний коефіцієнт при електроні, v_e ,

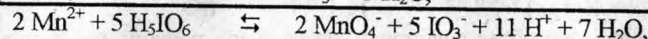
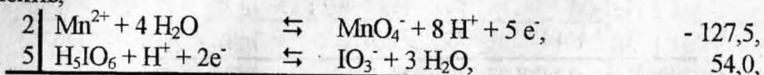


у ній братимуть участь $(v_{Ox} / v_e) Ox$ та $(v_{Red} / v_e) Red$, еквіваленти окисненої і відновленої форми. Тоді множник при E^0 у формулі (11) відсутній.

Як приклад розглянемо дію H_5IO_6 на Mn^{2+} . Відомі напівреакції



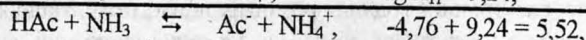
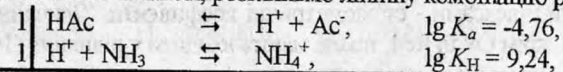
Запишемо першу у зворотному напрямку, щоб не вживати від'ємних коефіцієнтів,



$$\lg K = 2 \cdot (-127,5) + 5 \cdot 54,0 = 15,0.$$

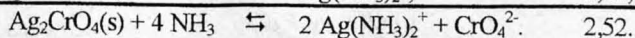
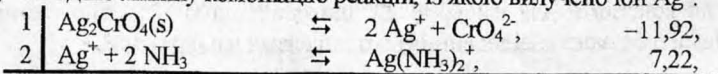
У який бік зміщено рівновагу реакції? Розглянемо вирази ЗДМ, (2.1) та аналогічні для концентраційної константи. Чим більшою є константа ЗДМ, тим більші величини для продуктів реакції (із додатними показниками ступеня) і тим менші величини для вихідних реагентів реакції (із від'ємними показниками). Якщо константа дуже велика, то рівновагу реакції зміщено праворуч, у бік продуктів, а якщо дуже мала, то ліворуч, у бік вихідних речовин.

Наприклад, вирішуючи, у який бік зміщено рівновагу реакції взаємодії оцтової кислоти з аміаком, розглянемо лінійну комбінацію реакцій



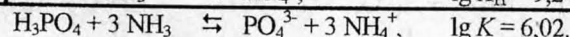
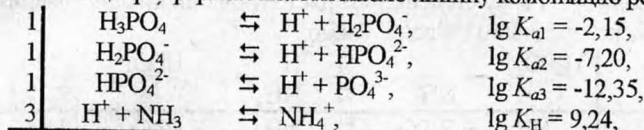
із якої вилучено іони H^+ . Велика константа лінійної комбінації, $K = 10^{5,52}$, свідчить про зміщення рівноваги праворуч.

Розглянемо, чи може $Ag_2CrO_4(s)$ помітно розчинитися у водянному NH_3 . Складемо лінійну комбінацію реакцій, із якою вилучено іон Ag^+ .



Константа досить велика, отже можна сподіватись на помітний зсув реакції праворуч і розчинення $Ag_2CrO_4(s)$.

Складніший приклад - зміщення рівноваги реакцій взаємодії фосфорної кислоти, $c(H_3PO_4) = 0,10$ моль/л із аміаком, $c(NH_3) = 0,50$ моль/л. Для 3 ступенів іонізації фосфорної кислоти маємо лінійну комбінацію реакцій,



Оскільки константа є великою, на перший погляд можна дією NH_3 майже повністю перевести NH_3 у іон PO_4^{3-} . Проте цей висновок невірний, бо на загальну константу вплинув великий внесок від перших ступенів процесу.

Щоб не помилитися, розглянемо процес ступінь за ступенем. На першому константа лінійної комбінації є досить великою. Переїдемо до граничного складу - наближення, за яким реакція протікає до кінця. Замість "шкільних" пропорцій вживаємо іншу форму стехіометричних розрахунків - через число перебігів реакції (змінну де-Донде),

$$\xi = \Delta n_j / \alpha_j, \quad (14)$$

постійне для усіх реагентів відношення зміни кількості речовини у перебігу реакції до стехіометричного коефіцієнта. Із (14) маємо

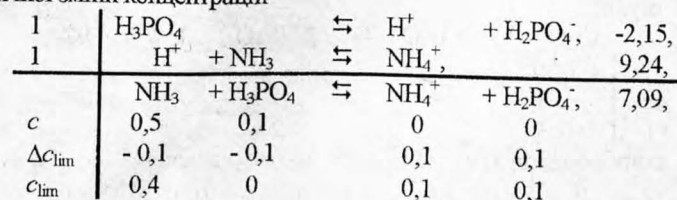
$$\Delta n_j = n_j^* - n_j = \alpha_j \xi, \quad (15)$$

де n_j та n_j^* - кількість речовини A_j відповідно перед і після реакції. Якщо об'єм розчину є постійним, то у цих співвідношеннях замість кількостей речовини, n_j , можна уживати концентрації, $c_j = n_j / V$, а замість ξ - відповідну концентраційну величину, $x = \xi / V$. Для співвідношень (15) зручною й наочною є схема, остаточною формою якої походить від М.П.Комаря. Реакцію записуємо як звично, а під формулами реагентів у послідовних рядках подаємо c_j , Δc_j та c_j^* - алгебраїчну суму попередніх рядків. Простий рядок Δc_j можна й не записувати. Для реакцій, що перебігають праворуч, реагент у недоліку шукаємо серед вихідних речовин, із $\alpha_j < 0$, знаходячи змінну де-Донде, що обертає у 0 концентрацію c_j^* реагенту A_j . Із цих оцінок для усіх вихідних реагентів виберемо найменшу (інакше з'являться $c_j^* < 0$). Формальний математичний запис знайденого граничного числа перебігів, x_{lim} , це

$$x_{lim} = \min \{c_j / \alpha_j \mid \alpha_j < 0\}. \quad (16)$$

Тут \min - знак мінімального значення серед множини із елементами (c_j / α_j) .

Для першого ступеня передачі іону H^+ від H_3PO_4 до NH_3 маємо схему граничної зміни концентрацій



Із двох величин, $(-0,5 \text{ моль/л}) / (-1) = 0,5 \text{ моль/л}$ для H_3PO_4 та $(-0,1 \text{ моль/л}) / (-1) = 0,1 \text{ моль/л}$ для NH_3 , виберімо меншу. Це і єсть $x_{\text{lim}} = 0,1 \text{ моль/л}$. На 2-му ступені, використовуючи як вихідні граничні концентрації із попереднього ступеня, маємо

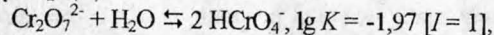
1	H_2PO_4^-	\rightleftharpoons	H^+	$+$	HPO_4^{2-}	-7,20,		
1	H^+	$+$	NH_3	\rightleftharpoons	NH_4^+	9,24,		
c	NH_3	$+$	H_2PO_4^-	\rightleftharpoons	NH_4^+	$+$	HPO_4^{2-}	2,04,
Δc_{lim}	0,4	0,1	0,1	0				
c_{lim}	-0,1	-0,1	0,1	0,1				
	0,3	0	0,2	0,1				

На 3-му ступені ухилиємось від переходу до граничного складу, бо для лінійної комбінації

1	HPO_4^{2-}	\rightleftharpoons	H^+	$+$	PO_4^{3-}	$\lg K_{\text{аз}} = -12,35,$
1	H^+	$+$	NH_3	\rightleftharpoons	NH_4^+	$\lg K_{\text{Н}} = 9,24,$
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3$	\rightleftharpoons	$\text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+$			$\lg K = -3,11,$

константа є малою.

Стехіометрія реакції та рівень концентрацій реагентів. Якщо константа ЗДМ досить близько до 1 (а її логарифм до 0), висновок, у який бік зміщено рівновагу, не такий тривіальний. Для реакції (1) розмірність концентраційної константи ЗДМ – це $(\text{моль/л})^\alpha$, де $\alpha = \sum \alpha_j$ – сума стехіометричних коефіцієнтів при усіх реагентах, крім розчинника, H_2O , та реагентів у твердих фазах. Тривіальна оцінка є справедливою, якщо $\alpha = 0$, або якщо концентрації за порядком величини близькі до 1 моль/л (тоді розмірність K^c істотно не впливає на висновок про напрямок реакції). Вплив стехіометричних коефіцієнтів тим більший, чим більше концентрації за порядком величини відрізняються від 1 моль/л. У сумнівних випадках оцінюємо величину зсуву реакції, підставляючи до ЗДМ оцінки концентрацій c_j^* . Розглянемо дисоціацію іону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,



якщо (а) $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л}$, (б) $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Хоч константа досить мала ($K \approx 0,01$), а позитивна сума усіх стехіометричних коефіцієнтів, $(-1) + 2 = 1$, та мала вихідна концентрація сприяють зсуву рівноваги реакції праворуч. Оцінюючи цей ефект, розрахуємо рівноважний склад, підставляючи до ЗДМ вирази

$$[\text{A}_j] \approx c_j^* = c_j + x \cdot \alpha_j,$$

Для варіанту (а)

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	2HCrO_4^-	$\lg K = -1,97$
c	0,005	-	0			
Δc	-x	-	2x			
[]	$0,005 - x$	-	2x			

Підставляючи формули з рядка [] у ЗДМ, маємо рівняння

$$(2x)^2 / (0,005 - x) = 10^{-1,97}, \quad 4x^2 + 10^{-1,97}x - 0,005 \cdot 10^{-1,97} = 0,$$

із позитивним коренем $x = 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$,

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,005 - x = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 2x = 5,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Частка вихідного $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, що залишилася при переході до рівноваги, це $x / 0,005 = 0,512$, або 51,2 %.

Аналогічні розрахунки для варіанту (б) дають

$$x = 4,91 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} - x = 9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 2x = 9,82 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad x / 5 \cdot 10^{-5} = 0,982, \text{ або } 98,2 \%$$

Розглянемо ще, яка реакція є відповідальною за розчинення $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ у азотній кислоті, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ моль/л}$. Кислота HNO_3 практично є сильною – повністю іонізованою. Отже $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ моль/л}$ фактично означає $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 3 \text{ моль/л}$. Сульфід розчиняється або через кислотно-основні властивості аніону S^{2-} , що зв'язується із H^+ , або через окиснення сульфідної сірки до елементної дією окисника, іона NO_3^- . Розглянемо ці можливості. Перший відповідає лінійна комбінація реакцій

1	$\text{Ag}_2\text{S}(s)$	\rightleftharpoons	2Ag^+	$+$	2S^{2-}	$\lg K_s = -50,1,$
1	H^+	$+$	S^{2-}	\rightleftharpoons	HS^-	$\lg K_{\text{H1}} = 13,9,$
1	H^+	$+$	HS^-	\rightleftharpoons	H_2S	$\lg K_{\text{H2}} = 7,02,$
	$\text{Ag}_2\text{S}(s) + 2 \text{H}^+$	\rightleftharpoons	2Ag^+	$+$	H_2S	-29,2.

Для дуже малої K годі сподіватись на помітний зсув рівноваги праворуч.

Другий можливості відповідає лінійна комбінація

3	$\text{Ag}_2\text{S}(s)$	\rightleftharpoons	2Ag^+	$+$	2S^{2-}	-50,1,
3	$\text{S}^{2-} - 2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{S}(s, \text{ромбічна}),$			15,7,
2	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$			48,7,
	$3 \text{Ag}_2\text{S}(s) + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+$	\rightleftharpoons	6Ag^+	$+$	$3 \text{S}(s) + 2 \text{NO}(g) + 4 \text{H}_2\text{O}$	-5,8.

Ця константа значно більша, ніж попередня, і різні стехіометричні коефіцієнти закликають до докладнішого дослідження. Складімо схему Комаря, $3 \text{Ag}_2\text{S}(s) + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{S}(s) + 2 \text{NO}(g) + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Ag}^+$ -5,8

c	-	3	3	-	0
Δc	-3x	-2x	-8x	-	6x
[]	-	$3 - 2x$	$3 - 8x$	-	6x

Розв'язуючи відповідне рівняння ЗДМ,

$$(6x)^6 / \{(3 - 2x)^2 (3 - 8x)^8\} = 10^{-5,8},$$

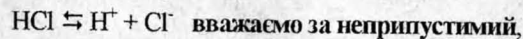
маємо $x = 0,080 \text{ моль/л}$, $[\text{NO}_3^-] = 3 - 2x = 2,840 \text{ моль/л}$, $[\text{H}^+] = 3 - 8x = 2,360 \text{ моль/л}$, $[\text{Ag}^+] = 6x = 0,480 \text{ моль/л}$, $S(\text{Ag}_2\text{S}(s)) = 3x = 0,24 \text{ моль/л}$, а це не така вже маленька величина!

У рівняння ЗДМ не входив $p(\text{NO}(g))$, парціальний тиск газу, бо у дослідженій моделі процесу ми припускали, що $p(\text{NO}(g)) = 1 \text{ атм}$, а надлишок газоподібного продукту над цією величиною виходить із розчину – розчин є насиченим відносно продукту $\text{NO}(g)$. За довідковими даними, розчинність $\text{NO}(g)$ у воді дорівнює $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ при 0°C та $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ при 60°C .

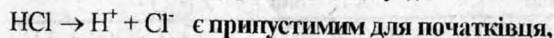
За рівнянням реакції, концентрація продукту NO дорівнює $2x = 0,160$ моль/л, а це істотно перевищує розчинність, і модель підтверджено. У практичній роботі систему підігривають. Це змінює константи рівноваги (напрямок визначається знаком ΔH реакцій), пришвидшує перетворення, зменшує розчинність NO(g) та сприяє вилученню його із системи. З нашої оцінки впливає можливість процесу і у звичайних умовах.

Як записувати рівняння реакцій у лабораторних журналах? Виконуючи хімічні реакції з якісного аналізу, трудомісткість яких порівняно невелика, здобуємо хімічну ерудицію не тільки з якісних реакцій, а й з процесів переведення проби у розчин та відокремлення компонентів. Обґрунтовуючи спостереження, наводимо відповідні хімічні реакції. Повний список реакцій за довідковою літературою занадто великий, і щоб його скласти, потрібні великі витрати часу. Краще розвивати здатність відрізнити головне від другорядного, й реакції із малим виходом взагалі не наводити.

Недоцільно вживати формальні записи реакцій у "іонному" або "молекулярному" вигляді. Намагаємось, щоб у реакціях брали участь реагенти, що у розгляданій системі переважають. За такими реакціями легше оцінювати рівноважний склад, обґрунтовуючи певну операцію аналізу. Уникаймо записів формул частинок, таких як сильних електролітів HCl або NaCl, що не існують або майже не існують у системі. Як учасників реакції зразу вказуємо відповідний реагент – іон H^+ або Cl^- . Запис



бо реакція не є оборотною (HCl у розчині не існує), а запис

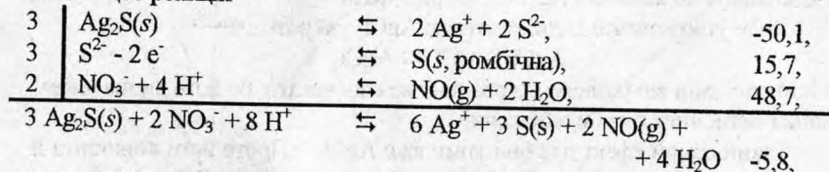


але краще і його уникати, залишаючи в уяві.

Записуємо ті форми (у тому числі слабких електролітів), що, за наближеним розрахунком, переважають у конкретній системі. Це можуть бути як молекули, так і іони. Слідкуйте, щоб у реакціях (крім самого автопротолізу води) не зустрічались одночасно іони H^+ та OH^- . Який з них слід залишити у реакції, визначаємо з передбачення – кислу чи лужну реакцію створюють у системі додані реагенти. Вирішити це здебільшого легко, бо для бажаних ефектів у систему часто вводять у надлишку або кислоту, або основу. Якщо все ж у реакції маємо одночасно H^+ та OH^- , слід, включивши автопротоліз води у лінійну комбінацію, вилучити з неї небажаний іон.

Як незаряджені частинки записуємо також формули речовин у твердих та газоподібних фазах, як у розчинах у неіонізуючих розчинниках (із малою діелектричною постійною). Полегшуючи уявлення про ЗДМ для конкретних реакцій, позначаймо фазу, у якій міститься реагент. У довідкових таблицях речовину в твердій фазі позначено через (s), а у газоподібній фазі через (g) після відповідної хімічної формули. Замість цього можна вживати стрілки вниз або вгору, тобто \downarrow та \uparrow . Додержуйтесь одного стилю, бо їх змішування не справляє доброго враження.

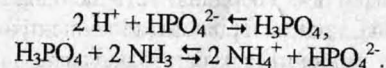
Не варто прагнути до надмірного лаконізму в записях. Часто краще навести декілька реакцій – спочатку тих, за якими перетворюються вихідні реагенти. У наближених теоретичних обґрунтуваннях для таких реакцій звичайно переходимо до граничного складу. Уже наприкінці записуємо так звані "аналітичні" реакції з участю переважаючих компонентів, що приводять до появи сигналу (утворення чи розчинення осаду, забарвлення, тощо), чи до зменшення сигналу від речовин що заважають (маскування). Так, розчиняючи $Ag_2S(s)$ у азотній кислоті, $c(HNO_3) = 3$ моль/л, записуємо лінійну комбінацію реакцій



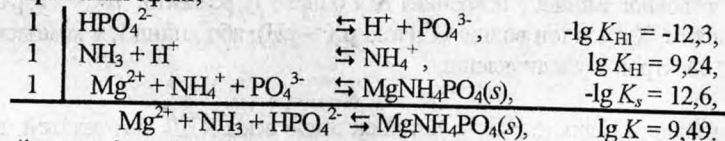
де про процес дисоціації сильної кислоти HNO_3 навіть не згадуємо.

Розгляньмо ще приклад – якісну пробу на присутність Mg^{2+} . До 2 крапель розчину що досліджують додають 2 краплі розчину із $c(HCl) = 3$ моль/л та 2 краплі насиченого водіаного розчину Na_2HPO_4 . По краплях, перемішуючи, додають розчин із $c(NH_3) = 3$ моль/л. У присутності Mg^{2+} випадає білий осад $MgNH_4PO_4(s)$, розчинний у кислотах.

Дисоціацію HCl та Na_2HPO_4 (як солі Na^+), сильних електролітів, не записуємо. Зважаючи на послідовність додавання реагентів, довелося б почати з реакцій



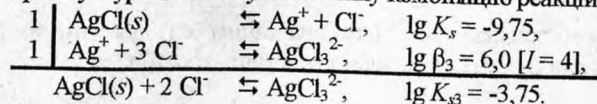
Абстрагуючись від цієї послідовності, можна записати лише нейтралізацію H^+ (від сильної HCl) основою NH_3 та лінійну комбінацію, відповідальну за спостережений ефект,



Такий запис відповідає переважаючим формам, NH_3 та HPO_4^{2-} , допоміжних реагентів. Це, як підготовка до подальших теоретичних досліджень, краще, ніж вихідна реакція (з константою K_s).

Обговоримо ще факт, коли осад $AgCl(s)$ розчиняється у концентрованій HCl. Розводячи цей розчин водою, знову одержуємо каламуть.

Розчинення спричиняється утворенням комплексів із надлишком Cl^- . У лабораторному журналі записуємо лінійну комбінацію реакцій,

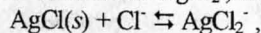


Із ЗДМ цієї реакції,

$$[\text{AgCl}_3^{2-}] / [\text{Cl}]^2 = K_{s3}$$

бачимо, що, розводячи розчин у n разів, зменшуємо чисельник у n разів, а знаменник - у n^2 разів. Отже, дріб збільшується у n разів. Щоб виправити цей зріст (дріб - постійна величина, що дорівнює K_{s3} !), реакцію зміщуємо ліворуч. Тоді чисельник - концентрація продукту, $[\text{AgCl}_3^{2-}]$, зменшиться, а знаменник - концентрація вихідної речовини, $[\text{Cl}]$, зросте. Обидва ці ефекти зменшать дріб, аж поки вона не стане знову рівною константі K_{s3} . Щоб пояснити ефект, досить наведених якісних доказів: зміщуючи реакцію ліворуч, збільшуємо кількість $\text{AgCl}(s)$, твердої фази.

Якби утворювався лише комплекс AgCl_2^- , за реакцією



то істотних змін від розведення розчину не слід чекати, бо його вплив чисельник і знаменник був би однаковий.

Такий самий ефект дав би і комплекс AgCl_4^{3-} . Проте його константа й сама наявність точно не встановлені, деякі фахівці піддають їх сумніву.

КОНЦЕНТРАЦІЙНО-ЛОГАРИФМІЧНІ ДІАГРАМИ (КЛД)

КЛД для гетерогенних систем. ЗДМ - одночленний алгебраїчний вираз, із різними показниками ступеня при рівноважних концентраціях. Форма графіків залежності між концентраціями різна, і їх незручно будувати як допоміжний засіб теоретичних досліджень. Але логарифми рівноважних концентрацій залежать один від одного лінійно, і їх графіки легко будувати й сприймати. У логарифмічних координатах є ще одна перевага: за ними можна вивчати як великі, так і малі рівноважні концентрації - а рівноважні концентрації продуктів змінюються на багато порядків!

Концентраційно-логіарифмічні діаграми (КЛД) - це сукупність графіків логарифмів рівноважних концентрацій продуктів реакцій як функцій так званої "головної змінної", показника для одного із реагентів, $pX = -\lg [X]$. Здебільшого, X - або іон водню H^+ (тоді $pX = \text{pH}$), або ліганд L у комплексах, або електрон e^- у відновленні,

$$pe = E/k$$

де k - множник Нернста. Часто потрібен лише ескіз КЛД, без деталей, де обмежуються частинами графіків для найбільших концентрацій продуктів реакцій та самої $[X]$. Їх зручно будувати і сприймати зверху вниз та справа наліво - так, як ми пишемо тексти. Саме таким умовам відповідають згадані координати КЛД, вироблені скандинавською педагогічною школою.

У рівняннях ЗДМ для гетерогенних систем звичайно 2 змінних - незалежна ("головна") і залежна (логіарифм концентрації продукту), і графік - пряма лінія.

Розгляньмо приклад - КЛД (головна змінна $p\text{Cl}$) для комплексів у насиченому розчині $\text{AgCl}(s)$. Логарифми констант - для 20°C та $I = 4$:

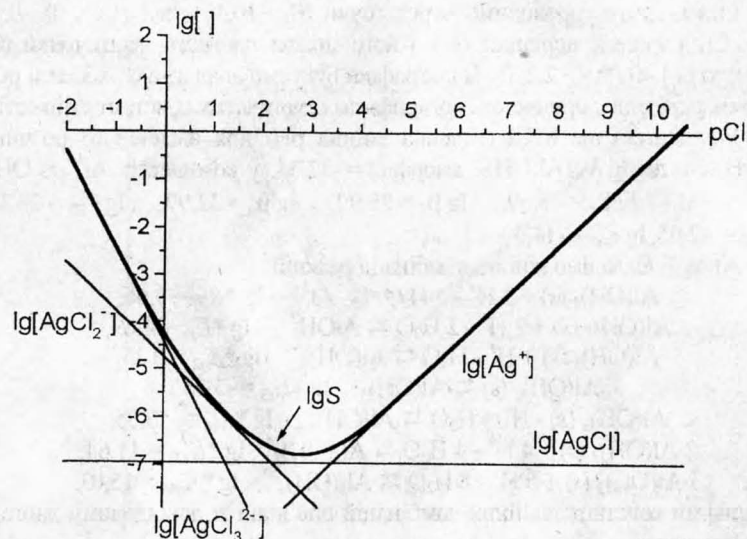
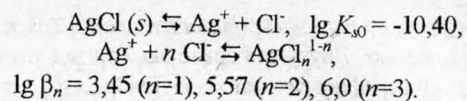
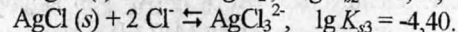
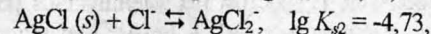
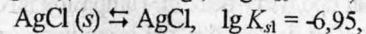
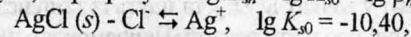


Рис. 1. КЛД для системи $\text{AgCl}(s) - p\text{Cl}$.

Крок 1. Складімо лінійні комбінації реакцій так, щоб у них із твердої фази, $\text{AgCl}(s)$, та пов'язаних із головною змінною іоном Cl^- , утворювався один певний продукт, та розрахуємо $\lg K_{sn} = \lg K_{s0} + \lg \beta_n$. Здобуємомо:



Крок 2. За рівняннями ЗДМ (у логарифмічній формі) для цих реакцій,

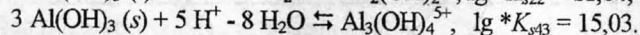
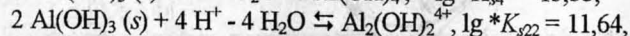
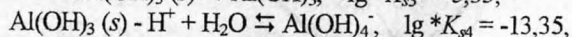
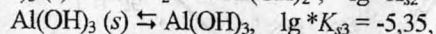
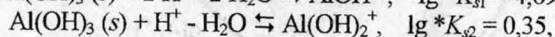
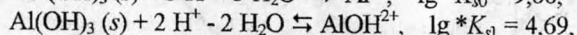
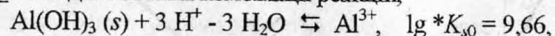
$$\lg [\text{AgCl}_i^{1-i}] = \lg K_{si} + (1-i) p\text{Cl},$$

будуємо прямі (рис. 1). Рівняння для них можна і не записувати. Достатньо уявляти, що прямі перетинають вісь ординат у точках $\lg K_{sn}$ та йдуть із тангенсами кутів нахилу, що дорівнюють (із точністю до знака) коефіцієнтові при Cl^- у наведених вище реакціях. Оскільки $\text{AgCl}(s)$ незаряджений, а у Cl^- заряд дорівнює (-1), то відповідний тангенс дорівнює зарядові продукту реакції. Напрямок нахилу легко збагнути через хімічні уявлення. Так, із зростом $p\text{Cl}$ зменшується $[\text{Cl}^-]$, і, через зсув відповідних рівноваг, зростає $[\text{Ag}^+]$ та $\lg [\text{Ag}^+]$, не змінюється $[\text{AgCl}]$ та зменшуються рівноважні концентрації аніонних комплексів.

Будуючи пряму, обчислимо координати двох її точок. Одну із них, на осі ординат, уже маємо. Другу виберемо далеко від першої, зменшуючи похибки відтворення графіку за лінійкою. Для $\lg [Ag^+]$ другу точку виберемо на осі абсцис. Тангенс дорівнює 1, й зріст абсциси й ординати однаковий. Отже, графік проводимо через точки (0; -10,40) та (10,40; 0). Для $\lg [AgCl_3^{2-}]$ тангенс дорівнює (-2), і його можна провести через точки (0; -4,40) та $(-4,40 / 2 = -2,2; 0)$. Інші графіки будуюмо аналогічно. Абсциси рСІ їх точок перетину дорівнюють логарифмам ступінчатих констант стійкості.

Розгляньмо ще КЛД (головна змінна рН) для насиченого розчину $Al(OH)_3(s)$, де: $\lg K_{s0}(Al(OH)_3, \text{аморфн.}) = -32,34$; у комплексів Al^{3+} із OH^- : $\lg \beta_1 = 9,03$, $\lg \beta_2 = 18,69$, $\lg \beta_3 = 25,99$, $\lg \beta_4 = 32,99$, $\lg \beta_{22} = 20,30$, $\lg \beta_{43} = 42,05$, $\lg K_w = -14,00$.

Крок 1. Складімо лінійні комбінації реакцій.



Логарифми констант лінійних комбінацій пов'язані із довідковими даними співвідношенням

$$\lg *K_{sji} = i \lg K_{s0} + \lg \beta_{ji} + (j - 3i) \lg K_w$$

(перевірте його!!).

Крок 2. Будуюмо пряму (рис. 2)

$$\lg [Al(OH)_j^{3-j}] = \lg *K_{sji} + (j - 3i) \text{pH}$$

Як і у попередньому прикладі, рівняння для них майже очевидні: прямі перетинають вісь ординат у точках $\lg *K_{sji}$ та йдуть із тангенсами кутів нахилу, що дорівнюють зарядові продукту реакції. Напрямок нахилу легко збагнути через хімічні уявлення. Так, із зростом рН зменшується $[H^+]$, і, через зсув відповідних рівноваг, зменшується $[Al^{3+}]$, $\lg [Al^{3+}]$ та відповідні величини для катіонних комплексів, не змінюється $[Al(OH)_3]$, зростають рівноважні концентрації аніонних комплексів. Подібні уявлення важливі для самоконтролю при побудові КЛД у вправах.

Не радимо відкладати на осі ординат великі $\lg *K_{sji}$, бо такі концентрації нездійсненні (хто може зробити розчин із $[AlOH^{2+}] = *K_{s1} = 10^{4,69}$ моль/л?!), і КЛД невинувато витягнеться вгору. Краще вибрати інші точки, наприклад, перетину із віссю абсцис. Оскільки тангенс кута нахилу тут дорівнює (-2), зарядові іону із зворотним знаком, то спуск від точки (0; 4,69) до осі абсцис приведе до зміни абсциси на $4,69 / 2 \approx 2,3$ (оцінка наближена, бо точніше на графіку не відкладеш!), і координати точки (2,3; 0). Як другу можна узяти відносно далеку точку, із абсцисою 10. Різниця абсцис двох точок дорівнює $10 - 2,3 = 7,7$, а різниця ординат удвічі більша,

тобто $2 \cdot 7,7 = 15,4$. Координати другої точки (10; -15,4). Аналогічно будуюмо інші графіки.

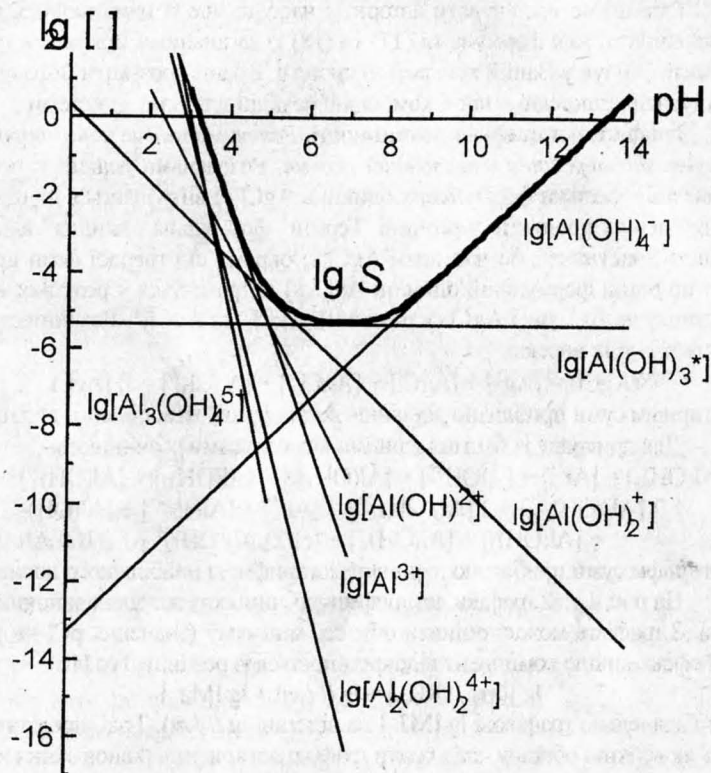
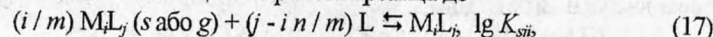


Рис. 2. КЛД для системи $Al(OH)_3(s) - \text{pH}$.

Алгоритм побудови КЛД. Узагальнюючи операції, що розглянуті у прикладах, сформулюємо алгоритм:

1. Лінійними комбінаціями привести реакції до



й обчислити $\lg K_{sji}$. У реакції можна включити і розчинник H_2O , концентрація якого не входить у ЗДМ.

2. Побудувати прямі

$$\lg [M_i L_j] = \lg K_{sji} - (j - i n/m) \text{pL}, \quad (18a)$$

або

$$\lg [M_i L_j] = \lg K_{sji} - (j - i n/m) \text{pL} + (i/m) \lg p(M_i L_j (g)), \quad (18b)$$

де $p(M_i L_j(g))$ – заданий парціальний тиск газової фази. Прямі відсікають на осі ординат відрізки $\lg K_{\text{сп}}$, із нахилом до осі абсцис під кутом, тангенс якого дорівнює $(j - i n / m)$.

Радиемо не наслідувати алгоритм наосліп, ще й намагаючись знайти відповідність між формулами (17) та (18) із загальними індексами та формулами сполук у Вашій конкретній системі. Краще зрозуміти його операції і будувати відповідні лінійні комбінації реакцій для Вашої системи.

Графіки логарифмів розчинності. Розчинність – це концентрація речовини, що перейшла у насичений розчин. Розгляньмо реакції у першому прикладі – скільки формульних одиниць $\text{AgCl}(s)$ витрачається на одну частинку різних продуктів у розчині. Термін “формульна одиниця” вживають замість “частинка”, бо частинки $\text{AgCl}(s)$ окремо від твердої фази не існує. Тут по одній формульній одиниці $\text{AgCl}(s)$ витрачається у реакціях на одну частинку як Ag^+ , так і AgCl (у розчині!), AgCl_2^- та AgCl_3^{2-} . Розчинність складається із усіх внесків,

$$S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] = \Sigma [\text{AgCl}_j^{1-j}]$$

Логарифм суми приблизно дорівнює логарифмові найбільшого доданка.

$$\begin{aligned} \text{Для прикладу із багатоядерними комплексами розчинність - це} \\ S(\text{Al}(\text{OH})_3) = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + \\ + 2 [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 3 [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + \\ + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [(1/2) \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] + [(1/3) \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}] \end{aligned}$$

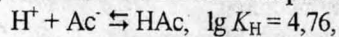
Логарифм суми приблизно дорівнює логарифмові найбільшого доданка.

На рис. 1 та 2 графіки логарифмів розчинності наведено жирними лініями. З графіків можна оцінити область мінімуму (значення $p\text{Cl}$ чи $p\text{H}$), де найефективніше компонент відокремлюється із розчину. Графік

$$\lg [(m/i) M_i L_j] = \lg (i/m) + \lg [M_i L_j] \quad (19)$$

іде паралельно графікові $\lg [M_i L_j]$ на відстані $\lg (i/m)$. Тоді, представляючи $\lg S$ як верхню обвідну, слід брати графіки логарифмів рівноважних концентрацій еквівалентів. Користуємось нагодою підкреслити гнучкість поняття еквівалентів. Всупереч традиціям, його можна вживати й при $(m/i) > 1$.

Умови переваження у гомогенних системах. Розгляньмо області $p\text{H}$, де переважають продукти кислотно-основних перетворень,



оцтової кислоти. Згідно ЗДМ,

$$[\text{HAc}] / \{[\text{H}^+] [\text{Ac}^-]\} = K_{\text{H}}, \quad [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_{\text{H}} [\text{H}^+].$$

Там, де переважає HAc , тобто там, де $[\text{HAc}] > [\text{Ac}^-]$, маємо

$$[\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_{\text{H}} [\text{H}^+] > 1, \quad \lg \{K_{\text{H}} [\text{H}^+]\} > 0, \quad \lg K_{\text{H}} + \lg [\text{H}^+] = \lg K_{\text{H}} - p\text{H} > 0, \\ \lg K_{\text{H}} > p\text{H}.$$

Там, де переважає Ac^- , тобто там, де $[\text{Ac}^-] > [\text{HAc}]$, маємо

$$[\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_{\text{H}} [\text{H}^+] < 1, \quad \lg \{K_{\text{H}} [\text{H}^+]\} < 0, \quad \lg K_{\text{H}} + \lg [\text{H}^+] = \lg K_{\text{H}} - p\text{H} < 0, \\ \lg K_{\text{H}} < p\text{H}.$$

Можна знайти границю цих областей, де

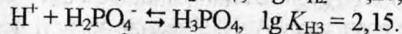
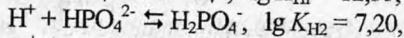
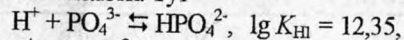
$$[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-], \quad [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_{\text{H}} [\text{H}^+] = 1, \quad \lg \{K_{\text{H}} [\text{H}^+]\} = 0, \\ \lg K_{\text{H}} + \lg [\text{H}^+] = \lg K_{\text{H}} - p\text{H} = 0, \quad \lg K_{\text{H}} = p\text{H}.$$

Неважко визначити, що переважає правіше й лівіше цієї границі. Зі спадом $p\text{H}$ (зростом $[\text{H}^+]$) рівновага реакції зміщується праворуч, у бік зв'язування H^+ . Отже, при $p\text{H}$, менших за значення на границі, переважатиме HAc , а при $p\text{H}$, більших за значення на границі, переважатиме Ac^- .

Зобразимо області переважання наочно на осі $p\text{H}$,

HAc			Ac ⁻	
0	4,76		10	14 pH

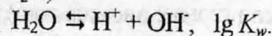
Тепер розгляньмо області переважання продуктів кислотно-основних перетворень фосфатної кислоти. Тут



Границею областей для HPO_4^{2-} та PO_4^{3-} є $p\text{H} = \lg K_{\text{H1}} = 12,35$, границею областей для H_2PO_4^- та HPO_4^{2-} є $p\text{H} = \lg K_{\text{H2}} = 7,20$, а границею областей для H_3PO_4 та H_2PO_4^- є $p\text{H} = \lg K_{\text{H3}} = 2,15$,

H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻		HPO ₄ ²⁻		PO ₄ ³⁻
0	2,15	7,20		12,35		pH

Нейтральне середовище відокремлює області переважання H^+ та OH^- продуктів автопротолізу H_2O ,



Тут немає аналогу M , бо концентрацію H_2O не вводимо до ЗДМ. Залежність $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ -

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+], \quad \lg [\text{OH}^-] = \lg K_w + p\text{H}.$$

У кислому розчині переважає H^+ , $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, у лужному - OH^- , $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, нейтральний є границею,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \quad p\text{H} = -(\lg K_w) / 2.$$

Усупереч розповсюдженому твердженню, у нейтральному середовищі не завжди $p\text{H} = 7$, бо на $\lg K_w$ впливають температура, коефіцієнти активності, розчинник.

Колір індикаторів. Перехідному забарвленню приблизно відповідає окіл границі областей переважання

$$\lg K_{\text{Hj}} - 1 < p\text{H} < \lg K_{\text{Hj}} + 1.$$

Ускладнення у визначенні областей переважання. Якщо послідовність усіх N ступінчатих констант спадна,

$$K_1 > K_2 > \dots > K_N,$$

то у всіх $N+1$ реагентів існують області переважання, із границями $pL = \lg K_i$. Якщо ж $K_i < K_{i+1}$ (аномальна послідовність), то $M L_i$ не має області переважання. Якщо сусідніми є області переважання $M L_i$ і $M L_{i+j}$ ($j > 1$), то

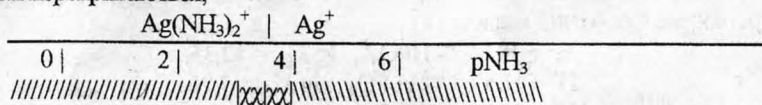
$$\begin{aligned} M L_i + j L &\rightleftharpoons M L_{i+j}, \quad \lg K = \lg \beta_{i+j} - \lg \beta_i = \\ &= \lg K_{i+1} + \lg K_{i+2} + \dots + \lg K_{i+j}, \quad (\lg \beta_0 = 0), \end{aligned}$$

і, згідно ЗДМ,

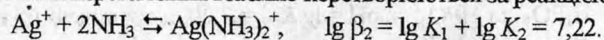
$$\lg ([ML_{i+j}] / [ML_i]) = \lg K - j pL.$$

Границя областей переважання, $[ML_{i+j}] = [ML_i]$ при $pL = (\lg K) / j$, середньому від логарифмів констант.

Розгляньмо приклад - комплекси Ag^+ із NH_3 . Тут $\lg K_1 = 3,31$, $\lg K_2 = 3,91$, отже послідовність констант є аномальною, $K_1 < K_2$. На допоміжній смужці схеми косим штрихом (\backslash або $/$) позначено області, де над $AgNH_3^+$ переважають інші комплекси. Згідно ЗДМ, $[AgNH_3^+] < [Ag^+]$ при $pNH_3 > \lg K_1 = 3,31$; $[AgNH_3^+] < [Ag(NH_3)_2^+]$ при $pNH_3 < \lg K_2 = 3,91$. Ці області перекриваються.



Отже, у проміжного комплексу $AgNH_3^+$ немає області переважання. Реагенти із областями переважання взаємно перетворюються за реакцією



Для $[Ag^+] = [Ag(NH_3)_2^+]$, як частинний випадок загальної умови, маємо границю областей, $pNH_3 = (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$.

Алгоритм побудови областей переважання:

1. Знайти границі областей переважання. Для спадної послідовності ступінчатих констант стійкості границі областей дорівнюють $\lg K_i$. Якщо таку послідовність порушено (вона є аномальною), то проміжні комплекси ніде не переважають. Границі комплексів, найближчих за складом до ніде не переважаючих, дорівнюють середньому арифметичному логарифмів констант аномальної послідовності.

2. До комплексу ML_i із найменшим числом координованих лігандів L ($i = 0$ для вільного M) віднести праву область на осі pL ; комплексам із зростаючим числом координованих лігандів - області, що послідовно розташовані зправа наліво, пропускаємо комплекси, що ніде не переважають.

КЛД для систем із одноядерними комплексами. Для гомогенних реакцій, змінюючи головну змінну $pX = pL$ (або pH чи pe), міняємо дві залежних змінних - логарифми рівноважних концентрацій двох реагентів, і рівняння прямої вже несправедливе. Наближену асимптоту маємо, приймаючи, що майже весь M перетворився у переважаючий продукт ML_i , і одна із залежних змінних є майже постійною, $\lg [ML_i] \approx \lg t(M)$, де $t(M)$ - загальна концентрація компоненту M . Графік іншої змінної стає лінійним. Наближення тим краще, чим глибше ми у області переважання ML_i . У областях для різних ML_i асимптоти різні, й наближений графік - ламана.

Розгляньмо приклад - кислотно-основні перетворення ацетату, $t(НАс) = t = 0,10$ моль/л. $НАс$ переважає, якщо $pH < \lg K_H = 4,76$. Для $[НАс] \approx t(Ас) = t$ наближеним графіком є $\lg [НАс] \approx \lg t$, горизонтальний

промінь від $(-\infty)$ до так званої точки системи (ТС), із абсцисою $\lg K_H$. Правіше за неї переважає $Ас^-$, $[Ас^-] \approx t = 0,10$ моль/л, і, згідно ЗДМ

$$\lg [НАс] = \lg K_H + \lg [Ас^-] - pH \approx \lg K_H + \lg t - pH,$$

асимптота, промінь вниз під кутом 45° (тангенс -1) із ТС - кінця горизонтальної асимптоти. Підставляючи $pH = \lg K_H$ у рівняння для $\lg [НАс]$, одержуємо $\lg t$.

Алгоритм побудови КЛД для систем із одноядерними продуктами.

У простих випадках не записуємо реакцій та ЗДМ. Тангенс кута нахилу є різницею стехіометричних індексів при X у формулах частинок - тієї, що відповідає графіку, й переважаючої у відповідній області.

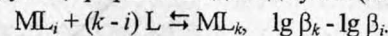
Так, для $\lg [НАс]$ у області переважання $НАс$ лінія горизонтальна, а у області переважання $Ас^-$ тангенс за абсолютною величиною дорівнює 1 (формули $Ас^-$ і $НАс$ відрізняються на 1 H^+). Знак тангенса такий, що $\lg [НАс]$ зменшується, віддаляючись від області переважання $НАс$: графік не перевищує горизонтальної асимптоти - максимуму функції! Зломи замінують плавними спряженнями. На границі областей, де найбільше порушуються наближення $\lg [НАс] \approx \lg t$ або $\lg [Ас^-] \approx \lg t$, речовину із загальною концентрацією t поділено навпіл між $НАс$ та продуктом $Ас^-$,

$$[НАс] = [Ас^-] = t / 2, \quad \lg [НАс] = \lg [Ас^-] = \lg t - \lg 2,$$

і згладжені графіки перетинаються нижче за ТС на $\lg 2 \approx 0,3$. Для $\lg [Ас^-]$ наближений графік - ламана, що складена із асимптот - від ТС до ∞ (горизонтальної) і від $-\infty$ до ТС (з тангенсом кута нахилу 1).

КЛД, рис. 3, доповнено графіками $\lg [H^+]$ і $\lg [OH^-]$. Пряма $\lg [H^+]$ йде через початок координат, а $\lg [OH^-]$ - через точку ($pH = -\lg K_w, 0$). Тангенси їх кутів нахилу відповідно дорівнюють (-1) й 1.

Там, де більше двох областей переважання, для кожної - інше наближене рівняння, пов'язане із ЗДМ реакції перетворення реагенту, що переважає (скажімо, ML_i), у той, графік якого досліджуємо (скажімо ML_k),



$$\lg [ML_k] = (\lg \beta_k - \lg \beta_i) + \lg [ML_i] + (i - k) pL \approx$$

$$\approx (\lg \beta_k - \lg \beta_i) + \lg t(M) + (i - k) pL.$$

Щоб координати точок перетину відрізків не знаходити із рівнянь, зауважимо, що функція неперервна, а графік наближеної функції - ламана зі зломами на границях областей переважання. Графік починімо із горизонтального відрізка між ТС і продовжимо похилими відрізками у інші області переважання. Отже, алгоритм побудови КЛД:

1. Обчислити значення головної змінної pL на границях областей переважання окремих частинок.

2. Нанести на діаграму точки системи (ТС) із абсцисами, що обчислені на кроці 1, і ординатою $\lg t(M)$.

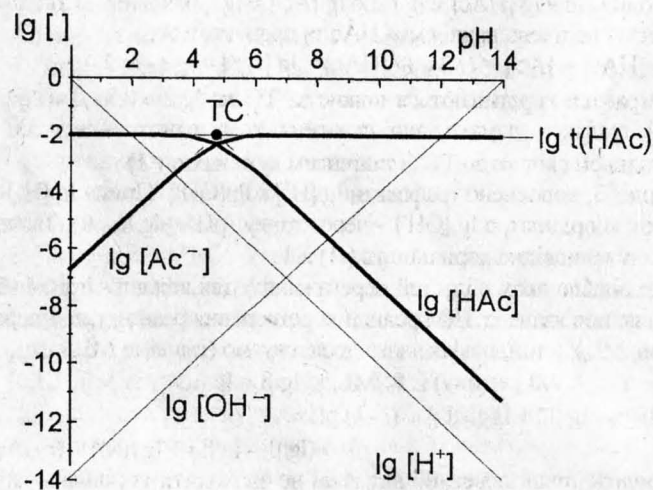
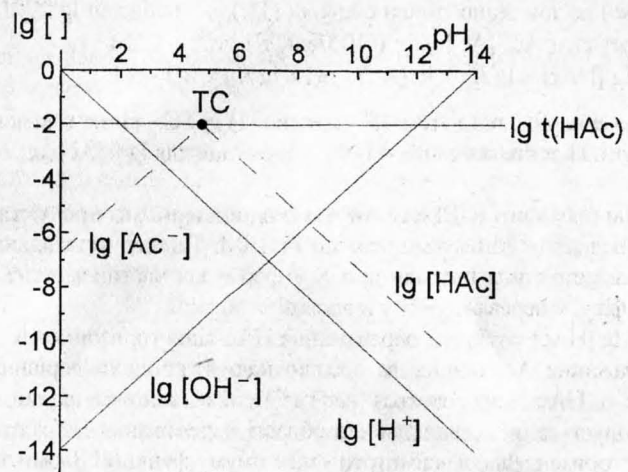


Рис. 3. КЛД для кислотно-основних перетворень ацетату, $t(\text{HAc}) = t = 0,10$ моль/л: (а) ескіз перед побудовою спряжень; (б) КЛД.

3. Почати наблизений графік $\lg [ML_k]$ із відрізка, кінці якого у ТС на границях області переважання ML_k , а для частинки, що не має області переважання - у ТС на границі областей переважання частинок, найближчих за складом до розгляданої.

4. Продовжити графік $\lg [ML_k]$ ламаною у область переважання ML_i . Тангенс кута нахилу відрізків ламаної дорівнює $(i - k)$, різниці стехіометрич-

них індексів при L для частинки ML_i , що переважає у відповідній області, та ML_k . Кінці відрізка - на границях областей (під ТС).

5. Якщо точність графіків у околі ТС недостатня для розгляданої проблеми, то замінити злами плавними спряженими, точка перетину яких відхиляється на $\Delta = -\lg j$ за ординатою від зламу, де j - число сортів частинок, концентрації яких великі й майже рівні у ТС.

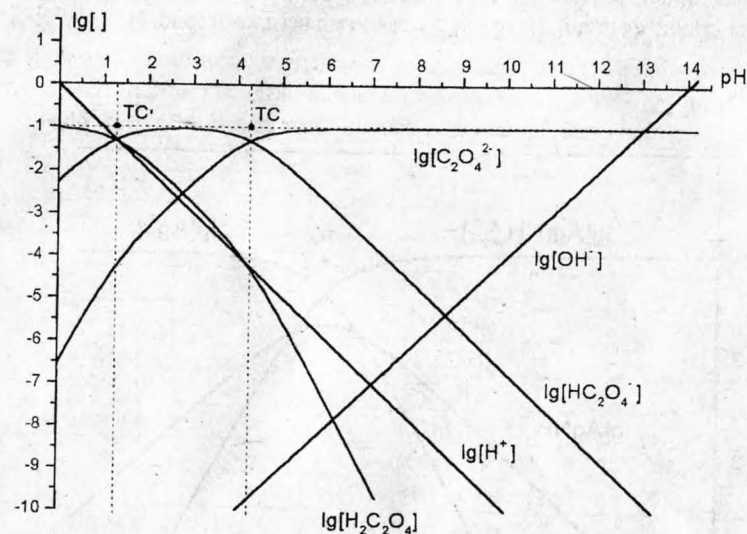


Рис. 4. КЛД для кислотно-основних перетворень оксалату, $t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = t = 0,10$ моль/л.

Алгоритм зручніший, ніж для гетерогенних систем. Лише за ступінчастими константами відтворюємо (навіть в уяві!) графіки для найбільших концентрацій - горизонтальні відрізки та похилі, що безпосередньо від них відходять.

Щоб вирішити більшість проблем, потрібно розглядати лише декілька найбільших концентрацій, інформація про які міститься у верхній частині КЛД, а подробиці поведінки графіків біля ТС неістотні. Часто достатньо горизонтальних і перших похилих відрізків, без 5-го кроку.

Розглянемо КЛД для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = t = 0,10$ моль/л, головна змінна pH. Для продуктів приєднання іону H^+ до іона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\lg K_{\text{H1}} = 4,266$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,256$ [$I = 0$]. Це pH на границях областей переважання (крок 1). На кроку 2 наносимо ТС із координатами (1,3, -1) та (4,3, -1), ордината $\lg t = -1$. На кроку 3 будуюмо наблизені графіки. Графік $\lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ починаємо із горизонтального променя на висоті -1, від $-\infty$ до лівої ТС, графік $\lg [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$

- із відрізка між обома ТС, а $\lg [C_2O_4^{2-}]$ - із променя від правої ТС на $+\infty$. На кроку 4 графік $\lg [H_2C_2O_4]$ продовжуємо праворуч (де переважає іон $HC_2O_4^-$, що відрізняється від $H_2C_2O_4$ на іон H^+) відрізком із тангенсом кута нахилу (-1). Напрямок ухилу є очевидним, бо графік порівняно з горизонтальним відрізком може лише спадати. Після правої ТС, де переважає $C_2O_4^{2-}$, графік продовжуємо променем із тангенсом кута нахилу (-2). Аналогічно будуюмо похилі ділянки графіків $\lg [HC_2O_4^-]$ та $\lg [C_2O_4^{2-}]$, тільки тут вже наявні ділянки зростання функцій. На кроку 5 спрягаємо всі зломи (рис. 4).

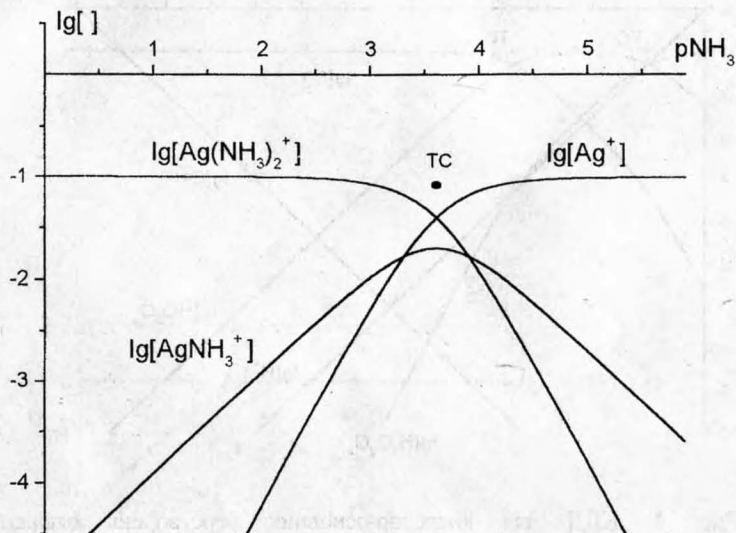


Рис. 5. КЛД для комплексів Ag^+ із NH_3 , головна змінна pNH_3 , $t(Ag^+) = t = 0,10$ моль/л.

На КЛД для $t(Ag^+) = t = 0,10$ моль/л, головна змінна pNH_3 , області переважання мають Ag^+ та $Ag(NH_3)_2^+$. Горизонтальні відрізки наближених графіків $\lg [Ag^+]$ та $\lg [Ag(NH_3)_2^+]$ переходять у похилі із тангенсами ± 2 , бо переважаючі комплекси, відокремлені границею, $pNH_3 = (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$, відрізняються на 2 ліганди NH_3 . Асимптоти перетинають горизонтальну лінію $\lg [] = \lg t$ у точках із абсцисами - логарифмами ступінчатих констант. Для $AgNH_3^+$ ці точки не співпадають з ТС. Приймемо

$$\lg K_1 \approx \lg K_2 \approx (\lg \beta_2) / 2,$$

бо ступінчаті константи дуже близькі, й проведімо асимптоти графіка $\lg [AgNH_3^+]$ через ту саму ТС - двома променями із тангенсами ± 1 . У ТС

$$\lg [Ag^+] = \lg [Ag(NH_3)_2^+] \approx \lg [AgNH_3^+] \approx \lg (t/3) = -1,5,$$

й спряження проводимо на $\lg 3 \approx 0,5$ нижче за ТС.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ З ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Аналіз катіонів за кислотно-основною схемою

Виявляючи компоненти, застосовують або дробні реакції (із застосуванням селективних методів, заснованих на відповідних реактивах, техніці та маскуванні домішок), або так званий систематичний аналіз (у якому спочатку компоненти дією "групових реагентів", із низькою селективністю, розділяють на групи, у яких вже легше виявляти їх окремих представників). В учбовій практиці використання різних групових реактивів уможливило різні класифікації. Найвідоміші для катіонів - сульфідна, кислотно-основна та аміачно-фосфатна.

Таблиця 4. Взаємодія катіонів із деякими реагентами

Іон	Реагент			
	SO_4^{2-}	Cl^-	OH^-	$NH_3 \cdot H_2O$
Na^+	-	-	-	-
K^+	-	-	-	-
NH_4^+	-	-	$\uparrow NH_3$	-
Mg^{2+}	-	-	$\downarrow Mg(OH)_2$	$\downarrow Mg(OH)_2$
Ca^{2+}	$\downarrow CaSO_4$	-	$\downarrow Ca(OH)_2^*$	-
Sr^{2+}	$\downarrow SrSO_4$	-	$\downarrow Sr(OH)_2^*$	-
Ba^{2+}	$\downarrow BaSO_4$	-	$\downarrow Ba(OH)_2^*$	-
Al^{3+}	-	-	$\downarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlO_2^-$	$\downarrow Al(OH)_3$
Sn^{2+}	-	-	$\downarrow Sn(OH)_2 \rightarrow Sn(OH)_4^{2-}$	$\downarrow Sn(OH)_2$
Pb^{2+}	$\downarrow PbSO_4$	$\downarrow PbCl_2$	$\downarrow Pb(OH)_2 \rightarrow Pb(OH)_4^{2-}$	$\downarrow Pb(OH)_2$
Sb^{2+}	-	$\downarrow SbOCl$	$\downarrow Sb(OH)_3 \rightarrow Sb(OH)_4^-$	$\downarrow Sb(OH)_3$
Bi^{3+}	-	$\downarrow BiOCl$	$\downarrow Bi(OH)_3$	$\downarrow Bi(OH)_3$
Cr^{3+}	-	-	$\downarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Cr(OH)_4^-$	$\downarrow Cr(OH)_3$
Mn^{2+}	-	-	$\downarrow Mn(OH)_2$	$\downarrow Mn(OH)_2$
Fe^{2+}	-	-	$\downarrow Fe(OH)_2$	$\downarrow Fe(OH)_2$
Fe^{3+}	-	-	$\downarrow Fe(OH)_3$	$\downarrow Fe(OH)_3$
Co^{2+}	-	-	$\downarrow Co(OH)_2^*$	$Co(NH_3)_6^{2+}$
Ni^{2+}	-	-	$\downarrow Ni(OH)_2^{**}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$
Cu^{2+}	-	-	$\downarrow Cu(OH)_2^{**}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
Ag^+	$\downarrow Ag_2SO_4$	$\downarrow AgCl$	$\downarrow Ag_2O$	$Ag(NH_3)_2^+$
Zn^{2+}	-	-	$\downarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO_2^{2-}$	$Zn(NH_3)_6^{2+}$
Cd^{2+}	-	-	$\downarrow Cd(OH)_2$	$Cd(NH_3)_4^{2+}$
Hg^{2+}	-	-	$\downarrow HgO$	$\downarrow Hg(NH_3)_2^+$
Hg_2^{2+}	$\downarrow Hg_2SO_4$	$\downarrow Hg_2Cl_2$	$\downarrow Hg_2O \rightarrow HgO + Hg$	$\downarrow HgNH_2 + Hg$

*- осад випадає із концентрованого розчину,

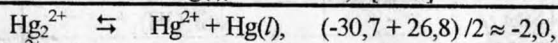
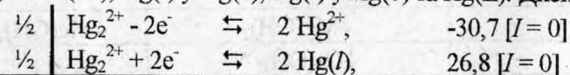
** - утворюються також основні солі.

Ми розглянемо кислотно-основний метод, заснований на різній розчинності гідроксидів, хлоридів, сульфатів. В кислотно-основному методі аналізу катіони ділять на 6 груп. У табл. 4 наведено результати дії на катіони загальних реагентів, що являються груповими у цій класифікації.

1-а група катіонів

Катіони 1-ї аналітичної групи, Ag^+ , Pb^{2+} та Hg_2^{2+} (останній – з групою $-\text{Hg} : \text{Hg}-$, де атоми Hg пов'язані між собою), утворюють малорозчинні у воді хлориди, на чому ґрунтується їх відокремлення від решти катіонів. Досить великою є розчинність $\text{PbCl}_2(\text{s})$ у гарячій воді, на відміну від $\text{AgCl}(\text{s})$ та $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, що дозволяє відокремлювати PbCl_2 .

Ці катіони і більшість їх сполук безбарвні. Проте у деяких випадках здатність іонів поляризувати та поляризуватися спричиняє забарвлення продуктів, наприклад, $\text{PbS}(\text{s})$, $\text{PbI}_2(\text{s})$, $\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s})$, $\text{AgBr}(\text{s})$, $\text{AgI}(\text{s})$. Катіони 1-ї групи утворюють комплекси, зокрема, із іонами OH^- , і водянні розчини їх солей є кислими. У окисно-відновних перетвореннях $\text{Pb}(\text{II})$ переходить у $\text{Pb}(\text{0})$ та $\text{Pb}(\text{IV})$, $\text{Ag}(\text{I})$ у $\text{Ag}(\text{0})$, $\text{Hg}(\text{I})$ у $\text{Hg}(\text{0})$ та $\text{Hg}(\text{II})$. Диспропорціонуючи,



частина іону Hg_2^{2+} окиснюється, а інша відновлюється. Згідно ЗДМ, $[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}_2^{2+}] \approx 10^{-20}$. Якщо розчин зберігати у рівновазі з рідким ртутієм, $\text{Hg}(\text{l})$, то тільки близько 1% ртутію(II) лишається невідновленим. Але досить ввести у розчин аніони, розчинність солей яких із ртутієм (II) значно менше, ніж з ртутієм(I), як внаслідок диспропорціонування випадає суміш осадів елементного ртутію і солі ртутію (II).

Лабораторна робота 1. Реакції катіонів 1-ї групи

Оформлення записів у лабораторних журналах. Рекомендуємо заповнювати таблицю. У табл. 5 наведено її зразок для перших із дослідів, поданих нижче. У стовпчику "Операція" вказуємо формулу наданого реагенту. За традиціями кафедри вказуємо осад літерою **P** (від англійського "precipitate"), розчин літерою **F** (від англійського "fluid"). Наводимо, можливо скорочено, колір осаду чи розчину.

1.1. Аргентум(I), срібло(I), Ag^+ . Срібло - коштовний метал, й усі розчини, що його містять, слід збирати у спеціальну банку.

1.1.1. Осадження $\text{AgCl}(\text{s})$. У дві пробірки налийте по 5 крапель розчину із $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/л й по 2 краплі розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л,

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s}), \quad -\lg K_s = 9,75$. Відокремте осад на центрифугі й впевніться у повноті осаження, додавши у пробірки ще по краплі розчину HCl . Знову відокремте осад на центрифугі, відберіть розчини піпеткою, промийте осад двічі дистильованою водою і залишіть для дослідів 1.1.2 та 1.1.3.

Таблиця 5. Зразок запису результатів дослідження властивостей об'єктів у лабораторному журналі

Номер дослід	Об'єкт вивчення	Операція	Результат спостереження	Висновки та рівняння реакцій
1.1.1	Ag^+	3 моль/л HCl	P білий	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow, \quad -\lg K_s = 9,74$
1.1.2	$\text{AgCl} \downarrow$	12 моль/л HCl	P білий → F	$\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{Ag}^+ + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-}$ $\text{AgCl} \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-}, \quad \lg K_{s3} = \lg K_s + \lg \beta_3 = -3,74.$
	AgCl_3^{2-} , 12 моль/л HCl	Розведений о водого	P білий	Положення рівноваги попередньої реакції змінюється ліворуч, оскільки у ЗДМ, $[\text{AgCl}_3^{2-}] / [\text{Cl}^-]^2 = K_{s3}$ знаменник, зі ступенем 2, із розведенням розчину зменшується швидше, ніж чисельник.
1.1.3	$\text{AgCl} \downarrow$	3 моль/л NH_3	P білий → F	$\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, $\lg K_s = -9,74$, $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\lg \beta_2 = 7,22$, $\text{AgCl} \downarrow + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$, $\lg K = \lg K_s + \lg \beta_2 = -2,52.$
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Cl^-	HNO_3	P білий	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$, $-\lg \beta_2 = -7,22$, $\text{H}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, $\lg K_{\text{H}} = 9,24$, $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$, $-\lg K_s = 9,74$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + 2 \text{NH}_4^+$, $\lg K = -\lg \beta_2 + 2 \lg K_{\text{H}} - \lg K_s = 21,0.$
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Cl^-	KI	P світло-жовтий	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$, $-\lg \beta_2 = -7,22$, $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow$, $-\lg K_s(\text{Ag}^+, \text{I}^-) = 16,08$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow + 2 \text{NH}_3$, $-\lg \beta_2 - \lg K_s(\text{Ag}^+, \text{I}^-) = 8,86$

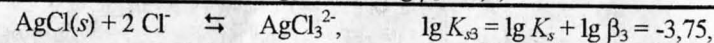
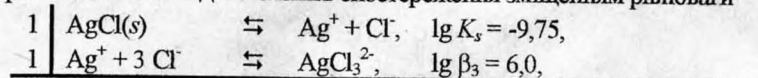
Таблиця 5. Продовження

Номер дослід	Об'єкт вивчення	Операція	Результат спостереження	Висновки та рівняння реакцій
1.1.4	Ag ⁺	NaOH	Р бурий	Ag ⁺ + OH ⁻ ⇌ (1/2) Ag ₂ O ↓ + (1/2) H ₂ O, -lg K _s (Ag ⁺ , OH ⁻) = 7,71
	Ag ₂ O ↓	HNO ₃	Р бурий → F	1 (1/2) Ag ₂ O ↓ + (1/2) H ₂ O ⇌ Ag ⁺ + OH ⁻ , lg K _s (Ag ⁺ , OH ⁻) = - 7,71, 1 H ⁺ + OH ⁻ ⇌ H ₂ O, -lg K _w = 14,00, 1 (1/2) Ag ₂ O ↓ + H ⁺ ⇌ Ag ⁺ + H ₂ O, lg *K _s = 7,29.
	Ag ⁺	K ₂ CrO ₄	Р червоно-бурий	2 Ag ⁺ + CrO ₄ ²⁻ ⇌ Ag ₂ CrO ₄ ↓, -lg K _s (2 Ag ⁺ , CrO ₄ ²⁻) = 11,92.
	Ag ₂ CrO ₄ ↓	HNO ₃	Р червоно-бурий	1 Ag ₂ CrO ₄ ↓ ⇌ 2 Ag ⁺ + CrO ₄ ²⁻ , lg K _s (2 Ag ⁺ , CrO ₄ ²⁻) = - 11,92, 1 H ⁺ + CrO ₄ ²⁻ ⇌ HCrO ₄ ⁻ , lg K _{H1} = 5,74 [I=1], 1 H ⁺ + HCrO ₄ ⁻ ⇌ H ₂ CrO ₄ , lg K _{H2} = - 0,7 [I=1].
	Ag ⁺	Na ₂ S	Р чорний	Ag ₂ CrO ₄ ↓ + 2 H ⁺ ⇌ 2 Ag ⁺ + H ₂ CrO ₄ , lg K = - 6,9, розчинність погана. 2 Ag ⁺ + S ²⁻ ⇌ Ag ₂ S ↓, -lg K _s (2 Ag ⁺ , S ²⁻) = 50,1
Ag ₂ S ↓	HNO ₃ , H агривання	Р чорний → F	3 Ag ₂ S ↓ ⇌ 2 Ag ⁺ + S ²⁻ , lg K _s (2 Ag ⁺ , S ²⁻) = - 50,1, 3 S ²⁻ - 2 e ⁻ ⇌ S ↓, lg K = 16,5, 2 NO ₃ ⁻ + 4 H ⁺ + 3 e ⁻ ⇌ NO ↑ + 2 H ₂ O, lg K = 48,7, 3 Ag ₂ S ↓ + 2 NO ₃ ⁻ + 8 H ⁺ ⇌ 6 Ag ⁺ + 3 S ↓ + 2 NO ↑ + 4 H ₂ O, lg K = - 3,4.	

Рівновагу зміщено ліворуч; нагрівання змінює константи (розчинення все ж іде!) і пришвидшує процеси (зокрема, виділення газу)

1.1.2. Розчинення AgCl(s) у розчині із c(HCl) = 12 моль/л. До осаду, що здобутий у операції 1.1.1, додайте 10 крапель концентрованого розчину HCl (або насиченого розчину KCl). Перемішайте паличкою, відокремте на центрифугі. Чи зменшилась кількість осаду? Порівнюючи логарифми констант стійкості комплексів (або побудувавши КЛД із головною змінною pCl), визначте, який комплекс переважає при [Cl⁻] = 12 моль/л.

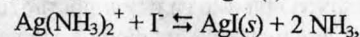
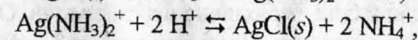
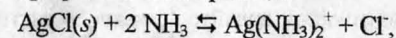
Частину відокремленого розчину відберіть у пробірку й перемішайте із рівним об'ємом води. Поясніть спостереження зміщенням рівноваги



якщо розведення зменшить вдвічі концентрації як [AgCl₃²⁻], так і [Cl⁻]

1.1.3. Розчинення AgCl(s) у розчині амоніаку, c(NH₃) = 3 моль/л. До осаду, що здобутий у операції 1.1.1 (друга пробірка), додайте, перемішуючи, розчин NH₃ до повного розчинення. Розділивши розчин на 2 пробірки, у першу із них додайте 3 – 5 крапель розчину із c(HNO₃) = 3 моль/л, а у другу рівний об'єм розчину із c(KI) = 0,5 моль/л.

Розрахуйте логарифми констант реакцій



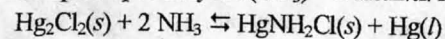
склавши відповідні лінійні комбінації реакції із довідкової літератури. Чи пояснюють ці величини Ваші спостереження?

1.1.4. Забарвлені малорозчинні сполуки аргентуму. У 3 пробірки внести по 2 краплі розчину AgNO₃. У 1-у додайте рівний об'єм розчину гідроксиду натрію, c(NaOH) = 6 моль/л, а у 2-у - розчину сульфиду натрію, c(Na₂S) = 2 моль/л, а у 3-у розчину хромату калію, c(K₂CrO₄) = 0,3 моль/л. Відзначте кольори осаду й запишіть рівняння реакцій. Осади відокремте на центрифугі, промийте водою, і у кожен пробірку додайте по 2-3 краплі розчину із c(HNO₃) = 3 моль/л. Перемішайте, визначте зміни. Якщо осад не розчиняється, підігрійте пробірку на водяній бані. Запишіть рівняння реакцій і знайдіть їх логарифми констант.

1.2. Меркурій(I), ртуть (I), Hg₂²⁺. Усі відходи меркурію (отрута!) слід збирати у спеціальну банку.

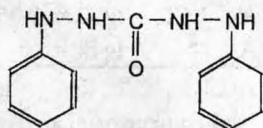
1.2.1. Осадження Hg₂Cl₂(s). Вмістіть у пробірку 3 краплі розчину із c(Hg₂(NO₃)₂) = 0,25 моль/л, додайте 3 краплі розчину із c(HCl) = 3 моль/л. Осад відокремити на центрифугі, промити двічі дистильованою водою і залишити для досліду 1.2.2.

1.2.2. Взаємодія Hg₂Cl₂(s) з аміаком. До осаду, що одержаний у досліді 1.2.1, додайте 3 краплі розчину із c(NH₃) = 3 моль/л. При реакції



утворюється осад інтенсивно чорного кольору, що переходить у сірий. Це пояснюють зміною розміру крапельок Hg(l) на фоні білого HgNH₂Cl(s). Раніше зміни пояснювали утворенням і подальшим розкладом нестійкої гіпотетичної чорної сполуки Hg₂NH₂Cl(s), продукту ртуті(I).

1.2.3. Забарвлені малорозчинні продукти, утворені ртуті(I). У 4 окремих гнізда білої крапельної пластинки вмістити по 1 краплі розчину Hg₂(NO₃)₂. У 1-е гніздо додайте 1 краплю розчину із c(NaOH) = 6 моль/л, у 2-е розчин KI, у 3-е - розчин K₂CrO₄, у 4-у - розчин дифенілкарбазиду,



Відзначте колір осадів. Запишіть рівняння реакцій, зваживши на окисно-відновне диспропорціонування ртуті(I) у лужному середовищі.

1.3. Пломбум (II), свинець (II), Pb²⁺

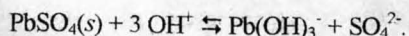
1.3.1. Осадження PbCl₂(s). Вмістити у пробірку 5 крапель розчину із c(Pb(NO₃)₂) = 0,5 моль/л і додайте 5 крапель розчину із c(HCl) = 3 моль/л. Осад відокремити на центрифугі, додайте 25 крапель дистильованої води і нагріти у киплячій водній бані, періодично перемішуючи. Охолодити. Відзначити зміни. Як температура впливає на розчинність? Для звичайної температури Побудуйте КЛД із головною змінною pCl. Порівняйте теоретичну повноту осадження AgCl(s) та PbCl₂(s).

1.3.2. Осадження PbI₂(s). До 1-2 крапель розчину Pb(NO₃)₂ додайте 1-2 краплі розчину KI. Відокремити осад на центрифугі, додайте декілька крапель дистильованої води та розчину оцтової кислоти, c(HAc) = 6 моль/л, нагріти у киплячій водній бані, періодично перемішуючи, поки осад не розчиниться. Різно охолодити, поставивши пробірку під струмінь води, і спостерігати утворення блискучих золотавих кристалів.

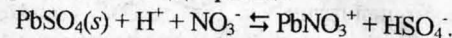
Умови реакції: слабо кисле середовище (pH = 3 ÷ 5), уникати значного надлишку KI, щоб Pb(II) не втрачати у аніонних іодокомплексах.

1.3.3. Осадження PbSO₄(s). У 3 пробірки внести по 2 краплі розчину Pb(NO₃)₂ додайте по 2 краплі розчину із c(H₂SO₄) = 3 моль/л. Відокремити осад на центрифугі, двічі промити дистильованою водою й залишити для дослідів 1.3.4 та 1.3.5. Дослідити за КЛД (головна змінна pSO₄) вплив концентрації реактиву на повноту осадження.

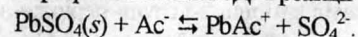
1.3.4. Розчинність PbSO₄(s) у лугах. До осаду, що одержаний у 1-й пробірці досліду 1.3.3, додайте розчин із c(NaOH) = 6 моль/л. Нагріти на водній бані, перемішуючи. Відзначити зміни. Розрахувати логарифм константи ЗДМ реакції



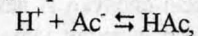
1.3.5. Розчинність PbSO₄(s) у азотній кислоті. До осаду у 2-й пробірці досліду 1.3.3, додайте 10 крапель розчину із c(HNO₃) = 3 моль/л. Нагріти на водній бані, перемішуючи. Чи змінилась кількість осаду? Розрахувати логарифм константи ЗДМ реакції



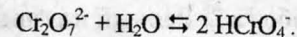
1.3.6. Розчинність PbSO₄(s) у розчині ацетату амонію. До осаду, що одержаний у 3-й пробірці досліду 1.3.3, додайте 10 крапель насиченого розчину NH₄Ac. Нагріти на водній бані, перемішуючи. Чи змінилась кількість осаду? Розрахувати логарифм константи ЗДМ реакції



1.3.7. Осадження PbCrO₄(s). У 2 окремих гнізда білої крапельної пластинки вмістити по 1 краплі розчину Pb(NO₃)₂. У 1-е гніздо додайте 1 краплю розчину K₂CrO₄, а у 2-е - розчини K₂Cr₂O₇ та ацетату натрію, NaAc. Упевніться, що осад однаковий (умови осадження - нейтральне або слабо кисле середовище). Запишіть рівняння реакцій, розрахуйте їх логарифми констант ЗДМ, склавши у 2-му випадку відповідну лінійну комбінацію реакцій із довідкової літератури, де роль NaAc слабка аніонна основа,



що зміщує рівновагу



Таблиця 6. Реакції катіонів I-ї аналітичної групи

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

1.3.8. Осадження Pb(OH)₂(s). До 3-4 крапель розчину Pb(NO₃)₂, додайте 1-2 краплі розчину із c(NaOH) = 6 моль/л. Осадок скаламутити і розділити на 2 частини. Осад відокремити на центрифугі, двічі промити дистильованою водою й залиште для досліду 1.3.9.

1.3.9. Розчинність Pb(OH)₂(s) у азотній кислоті та надлишкові гідроксиду натрію. До 1-ї порції осаду, що одержаний у досліді 1.3.8, додайте

2-5 краплі розчину із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, до 2-ї - розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Чи змінилась кількість осаду? Запишіть рівняння реакцій.

2-а група катіонів

Катіони 2-ї аналітичної групи, Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} , утворюються елементами 2-ї групи періодичної системи. У них зовнішній електронний шар p^6 , ступінь окиснення у водяних розчинах постійна, $M(\text{II})$. Солі з безбарвними аніонами не забарвлені. Їх малорозчинні у сульфати зручно відокремлювати від решти катіонів. Розчинність малорозчинних сульфатів, карбонатів, фосфатів, хроматів та оксалатів катіонів 2-ї групи періодичної системи закономірно змінюється із зростом їх іонного радіуса (від Ca^{2+} до Ba^{2+}). Повністю осадити іон Ca^{2+} розчином H_2SO_4 у воді неможливо, і щоб повніше вилучити Ca^{2+} в осад, переходять до змішаного розчинника, вода-етанол. Гідроксиди катіонів 2-ї групи проявляють основні властивості, що зростають із зростом іонного радіуса (у гідроксокомплексів, $\lg K_1$, дорівнюють: 1,15 для Ca^{2+} , 0,7 для Sr^{2+} та 0,5 для Ba^{2+}). На другому ступені усі $\lg K_2$ є малими. Із зростом іонного радіуса зростає і розчинність гідроксидів. Іони здатні утворювати стійкі внутрішньокмплесні сполуки із деяким органічними реагентами. Характерними є й реакції забарвлення полум'я.

Лабораторна робота 2. Реакції катіонів 2-ї групи

2.1. Барій (II), Ba^{2+} .

2.1.1. Осадження $\text{BaSO}_4(\text{s})$. У пробірку налийте 3 краплі розчину хлориду барію, $c(\text{BaCl}_2) = 0,5$ моль/л, і розчин із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 3$ моль/л до повноти осадження. Осад відокремте на центрифугі, промийте двічі дистильованою водою і залишіть для наступного досліду.

Запишіть рівняння реакції. Побудуйте КЛД для системи $\text{BaSO}_4(\text{s})$ із головною змінною $p\text{SO}_4$.

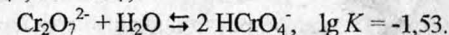
2.1.2. Переведення $\text{Ba}(\text{II})$ із $\text{BaSO}_4(\text{s})$ у розчин. До осаду, що здобутий у операції 2.1.1, додайте 2 мл насиченого розчину карбонату натрію, Na_2CO_3 . Нагрійте на водяній бані протягом 3-5 хв, перемішуючи скляною паличкою. Охолодивши, додайте 1-2 мл дистильованої води, перемішайте, дайте вистоятись, відокремте піпеткою прозорий розчин, що містить іон SO_4^{2-} . Осад знову обробіть розчином Na_2CO_3 , повторивши операції й замінивши зливання розчину відокремлення його на центрифугі. Осад промийте дистильованою водою, щоб повністю відокремити іон SO_4^{2-} (повноту перевіряємо, додавши до останньої порції промивної рідини, в окремій пробірці, трохи розчинів BaCl_2 й HNO_3 . До осаду, перемішуючи, додайте 5 крапель оцтової кислоти, $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л. Що відбулося з осадом?

Запишіть рівняння реакції перетворення $\text{BaSO}_4(\text{s})$ у $\text{BaCO}_3(\text{s})$ й розчинення $\text{BaCO}_3(\text{s})$ у HAc . Розрахуйте їх $\lg K$.

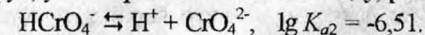
2.1.3. Осадження $\text{BaCrO}_4(\text{s})$. У 3 окремих гнізда білої крапельної пластинки внесіть по 1 краплі розчину BaCl_2 . У 1-е гніздо додайте краплю розчину із $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,3$ моль/л, у 2-е - розчину із $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,3$ моль/л, у

3-ю - 2 краплі розчину із $c(\text{NaAc}) = 2$ моль/л й краплю із $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,3$ моль/л. Зіставити вигляд і кількість осадів у гніздах.

Пояснення. Осад $\text{BaCrO}_4(\text{s})$ не розчиняється у HAc , проте розчиняється у сильних кислотах, HNO_3 та HCl . Розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у якому переважає не аніон осаду, CrO_4^{2-} , а HCrO_4^- ,



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

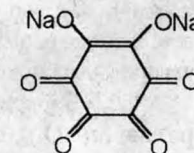


Ацетатний буфер з HAc і надлишку Ac^- забезпечує $\text{pH} = 4 \div 5$, у якому переважає іон CrO_4^{2-} , і осадження $\text{BaCrO}_4(\text{s})$ стає достатньо повним.

Порівняння реакцій $\text{Ba}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$ та $\text{Ca}(\text{II})$ із хроматом. Повторіть описані вище операції, замінивши розчин BaCl_2 на розчини із $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л або із $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ 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 $\text{SrCrO}_4(\text{s})$ та $\text{CaCrO}_4(\text{s})$ не осаджуються при $\text{pH} = 4 \div 5$, реакція є селективною для визначення Ba^{2+} в присутності Sr^{2+} та Ca^{2+} й може застосовуватися, щоб відокремити Ba^{2+} від Sr^{2+} та Ca^{2+} .

Запишіть рівняння реакцій. Розрахуйте їх $\lg K$.

2.1.4. Утворення родизонату барію. На фільтрувальний папір нанести краплю розчину BaCl_2 і краплю розчину родизонату натрію, із масовою часткою 0,2%. На червоно-буру пляму, що утворилася, подіяти краплею розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л. Відзначити зміни забарвлення осаду.



2.1.5. Осадження $\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s})$. До 2-3 крапель розчину 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 2 краплі розчину із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, до 2-ї - із $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л при нагріванні. Що відбувається? Запишіть рівняння реакцій.

2.1.6. Забарвлення полум'я від барію. Скляну паличку опустити у розчин BaCl_2 , потім внести у полум'я газового пальника. Солі барію забарвлюють безбарвне полум'я у зелений колір.

2.2. Стронцій(II), Sr^{2+} .

2.2.1. Осадження $\text{SrSO}_4(\text{s})$. До 3 крапель розчину із $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л у пробірці додайте розчин H_2SO_4 із концентрацією 3 моль/л до повноти осадження. Осад відокремте на центрифугі, промийте двічі дистильованою водою. Залишіть для досліду 2.2.2.

Запишіть рівняння реакції. Побудуйте КЛД для системи $\text{SrSO}_4(\text{s}) - p\text{SO}_4$.

2.2.2. Переведення Sr(II) із SrSO₄(s) у розчин. Із SrSO₄(s) повторіть операції й теоретичні обґрунтування, аналогічні описаним у досліді 2.1.2, для BaSO₄(s). Порівняйте результати.

2.2.3. Утворення родизонату стронцію. На фільтрувальний папір нанесіть краплю нейтрального (за універсальним індикаторним папером) розчину Sr(NO₃)₂, поверх неї - краплю розчину родизонату натрію. На утворений червоно-бурий осад родизонату стронцію подійте краплею розчину із c(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?

2.2.4. Осадження SrC₂O₄(s). До 2-3 крапель розчину Sr(NO₃)₂ додайте 1-2 краплі розчину оксалату амонію, c((NH₄)₂C₂O₄) = 0,3 моль/л. Осад розділіть на 2 частини. До 1-ї додайте 2 краплі розчину із c(HNO₃) = 3 моль/л, до 2-ї - із c(HAc) = 6 моль/л (при нагріванні). Що відбувається? Запишіть рівняння реакцій. Чи можна дією (NH₄)₂C₂O₄ відокремити Sr(II) від Ba(II)?

2.2.5. Осадження SrSO₄(s) гіпсовою водою. До 3-5 крапель розчину Sr(NO₃)₂ додайте 3-4 краплі гіпсової води (насиченого розчину гіпсу, CaSO₄·2 H₂O). Нагріти на водяній бані, перемішуючи, поки не утвориться каламуть. Те, що утворюється лише каламуть, пояснюється порівняно малою концентрацією іонів SO₄²⁻ у розчині малорозчинного CaSO₄(s). Іон Ba²⁺ утворює осад ніж Sr²⁺, бо BaSO₄(s) ще менше розчинний, ніж SrSO₄(s).

2.2.6. Забарвлення полум'я від стронцію. Скляну паличку опустіть у розчин Sr(NO₃)₂, потім внесіть у полум'я газового пальника. Солі стронцію забарвлюють безбарвне полум'я у карміново-червоний колір.

2.3. Кальцій(II), Ca²⁺.

2.3.1. Осадження CaSO₄(s). До 10 крапель розчину із c(Ca(NO₃)₂) = 0,5 моль/л додайте 3 краплі розчину із c(H₂SO₄) = 3 моль/л. Осад відокреміть на центрифугі, промийте декількома краплями дистильованої води й залишіть для досліді 2.3.2.

Запишіть рівняння реакцій. Побудуйте КЛД для системи CaSO₄(s) - pSO₄ і порівняйте її з КЛД для систем BaSO₄(s) - pSO₄ та SrSO₄(s) - pSO₄. Чи можна зменшити розчинність CaSO₄(s), збільшуючи надлишок SO₄²⁻?

2.3.2. Переведення Ca(II) із CaSO₄(s) у розчин. З осадом CaSO₄(s) повторіть операції й теоретичні обґрунтування, аналогічні описаним у досліді 2.1.2, для BaSO₄(s). Порівняйте результати.

2.3.3. Мікрокристалоскопічна реакція на кальцій. Розведена H₂SO₄ та розчини сульфату утворюють із катіонами Ca²⁺ голчасті кристали гіпсу, CaSO₄·2 H₂O.

На предметне скло нанесіть краплю розчину Ca(NO₃)₂, краплю розведеного розчину H₂SO₄, трохи упарте, поки з'явиться облямівка по краях

краплі. Кристали, що утворились - оберемки невеликих голок - розгляньте під мікроскопом (фото 1, збільшення у 17 разів, окуляр 7^x).

Якщо концентрація c(H₂SO₄) ≥ 3 моль/л, то суміш не випаровується, а лише підсушується. Утворюються кристали у формі окремих білих голок (фото 2, збільшення у 17 разів, окуляр 7^x).



Фото 1.



Фото 2.

2.3.4. Утворення родизонату кальцію. На фільтрувальний папір нанесіть краплю розчину Ca(NO₃)₂, краплю попередньо розведеного розчину NaOH (розводячи розчин із c(NaOH) = 6 моль/л, до його краплі додають 3 краплі дистильованої води) й краплю розчину родизонату.

Якого кольору осад утворюється? Чи можна використовувати цю реакцію, щоб виявити кальцій у присутності барію?

2.3.5. Осадження CaC₂O₄(s). До 2-3 крапель розчину Ca(NO₃)₂ додайте 1-2 краплі розчину оксалату амонію. Осад розділити на 2 частини. До 1-ї додайте 2 краплі розчину із c(HNO₃) = 3 моль/л, до 2-ї - із c(HAc) = 6 моль/л при нагріванні. Що при цьому відбувається? Запишіть рівняння реакцій. Чи можна дією (NH₄)₂C₂O₄ виявити Ca(II) у присутності Sr(II) та Ba(II)?

2.3.6. Реакція Ca(II) із гексацианофератом(II). У 3 окремих гнізда чорної крапельної пластинки вмістіть: у 1-е краплю розчину Ca(NO₃)₂, у 2-е - розчину Sr(NO₃)₂, у 3-є - розчину BaCl₂. До кожного гнізда додайте по краплі розчинів із c(NH₄Cl) = 4 моль/л та із c(K₄Fe(CN)₆) = 0,3 моль/л. У якому випадку утворився осад і якого кольору?

Запишіть рівняння реакції утворення Ca(NH₄)₂Fe(CN)₆(s). Чи можна її використовувати, щоб виявити кальцій у присутності стронцію та барію?

2.3.7. Забарвлення полум'я від кальцію. Скляну паличку опустити у розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і внести у полум'я газового пальника. Солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я у цегляно-червоний колір.

Таблиця 7. Реакції катіонів 2-ї аналітичної групи

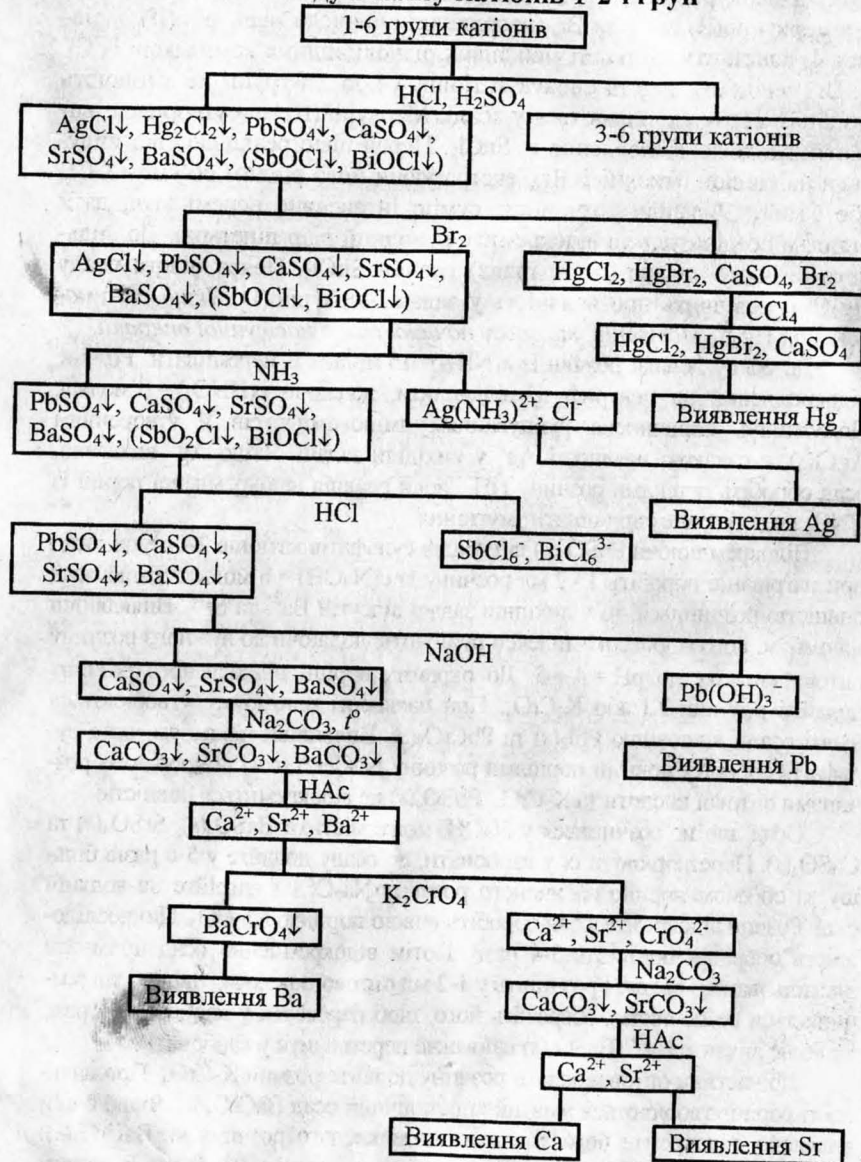
Реактив	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
H_2SO_4 та сульфати	$\text{BaSO}_4(s)$, білий	$\text{SrSO}_4(s)$, білий	$\text{CaSO}_4(s)$, білий, з концентрованих розчинів або із $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
CaSO_4 (насичений розчин)	$\text{BaSO}_4(s)$, випадає відразу.	$\text{SrSO}_4(s)$, каламуть, при нагріванні.	-
K_2CrO_4	$\text{BaCrO}_4(s)$, жовтий	$\text{SrCrO}_4(s)$, жовтий	-
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в ацетатному буфері)	$\text{BaCrO}_4(s)$, жовтий	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{BaC}_2\text{O}_4(s)$, білий	$\text{SrC}_2\text{O}_4(s)$, білий	$\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$, білий
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ (родизонат)	$\text{BaC}_6\text{O}_6(s)$, цегляно-червоний), після підкислення рожевий	$\text{SrC}_6\text{O}_6(s)$, червоно-бурий), розчинний у HCl .	$(\text{CaOH})_2\text{C}_6\text{O}_6(s)$, фіолетовий), у лужному середовищі

Лабораторна робота 3. Аналіз катіонів 1-2-ї груп

У практикумі для студентів біологічного факультету іони Hg_2^{2+} не включаємо до задачі через їх токсичність.

Катіони 1-2-ї груп осаджуємо сумісною дією на об'єкт аналізу розчинів із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л. Приблизно $\frac{1}{2}$ об'єкту (розчину з осадом, якщо він є) вмістять у пробірку. Додаючи HCl чи NaOH , довести рН до 5÷9. Потім додати подвійний об'єм розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, перемішати й відокремити на центрифугі. Додати 3-4 краплі розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, відокремити на центрифугі й уловитись у повноті осадження хлоридів, додаючи ще краплю HCl до прозорого розчину над осадом. Уникаємо надлишку HCl , щоб запобігти втраті Ag^+ у комплексі AgCl_3^{2-} . Осад може містити хлорид аргентума та сульфати барію, стронцію, кальцію, а також осхлориди стибію та бісмуту, а розчин - Ca^{2+} та катіони 3-6-ї груп. Суспензію відокремити на центрифугі, осад промити двічі чи тричі холодною дистильованою водою.

Схема ходу аналізу катіонів 1-2-ї груп



Якщо, за умовами практикуму для студентів хімічного факультету, у задачі можлива наявність іону Hg_2^{2+} , то до осаду додати, по краплях та перемішуючи, бромну воду (розчин Br_2 у воді), поки не досягнемо стійкого слабого забарвлення розчину надлишком бром.

2.3
розчин
люють

T₂

Р₆

H₂SO₄
ти

CaSO₄
ний ро

K₂CrO₄

K₂Cr₂O₇
тному

(NH₄)₂

Na₂CO₃
нат)

У
включа
К.
розчин
об'єкту
HCl чи
чину і:
Додати
центри
крапли
HCl, ш
хлорид
лорид
спензі
дною д

Хлорид ртуті(І) розчиняється, окиснюючись до комплексних сполук ртуті(ІІ) із Cl⁻ та Br⁻ (координаційне число ртуті(ІІ) дорівнює 4, константи стійкості можливих різнолігандних комплексів із Cl⁻ та Br⁻ невідомі). Решта сполук катіонів 1-ї та 2-ї групи не змінюють окисного стану та лишаються у осаді. Ртуті(ІІ), що утворився, виявити реакцією відновлення із SnCl₂. Перед цією реакцією слід вилучити надлишок окисника, Br₂, екстрагуючи його рівним об'ємом CCl₄ або CHCl₃. Додавши розчинник, суміш інтенсивно перемішати, дати рідинам розділитись та відокремити неводний шар піпеткою. До водяного розчину додати (по краплях) розчин SnCl₂. Поява білого осаду Hg₂Cl₂(s) свідчить про наявність у задачі ртуті(І). Якщо, за умовою, іон Hg₂²⁺, відсутній, то зразу починають із наступної операції.

До осаду додати розчин із c(NH₃) = 15 моль/л й перемішати. Розчин, відокремлений на центрифугі, підкислити, додаючи c(HNO₃) = 3 моль/л. Помутніння, спричинене руйнуванням амінокомплексів й утворенням AgCl(s), є ознакою наявності Ag⁺ у вихідній задачі. Якщо Ag⁺ виявлено, осад обробити порціями розчину NH₃, поки реакція відокремленої порції із HNO₃ не перестане спричиняти змутніння.

Відокремлюючи PbSO₄(s) від осадів сульфатів катіонів 2-ї групи, осад при нагріванні обробити 1 - 2 мл розчину із c(NaOH) = 6 моль/л. Якщо осад повністю розчинився, то у вихідній задачі відсутні Ba²⁺ та Sr²⁺. Виявляючи п्लомбум, його гідроксокомплекс руйнують, додаючи до лужного розчину оцтову кислоту до pH = 4 ÷ 5. До окремих порцій підкисленого розчину додайте розчини KI або K₂CrO₄. При наявності п्लомбуму утворюються жовті осадки відповідно PbI₂(s) та PbCrO₄(s). Виявивши п्लомбум, осад сульфатів обробити новими порціями розчину NaOH, поки, за пробою із розчинами оцтової кислоти та K₂CrO₄, PbSO₄(s) не відокремитися повністю.

Осад, що не розчинився у NaOH, може містити BaSO₄(s), SrSO₄(s) та CaSO₄(s). Перетворюючи їх у карбонати, до осаду додайте у 5-6 разів більше за об'ємом порцію насиченого розчину Na₂CO₃ і нагрійте на водяній бані. Розчин відокремте, осад обробити новою порцією Na₂CO₃. Цю послідовність операцій повторіть 3-4 рази. Потім відокремлений осад промийте дистильованою водою і розчиніть у 1-2 мл оцтової кислоти. Якщо осад розчиняється не повністю, збережіть його, щоб перевести у карбонати у разі, якщо не виявите Ba²⁺ (BaSO₄(s) найважче перетворити у карбонат!).

До частини оцтовокислого розчину додайте розчин K₂CrO₄. При наявності барію утворюються жовтий кристалічний осад BaCrO₄(s). Якщо барій виявлено, відокремте його з решти оцтовокислого розчину як BaCrO₄(s): додайте розчин K₂CrO₄, відокремте розчин та додайте насичений розчин Na₂CO₃, щоб осадити Sr²⁺ та Ca²⁺ (якщо вони присутні) як SrCO₃(s) та CaCO₃(s). Вплевнившись у повноті осадження, осад промийте водою та розчиніть у невеликій порції оцтової кислоти. Звичайно, якщо Ba²⁺ не виявлено, то решту оцтовокислого розчину вживають без додаткової обробки.

У окремих порціях оцтовокислого розчину, що не містить Ba²⁺, виявляють Sr²⁺ та Ca²⁺. Щоб виявити Sr²⁺, спочатку розчин нейтралізують NH₃ (за індикаторним папером), наносять 1-2 його краплі на фільтрувальний папір, додають краплю розчину родизонату натрію. Утворення червоно-брунатної плями свідчить про наявність Sr²⁺. Якщо пляма цепає під впливом розчину із c(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 NH₄Cl, етанолу та розчину K₄Fe(CN)₆. Утворення білого осаду свідчить про наявність Ca²⁺.

Звітна картка. Результати дослідження оформлюємо у звітну картку, зразок якої наведено у табл. 8. Позначення тут засновано на тих самих принципах, що вживаються при записі спостережень, коли вивчаємо властивості відомих об'єктів (розділ "Лабораторна робота 1. Реакції катіонів 1-ї групи", підрозділ "Оформлення записів у лабораторних журналах"). Як і у табл. 5, осад позначасмо як Р, а розчин – як F. Але, оскільки тепер склад об'єкту наперед невідомий, ці позначення доводиться вживати не тільки у стовпчику таблиці "Результат", а й у стовпчику "Об'єкт". Щоб конкретизувати, який саме розчин чи осад вжито, згадані позначення у стовпчику "Об'єкт" супроводжуємо числом – номером операції, у якій здобуто певний осад чи розчин (цей номер запозичуємо із першого стовпчика). Для вихідних осаду та розчину вживаємо номер 0, так що відповідні позначення для них мають вигляд відповідно P0 та F0. Якщо для досліду беремо частину осаду чи розчину, то перед відповідним символом ставимо літеру p (скорочення від англійського "part"). Так з'являються позначення, такі як pF6. Цілком зрозумілими є й припустимі позначення, такі як ½ F6. Структура таблиці ясна із прикладу, табл. 8.

Таблиця 8. Приклад звітної картки для 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 ₂ SO ₄	P білий	Єсть 1-2 група	AgCl, PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄	H ⁺ , HSO ₄ ⁻ , Ca(II)
3	P2	15 моль/л NH ₃	P лишився		PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄	Ag(NH ₃) ⁺ , Cl ⁻
4	F3	3 моль/л HNO ₃	P білий	Єсть Ag ⁺	AgCl	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻
5	P3	6 моль/л NaOH	P лишився		BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄	Pb(OH) ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺
6	F5	НАс	-	pH ≈ 4 ÷ 5	-	Pb ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Ac ⁻
7	pF6	KI	P жовтий	Єсть Pb ²⁺	PbI ₂	Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Ac ⁻ , K ⁺ , I ⁻
		K ₂ CrO ₄	P жовтий		PbCrO ₄	Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Ac ⁻ , K ⁺ , CrO ₄ ²⁻
8	P5	Насичений Na ₂ CO ₃ , t°	P залишився		BaCO ₃ , SrCO ₃ , CaCO ₃ , BaSO ₄	Na ⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻

Таблиця 8 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
9	P8	НАс	P		частина BaSO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , Ac ⁻
10	F9	K ₂ CrO ₄	P жовтий	Єсть Ba ²⁺	BaCrO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ac ⁻ , K ⁺ , CrO ₄ ²⁻
11	F10	Насичений Na ₂ CO ₃	P білий	-	SrCO ₃ , CaCO ₃	Na ⁺ , CO ₃ ²⁻ , K ⁺ , CrO ₄ ²⁻
12	P11	НАс	F	-	-	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ac ⁻ , CO ₂
13	F12	3 моль/л NH ₃	-	pH~7	-	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Ac ⁻
14	pF13	Na ₂ C ₆ O ₆	P цегляно-червоний	Єсть Sr ²⁺	частина BaSO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , Ac ⁻
15	P14	3 моль/л HCl	P → F			Sr ²⁺ , H ₂ C ₆ O ₆ , H ⁺ , Cl ⁻
16	pF13	NH ₄ Cl, C ₂ H ₅ OH, K ₄ Fe(CN) ₆	P білий	Єсть Ca ²⁺	Ca(NH ₄) ₂ {Fe(CN) ₆ }	Sr ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Ac ⁻ , K ⁺ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻

Висновок: у об'єкті виявлено катіони Ag⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ та Ca²⁺.

3-я група катіонів

Соли катіонів 3-ї групи піддаються гідролізові. Соли катіонів Al(III) та Cr(III) із дуже слабкими й легкими кислотами (зокрема, сульфіди й карбонати) гідролізовані повністю й не здатні існувати у водяних розчинах.

Катіонам Zl²⁺ та Al³⁺, із заповненими зовнішніми 8- та 18- електронними оболонками, властива постійна ступінь окиснення. Хром та станум, із змінною ступінню окиснення, дією пероксиду водню у середовищі NaOH окиснюються до CrO₄²⁻ та Sn(OH)₆²⁻. Окисно-відновні властивості проявляються по різному у кислому та лужному середовищі. Відновні властивості Sn(II) посилюються із зростом pH. У середовищі із c(HCl) = 0,53 моль/л маємо такі значення реального потенціалу та умовної константи ЗДМ,

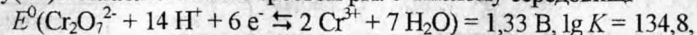
$$E^0(\text{Sn(IV)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn(II)}) = 0,144 \text{ В, } \lg K' = 4,87,$$

а в лужному середовищі маємо

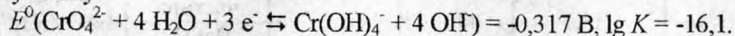
$$E^0(\text{Sn(OH)}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn(OH)}_3^- + 3\text{OH}^-) = -0,93 \text{ В, } \lg K = -31,4.$$

Реакції для станума вивчено недостатньо через різноманітність можливих комплексів: у кислому середовищі маємо лише умовні величини (у реакції зазначено тільки окисний стан), а для лужного деякі довідники не наводять

останню реакцію. У складних сумішах хром(VI) - типовий окисник. Як і для стануму(II), відновні властивості хрому(III) посилюються, а окиснювальні хрому(VI) послаблюються із зростом рН. У кислому середовищі



а в лужному



Усі катіони 3-ї групи утворюють комплекси. Для Zn^{2+} характерні амінокомплекси, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_j^{2+}$, а для $\text{Sn}(\text{IV})$ - хлорокомплекси, SnCl_j^{4-j} , де $j = 1 \div 6$.

Хлориди, нітрати, сульфати катіонів 3-ї групи розчинні у воді. Сполуки катіонів Zn^{2+} , Al^{3+} , $\text{Sn}(\text{II})$ та $\text{Sn}(\text{IV})$ безбарвні, усі сполуки хрому забарвлені: Cr^{3+} синьо-зелений, CrO_4^{2-} жовтий, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ оранжевий.

Лабораторна робота 4. Реакції катіонів 3-ї групи

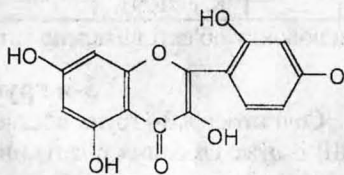
4.1. Алюміній

4.1.1. Осадження $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$, його амфотерність. У пробірку налейте 3 краплі розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ й додайте 3 краплі розчину аміаку. Розчин з осадом поділіть на 2 пробірки. Осади відокремте на центрифугі, промийте. У 1-у пробірку додайте розчин із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, а у 2-у – розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л до розчинення. До розчину в 2-й пробірці додайте рівний об'єм розчину NH_4Cl й нагрійте суміш на водяній бані.

Поясніть спостереження за КЛД для системи $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ - рН. У якому інтервалі рН алюміній(III) практично повністю осаджується? Запишіть рівняння реакцій, урахувавши утворення аніонних гідроксидних комплексів та роль NH_4^+ як катіонної кислоти Бренстеда.

4.1.2. Реакція $\text{Al}(\text{III})$ із морином.

Нанесіть на цупкий фільтрувальний папір краплю насиченого спиртового розчину (бажано нещодавно приготованого) морино, жовтого барвника з екзотичних дерев, підсушіть й нанесіть на неї краплю розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Папір опроміньте ультрафіолетовим (УФ) світлом. Відзначте колір флуоресценції лаку $\text{Al}(\text{OH})_3$ із морином.



4.2. Цинк(II)

4.2.1. Осадження $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ та його амфотерність. Виходячи з розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, здійсніть операції, вказані у досліді 4.1.1 для $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Відзначте схожість та різницю у результатах. Які комплекси цинку(II), що не характерні для алюмінію(III), обумовлюють різницю? Запишіть рівняння реакцій і знайдіть їх $\lg K$. Побудуйте КЛД для $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ - рН.

4.2.2. Реакція $\text{Zn}(\text{II})$ із $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. *Пересторога:* залишки солей ртуті (отрута!), що входить до складу реактиву, зливати у спеціальний посуд.

На годинникове скло нанесіть по краплі розчинів $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, розведеного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, а потім $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCH})_4$. Поверхню годинникового скла потріть скляною паличкою. Через декілька секунд (не більше ніж 2 хв) випадає блакитний осад змішаної фази $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4(s)$ та $\text{CoHg}(\text{SCN})_4(s)$.

4.2.3. Мікрокристалоскопічний варіант реакції. На предметне скло нанесіть краплю розчину ZnCl_2 та краплю розчину із $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л. Трохи нагрійте й обробіть краплею розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCH})_4$.

Утворюються характерні кристали - хрести та дендрити. Якщо концентрація Zn^{2+} мала, та форма кристалів – трикутники та клини. Наявність інших іонів металів змінює вигляд кристалів.



Реакція Zn^{2+} із $\text{Hg}(\text{SCH})_4^{2-}$ в присутності Co^{2+} .

Реакція Zn^{2+} із $\text{Hg}(\text{SCH})_4^{2-}$ й невеликої кількості Cu^{2+} , яка надає осадові блакитного забарвлення. Вживають, щоб виявити як Zn^{2+} , так і Cu^{2+} .

4.2.4. Екстракційне відокремлення комплексу цинку(II) із тіоціанатом. 3 краплі розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ підкисліть рівним об'ємом розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, додайте 3-4 краплі розчину NH_4SCH . Ця суміш не має бути забарвленою (при рожевому забарвленню через домішки заліза(III) у реактивах додайте NaF , маскуючи залізо(III) у стійкі безбарвні комплекси).

До суміші додайте рівний об'єм метилізобутилкетона й енергійно перемішайте. Органічну фазу відберіть піпеткою в окрему пробірку, куди внесіть рівний об'єм розчину із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Перемішайте. Відберіть водяний шар реекстракта, підкисліть його оцтовою кислотою (перевірте середовище) й виявіть $\text{Zn}(\text{II})$, як описано у попередньому пункті. Аналогічні операції здійсніть із розчином $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ й SnCl_2 , щоб переконатись, що вони не дають реакції. Хром(VI) у кислому середовищі окиснює тіоціанат і заважає реакції, але в ході аналізу хром(VI) відокремлюють раніше за цинк(II).

Запишіть рівняння реакції. Чи можна вживати екстракцію і реекстракцію, щоб концентрувати цинк(II)?

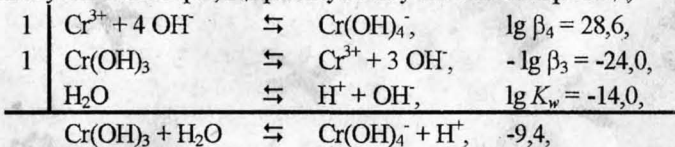
4.3. Хром

4.3.1. **Осадження $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ та його амфотерність.** До 3 крапель розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ у пробірці додайте 3 краплі розчину аміаку. Розчин із осадом поділіть на 2 пробірки. Осади відокремте на центрифугу й промийте. До осаду в 1-й пробірці додайте розчин із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, а в 2-й – розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л до розчинення.

На основі КДД для системи $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ - pH поясніть спостереження. Запишіть рівняння реакцій.

4.3.2. **Окиснення хрому(III) до хрому(VI).** До 2-3 крапель розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ у пробірці поступово додайте розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л до розчинення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$, що випадає спочатку, а потім 2-3 краплі розчину H_2O_2 із масовою часткою 3%. Підігрійте суміш на водяній бані до переходу кольору розчину в жовтий, властивий іонам CrO_4^{2-} .

Зауваження. Щоб визначити можливість окисно-відновного перетворення, розгляньмо реакцію, у якій вихідні реагенти та продукти є переважачими у тій області pH, що реалізується у системі. Наприклад,

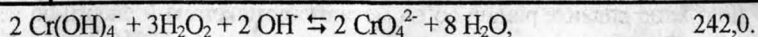
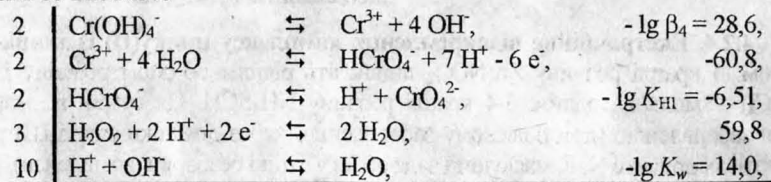


звідки, за ЗДМ,

$$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{Cr}(\text{OH})_3] = 10^{-9,4}, \quad [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] / [\text{Cr}(\text{OH})_3] = 10^{-(9,4 + \text{pH})},$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-] / [\text{Cr}(\text{OH})_3] > 1 \text{ при } \text{pH} > 9,4.$$

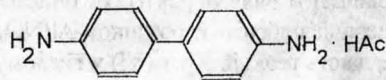
Константу перетворення між переважачими при $9,4 < \text{pH} < 11,65$ продуктами обчислімо із



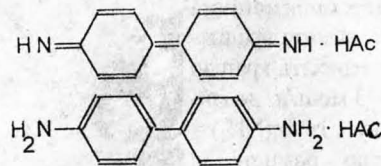
При $\text{pH} > 11,65$ переважачим учасником, замість H_2O_2 , стає HO_2^- .

Які окисники можна запропонувати для окислення хрому(III) у кислому середовищі? Запишіть рівняння реакцій і обчислити їх $\lg K$.

4.3.3. **Реакція CrO_4^{2-} із бензидином.** На фільтрувальний папір нанести краплю попередньо розведеного розчину K_2CrO_4 (1:20), а поруч краплю оцтовокислого бензидину,

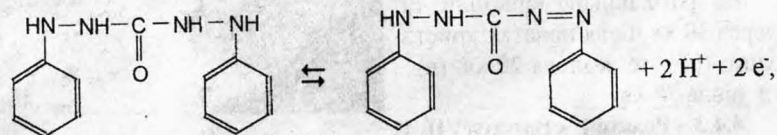


На перетині плям утворюється синє забарвлення "бензидинової сині",

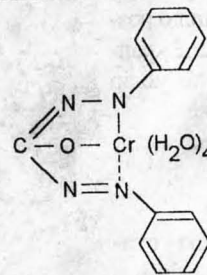


Запишіть рівняння напівреакцій та їх лінійну комбінацію. Простежте аналогію із окисненням гідрохінону в хінгідрон. Чи є "бензидинова синь" характерною реакцією тільки на хром(VI)?

4.3.4. **Реакція CrO_4^{2-} з дифенілкарбазидом.** У пробірку уведіть краплю розчину K_2CrO_4 , долийте доверху водою й вилийте її вміст. Щоб виявити хром (IV), достатньо розведеного розчину, що залишився на стінках. Додайте у пробірку 10 крапель дистильованої води, 1-2 краплі розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л й розчин дифенілкарбазиду до червоно-фіолетового забарвлення. Продукт окиснення реагенту - дифенілкарбазон,



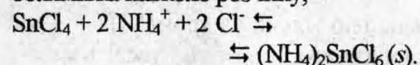
утворює комплекс із незвичайним окисним станом, хромом(II),



4.4. Станум(II) та станум(IV).

4.4.1. **Осадження $\text{Sn}(\text{OH})_2(s)$ та $\text{Sn}(\text{OH})_4(s)$, їх амфотерність.** У окремих пробірках до солянокислих розчинів SnCl_2 та SnCl_4 додайте розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л до виділення білих осадів. Поділіть кожну із суспензій на дві частини, осади відокремте на центрифугу. Перевірте їх розчинність у кислоті та лузі. Запишіть рівняння реакцій, враховуючи, що у вихідних розчинах станум знаходиться у аніонних хлорокомплексах.

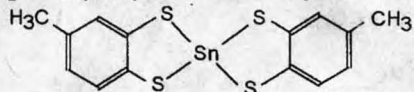
4.4.2. Мікрористалоскопічна реакція. На ретельно вимите предметне скло мікроскопа нанесіть краплю розчину із $c(\text{SnCl}_4) = 3$ моль/л, додайте краплю розчину із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л й краплю розчину із $c(\text{HCl}) = 2$ моль/л. Предметне скло обережно нагрійте, поки не з'явиться облямівка навколо розчину,



Зразок охолодіть, поставте на предметний столик мікроскопу, встановіть збільшення у межах 56 й спостерігайте візуально (можлива фотореєстрація).

На фото подано кристали: (а) – через 10 хв після початку кристалізації; (б) – те ж після 20 хв; (в) – те ж після 30 хв.

4.4.3. Реакція стануму(VI) із дитіолом. До 2 крапель розчину SnCl_4 в пробірку додайте краплю розчину із $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л і по 3 краплі розчину дитіолу. Відзначте колір розчину, обумовлений сполукою

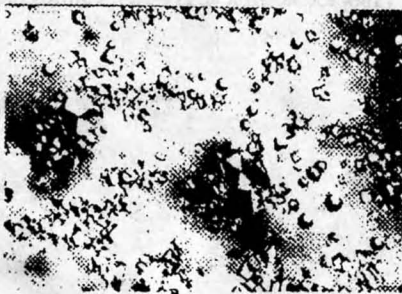
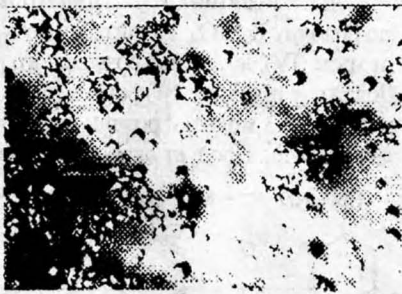


4.4.4. Відновні властивості станума(II). (а) Відновлення бісмуту(III). До 2 крапель розчину SnCl_2 додайте по краплях розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, поки осад, що виділився, не розчиниться.

У окремій пробірці, змішуючи розчини $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ та NaOH , отримайте осад $\text{Bi}(\text{OH})_3(s)$. Змішайте вміст пробірок, відзначити колір осаду.

Запишіть рівняння реакцій перетворення стануму(II) та бісмуту(III) у відповідні гідроксокомплекси та осад гідроксиду, а також окисно-відновні реакції у лужному середовищі.

(б) Відновлення $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, тетрадека-оксододекамолібдофосфату(VI) триамонію. До 2 крапель розчину NaHPO_4 додайте 10 кра-



1 мм

пель молібденової рідини (розчину $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ у азотній кислоті). Після того, як склад пробірки охолідиться, розвести його, додавши 2 мл дистильованої води, й по краплях додайте розчин SnCl_2 . З'являється колоїдна "молібденова синь", що містить молібден у різних ступенях окиснення.

Що легше відновлюється: молібден(VI) у вихідній солі або у гетерополікислотах?

4.4.5. Відновлення стануму(VI). У 2 пробірки вмістити по 5 крапель розчину SnCl_4 і по 2-3 краплі розчину із $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л. У одну із пробірок вмістіть шматочок металевого цинку, а в другу - заліза. Обидва розчини випробуйте на присутність стануму(II) за однією із вивчених Вами реакцій.

Запишіть рівняння реакцій відновлення хлорокомплексів стануму(VI) й обчисліть їх умовні $\lg K'$.

4.4.6. Забарвлення полум'я. В чашку внесіть 1-2 краплі розчину солі станума у будь-якому окисному стані, додайте 5-6 крапель розчину із $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л й шматочок металевого цинку. У велику пробірку налити водопровідної води як охолоджуючого засобу. В рідину, що знаходиться в чашці, встромити дно пробірки і внести на короткий час в безбарвне полум'я газового пальника. На дні пробірки з'являються вогники волошково-синього кольору, що бігають. Слід вносити пробірку в кінець полум'я, неглибоко. Заощаджуйте час, інакше весь станум відновиться до металу продуктами неповного згорання газу, й ефект зникне.

Лабораторна робота 5. Аналіз катіонів 3-ї групи

У систематичному аналізі катіонів розчин, із якого відокремлено 1 – у та 2 – у групи, є сильно кислим. Його нейтралізують, додаючи розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Тоді катіони 3 – 5 – і групи можуть утворювати осаді гідроксидів. Відокремлюючи катіони 3 – і групи від 4 – 5 – і груп, 10 – 15 крапель розчину, що нейтралізований (із осадом, якщо той утворився) вміщують у порцелянову чашку, додають 10 – 15 крапель пероксиду водню й 10 – 15 крапель розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Чашку нагрівають на піщаній бані, перемішуючи та не доводячи до кипіння. При цьому надлишок пероксиду водню розкладається, виділяючи пухирці кисню. Після такої обробки розчин містить оксо- та гідроксосполуки елементів у таких окисних станах: $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Sn}(\text{IV})$, невеликі кількості $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Cd}(\text{II})$, а також $\text{Ca}(\text{II})$ та лужних металів. Осад містить гідроксили катіонів 4 – 5 – і груп й може містити $\text{SnO}(\text{OH})_2(s)$, якщо у об'єкті аналізу є багато стануму. Розчин має бути безбарвним, а при наявності $\text{Cr}(\text{VI})$ – жовтим. Вміст чашки виливають у пробірку й відокремлюють на центрифугі від осаду. Із прозорого розчину виявляють катіони 3 – і групи.

Виявляючи станум, до 2 – 3 крапель цього розчину (його pH має дорівнювати ≈ 1) додайте 2 – 3 краплі розчину дитіолу. Залежно від вмісту станума, при його наявності випадає червоний осад або розчин забарвлюється у червоний колір.

Таблиця 9. Реакції катіонів 3-ї аналітичної групи

Реактиви	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Sn(II), Sn(IV)
NaOH, KOH або NH ₃ , без надлишку	Al(OH) ₃ ↓, білий гель	Cr(OH) ₃ ↓, сіро-зелений або сіро-фіолетовий	Zn(OH) ₂ ↓, білий	Sn(OH) ₂ ↓ або Sn(OH) ₄ ↓, білі
NaOH або KOH у надлишку	Al(OH) ₄ ⁻ , безбарвний розчин	Cr(OH) ₄ ⁻ , зелений розчин	Zn(OH) ₄ ²⁻ , безбарвний розчин	Sn(OH) ₃ ⁻ , Sn(OH) ₅ ⁻ , безбарвні розчини
NH ₃ у надлишку	Al(OH) ₃ ↓, білий гель	Cr(OH) ₃ ↓, сіро-зелений	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ , безбарвний розчин	Sn(OH) ₂ ↓, або Sn(OH) ₄ ↓
H ₂ O ₂ (лужне середовище)	Al(OH) ₄ ⁻ , безбарвний розчин	CrO ₄ ²⁻ , жовтий розчин	Zn(OH) ₄ ²⁻ , безбарвний розчин	Sn(OH) ₅ ⁻ , безбарвний розчин
H ₂ O ₂ (середовище HCl)	Al ³⁺	H ₂ CrO ₆ , синій розчин	Zn ²⁺	SnCl ₆ ²⁻ , безбарвний розчин
Алізарин	Червоний лак	Лак	Лак	Лак
Дигизон із CCl ₄ (сильно лужне середовище)	-	-	Малинові розчини у воді й у CCl ₄	-
(NH ₄) ₂ Hg(SCN) ₄	-	ZnHg(SCN) ₄ ↓, білий, у присутності дуже розведеного розчину Co ²⁺ – голубий	-	-

Якщо станум виявлено, його слід відокремити, бо він заважає реакції виявлення алюмінію із морином. Відокремлюючи станум, до розчину додають (у витяжній шафі) по краплях розчин Na₂S, контролюючи, чи досягнуто надлишку реагенту, крапельною реакцією із нітратом свинцю на фільтрувальному папері. Під час осадження стануму середовище має залишатися кислим.

Схема ходу аналізу катіонів 3-ї групи



Відокремте осад SnS₂(s) й до частини розчину додайте розчин NaAc до pH ≈ 4. На фільтрувальний папір нанесіть 2 – 3 краплі розчину морино, підсушіть, освітіть УФ – випромінювачем й додайте 1 – 2 краплі розчину – або того, що утворився після вилучення SnS₂(s), або того, у частині якого не виявили станум. Про наявність алюмінію свідчить зелена флуоресценція, що не щезає, якщо продукт обробити розчином із c(HCl) = 2 моль/л.

Розчин, що залишився після відокремлення гідроксидів алюмінію та стануму, розділити на 2 частини: одна – щоб виявляти цинк, друга – щоб виявляти хром та арсен. Щоб виявити цинк, до відповідної частини розчину додайте оцтову кислоту до pH = 5 – 7, й нанесіть краплю розчину на годинникове скло. Додайте по краплі розчину Co(NO₃)₂ (дуже розведеного, “для цинку”) й розчину (NH₄)₂Hg(SCN)₄. Поверхню скла потріть скляною паличкою. Не пізніше ніж за 2 хвилини при наявності цинку має випасти голубий (а не яскраво синій!!) осад. Рекомендуємо здійснювати контрольний дослід, порівнюючи результат із одержаним у системі без Zn²⁺ - іона.

Виявляючи хром, на фільтрувальний папір нанесіть краплю розчину що аналізують, а поруч – краплю розчину ацетату бензидину. Синє забарвлення там, де перекриваються плями розчинів, свідчить про наявність хрому.

4-а група катіонів

Катіони 4-ї групи є гідролізованими. Солі Bi(III) та Sb(III) легко гідролізуються у воді аж до осадів основних солей. В умовах відокремлення 3-ї групи від 4-ї та 5-ї (лужне середовище в присутності H₂O₂) утворюються осадки Fe(OH)₃(s), MnO(OH)₂(s), SbO(OH)₃(s). На відміну від сполук катіонів 5-ї групи, вони не розчиняються у аміаку в присутності H₂O₂.

У катіонів Zn²⁺ та Al³⁺, із заповненими зовнішніми 8- та 18- електронними оболонками, постійна ступінь окиснення. Здатними до окисно-від-

Таблиця 10. Реакції катіонів 4-ї аналітичної групи

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

6.3.2. Окиснення Mn²⁺ до MnO₄⁻. У пробірку внесіть краплю розчину Mn(NO₃)₂, додайте дистильованої води до верху пробірки, вміст вилийте й додайте 5 крапель дистильованої води. Краплю розведеного розчину нане-

суть на крапельну пластинку, додайте краплю розчину HAc й декілька кристаликів KIO₄.

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

6.4. Стибій(III) та стибій(V)

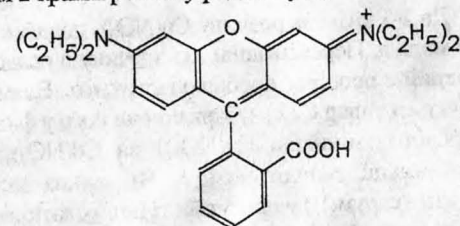
6.4.1. Осадження Sb(OH)₃(s) та SbO(OH)₃(s), їх властивості. До 2 крапель розчинів SbCl₃ або SbCl₅ додайте 2 краплі розчину із c(NaOH) = 6 моль/л. Суспензію розділіть на 2 частини й випробуйте їх розчинність у кислоті й у лугу.

Запишіть рівняння реакцій.

6.4.2. Гідроліз солей стибію(III) та стибію(V). До 2 крапель розчинів SbCl₃ або SbCl₅ додайте потрібний об'єм дистильованої води. Перевірте розчинність осадів, що утворились, у розчині із c(HCl) = 3 моль/л. Якщо необхідно, підігрійте.

Запишіть рівняння реакцій.

6.4.3. Реакція стибію(V) із родаміном. На білу крапельну пластинку нанеси краплю розчину SbCl₅, додайте 2 краплі розчину із c(NaNO₂) = 2 моль/л, потім 2 краплі розчину родаміну Б,



Як впливає NaNO₂ на окисний стан стибію? Запишіть рівняння реакцій.

5-а група катіонів

Катіони 5-ї групи, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Hg²⁺ у лужному середовищі в присутності H₂O₂ (в умовах відокремлення 3-ї групи від 4-ї та 5-ї груп), як і катіони 4-ї аналітичної групи, утворюють осади відповідних гідроксидів та оксигідроксидів, Cu(OH)₂(s), Cd(OH)₂(s), Ni(OH)₂(s), Co(OH)₃(s), Mg(OH)₂(s) та HgO(s). Ці осади, на відміну від катіонів 4-ї аналітичної групи, розчиняються у аміачно-амонійному буфері в присутності H₂O₂, утворюючи амінокомплекси Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Hg(II) та іон Mg²⁺.

У водяних розчинах деякі аквакомплекси катіонів 5-ї групи забарвлені: Co²⁺ рожевий, Ni²⁺ зелений, Cu²⁺ блакитний. Звичайно для таких комплексів, скорочуючи позначення, координовану воду не вказуємо, не записуючи формул типу Co(H₂O)₆²⁺. Випаровуючи розчини або змінюючи розчинник, віднімаємо H₂O із координаційної сфери комплексів, змінюючи забарвлення катіонів. Так, не гідратований Co²⁺ є синім. Катіони 5-ї групи, крім аміно-

та аквокомплексів, здатні утворювати безліч інших комплексів, наприклад HgBr_4^{2-} , CdI_4^{2-} , $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ і т. ін.

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

Лабораторна робота 7. Реакції катіонів 5-ї групи

7.1. Купрум(II), або мідь(II)

7.1.1. **Осадження $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ та його властивості.** У 2 пробірки налити по 2 краплі розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. У одну з них додайте розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, а у іншу по краплях, помішуючи, аміачно-амонійний буфер, поки нова крапля не спричинить більше жодних змін. Осад, що утворився у першій пробірці, розділити на 3 частини й випробувати його розчинність у кислоті, $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, у лузі, $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, у аміачно-амонійному буфері.

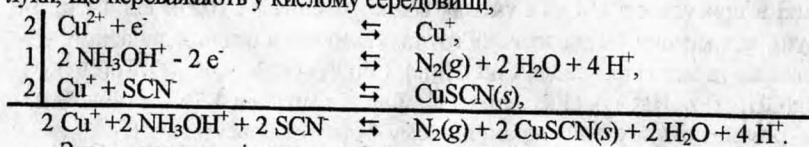
Поясніть Ваші спостереження, записавши рівняння реакцій, знайшовши їх $\text{lg } K$ та побудувавши КЛД для системи $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) - \text{pH}$. Чи можна в умовах відокремлення 3-ї групи катіонів вважати $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ за помітно амфотерний?

7.1.2. **Дія KI .** До 2-3 крапель розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ додайте 3-4 краплі розчину із $c(\text{KI}) = 0,5$ моль/л. Перемішавши, до розчину з осадом додайте рівний об'єм CCl_4 . Закрийте пробірку пробкою і струсніть. Елементний іод, що виділився, екстрагується у шар CCl_4 , забарвлюючи його у фіолетовий колір.

Повторіть дослід, замінивши $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, та $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Запишіть реакції, знайдіть їх $\text{lg } K$. Чи можна застосовувати цю реакцію, щоб виявити купрум(II) у присутності інших катіонів 5-ї групи?

7.1.3. **Осадження тіоціанату купруму(I), $\text{CuSCN}(\text{s})$.** 1-2 краплі розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ підкислити оцтовою кислотою (перевірити середовище), додайте 2 краплі розчину гідроксиламіну солянокислого й 2-3 краплі розчину із $c(\text{KSCN}) = 2$ моль/л. Нагріти на водяній бані, відзначити колір осаду.

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



Зауважимо, що гідроксиламін часто вживають як відновник, звичайно забуваючи про його дволикність, аналогічну спорідненій сполуці – H_2O_2 . Обидві сполуки термодинамічно нестабільні й можуть бути як окисниками, так і відновниками. Гідроксиламін є окисником у лужному середовищі.

7.1.4. **Реакція із $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.** До 1-2 крапель розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину із $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Порівняйте кольори $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{s})$ та аналогічних осадів інших катіонів 5-ї групи, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Запишіть рівняння реакцій.

7.2. Кадмій(II)

7.2.1. **Осадження $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ та його властивості.** До 2-3 крапель розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ прилити 2-3 краплі розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Осад розділити на 2 частини, промити дистильованою водою. Додайте до першої частини розчин із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, до другої – аміачно-амонійний буфер.

Запишіть рівняння реакцій, знайдіть відповідні $\text{lg } K$. Побудуйте КЛД для системи $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) - \text{pH}$. Чи можна в умовах відокремлення 3-ї групи катіонів вважати $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ за помітно амфотерний?

7.2.2. **Реакція із триспіридилзалізо(II) іодидом.** У центрифужну пробірку внесіть краплю розчину триспіридилферум(II) іодиду, поверх неї краплю слабо кислого, нейтрального або аміачного розчину, що містить Cd^{2+} . Осад, що утворюється, відокремте на центрифугі, не перемішуючи розчину.

Запишіть рівняння реакцій. Із великим аніоном CdI_4^- , продуктом іонів кадмію та іодиду, утворює осад великий катіон реагенту, FeDip_3^{2+} (де символом Dip позначено нейтральний ліганд α, α' – дипіридил).

7.3. Нікол(II)

7.3.1. **Осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ та його властивості.** До 1-2 крапель розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Із осадом виконайте такі ж операції, що й з гідроксидом кадмію у п. 7.2.1.

Запишіть рівняння реакцій, знайдіть відповідні $\text{lg } K$. Побудуйте КЛД для системи $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) - \text{pH}$. Чи можна вважати за помітно амфотерний $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ в умовах відокремлення 3-ї групи катіонів?

7.3.2. **Реакція Чугасва.** До 1-2 крапель розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ додайте 3 краплі розчину із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л, декілька кристаликів винної кислоти або її солі (тартрату) й 2-3 краплі спиртового розчину диметилглюксиму (дивись дослід 6.1.2).

Запишіть рівняння реакції осадження внутрішньокмлексної солі, знайдіть відповідний $\text{lg } K$. Яку реакцію феруму(III), домішки якого є можливими у системі, маскують тартрати?

7.4. Кобальт(II)

7.4.1. **Осадження $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s})$ та їх властивості.** У 3 пробірки вмістіть по 2 краплі розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, у першу із них додайте краплю розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, спостерігаючи за зміною забарвлення осаду.

У 1-й пробірці перевірте розчинність рожевого осаду $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$ у розчині із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л. У 2-у додайте краплю розчину H_2O_2 , потім 2-3 краплі розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Перевірте розчинність $\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s})$ у розчині із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л. У 3-ю прилийте по краплях амоніачно-амонійний буфер, поки забарвлення не перестане змінюватись.

Знайдіть $\text{lg } K$ реакцій розчинення $\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s})$ у кислоті у відсутності й присутності H_2O_2 . Зіставте розрахунки із спостереженнями. Знайдіть їх $\text{lg } K$

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, гідроксиду кобальту – рожевою, а гідроксиду кобальту(III) – темно-бурою?

7.4.2. Реакція із іонами тіоціанату. До 3 крапель розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ додайте розчин Na_2HPO_4 або NaF , а потім – розчин NH_4CNS й ацетон. Утворюється синє забарвлення, що обумовлене утворенням комплексів, стійких не у водянному розчині, а у змішаних розчинниках, таких як ацетон-вода.

Запишіть рівняння реакції утворення комплексу $\text{Co}(\text{SCN})_2$. Для чого додають фосфат або фторид (порівняйте із п. 6.1.2)?

7.5. Магній(II)

7.5.1. Осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ та його властивості. У 2 пробірки вмістіть по 3 краплі розчину MgCl_2 . У 1-у додайте 2 краплі розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л у 2-у – 4 краплі амоніачного буферу. Випробуйте розчинність осаду із 1-ї пробірки у розчинах із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та NH_4NO_3 .

Запишіть рівняння реакцій. Поясніть, використовуючи КЛД, чому у аміачно-амонійному буфері осад не утворюється.

7.5.2. Реакція Mg^{2+} із Na_2HPO_4 та NH_3 . У пробірці змішайте 2 краплі розчину MgCl_2 , 2 краплі розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та 2 краплі насиченого розчину Na_2HPO_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 NH_3 та HPO_4^- , знайдіть її Іг К.

7.5.3. Мікроскопоскопічний варіант попередньої реакції. На предметне скло нанесіть краплю розчину MgCl_2 й краплю розчину NH_4Cl . Обробіть випарами аміаку, перевернувши скло краплями вниз. Внесіть у краплю кристалик Na_2HPO_4 й під мікроскопом розгляньте кристали $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що утворились. Форма кристалів різна, відповідно до того, чи є кристалізація повільною (із розведених розчинів) або швидкою (з концентрованих розчинів).

7.5.4. Реакція Mg^{2+} із магнезоном. До 5 крапель розведеного розчину MgCl_2 додайте 2-3 краплі розчину магнезону (*m*-нітробензол-



азорезорцину) й струсіть. Якщо розчин забарвлюється у жовтий колір (ознака кислого середовища), додайте декілька крапель розчину NaOH . Зверніть увагу на різницю забарвлення магнезону в розчині й у адсорбаті на $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$.

7.5.5. Відокремлення Mg^{2+} від інших катіонів 5-ї групи. До 2 крапель розчину MgCl_2 додайте 5 крапель розчину NaF . Желеподібний осад, що випав, відокремте на центрифугі й розчиніть у розчині борної кислоти. До здобутого розчину додайте розчин NaOH , щоб середовище стало лужним, а потім 2-3 краплі розчину магнезону.

Здійсніть аналогічні операції із сумішшю катіонів 5-ї групи, що не містить магнію(II).

Запишіть рівняння реакцій, беручи до уваги, що внаслідок взаємодії фторидів із борною кислотою утворюються стійкі гідроксофторидні комплекси бору, $\text{B}(\text{OH})_3\text{F}_4^-$. Про що свідчить зміна забарвлення магнезону?

7.6. Меркурій(II). Попередження: залишки препаратів ртуті (отрута!!!) зливати у спеціальну банку. Із практикуму для студентів біологічного факультету вилучено наступні досліді.

7.6.1. Осадження $\text{HgO}(s)$ та його властивості. До 3-4 крапель розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ додайте 3-4 краплі розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Осад промийте, відокремте, розділивши на 2 пробірки, й випробуйте його розчинність у розчині із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л та амоніачно-амонійному буфері (розчині з близькими концентраціями NH_3 та NH_4NO_3).

Запишіть рівняння реакцій. Яка роль NH_4^+ у процесі розчинення?

7.6.2. Реакція із KI. До 5 крапель розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину KI, потім подвійний об'єм розчину із $c(\text{KOH}) = 6$ моль/л та 2-3 краплі розчину NH_4Cl .

Запишіть рівняння реакцій. У останній реакції (Несслера на NH_3) продуктом є $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$. Побудуйте КЛД для системи $\text{HgI}_2(s) - \text{pI}$.

7.6.3. Відновлення Hg^{2+} до металічного ртуті. До 2 крапель розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ додайте 8 крапель амоніачно-амонійного буферу й такий самий об'єм розчину $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, що попередньо нейтралізований розчином із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Якщо у суміші $\text{pH} \neq 9$, додайте ще аміачно-амонійного буферу. Розчин нагрійте. Відзначте утворення осаду та виділення газу. Перевірте повноту перетворення, додавши свіжу порцію нейтрального розчину $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Перевірте, чи розчиняється осад у розчині із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л.

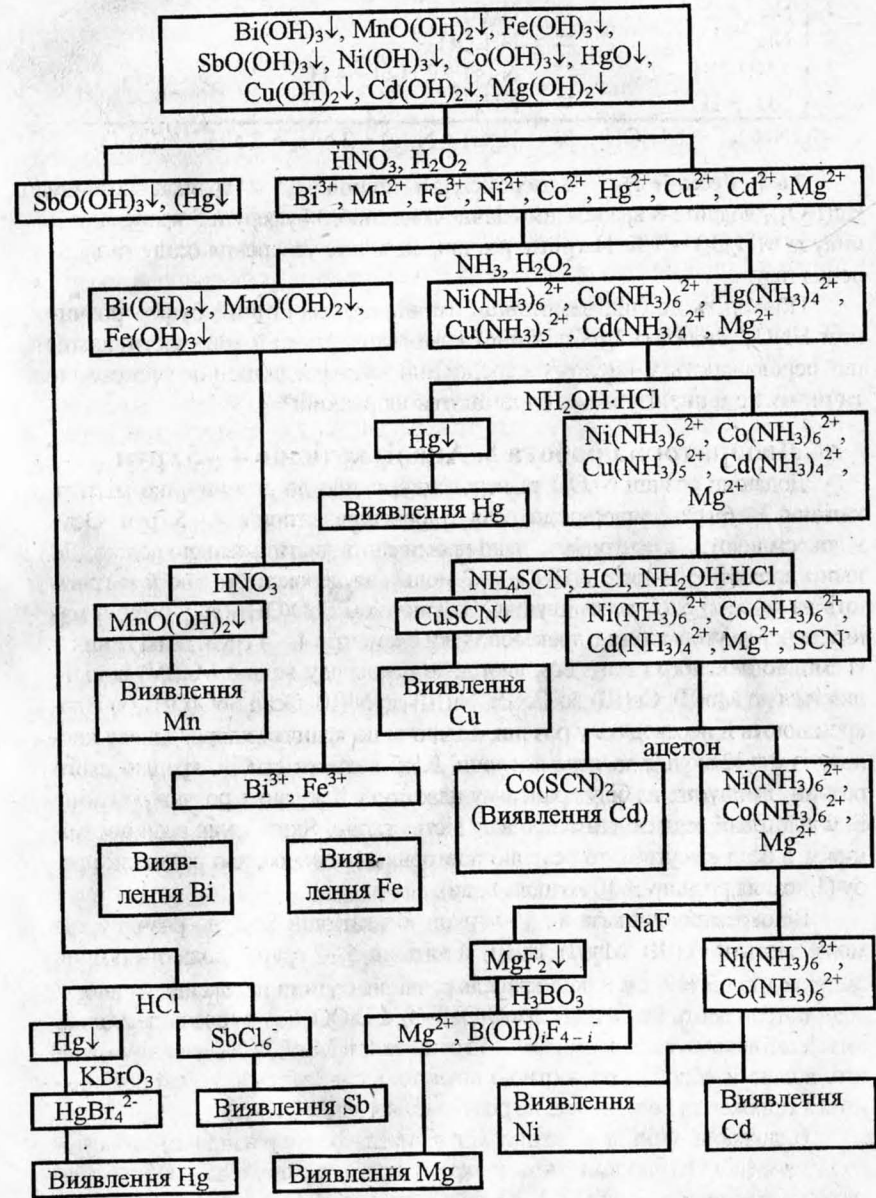
Аналогічний дослід здійсніть із амоніачно-амонійним розчином суміші інших катіонів 5-ї групи. Якщо утвориться осад, відзначте його колір та випробуйте розчинність у $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л.

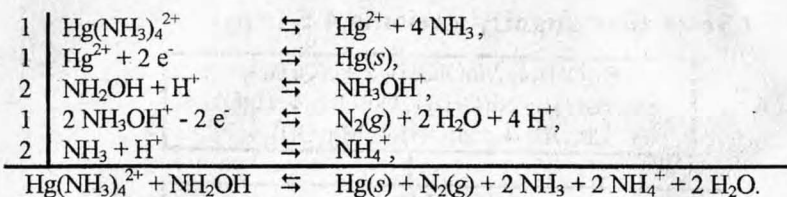
Знайти Іг К лінійної комбінації реакцій між частинками, що переважають у амоніачно-амонійному середовищі,

Таблиця 10. Реакції катіонів 5-ї аналітичної групи

Реактив	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Mg ²⁺
NH ₃ без надлишку	(Cu(OH) ₂) ₂ SO ₄ ↓, блакитно-зелений	Co(OH)Cl ↓, синій	(Ni(OH) ₂) ₂ SO ₄ ↓, світло - зелений	Cd(OH) ₂ ↓, білий	(HgNH ₂)Cl ↓, білий	Mg(OH) ₂ ↓, білий
NH ₃ , надлишко	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ , яскраво - синій	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ , жовто - бурий	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ , синій	Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ , безбарвний	Hg(NH ₃) ₄ ²⁺ , безбарвний	Mg(OH) ₂ ↓, білий
NaOH, KOH,	Cu(OH) ₂ ↓, блакитний	Co(OH) ₂ ↓, рожевий	Ni(OH) ₂ ↓, світло - зелений	Cd(OH) ₂ ↓, білий	HgO ↓, жовтий	Mg(OH) ₂ ↓, білий
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Cu ₂ [Fe(CN) ₆] ↓, чорвоно - бурий	Зелений осад змінного складу	Біло-зелений осад змінного складу	Cd ₂ [Fe(CN) ₆] ↓, білий	Hg ₂ [Fe(CN) ₆] ↓, жовтий	
Реактив Чугасва	Розчинна сполука бурого кольору		Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂ ↓, яскраво - червоний			
Оксидики		Co(III)				
Відновники	Сполуки Cu(I), або елементний Cu(0)				Сполуки Hg ₂ ²⁺ , осад Hg ↓	

Схема ходу аналізу катіонів 4-5-ї груп





7.6.4. Реакції Hg^{2+} із пероксидом водню. До 2 крапель розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ додайте 8 крапель амоніачно-амонійного буферу й 5 крапель розчину із $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$. Нагрійте розчин, відзначте утворення осаду та виділення газу.

Повторіть дослід, замінивши амоніачно-амонійний буфер розчином HNO_3 . Знайдіть 1g *K* лінійної комбінації реакцій між частинками, що переважають у кислому середовищі. Які ускладнення у систематичному ході аналізу може спричинити ця реакція?

Лабораторна робота 8. Аналіз катіонів 4 – 5 груп

Додаючи розчин NaOH та пероксиду водню до розчину, що містить катіони 3 – 6 груп, утворюємо осад гідроксидів катіонів 4 – 5 груп. Осад відокремлюють на центрифугу, двічі промивають дистильованою водою. До нього додають розчин із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та пероксид водню й нагрівають на водяній бані, перемішуючи. За винятком $\text{SbO}(\text{OH})_3(s)$, у розчин мають перейти усі оксо- та гідроксополуки елементів 4 – 5 груп, деякі із них – із зміною окисного стану, оскільки дією пероксиду водню $\text{Mn}(\text{IV})$ відновлюється до $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ до $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{III})$ до $\text{Ni}(\text{II})$. Осад $\text{SbO}(\text{OH})_3(s)$ відокремлюють й переводять у розчин, додаючи по краплях хлороводневу кислоту із $c = 12$ моль/л та перемішуючи. Щоб виявити стибій, краплю цього розчину вміщують на білу крапельну пластинку й додають розчин родаміну Б. Фіолетовий осад свідчить про наявність стибію. Якщо колір розчину змінився, а осад відсутній, то реакцію повторюють, попередньо розвівши пробу (1 крапля розчину + 10 крапель води).

Відокремлюючи катіони 4 - і групи від катіонів 5 - і, до розчину, що може містити $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$ й катіони 5 - і групи, додають розчин амоніаку до $\text{pH} \approx 9$, ще й по 5 крапель розчинів соди та пероксиду водню. У осад потрапляють $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$, $\text{MnO}(\text{OH})_2(s)$ й $\text{BiOOH}(s)$. У розчині залишаються амінокомплекси катіонів 5 - і групи та іон Mg^{2+} . Осад двічі промивають водою й обробляють азотною кислотою, $c = 3$ моль/л, у якій розчиняються гідроксиди Fe та Bi , але не розчиняється $\text{MnO}(\text{OH})_2(s)$.

Виявляючи манган, невелику кількість (на кінчику палички) промитого осаду $\text{MnO}(\text{OH})_2(s)$ вміщують у окрему пробірку, приливають 5 – 6 крапель дистильованої води, 2 – 3 краплі розчину із $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л та декілька кристаликів KIO_4 . Пробірку нагрівають на водяній бані. Якщо

з'явиться осад, його відокремлюють на центрифугу. Малинове забарвлення розчину свідчить про наявність мангану.

Виявляючи ферум, до 5 – 7 крапель азотнокислого розчину, що може містити ферум(III) та бісмут(III), додають декілька крапель розчину KSCN . Червоне забарвлення розчину свідчить про наявність феруму.

Виявляючи бісмут, до іншої частини того ж розчину додайте по краплях розчин KI . Якщо у пробі є бісмут, то випадає чорний осад $\text{BiI}_3(s)$, що із подальшим додаванням розчину реактиву розчиняється із утворенням комплексів оранжевого кольору. Якщо бісмуту мало, то чорний осад може й не випасти, а лише спостерігається забарвлення розчину.

До розчину амоніачних комплексів катіонів 5 – і групи, що звільнений від пероксиду водню через нагрівання на киплячій водяній бані, додають розчин хлориду гідроксиламіну. Якщо у пробі наявний меркурій(II), то він виділяється як сірий осад відновленого металічного меркурію. Цей осад відокремлюють, а до розчину, підкисленому оцтовою кислотою до $\text{pH} = 4 - 5$, додають розчини хлориду гідроксиламіну та KSCN . Купрум, якщо він наявний, осаджується як $\text{CuSCN}(s)$ білого кольору. Осад відокремлюють й додають до нього концентрований розчин NH_3 ($c = 15$ моль/л). Утворення синього забарвлення підтверджує наявність купруму.

Щоб виявити нікол, кобальт та кадмій, використовують окремі порції розчину, із якого у попередніх операціях відокремили купрум.

Виявляючи кобальт, до порції розчину додайте рівний об'єм ацетону. Синє забарвлення свідчить про наявність кобальту.

Виявляючи нікол, до іншої порції розчину додайте розчин амоніаку до слабкого запаху, а потім – розчин диметилглюксиму. Утворення малинового осаду чи малинове забарвлення розчину (в залежності від вмісту) свідчить про наявність ніколу.

Виявляючи кадмій, у центрифужну пробірку внести краплю розчину триспиридилферум(II) іодиду, поверх неї, не перемішуючи, краплю досліджуваного розчину. При наявності кадмію утворюється червоний осад, який можна відокремити на центрифугу.

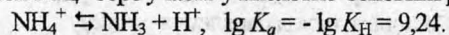
Відокремлюючи та виявляючи магній, до решти розчину додайте рівний об'єм розчину NaF . Якщо випадає желеподібний осад, його відокремити на центрифугу, промити й розчинити, додаючи розчин борної кислоти. До здобутого розчину додайте розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л до лужного середовища, й потім 2 – 3 краплі розчину магнезону. Синє забарвлення осаду свідчить про наявність магнію.

6-а група катіонів

Сполуки катіонів Na^+ , K^+ та NH_4^+ , як правило, добре розчинні у воді та інших полярних розчинниках. Саме тому для цієї групи відсутній груповий реагент. Лише із деякими великими за розміром аніонами 6-ї групи утворюють малорозчинні сполуки, наприклад, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}\{\text{Co}(\text{NO}_2)_6\}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SbO}_4$,

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Тому реагенти із відповідними аніонами використовують, щоб виявити катіони 6-ї групи. Ці сполуки схильні до утворення пересичених розчинів, тому у відповідних методиках виявлення потрібне ретельне перемішування розчинів, іноді потирання стінок посуду скляною паличкою, щоб утворити центри кристалізації. Характерну форму кристалів застосовують у мікрокристалоскопічних реакціях.

Катіони Na^+ , K^+ та NH_4^+ є безбарвними. Іони Na^+ та K^+ не беруть участі у кислотно-основних перетвореннях (інакше кажучи, не піддаються "гідролізові"), а іон NH_4^+ бере участь у кислотно-основній рівновазі



Катіони 6-ї групи не схильні відігравати роль комплексоутворювачів, проте можуть входити до зовнішньої сфери комплексних сполук.

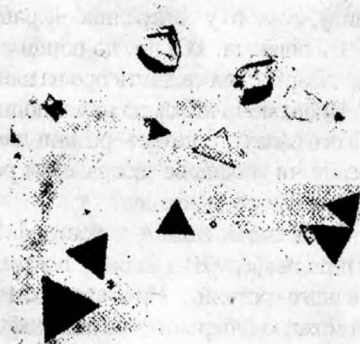
Ступінь окиснення іонів Na^+ та K^+ є сталою, вони не беруть участі у окисно-відновних реакціях. Катіон NH_4^+ окиснюють лише досить сильні окисники, як хлорна вода, "царська горілка", тощо (тут продуктом є елементний нітроген).

Щоб виявити Na^+ та K^+ , зручно використовувати забарвлення полум'я.

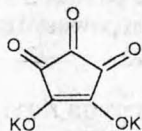
Лабораторна робота 9. Реакції катіонів 6-ї групи

9.1. Натрій

9.1.1. Мікрокристалоскопічне виявлення Na^+ . На сухе предметне скло нанести краплю розчину NaCl , випарити, охолодити. Поряд нанести краплю розчину реагенту діоксоуран(VI) ацетату, UO_2Ac_2 , з'єднати її із залишками першої краплі. Через хвилину розглянути під мікроскопом зеленкувато-жовті або безбарвні тетраедричні або октаедричні кристали $\text{NaAc} \cdot \text{UO}_2\text{Ac}_2$, що утворились.



9.1.2. Реакція з кроконатом калію, $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$. До 2-3 крапель розведеного розчину NaNO_3 у порцеляновій чашці додайте рівний об'єм розчину кроконату калію,



Випарити розчин на піщаній бані. На стінках чашки з'являється червона смужка осаду подвійної солі NaKC_5O_5 .

Повторіть дослід, замінивши NaNO_3 на NH_4NO_3 . Чи заважають іони амонію реакції виявлення калію?

9.2. Калій

9.2.1. Реакція з гідротартратом натрію, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. До 4-5 крапель розчину KNO_3 додайте рівний об'єм розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Щоб пришвидшити утворення білого осаду $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6(s)$, слід внутрішні стінки пробірки потерти скляною паличкою або збовтати її вміст.

Розділивши осад на 4 частини, перевірте його розчинність у гарячій дистильованій воді та розчинах із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, $c(\text{HAc}) = 0,5$ моль/л.

Повторіть дослід, замінивши NH_4NO_3 на KNO_3 .

Запишіть рівняння реакцій. Використовуючи КЛД для системи $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6(s)$ - рН, визначте діапазон рН, що є оптимальним для осадження $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6(s)$.

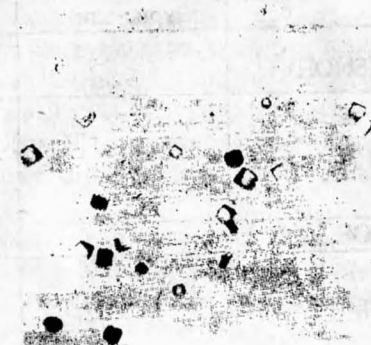
9.2.2. Реакція із $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. До 1-2 крапель розчину KNO_3 додайте рівний об'єм розчину $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$.

Відзначте колір $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6(s)$. Повторіть дослід, замінивши KNO_3 на NH_4NO_3 .

9.2.3. Реакція із тетрафенілборатом натрію. До 1-2 крапель нейтрального або слабко кислого розчину KNO_3 додайте рівний об'єм розчину $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Запишіть рівняння реакції осадження $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(s)$. Повторіть дослід, замінивши KNO_3 на NH_4NO_3 . Чи заважає NH_4^+ виявленню K^+ за реакціями 9.2.1 – 9.2.3?

9.2.4. Мікрокристалоскопічне виявлення K^+ . На чисте, сухе предметне скло нанести краплю розчину солі K^+ , випарити насухо, охолодити й обробити краплею розчину $\text{Na}_2\text{Pb}\{\text{Cu}(\text{NO}_2)_6\}$, гексанітрокупрата(II) натрію – плюмбуму. Через хвилину чорні кубічні кристали $\text{K}_2\text{Pb}\{\text{Cu}(\text{NO}_2)_6\}$, що утворились, розглянути під мікроскопом.



9.3. Амоній

9.3.1. Реакція NH_4^+ з гідроксидами натрію або калію. До 2 крапель розчину NH_4Cl додайте рівний об'єм розчину NaOH або KOH . Пробірку нагрійте на водяній бані. Не торкаючись стінок, на яких може бути лужний розчин, внести стрічку вологого червоного лакмусового паперу у випари. Про що свідчить зміна кольору лакмусового паперу?

Запишіть рівняння реакції

9.3.2. Реакція NH_4^+ із реактивом Несслера. До 1-2 крапель попередньо розведеного розчину NH_4Cl додайте 1-2 краплі розчину реактиву Несслера. Утворюється червоно-бурий осад $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}(s)$.

Нагадуємо, що розчини із вмістом ртуту слід збирати у спеціально призначеній банці.

9.3.3. Вилучення NH_4^+ . Розчин об'єкту, із якого слід вилучити NH_4^+ , вмістити в чашку, підкислити декількома краплями розчину із $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л, випарити насухо, сухий залишок прожарити, поки сіль амонію, NH_4Cl , повністю не сублимується (проба із реактивом Несслера (дослід 9.3.2)).

Запишіть рівняння реакції. Яким реакціям виявлення завдає амоній? Як використати вивчену операцію, аналізуючи катіони 6-ї групи?

Таблиця 12. Реакції катіонів 6-ї аналітичної групи

Реактив	K^+	Na^+	NH_4^+
$\text{NaHC}_4\text{O}_4\text{O}_6$, гідротартрат натрію	$\text{KHC}_4\text{O}_4\text{O}_6\downarrow$, білий		$(\text{NH}_4)\text{HC}_4\text{O}_4\text{O}_6\downarrow$, білий
$\text{Na}_3\{\text{Co}(\text{NO}_2)_6\}$	$\text{K}_2\text{Na}\{\text{Co}(\text{NO}_2)_6\}\downarrow$, жовтий		$(\text{NH}_4)_2\text{Na}\{\text{Co}(\text{NO}_2)_6\}\downarrow$, жовтий
$\text{Na}_2\text{Pb}\{\text{Cu}(\text{NO}_2)_6\}$	$\text{K}_2\text{Pb}\{\text{Cu}(\text{NO}_2)_6\}\downarrow$, чорний (кубічні кристали)		$(\text{NH}_4)_2\text{Pb}\{\text{Cu}(\text{NO}_2)_6\}\downarrow$, чорний (кубічні кристали)
$\text{K}\{\text{Sb}(\text{OH})_6\}$		$\text{Na}\{\text{Sb}(\text{OH})_6\}\downarrow$, білий	
UO_2Ac_2		$\text{NaAc}\cdot\text{UO}_2\text{Ac}_2\downarrow$, зеленкувато – жовтий (тетра- едри)	
NaOH , KOH			$\text{NH}_3(g)$
$\text{K}_2\{\text{HgI}_4\} + \text{KOH}$			$(\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}\downarrow$, червоно – бурий, аморфний

Лабораторна робота 10. Аналіз катіонів 6 – ї групи

Послідовність операцій аналізу суміші катіонів 6-ї групи обумовлено такими факторами:

- присутність катіону NH_4^+ завдає виявленню катіону K^+ усіма реактивами та катіону Na^+ реактивом $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$;

- реакції виявлення катіону NH_4^+ дією лугів при нагріванні та реактивом Несслера є специфічними;

- реакції виявлення катіону Na^+ дією діоксиуранацетату є специфічною.

Зважаючи на це, сформулюємо особливості ходу аналізу:

Аналіз суміші катіонів 6-ї групи (нітратів, хлоридів або сульфатів):

1. Для аналізу слід одержати водяний розчин суміші.

2. Визначити середовище у розчині об'єкту аналізу; для цього краплю розчину наносимо скляною паличкою на смужку індикаторного паперу, порівнюємо її колір із шкалою й визначаємо рН; слабкокисло середовище може бути обумовленим наявністю катіону NH_4^+ .

3. *Виявлення катіону NH_4^+ .*

а) Проба на присутність катіону NH_4^+ дією луку при нагріванні (дивись дослід 9.3.1).

б) Проба на присутність катіону NH_4^+ дією реактиву Несслера (дивись дослід 9.3.2).

На основі цих проб вирішують, чи є катіон NH_4^+ у пробі.

4. *Вилучення катіону NH_4^+ , якщо він виявлений.*

а) 5 – 6 крапель розчину об'єкту вмістити у порцеляновий тигель № 1 чашку, випарити й прожарити сухий залишок, поки "білий дим" не припинить виділятися (дивись дослід 9.3.3).

б) Перевірити повноту вилучення NH_4^+ , охолодивши тигель, перенісши декілька кристалів сухого залишку в пробірку, розчинивши їх у 1 – 2 краплях дистильованої води й 2 – 3 краплі реактиву Несслера; якщо утворюється червоно-бурий осад, то NH_4^+ вилучений не повністю, й сухий залишок слід додатково прожарити сухий, повторивши потім описану пробу.

5. *Виявлення катіону K^+ .* До сухого залишку, що здобутий після операції 4, додайте 3 – 4 краплі дистильованої води, щоб розчинити залишок. Розчин має бути прозорим. Звичайно, якщо NH_4^+ не виявлено, замість цього розчину у подальшому використовують частину розчину, здобутого після операції 1.

Краплю розчину переносять у пробірку й здійснюють пробу на присутність катіону K^+ із гідротартратом натрію, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, або гексанітрокобальт(III)атом натрію, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (дивись дослід 9.2.1 та 9.2.2), або мікрокристалоскопічну пробу із $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (дивись дослід 9.2.4).

На основі цих проб приходимо до висновку про наявність або відсутність катіону K^+ .

6. *Виявлення катіону Na^+ .* Використовуючи інші краплі розчину, такого, як і у пробі 5, здійснюють мікрокристалоскопічну пробу на присутність катіону Na^+ із діоксиуранацетатом, UO_2Ac_2 (дивись дослід 9.1.2), або із кроконатом калію, $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ (дивись дослід 9.1.1).

На основі цих проб приходимо до висновку про наявність або відсутність катіону Na^+ .

Аналіз катіонів 6-ї групи із суміші катіонів усіх груп. Аналіз починаємо із виявлення катіону NH_4^+ .

Щоб аналізувати інших катіонів не заважали катіони 1-5 груп, останні можна відокремити, утворивши нейтральне середовище розчину доданками HCl або NH_3 , а потім додаючи розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до повноти осадження відповідних карбонатів або гідроксидів. Розчин відокремлюємо, випаровуємо й прожарюємо, щоб розкласти й вилучити сполуки амонію. Залишок розчиняємо у воді та із розчину виявляємо Na^+ та K^+ , як описано вище.

Зауважимо, що у сірководневій схемі систематичного аналізу катіонів повертатися до первинного розчину непотрібно, бо сторонні катіони вилучаються група за групою, поки у останній не залишиться Na^+ та K^+ , до якого додається лише NH_4^+ із групових реактивів.

Аніони

Для аніонів характерне велике різноманіття хімічних властивостей. Деякі з них здатні до окисно-відновних перетворень (табл. 12), так що в розчинах можуть бути несумісними, й розкладатися при підкисленні з утворенням газоподібних продуктів (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^-), тощо. Це утруднює 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, уникаємо його підкислення, бо воно може істотно змінити аніонний склад. А такі сильні окисники, як MnO_4^- , несумісні з відновниками навіть у лужному середовищі. Реагенти для випробувань на окисно-відновні властивості аніонів (дивись нижче, досліди 11.1.3 та 11.1.4), наведено у табл. 12.

Таблиця 12. Окисно-відновні властивості аніонів

Групова ознака	Аніони	Реагент
Окисники	CrO_4^{2-} , NO_2^- , IO_3^- , ClO_3^- , AsO_4^{3-}	$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
	CrO_4^{2-} , NO_2^- , IO_3^- , ClO_3^-	$\text{MnCl}_2 + \text{HCl}$
Відновники	Cl^- , Br^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , (NO_2^-)	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
	SO_3^{2-} , S^{2-}	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{крохмаль}$
Індиферентні	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	-

Якщо вихідним об'єктом для аналізу – тверда речовина, то перш за все його 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_2CO_3 й нагрівають, перемішуючи. Аніон CO_3^{2-} створює лужне середовище, а у мало розчин-

них солях об'єкту конкурує за катіони, утворюючи малорозчинні карбонати й вивільняючи аніони із цих солей. Розчин, що утворюється, 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.

Ми застосовуємо аналіз аніонів за Добінсом, пристосований до практикуму І.У.Мартинченком та М.П.Комарем. Груповими реактивами, що осаджують солі відповідних аніонів, є ацетати кальцію, барію, кадмію та аргентуму (табл. 13). Додаючи їх, уводимо в систему іон ацетату. Отже, вміст останнього у системі слід виявляти у окремій порції об'єкту, до якої ще не додавали групових реагентів.

Таблиця 13. Класифікація аніонів за реакціями осадження

№ групи	Реагент, що додають, утворюючи осад	Склад групи
1	$c(\text{CaAc}_2) = 0,5$ моль/л	SiO_3^{2-} , SiF_6^{2-} , IO_3^- (1-а підгрупа)
		CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{As}(\text{OH})_4^-$, AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , IO_3^- (2-а підгрупа)
2	$c(\text{BaAc}_2) = 0,5$ моль/л	SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$
3	$c(\text{CdAc}_2) = 0,5$ моль/л	S^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$
4	AgAc , насичений	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-
5	-	NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^-

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 11. РЕАКЦІЇ АНІОНІВ

11.1. Попередні випробування

11.1.1. Визначення рН розчину. Оцінюючи рН, нанесімо краплю розчину на смужку універсального індикаторного паперу. Якщо рН > 7, то у розчині можлива присутність усіх аніонів, що ми вивчаємо. Якщо ж рН < 2, то у розчині відсутні аніони слабких летких кислот: CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

11.1.2. Проба на присутність аніонів нестійких кислот. До 5-6 крапель розчину додати 3-4 краплі розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л й спостерігати, чи виділяються пухирці газу, якщо розчин обережно струснути. Якщо газ виділяється, то можлива присутність аніонів CO_3^{2-} чи SO_3^{2-} . Якщо з'являється каламуть, можлива наявність іонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ або суміші іонів SO_3^{2-} та S^{2-} (дивись дослід 11.14.4).

11.1.3. Проби на присутність аніонів-відновників.

а) До 3-4 крапель розчину додати 1-2 краплі розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, 1-2 краплі розчину I_2 у KI та 6-8 крапель розчину крохмалю. Якщо розчин знебарвлюється, то можлива присутність іонів SO_3^{2-} чи $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

б) До 3-4 крапель розчину, що підкислений рівним об'ємом розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, додати 1-2 краплі розчину KMnO_4 . Якщо KMnO_4 знебарвлюється, то можлива присутність іонів SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- та Br^- . Останні, окиснюючись, переходять відповідно у I_2 та Br_2 , і з'являється відповідне забарвлення.

11.1.4. Проби на присутність аніонів-окисників. Для проб використовуємо декілька крапель розчину.

(а) Додаємо розчин HCl до кислій реакції, 3-4 краплі CCl_4 , 1-2 краплі розчину KI . Шар CCl_4 забарвлюється вільним іодом, якщо присутні CrO_4^{2-} , NO_2^- , IO_3^- , ClO_3^- або AsO_4^{3-} .

(б) Додаємо 10-15 крапель розчину MnCl_2 у HCl із $c = 12$ моль/л. Суміш нагріваємо на киплячій водяній бані. Утворення темно-бурого MnCl_5^{2-} свідчить про присутність CrO_4^{2-} , NO_2^- , IO_3^- , ClO_3^- .

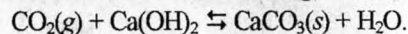
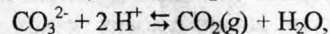
11.2. Реакції іону борату, $\text{B}(\text{OH})_4^-$

11.2.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки додайте по декілька крапель розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ та додайте у них розчини відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Відзначте кількість та колір осадів та випробуйте їх розчинність у розчинах із $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 3$ моль/л та $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л.

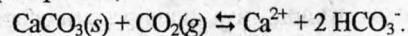
11.2.2. Декілька крапель розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ випаровують у чашці насухо, змочують краплею концентрованої H_2SO_4 , додають CH_3OH й підпалюють. Утворюється борно-метиловий ефір, що забарвлює край полум'я у зелений колір.

11.3. Реакції іону карбонату, CO_3^{2-}

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



Із великим надлишком $\text{CO}_2(\text{g})$ каламуть поступово щезає, бо утворюється розчинний гідрокарбонат,

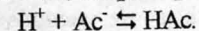


Підкислюючи розчин із SO_3^{2-} чи $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, утворюємо $\text{SO}_2(\text{g})$, від якого вапняна вода також мутніє. Тому ці іони попередньо окиснюють у лужному середовищі до SO_4^{2-} , або перед підкисленням вводять розчин H_2O_2 (масова частка 3%).

У пробірку з газовідвідною трубкою вміщують декілька крапель розчину Na_2CO_3 та рівний об'єм розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої введено у іншу пробірку, з вапняною водою. Які Ваші спостереження?

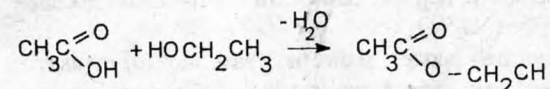
11.4. Реакції іону ацетату, CH_3COO^-

11.4.1. У пробірку вміщують 3-4 краплі розчину NaAc , додають рівний об'єм розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, перемішують, трохи підігривають. Утворюється оцтова кислота, з характерним запахом,



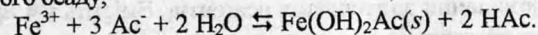
11.4.2. У пробірку вміщують 3-4 краплі розчину NaAc , додають 3-4 краплі концентрованої H_2SO_4 й рівний об'єм етанолу, нагрівають на водяній бані 2-3 хв й швидко виливають суміш у стакан із холодною дистильованою водою. Спостерігають за виглядом та запахом компонентів суміші.

Спирти (зокрема етанол) у середовищі H_2SO_4 утворюють з оцтовою кислотою складні ефіри (тут – етилацетат), малорозчинні у воді та з характерним запахом,



11.4.3. У пробірку вміщують 2-3 краплі розчину NaAc , додають рівний об'єм розчину FeCl_3 , розводять у 2-3 рази дистильованою водою і нагрівають.

Хлорид феруму(III) утворює ацетатний комплекс феруму червоно-бурого кольору, що від слабкого нагрівання гідролізується з утворенням червоно-бурого осаду,



11.5. Реакції іону тиоціанату, SCN^-

11.5.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки вмістять по декілька крапель розчину KSCN та додайте у них розчини відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc .

Випробуйте розчинність осаду $\text{AgSCN}(\text{s})$ у розчинах із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л та концентрованому розчині NaCl . Рідину, що одержана у останньому досліді, відокремте від осаду та додайте до неї краплю розведеного розчину FeCl_3 . Відзначте колір розчину.

Запишіть рівняння реакцій, розрахуйте їх константи рівноваги. За їх величинами поясніть, чому у останній реакції вживають саме концентрований розчин NaCl .

11.5.2. Реакція Fe^{3+} із тиоціанатом. Пригадайте дослід 6.1.3.

11.5.3. Руїнування іону SCN^- прожарюванням. Вмістять у чашку декілька кристаликів KSCN й ретельно прожарте. Охолодіть, розчиніть у воді й пробкою із FeCl_3 впевніться, що іон SCN^- повністю відсутній.

11.6. Реакції іону силікату, SiO_3^{2-}

11.6.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки додайте по декілька крапель розчину Na_2SiO_3 та додайте у них розчини відповідно

CaAc₂, BaAc₂, CdAc₂ та AgAc. Випробуйте розчинність осадів у розчинах із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.6.2. Осадження гелю силіцевої кислоти. Розведіть водою декілька крапель розчину Na₂SiO₃, додайте рівний об'єм розчину NH₄Cl й нагрійте на киплячій водяній бані. Відзначте зовнішній вигляд осаду та випробуйте його розчинність у розчинах із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та $c(\text{NaOH}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.6.3. Реакція із молібдатом амонію та бензидином. На білу крапельну пластинку нанесіть по краплі розчинів Na₂SiO₃, льодяної оцтової кислоти та молібденової рідини, перемішайте. Додайте 1-2 краплі розчину бензидину й надлишок сухого NaAc. Знову перемішайте, відзначте зміну кольору. Щоб порівняти, корисно здійснити контрольний дослід – із тими ж реактивами, але без Na₂SiO₃.

Пояснюючи цей процес, майте на увазі, що: (а) силікат та молібдат утворюють в кислому середовищі силікомолібденову гетерополікислоту, H₈{Si(Mo₂O₇)₆}; (б) окисні властивості молібдену(VI) у цій сполуці вищі, ніж у вихідному молібдаті, й вона окиснює бензидин до синього продукту, як у досліді 4.3.3; (в) гетерополікислота відновлюється до синього продукту, що містить як молібден(VI), так і молібден(V), склад точно невідомий.

11.7. Реакції іону гексафторосилікату, SiF₆²⁻

11.7.1. Відношення до групових реагентів. Вмістіть у 4 пробірки по декілька крапель розчину Na₂SiF₆, додайте у них розчини відповідно CaAc₂, BaAc₂, CdAc₂ та AgAc. Випробуйте розчинність осадів у розчині з $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.7.2. Реакція із розчином амоніаку. Змішайте у пробірці розчини Na₂SiF₆ та NH₃. Чи знайомий Вам зовнішній вигляд осаду? Запишіть рівняння реакції.

11.8. Реакції іону нітриту, NO₂⁻

11.8.1. Відношення до групових реагентів. Випробуйте, чи утворюються осаді у сумішах розчину NaNO₂ та розчинів відповідно CaAc₂, BaAc₂, CdAc₂ та AgAc?

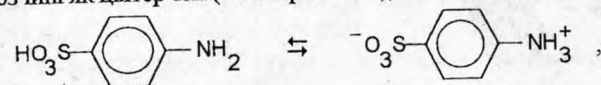
11.8.2. Окиснювальні властивості. У пробірку із 1 краплею розчину, $c(\text{NaNO}_2) = 2$ моль/л, додайте по 1 краплі розчинів NaOH та KI. Чи помітна взаємодія у суміші? Додайте HCl до кислої реакції. Що спостерігається тепер?

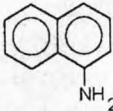
Яка речовина спричинила зміну кольору (доведіть, додавши розчин крохмалю)? Запишіть рівняння реакцій.

11.8.3. Реакція Грісса. В пробірку із 1 краплею розчину, $c(\text{NaNO}_2) = 2$ моль/л, додайте 10 крапель дистильованої води. До 1 краплі розведено-

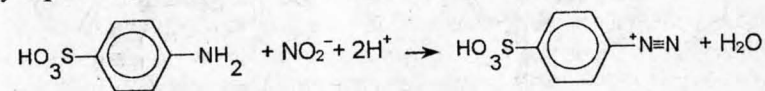
го розчину додайте 3-5 крапель розчину HAc та 10 крапель реактиву Грісса. Перемішують, відзначають забарвлення розчину.

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

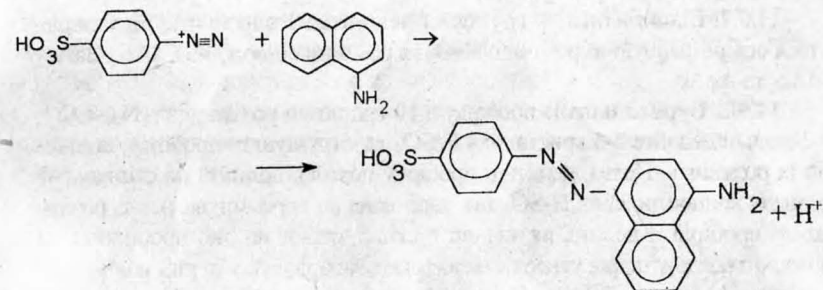


та α -нафтиламіну, . У цій дуже чутливій реакції

сульфанілову кислоту діазотують, утворюючи діазоній-іон,



який азосполучує із α -нафтиламіном,

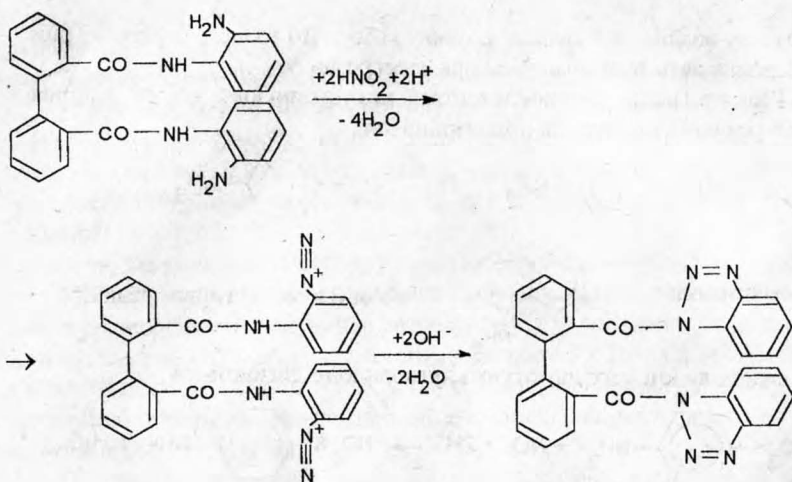


Утворюється азобарвник рожевого кольору.

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

11.8.4. Відокремлення NO₂⁻, що заважає виявленню NO₃⁻, найзручніше здійснювати реактивом Мартинченко-Красовицького (о-аміноанілідом дифенової кислоти), званого "нітритом". Візьміть у пробірку 5 крапель розведеного (як у досліді 11.8.3) розчину NaNO₂, підкисліть його краплею розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л й додайте розчин реагенту у сірчаній кислоті до повного осадження. Додайте розчин NaOH до лужного середовища, відокремте осад центрифугою й упевніться (за реакцією 11.8.3), що іон NO₂⁻ вилучено повністю.

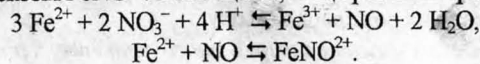
У цій реакції, як і у реакції Грісса, нітритна кислота діазотує реагент. Продукт, відщеплюючи 2 протони (цьому сприяє лужне середовище), перетворюється у нерозчинну у воді білу триазольну сполуку.



11.9. Реакції іону нітрату, NO_3^-

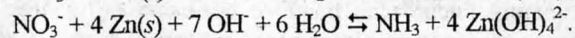
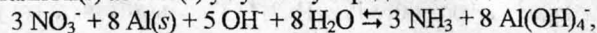
11.9.1. Відношення до групових реагентів. Випробуйте, чи утворюються осадки, змішуючи розчин NaNO_3 та розчини відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc .

11.9.2. Буре кільце. В пробірку з 10 краплями розчину із $c(\text{NaNO}_3) = 2$ моль/л додайте 2-3 кристалика FeSO_4 та, струшуючи пробірку, повністю їх розчиніть. Потім, держачи пробірку похило, долийте по стінках 5-7 крапель концентрованої H_2SO_4 так, щоб вона не перемішувалась із розчином у пробірці. Кислота, як значно гущіша, осідає на дно пробірки, і на поверхні розділу шарів утворюється кільце, забарвлене у бурий колір, властивий комплексів FeNO^{2+} . Воно зникає, якщо розчин перемішати,



11.9.3. Відновлення до амоніаку. У пробірці до 5 крапель розчину із $c(\text{NaNO}_3) = 2$ моль/л додайте рівний об'єм розчину із $c(\text{NaOH}) = 3$ моль/л і трохи алюмінієвої стружки або цинкового пилю. Нагрійте на водяній бані й піднесіть до отвору пробірки вологий червоний лакмусовий папір. Спостерігайте зміну його кольору на синій.

Метали $\text{Al}(s)$ або $\text{Zn}(s)$ у лужному середовищі відновлюють NO_3^- ,



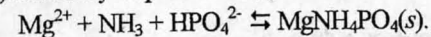
За запахом або за посинінням лакмусового паперу виявлять NH_3 . Природно, що вихідні реагенти не повинні містити солей амонію.

11.10. Реакції іону фосфату, PO_4^{3-}

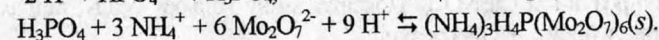
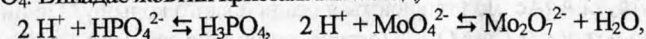
11.10.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки вмістіть по декілька крапель розчину Na_2SiF_6 та додайте відповідно розчини CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Випробуйте розчинність осадів у розчинах із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та із $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.10.2. До 2-3 крапель розчину із $c(\text{MgCl}_2) = 1$ моль/л у пробірці додайте рівний об'єм розчину із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Якщо утворився аморфний $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$, додайте декілька крапель розчину NH_4Cl , щоб осад розчинився. Одержану "магnezійну суміш" нагрійте на водяній бані й додайте розчин Na_2HPO_4 , поки не утвориться осад,



11.10.3. В пробірку вмістіть 5-6 крапель молібденової рідини, нагрійте приблизно до 40°C та, перемішуючи, додайте 1-2 краплі розчину Na_2HPO_4 . Випадає жовтий кристалічний осад,



Його утворення полегшує тертя внутрішніх стінок пробірки скляною паличкою. Осад здатен розчинятися у надлишку розчину Na_2HPO_4 . Іони SO_3^{2-} чи $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ відновлюють осад до "молібденової сині".

Випробуйте, чи утворюється відповідний осад, якщо до вихідної суміші додати надлишок (приблизно 0,2 г) твердої солі винної кислоти, наприклад, сегнетової солі, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

11.11. Реакції іону арсеніту, $\text{As}(\text{OH})_4^-$

11.11.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки вмістіть по декілька крапель розчину $\text{NaAs}(\text{OH})_4$ та додайте відповідно розчини CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Випробуйте розчинність осадів у розчині з $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.11.2. Утворення сульфідів арсену(III), $\text{As}_2\text{S}_3(s)$. До 2-3 крапель розчину $\text{NaAs}(\text{OH})_4$ у пробірці додайте рівний об'єм розчину Na_2S , перемішайте. Осад не утворюється. Підкисліть розчином із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л. Відзначте колір осаду, що поступово утворюється.

Запишіть рівняння реакцій, зауваживши, що у лужному середовищі утворюються розчинні комплекси $\text{As}(\text{III})$ із S^{2-} (й, можливо, із OH^-).

11.11.3. Реакція із солями купрум(II). В пробірку вмістіть 1 краплю розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, налейте доверху воду, перемішайте. Відберіть в іншу пробірку 3-4 краплі розведеного розчину, додайте 1 краплю розчину із $c(\text{NaOH}) = 3$ моль/л, 2 краплі розчину $\text{NaAs}(\text{OH})_4$, нагрійте протягом декількох хвилин на водяній бані. Випадає червоний осад $\text{Cu}_2\text{O}(s)$.

Запишіть рівняння реакцій, знайдіть відповідний Іг К.

11.12. Реакції іону арсенату, AsO_4^{3-}

11.12.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки додайте по декілька крапель розчину Na_3AsO_4 та додайте у них розчини відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Випробуйте розчинність осадів у розчині з $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л.

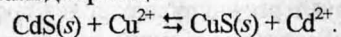
Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.12.2. Повторіть дослід 11.10.2 (для іону фосфату), замінивши розчин Na_2HPO_4 на Na_3AsO_4 . Порівняйте результати.

11.12.3. Повторіть дослід 11.10.3 (для іону фосфату), замінивши розчин Na_2HPO_4 на Na_3AsO_4 . Порівняйте результати. Чи випадає осад у присутності солі винної кислоти? Вплив останньої можна пояснити утворенням комплексів винної кислоти із арсеном (V).

11.13. Реакції іону сульфіді, S^{2-}

11.13.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки вмістіть по декілька крапель розчину Na_2S та додайте відповідно розчини CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Де утворюються осаді й якого кольору? Подійте на осад $\text{CdS}(s)$ розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Поясніть зміну кольору осаду, підрахувавши константу рівноваги для реакції

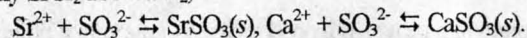


11.13.2. Утворення газоподібного $\text{H}_2\text{S}(g)$. До декількох крапель розчину Na_2S додайте розчин із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, струсіть, внесіть (не торкаючись стінок) смужку фільтрувального паперу, змочену розчином $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Якщо потрібно, підігрійте. Спостерігайте зміни кольору смужки.

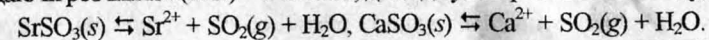
Запишіть рівняння реакцій. Покажіть орієнтовним розрахунком, чи можна дією HCl здобути $\text{H}_2\text{S}(g)$ із осадів $\text{FeS}(s)$, $\text{ZnS}(s)$, $\text{CuS}(s)$, $\text{HgS}(s)$.

11.14. Реакції іону сульфату, SO_4^{2-}

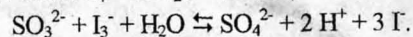
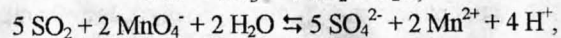
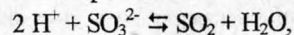
11.14.1. У пробірку із 2-3 краплями розчину Na_2SO_3 додають рівний об'єм розчину SrCl_2 або CaCl_2 .



Додаючи розчин із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, досліджують розчинність осаду,

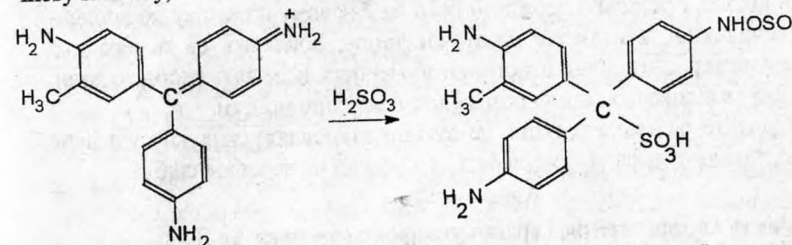


11.14.2. У одну пробірку вміщують 1-2 краплі розчину KMnO_4 , додають 3-4 краплі розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л й по краплях розчин Na_2SO_3 , аж поки суміш не знебарвиться. В іншу пробірку вміщують 1-2 краплі розчину KI_3 , 1 краплю розчину крохмалю й по краплях розчин Na_2SO_3 , аж поки суміш не знебарвиться. Окисники реагують із SO_3^{2-} ,



Розрахуйте константи рівноваги наведених реакцій.

11.14.3. У пробірку до 3-4 крапель розчину Na_2SO_3 додайте 1 краплю розчину фенолфталеїну і (по краплях) розчин із $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л, поки розчин не знебарвиться ($\text{pH} = 3 \div 6$). Додайте краплю малинового розчину фуксину, що під дією SO_2 миттєво знебарвлюється, утворюючи фуксинсірчисту кислоту,

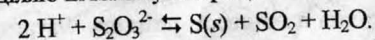


11.14.4. Приклад несумісності аніонів у розчині. У пробірку внесіть декілька кристаликів Na_2SO_3 , трохи розчину Na_2S , перемішайте. Додайте рівний об'єм розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, щоб, перемішавши, здобути кислий розчин. Перемішавши, спостерігаємо поступове помутніння (білого кольору), спричинене виділенням твердої подрібненої елементної сірки.

Записуючи окисно-відновні реакції й розраховуючи $\lg K$, зверніть увагу на зміщення рівноваги у лужному та у кислому середовищі. Зауважте, що тут як окисник виступає один із типових відновників (за табл. 12).

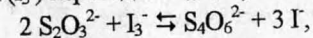
11.15. Реакції іону тіосульфату, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

11.15.1. У пробірці до 2-3 крапель розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ додають 1-2 краплі розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л й трохи підігривають. Кислоти руйнують іон тіосульфату, виділяючи каламуть сірки,

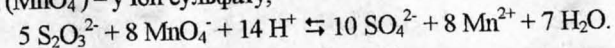


11.15.2. У одну пробірку до 2-3 крапель розчину KI_3 додають 2-3 краплі розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В іншу пробірку додають 1-2 краплі розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, 2-3 краплі розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ й краплю розчину KMnO_4 . Спостерігають знебарвлення.

Слабкі окисники (I_3^-) переводять $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ у іон тетраіонату,



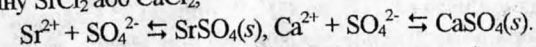
а сильні (MnO_4^-) – у іон сульфату,



Обчисліть константи наведених реакцій.

11.16. Реакції іону сульфату, SO_4^{2-}

11.16.1. У пробірку із 1-2 краплями розчину Na_2SO_4 додайте рівний об'єм розчину SrCl_2 або CaCl_2 .

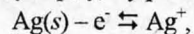


Додаючи розчин із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, дослідіть розчинність осаду.

11.16.2. Мікрокристалоскопічна реакція. Пригадайте дослід 2.3.3, що можна виконати, замінивши розчин H_2SO_4 на Na_2SO_4 .

11.16.3. Реакція на "сірчану печи́нь". У порцеляновому тиглі змішайте суху сіль Na_2SO_4 із потрібною кількістю $KNaCO_3$ та з порошком деревного вугілля (або цукру). Закрийте тигель кришкою, щоб утруднити доступ кисню, і ретельно прожарте його на газовому пальнику до топлення. Охолодивши, відокремте шматочок стопу, покладіть на попередньо очищену поверхню срібної пластинки або монети й змочіть краплею води. Після 3-5 хв відокремте стоп і розгляньте поверхню монети.

Подайте рівняння реакцій, де вугілля відновлює сполуки сульфуру (сірки), такі як сульфати, до сульфідів, а у реакції на поверхні срібла,

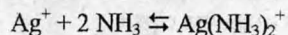


бере участь кисень повітря, і решпі утворюється плівка Ag_2S .

11.17. Реакції іону хлориду, Cl^-

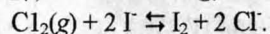
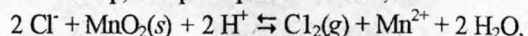
11.17.1. Відношення до групових реактивів. Використавши розчин $NaCl$, упевніться, що з групових реактивів тільки солі Ag^+ утворюють осад із Cl^- . Пригадайте властивості $AgCl(s)$ (досліди 1.1.2 та 1.1.3).

11.17.2. Відношення до реактиву Фаургольта. Осад $AgCl(s)$ промийте й розділіть на 2 пробірки. До 1-ї додайте 20 крапель розчину із $c(NH_3) = 3$ моль/л, до 2-ї – такий же об'єм реактиву Фаургольта (із $c(AgNO_3) = 0,01$ моль/л, $c(NH_3) = 0,25$ моль/л). Відокремте розчини від осаду (якщо останній залишився) й утворіть у них кисле середовище, додавши HNO_3 . Порівняйте кількість осаду, що випадає в обох випадках. Поясніть це реакцією



що обумовлює Ag^+ -буферні властивості реактиву Фаургольта. Розрахуйте розчинність $AgCl(s)$ у обох пробірках, використовуючи реакцію між осадом і розчином, у якому утворюється переважаючий комплекс $Ag(NH_3)_2^+$.

11.17.3. Окиснення іону Cl^- . У пробірку вмістіть 4-5 крапель розчину $NaCl$, додайте 2-3 краплі концентрованої H_2SO_4 , трохи $MnO_2(s)$ і нагрійте (під тягою!). До отвору пробірки піднесіть вологий іодкрохмальний папір. Виділяється хлор, із характерним запахом,



Іодкрохмальний папір синіє.

11.18. Реакції іону хлорату, ClO_3^-

11.18.1. Відношення до групових реактивів. Використавши розчин $KClO_3$, упевніться, що аніон ClO_3^- не дає осадів із груповими реактивами.

11.18.2. Відновлення ClO_3^- до Cl^- . Розчин $KClO_3$ підкисліть сірчаною кислотою, прилийте декілька крапель розчину $NaNO_2$ або $FeSO_4$, підігрійте. Додавши розчин $AgNO_3$, перевірте, чи відновився ClO_3^- до Cl^- .

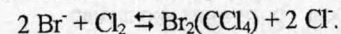
11.19. Реакції іону броміду, Br^-

11.19.1. Відношення до групових реактивів. Пригадайте властивості й розчинність бромідів Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} та Ag^+ .

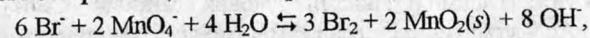
11.19.2. Відношення до реактиву Фаургольта. Здобувши осад $AgBr(s)$ із розчинів $NaBr$ та $AgNO_3$, здійсніть із ним ті ж операції, що й із $AgCl(s)$ у досліді 11.17.2. Розрахуйте розчинність $AgBr(s)$ у обох пробірках, використовуючи реакцію між осадом і розчином із переважаючим комплексом $Ag(NH_3)_2^+$, й порівняйте її із оцінками розчинності $AgCl(s)$.

Чи можна реактивом Фаургольта виявити Cl^- у присутності Br^- ?

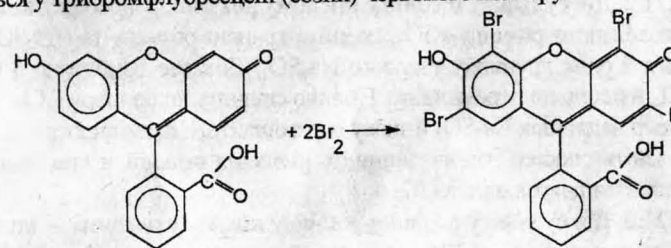
11.19.3. Окиснення іону Br^- . В пробірку вмістіть 5 крапель розчину KBr і стільки ж розчину із $c(H_2SO_4) = 3$ моль/л, потім додайте 3-4 краплі хлороформу або чотиріхлористого вуглецю і стільки ж хлорної води, закрийте пробірку пробкою і ретельно струсіть. Спостерігайте забарвлення шару органічного розчинника в жовтогарячий колір,



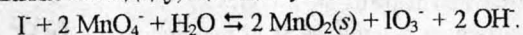
11.19.4. В пробірку вмістіть 4-5 крапель розчину KBr і стільки ж розчину солі купруму(II), 1-2 краплі розчину із $c(NaOH) = 6$ моль/л (якщо розчин кислий), по краплях розчин $KMnO_4$ до незникаючого червоно-фіолетового забарвлення, злегка нагрійте,



До отвору пробірки піднесіть фільтрувальний папір, змочений розчином флуоресцеїну. Останній, взаємодіючи з випарами бромю, перетворюється у трибромфлуоресцеїн (еозин) червоного кольору.



Реакції не заважає іон іодиду, що в цих умовах окиснюється до IO_3^- ,

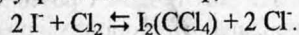


11.20. Реакції іону іодиду, I^-

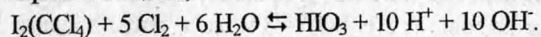
11.20.1. Відношення до групових реактивів. Використавши розчин KI , упевніться, що з групових реактивів тільки солі Ag^+ утворюють осад із аніоном I^- . Випробуйте розчинність $AgI(s)$ у розчині із $c(NH_3) = 3$ моль/л. Випробуйте свій висновок, спробувавши підкислити розчин додатком HNO_3 , як це робили із осадами $AgCl(s)$ та $AgBr(s)$. Підтвердьте висновок теоретичними оцінками.

Чи можна виявити Cl^- у присутності I^- , вживаючи розчинність солей аргентуму у амоніаку чи реактиві Фаургольта?

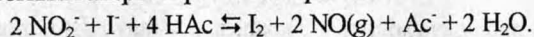
11.20.2. Окиснення іону I^- . В пробірку вмістіть 0,5 мл дистильованої води, додайте по 1 краплі розчинів із $c(\text{KI}) = 0,5$ моль/л та $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, 5-8 крапель CHCl_3 або CCl_4 . Додайте кілька крапель хлорної води, закрийте пробірку пробкою і сильно струсіть. Спостерігайте забарвлення органічного шару у фіолетовий колір,



Надлишок хлорної води окиснює I_2 у безбарвну іодновату кислоту, й фіолетове забарвлення щезає,



11.20.3. У пробірку вмістіть 2-3 краплі розчину KI , додайте 2-3 краплі розчину із $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л та 3-4 краплі розчину із $c(\text{NaNO}_2) = 2$ моль/л. Розчин прокип'ятить, при цьому I_2 видаляється, що можна контролювати вогким папером з розчином крохмалю.



11.21. Реакції іону іодату, IO_3^-

11.21.1. Відношення до групових реактивів. Використавши розчин KIO_3 , випробуйте, із якими розчинами групових реактивів – CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc – утворюються осад. Випробуйте розчинність осадів у розчинах із $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л, $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Розрахуйте константи, що відповідають процесам розчинення.

11.21.2. Дія сульфїту натрію у кислому розчині. У пробірку внесіть трохи розведеного розчину KIO_3 , додайте краплю розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л й одну крупинку твердого Na_2SO_3 . Додайте приблизно 5 крапель CCl_4 й ретельно перемішайте. Про що свідчить колір шару CCl_4 ? Додайте тепер надлишок Na_2SO_3 й знову перемішайте. Що змінилося?

Поясніть спостереження, запишіть рівняння реакцій й продумайте, як здійснювати цю реакцію на IO_3^- .

11.21.3. Дія сульфїту роданїду калію у кислому розчині. У пробірку внесіть трохи розчину KIO_3 , додайте 2 краплі розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, стільки ж розчину KSCN , 5 крапель CCl_4 й ретельно перемішайте. Відзначте колір шару CCl_4 .

Запишіть рівняння реакцій, де SCN^- перетворюється у HCN (отрута!) та HSO_4^- , а IO_3^- відновлюється до елементного іоду, але не до іодиду. Останнє робить цю реакцію зручнішою порівняно із попередньою.

11.21.4. Проба із іодкрохмальним папером. На іодкрохмальний папір нанесіть краплю розчину KIO_3 . Якщо змін немає, додайте краплю розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л. Відзначте колір паперу.

Запишіть рівняння реакцій.

Лабораторна робота 12. Аналіз аніонів

Якщо аналізові на присутність аніонів піддають тверду речовину, то перш за все аніони намагаємось перевести у розчин як BB або CB (дивись початок розділу "Аніони"). Нагадуємо, що деякі мало розчинні солі – сульфїди, сульфати, фосфати, силікати, й також галогенїди аргентуму – погано обмінюють свій аніон на CO_3^{2-} (через занадто малу константу рівноваги реакції перетворення осадів). Якщо за систематичним аналізом відповідних аніонів у содовій витяжці не виявимо, то їх слід шукати у залишку від содової витяжки.

Аналіз починають із попередніх випробувань за методиками розділу 11.1. Протокол цих проб записують у лабораторному журналі, й висновки з нього використовують у подальшому аналізі. Ці проби логічно вмістити у загальну звітну карту аналізу аніонів.

Дерево, що відображає подальший аналіз, ми відобразити не будемо – дуже вже багато аніонів зі всіх аналітичних груп воно мало би охопити. Наслідуючи методичні розробки нашого професора, Л.П.Адамовича, подамо звітну картку для випадку наявності усіх аніонів, що вивчались у учбовому процесі (табл. 14). У ній попередні випробування не внесено. Подробиці операцій подано у описі лабораторної роботи 11 та у коментарях, що наведено після таблиці. Номери коментарів відповідають номерам операцій у звітній картці.

Коментарі до звітної картки (табл. 14)

1. **Виявлення CO_3^{2-} .** Якщо об'єктом є тверда речовина, то використовуємо або безпосередньо її, або водяну витяжку. Пробу здійснюємо у спеціальному пристрої (дослід 11.2), додавши окисник, щоб усунути перешкоди від газу SO_2 .

2. **Осадження 1-ї групи.** Використовуємо содову або водяну витяжку (останню, якщо потрібно, підлогуємо розчином амоніаку до слабого запаху). Випадає білий осад солей аніонів 1-ї групи із катіоном Ca^{2+} . Якщо концентрація SO_4^{2-} є високою, то може випасти й CaSO_4 . Осад промивають двічі водою із домішкою CaAc_2 . Якщо осад забарвлено у жовтий колір через адсорбцію іону CrO_4^{2-} , то його промивають аж поки промивні води не перестануть давати осад із іонами Pb^{2+} . Першу промивну воду додаємо до 2, решту відкидаємо.

3. **Розділення 1-ї групи на підгрупи** є нечітким. Окисники та відновники із 2-ї підгрупи можуть взаємодіяти, коли осад розчиняють. Так, IO_3^- окиснює переважаючі у кислому середовищі SO_2 або $\text{As}(\text{OH})_3$. Ми не можемо запобігти усім цим ускладненням. Якщо ускладнень немає, то, обробляючи кислотою осад, що містить CaSO_3 , можемо відчутти запах SO_2 , чому заважає власний запах HAc . Через леткість SO_2 виявляти SO_3^{2-} із F3 слід зразу.

Таблиця 14

Хід аналізу аніонів (P0 – вихідна суха речовина, F0 – ВВ або СВ)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
1	P0 + K ₂ CrO ₄	H ₂ SO ₄ , 3 моль/л	CO ₂ ↑, P білий у поглиначі із розчином Ca(OH) ₂	CO ₃ ²⁻	CaCO ₃	-
2	F0	CaAc ₂	P білий	Єсть 1-а група	CaSiO ₃ , CaCO ₃ , CaSiF ₆ , CaSO ₃ , CaSO ₄ , Ca(IO ₃) ₂ , Ca ₃ (AsO ₄) ₂ , CaHPO ₄ , Ca ₅ OH(PO ₄) ₃ , Ca(As(OH) ₄) ₂	
3	P2	HAc, 3 моль/л	P лишися	Єсть 1-а підгрупа	CaSiO ₃ , CaSiF ₆ , CaSO ₄ , H ₂ SiO ₃ , Ca(IO ₃) ₂	SO ₂ , As(OH) ₃ , HAsO ₄ ⁻ , HPO ₄ ⁻ , H ₂ SiO ₃ , IO ₃ ⁻
4	pF3 + HCl	BaCl ₂	P білий	-	BaSO ₄	SO ₂
5	pF4	H ₂ O ₂ , l'	P білий	SO ₃ ²⁻	BaSO ₄	SO ₂
6	pF3 + HCl, 3 моль/л	Na ₂ S	P жовтий	As(OH) ₃	As ₂ S ₃	-
7	pF3 + HNO ₃ , конц.	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + (NH ₄) ₂ MoO ₄	P жовтий	PO ₄ ³⁻	(NH ₄) ₃ H ₄ P(Mo ₂ O ₇) ₆	
8	pF3 + HNO ₃ , конц.	(NH ₄) ₂ MoO ₄	P жовтий	AsO ₄ ³⁻ , якщо не було PO ₄ ³⁻	(NH ₄) ₃ H ₄ As(Mo ₂ O ₇) ₆	

Таблиця 14 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
9	P8	NH ₃	F	-	-	AsO ₄ ³⁻ , PO ₄ ³⁻
10	F9	MgCl ₂	P білий	-	Mg(NH ₄)PO ₄ , Mg(NH ₄)AsO ₄	-
11	P10	HCl + KI + CCl ₄	фіолетовий шар CCl ₄	AsO ₄ ³⁻		I ₂
12	P3	HCl, 3 моль/л	P → F (частково)		H ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , Ca(IO ₃) ₂	SiF ₆ ²⁻ , IO ₃ ⁻
13	pF12	NaAc	P білий	SiF ₆ ²⁻	CaSiF ₆	
14	P12	HCl, конц.	P → F (частково)	-	H ₂ SiO ₃ (гель)	H ₂ SiO ₃ (золь), IO ₃ ⁻
15	pF14	Na ₂ SO ₃ + CCl ₄	фіолетовий шар CCl ₄	IO ₃ ⁻		I ₂ , I ₃ ⁻
16	P14 + F14	t ≈ 150°C				
17	P16	HCl, 3 моль/л	P білий	-	SiO ₂	
18	P17	KNaCO ₃ , l'	топлення		Na ₂ SiO ₃	
19	P18	H ₂ O	вилугування			SiO ₂
20	F19	(NH ₄) ₂ MoO ₄ + бензидин	P синій	SiO ₃ ²⁻	молібденова синь + бензидинова синь	-
21	F2	BaAc ₂	P жовт.	Єсть 2-а група	BaCrO ₄ , BaSO ₄ , Ba(BO ₃) ₂	3 – 5 групи, B(OH) ₄ ⁻

Таблиця 14 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
22	pF0	висушити + H ₂ SO ₄ , конц. + CH ₃ OH	зелене полум'я	$\boxed{B(OH)_4}$		B(OCH ₃) ₃
23	P21	HCl, 3 моль/л	P → F (частково)	-	BaSO ₄	Cr ₂ O ₇ ²⁻
24	pF23	Перевірочна реакція на Cr ₂ O ₇ ²⁻ , за 4.3.3 чи 4.3.4.				
25	P23	Перевірочна реакція на SO ₄ ²⁻ , за 11.9.				
26	F21	CdAc ₂	P жовт.	Єсть 3-а група	CdS, Cd(BO ₂) ₂	4, 5 групи
27	pF26	CuSO ₄	P жовтий → P чорний.	$\boxed{S^{2-}}$	CuS	-
28	pF26 + HCl	I ₂ + KI	знебарвлення	$\boxed{S_2O_3^{2-}}$		I ₂ → I ⁻
		FeCl ₃	F фіолетовий (забарвлення нестійке)	$\boxed{S_2O_3^{2-}}$		Fe(S ₂ O ₃) ⁻
26а	F26	H ₂ SO ₄ , 3 моль/л, p	SO ₂ ↑, S↓		SCN ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , 5-а група	
29	F26 або F26а	AgNO ₃	P білий	-	AgSCN, AgCl, AgBr, AgI	5-а група + NO ₃ ⁻
30	pP29	NaCl, конц.			AgSCN, AgCl, AgBr, AgI	SCN ⁻ , Cl ⁻ ,
31	F30	FeCl ₃	F рожевий	$\boxed{SCN^-}$		FeSCN ²⁺
32	P29	прожарити			Ag, AgCl, AgBr, AgI	

Таблиця 14 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
33	P32	H ₂ SO ₄ , 3 моль/л + Zn	P білий → P чорний	-	Ag, Zn	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , Zn ²⁺ , SO ₄ ²⁻
Якщо SCN ⁻ не виявлено, то операції 34-38 здійснюють безпосередньо з F26 (якщо S ₂ O ₃ ²⁻ відсутній), або із F26а.						
34	pF33	Cl ₂ + CCl ₄	фіолетовий шар CCl ₄	$\boxed{I^-}$		I ₂
35	F34	надлишок Cl ₂	жовтий шар CCl ₄	$\boxed{Br^-}$		Br ₂
36	pF33	AgNO ₃	P білий		AgCl, AgBr, AgI	
37	P36	NH ₃ або розчин Фаургольта	P → F (частково)	Єсть Cl ⁻ ?	AgBr, AgI	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ , Cl ⁻
38	F37	HNO ₃ , 3 моль/л	P, біла каламуть	$\boxed{Cl^-}$	AgCl	
39	F26	AgAc	P	-	Ag ₂ S ₂ O ₃ , Ag ₂ S, AgSCN, AgCl, AgBr, AgI	5-а група
40	pF39	реактив Гріса	рожеве забарвлення	$\boxed{NO_2^-}$		азобарвник
Якщо NO ₂ ⁻ виявлено, то						
41	F39	нітритон	P білий		похідне триазолу	NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻
42	pF41	Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄	буре кільце	$\boxed{NO_3^-}$		FeNO ²⁺
43	pF41	NaOH	P		Ag ₂ O, Cd(OH) ₂	NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻

Таблиця 14 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
44	pF43	стоп Деварда	$\text{NH}_3 \uparrow$	NO_3^-	Cu	Cl^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$
45	pF44 + HNO_3	AgNO_3	P білий	ClO_3^-	AgCl	
Якщо у об'єкті не виявлено SO_3^{2-} або $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, а також іони – окисники (таблиця 12), то операції 48 – 49 здійснюються безпосередньо з F0, інакше SO_3^{2-} та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окиснюються у операції 46, а окисники осаджують у операції 47.						
46	pF0	H_2O_2 , r	-	-	-	-
47	pF0 або F46	хлориди (або нітрати) іонів – осадників відповідних груп	P	-	-	-
48	pF0 або F46 чи F47	H_2SO_4 , 3 моль/л	запах HAc	Ac^-	-	-
49	pF0 або F46 чи F47	конц. H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	запах складного ефіру	Ac^-	-	-

4-5. Виявлення SO_3^{2-} (2-а підгрупа 1-ї групи). Додаючи BaCl_2 до підкисленого мінеральною кислотою F3, осаджуємо BaSO_4 , якщо іон SO_4^{2-} потрапив сюди через часткову розчинність CaSO_4 , або утворився через окиснення інших аніонів, що містять сульфур. Цей осад відкидають, а до розчину додають H_2O_2 , що окиснює SO_3^{2-} до SO_4^{2-} . Нагрівають, руйнуючи надлишок H_2O_2 . Утворена тепер каламуть може містити BaSO_4 , тоді наявний SO_3^{2-} .

6. Виявлення $\text{As}(\text{OH})_4^-$. У середовищі із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л тільки $\text{As}(\text{OH})_4^-$, що може міститись у F3, здатен давати жовтий осад із H_2S , що утворюється у кислому середовищі із доданого Na_2S . На жаль, якщо у F3 виявлено SO_3^{2-} , то у кислому середовищі утворюється біла каламуть сульфур (дослід 11.14.4), що ускладнює й без того нечіткий аналіз 2-ї підгрупи.

7. Виявлення PO_4^{3-} . 5 крапель F3 + 10 крапель молібденової рідини нагрівають до $\approx 40^\circ\text{C}$ й труть стінки пробірки скляною паличкою. Жовтий

кристалічний осад свідчить про наявність PO_4^{3-} . Аналогічний осад із AsO_4^{3-} не утворюється, бо арсен маскуємо у стійкий комплекс із іонами тартрату. Іони SO_3^{2-} чи $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ відновлюють осад до "молібденової сині".

8-11. Виявлення AsO_4^{3-} . 5 крапель F3 + 10 крапель концентрованої HNO_3 + 10 крапель молібденової рідини нагрівають до $\approx 40^\circ\text{C}$ й труть стінки пробірки скляною паличкою. Якщо PO_4^{3-} не виявлено, то жовтий кристалічний осад свідчить про наявність AsO_4^{3-} . Якщо ж PO_4^{3-} виявлено, то F8 переводять у $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$ та у $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4(\text{s})$. Тільки As(V), якщо він міститься у осаді, здатен у операції 11 окиснити I. Реакції не дає P(V).

12. Аналіз 1-ї підгрупи 1-ї групи. Для розчину із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л на P3 переводить CaSiO_3 повністю або частково у H_2SiO_3 . Ці речовини залишаються у осаді, а SiF_6^{2-} повністю надходить до розчину. H_2SiO_3 тут випадає як осад, подібний до холодицю.

13. Виявлення SiF_6^{2-} . До F3 додаємо надлишок NaAc , створюючи помірно кисле середовище ($\text{pH} \approx 5$), й знову випадає легка каламуть CaSiF_6 .

14-15. Виявлення IO_3^- . Для реакції беремо сухий реагент Na_2SO_3 у дуже невеликій кількості, оскільки його надлишок може спричинити відновлення IO_3^- не тільки до I_2 , а й до I (дослід 11.21.2), й шар CCl_4 залишиться безбарвним. Якщо тут проба на IO_3^- привела до негативного результату, то, беручи до уваги, що розділення IO_3^- на групи не є чітким, його слід спробувати виявити у F12 й навіть у F3.

16-20. Виявлення SiO_3^{2-} . H_2SiO_3 , що схильна утворювати колоїдні розчини, тому її дегідратують, двічі висушуючи із $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л на водяній бані. Здобутий SiO_2 стоплюємо із KNaCO_3 у петлі з платинового дроту. Вилуживши водою стоп, наявність іону SiO_3^{2-} у розчині виявляємо реакцією із молібдатом та бензидином (дослід 11.6.3). Якщо SiO_3^{2-} не виявлено, цю реакцію можна здійснити із F0. Оскільки вона не є специфічною (її дають й інші гетерополікислоти – фосфорно-молібденова, арсено-молібденова, бензидинова синь може утворитися під впливом інших окисників, наприклад, CrO_4^{2-} , тощо) – то із вихідного розчину спочатку виділяємо SiO_2 , прокип'ятивши F0 із NH_4Cl та 2-3-рази підсушивши осад із HCl . Промитий осад стоплюємо із KNaCO_3 й далі чинимо так, як вказано вище.

21. Осадження 2-ї групи. Якщо із BaCl_2 випадає жовтий осад, то єсть CrO_4^{2-} , а якщо осад чисто білий, то CrO_4^{2-} відсутній. Якщо немає жодного осаду, то відсутні як CrO_4^{2-} , так і SO_4^{2-} , але $\text{B}(\text{OH})_4^-$, що не піддається чіткому розділенню на групи, слід все одно шукати. Осад 2-ї групи двічі промивають водою.

22. Виявляти $\text{B}(\text{OH})_4^-$ найкраще із частини F0 (у якій не має бути катіонів Ba^{2+} та Cu^{2+}). Бор виявляємо, як описано у досліді 11.2.2.

24. Виявлення CrO_4^{2-} (або $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Застосовуємо реакції, що вивчені для аналізу катіоні (наприклад, бензидинову, реакція 4.3.3).

25. Виявлення SO_4^{2-} . Оскільки на цьому етапі роботи як нерозчинений може залишитися не тільки осад BaSO_4 , а й, наприклад, SiO_2 , то

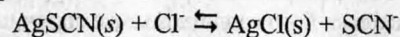
осад слід перевірити на наявність у ньому сульфуру – за реакцією “сірчаної печені”, 11.9.3).

26-27. *Осадження 3-ї групи та виявлення S²⁻*. Жовтий осад, що випадає за операцією 26, є ознакою іону S²⁻. Щоб це перевірити, осад змочують краплею розчину CuSO₄. Осад CdS має змінити колір на чорний. Іон В(OH)₄⁻ у цьому осаді не виявляють.

28. *Виявлення S₂O₃²⁻*. Розчин іону I₃⁻ в цих умовах може знебарвити лише іон S₂O₃²⁻. Утворення нестійкого фіолетового комплексу Fe(S₂O₃)₂⁻ вдається спостерігати, якщо відсутній SCN⁻.

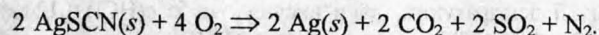
26а. *Вилучення S₂O₃²⁻*. Виявивши S₂O₃²⁻, його руйнують у всьому об'ємі F26, нагріваючи останній із розчином H₂SO₄, c(H₂SO₄) = 3 моль/л, поки не зникне запах SO₂. Сульфур (сірку), що випав, відокремлюємо.

29-31. *Виявлення SCN⁻*. Частину розчину, що містить 4-у та 5-у групи аніонів, але без S₂O₃²⁻, обробляємо надлишком розчину AgNO₃. Промитий осад струшуємо із насиченим розчином NaCl. Через зміщення рівноваги реакції

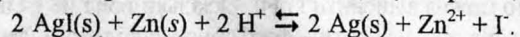


у розчині встановлюється невелика концентрація іонів SCN⁻, яку виявляємо за блідо-рожевим забарвленням, коли додають краплю розчину FeCl₃.

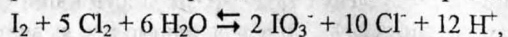
32-33. *Руйнування SCN⁻ й одержання розчину галогенідів*. Оскільки SCN⁻ заважає виявленню іонів галогенідів, то його слід вилучити, прожарюючи осад P29,



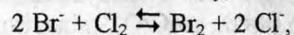
Галогеніди аргентуму в цих умовах стоплюються, не змінюючись хімічно. Якщо надалі піддати стоплену решту осадку піддаді дії Zn й H₂SO₄, то у розчин переходять іони галогенідів, наприклад,



34-35. *Виявлення I та Br⁻*. Контактуючи із Cl₂, I та Br⁻ спочатку утворюють вільний I₂, що, розчиняючись у CCl₄, забарвлює шар останнього у фіолетовий колір. Надлишок Cl₂ знебарвлює розчин,



а бром окиснюється до елементного стану,



забарвлюючи шар CCl₄ у жовтий колір.

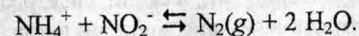
36-38. *Виявлення Cl⁻*. Із суміші AgCl(s) та AgI(s) розчин NH₃ практично діє лише на AgCl(s), із великим добутком розчинності порівняно з таким для AgI(s). Отже, якщо AgBr(s) відсутній, то P36 обробляють розчином із c(NH₃) = 3 моль/л. Підкислюючи здобутий розчин, каламуть спостерігаємо лише при наявності Cl⁻. Для суміші AgCl(s) та AgBr(s) розчин лише NH₃ як засіб відокремлення непридатний, бо він помітно розчиняє AgBr(s). Тоді вживаємо реактив Фаургольта (Ag⁺ -

буферний розчин, із переважаючими компонентами Ag(NH₃)₂⁺ та NH₃). Наявність у ньому продукту розчинення, іону Ag(NH₃)₂⁺, послаблює розчинність як AgCl(s), так і AgBr(s). Останній майже не розчиняється, дозволяючи виявити іон Cl⁻ у присутності Br⁻.

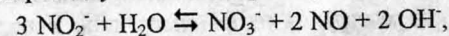
39. *Відокремлення 4-ї групи аніонів від 5-ї*. До F26 додаємо AgAc, поки осаження не буде повним. Осад відкидають (у банку для збирання солей аргентуму), бо 4-у групу вже проаналізовано. У розчині виявляємо 5-у групу аніонів.

40. *Виявлення NO₂⁻*. Використовуємо вельми чутливу реакцію Грісса (дослід 11.7.1), де утворюється рожевий барвник – п-сульфо-бензоазонафтиламін. Можна також скористатися з “реакції на кільце”, що відома як реакція на іон NO₃⁻ (дослід 11.6.1). На відміну від щойно згаданої реакції, тут замість концентрованої H₂SO₄ слід використати розведену, або HAc. Оскільки окремих шарів рідини тут не утворюється, результатом буде не кільце, а буре забарвлення усього розчину.

41. *Відокремлення NO₂⁻*, що заважає виявленню NO₃⁻, найзручніше здійснювати дією реактиву Мартинченка-Красивицького (дослід 11.7.3). Доданок NaOH після реакції осаджує надлишок реагенту, а у розчині шукаємо NO₃⁻ та ClO₃⁻. Якщо нітритон відсутній, то до F39 додаємо (NH₄)₂SO₄ й кип'ятимо протягом 30 хв. При цьому NO₂⁻ вилучається за реакцією



Проте у деякій мірі відбувається й перетворення NO₂⁻ у NO₃⁻,



тому цей процес не можна вважати за цілком задовільний.

42-45. *Виявлення NO₃⁻*. До F41 можна застосувати реакцію “бурого кільця” (дослід 11.6.1). Оскільки F41 порівняно із F0 є вельми розведеним, а реакція не є досить чутливою, то рекомендуємо попередньо сконцентрувати разів у 5-8, випаривши його, й здійснити ще одну реакцію виявлення NO₃⁻ через відновлення його до NH₃ (дослід 11.6.2). Іон ClO₃⁻ при цьому відновлюється до Cl⁻, який можна виявити описаними вище реакціями (дослід 11.3.1).

46-49. *Виявлення Ac⁻*. Операція 46 подібна до окиснення SO₃²⁻ у операції 5. Інакше запах SO₂(g) заважатиме виявленню продуктів Ac⁻ за їх запахом. Окисники небезпечні, бо можуть руйнувати реагенти для реакцій визначення Ac⁻ (особливо із C₂H₅OH у середовищі концентрованої H₂SO₄ у операції 49). Звичайно, осаджуючи іони, що заважають, ми маємо додавати (до повноти процесу) не ацетати відповідних катіонів, а хлориди чи (якщо хлориди відсутні у лабораторії) нітрати). Операції 48 та 49 здійснюємо, як описано у досліді 11.4.1 та 11.4.2.

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Спектральні методи аналізу

Спектральний аналіз – фізико-хімічний метод, що ґрунтується на залежності між складом речовини та випромінюванням чи поглинанням світла у певних умовах. Емісійний спектральний аналіз ґрунтується на дослідженні емісійних спектрів, що випромінюються збудженими атомами, іонами чи іншими частинками. Як джерела збудження використовують полум'я газу, дугові та іскрові розряди між електродами. Частинка не може довго знаходитись у збудженому стані. Вертаючись у стаціонарний стан, вони випромінюють кванти світла, енергія яких пов'язана із певною довжиною хвилі та частотою. Потік світла, що випромінюється, оптичною призмою розкладають на компоненти з різною довжиною хвилею (спектральні лінії), що відповідають певним переходам між енергетичними рівнями відповідно з більшою та меншою енергією. Сукупність таких ліній утворює спектр. Найінтенсивніші зі спектральних ліній, що останніми спостерігаються при зменшенні концентрації хімічного елемента, називають аналітичними лініями. Ідентифікація елемента ґрунтується на тому, що атомові або його іонові відповідає певна система енергетичних рівней, отже і характерний лише для нього емісійний спектр із певним набором ліній. Вживаючи найпростіші прилади – стилоскопи, спектроскопи, стилметри – емісійний спектр реєструють візуально, коли він виникає, а довжину хвилі окремих ліній визначають приблизно за шкалою відповідного приладу. У спектрографах спектр реєструють на фотопластинці. У полум'яних фотометрах та квантометрах спектр реєструють фотоелементом.

Спектр досліджують одним із двох способів:

1. Визначивши довжину хвилі спектральної лінії, за довідковими даними знаходять відповідний їй хімічний елемент.
2. Знаючи (за довідковими даними) довжину хвилі найінтенсивніших спектральних ліній елемента, що визначають, шукають їх у спектрограмі.

У випадках, коли пріоритетними вимогами до аналізу є швидкість та низька межа виявлення, емісійний спектральний аналіз виявляється дуже ефективним. Проте цим методом неможливо виявити такі елементи, як нітроген (азот), оксиген (кисень), сульфур (сірку), галогени. До того ж цей метод аналізу є деструктивним – руйнує відповідний зразок. Якщо число потрібних аналізів є малим, метод стає занадто дорогим через велику вартість необхідного обладнання.

Люмінесцентний (флуоресцентний) аналіз. Люмінесценцією називають випромінювання речовиною світла, збуджене під впливом або іншого світла, або радіоактивного чи рентгенівського випромінювання, або хімічної реакції, або механічних деформацій. Це випромінювання є надлишковим порівняно із тепловим, що обговорено вище. Флуоресценцією називають люмінесценцію, що швидко згасає після припинення збудження.

Люмінесцентний аналіз більш чутливий порівняно із спектральним й не супроводжується руйнуванням зразку. Його використовують, аналізуючи органічні сполуки, мінерали, медичні препарати, харчові продукти, тощо. Він обмежений здатністю об'єктів виявлення до люмінесценції.

Хроматографічні методи аналізу

У таких процесах розділення компонентів, як екстракція, у випадках, коли коефіцієнти розподілу між фазами для різних компонентів мало відрізняються один від одного, відокремити їх у одну ступінь не вдається. Щоб повторити розподіл багато разів, вдаються до динамічних методів – хроматографії. У хроматографічному процесі 2 фази – нерухома й рухома (що рухається відносно першої). Поверхня розподілу (границя) між цими фазами досить велика, що забезпечує інтенсивний перерозподіл речовин, які ми розділяємо, між фазами. Просуваючись, рухома фаза багато разів обмінюється із нерухомою цими речовинами, дозволяючи ефективно їх розділяти навіть при близьких коефіцієнтах розподілу.

Хроматографію винайшов ботанік М.С.Цвет, що у 1901 р. опублікував роботу про відокремлення забарвлених компонентів хлорофілу. Хроматографічні процеси широко застосовують як у аналітичній хімії, так і у препаративному варіанті – щоб здобути продукти відокремлення.

Методи хроматографії класифікують за різними ознаками:

1) За фізичною природою нерухомої та рухомої фаз – на *рідинну* (рухома фаза є рідкою) й *газову* хроматографію. У свою чергу рідинну хроматографію розділяють, в залежності від стану нерухомої фази, на *твердо-рідинну* (нерухома фаза тверда) та *рідинно-рідинну* (нерухома фаза рідка). Рідинно-рідинну хроматографію часто називають розподільчою хроматографією. Газову хроматографію розділяють на *газоадсорбційну* (нерухома фаза тверда) та *газорідинну* або *газорозподільчу* (нерухома фаза рідка).

2) За механізмом сорбції – на *молекулярну* й *хемосорбційну*. У молекулярній нерухома фаза та компоненти, що розділяють, взаємодіють за силами Ван-дер-Ваальса. До хемосорбційної відносять іонообмінну, осадову, лігандообмінну, окисно-відновну. Сорбція тут спричиняється відповідними хімічними реакціями.

3) За засобом хроматографування на *фронтальну* (суміш, що аналізують, безперервно пропускають через нерухома фазу, й компоненти починають виходити із хроматографічної колонки у порядку збільшення їх здатності до сорбції); *проявну*, або *елостну* (де, увівши порцію суміші, через нерухома фазу надалі пропускають тільки рухома, вже без компонентів, що аналізують); *витіснявальну* (де, щоб десорбувати компоненти, надалі пропускають рухома фазу, до якої додано витіснявач – речовину, що здатна сильно сорбуватись, вивільняючи компоненти, що аналізують).

4) За формою нерухомої фази – на *колоночну* (нерухома фаза вміщується у колонку) та *площинну* (нерухома фаза – смуга паперу або тонкий шар сорбенту, що нанесений на скляну або металеву пластинку).

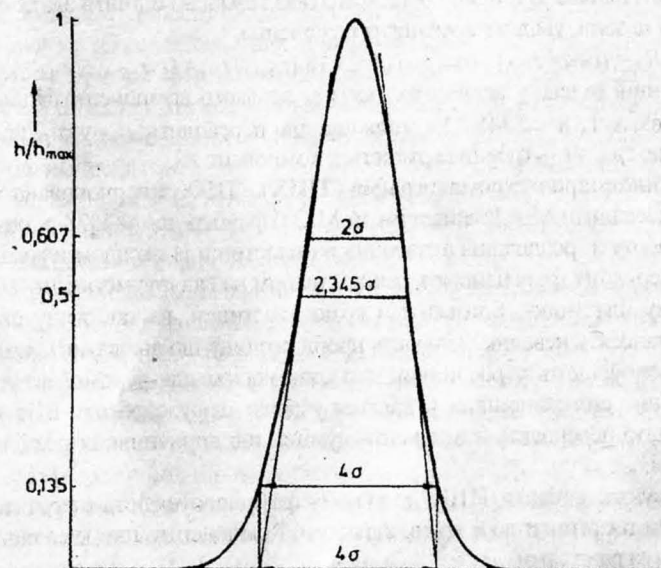
У сучасних приладах із колоночної елюентної хроматографії на виході з колонки вміщують *детектор*. Він дає сигнал, що залежить від концентрації компонентів, що визначають. На сигнал мають впливати усі компоненти. Селективність детектора відносно окремих компонентів не має особливого значення, оскільки селективність аналізу забезпечується розділенням на колонці. Сигнали детекторів забезпечують теплопровідність, електропровідність, поглинання випромінювань, теплозгоряння, і т. ін.

В ідеалі хотілося б, щоб у елюентній хроматографії окремі компоненти виходили з колонки як дуже вузькі зони. В дійсності зони розмиваються, і компонент утворює так званий хроматографічний пік – максимум концентрації (і відповідного сигналу детектора), в околі якого сигнал поступово сподає. Розмивання у максимумі концентрації спричиняється дифузиею компоненту як в напрямі руху розчинника, так і у перпендикулярному напрямі. Відіграє роль також і те, що рівновага процесів сорбції-десорбції встановлюється не миттєво, а потребує певного часу. Здатність колонки до утворення чіткого максимуму сигналу на її виході описують у термінах моделі теоретичних тарілок. Цю величину використовують, щоб визначити ефективність хроматографічного процесу, щоб порівнювати різні конструкції колонок, вибір рухомої та нерухомої фаз у проходженні (і розмиванні) зони, що відповідають тому чи іншому реагентів.

Вводячи величину “число теоретичних тарілок”, що характеризує якість розділення, розміри піку, тощо, використали модель й термінологію процесу розділення, що був відомий раніше за хроматографію. Це процес ректифікації – ретельного відокремлення компонентів суміші летких компонентів через їх дистиляцію (переганання). Одноразова дистиляція звичайно не дає бажаного розділення, і потрібні повторні процеси. Їх можна організувати у ректифікаційній колоні, де випари суміші компонентів, рухаючись уздовж колони, багаторазово конденсуються й знову випаровуються. Поступово випари все більше збагачуються більш летким компонентом (відповідно, конденсат – менш летким), поки не досягнуто бажаної якості розділення. Деякі конструкції колон містять так звані “тарілки”, у яких міститься конденсат, через який пропускають випари, щоб досягти рівноваги. Чергова порція випарів, збагачена легкішим компонентом, піднімається із попередньої тарілки, що розташована нижче, у наступну, верхню тарілку. Надлишок конденсату, збагачений менш летким компонентом, зливається із верхньої тарілки у нижню (а із першої тарілки – назад, у “перегінний куб”). У теоретичній моделі обидві фази у тарілці вважають за повністю перемішані. Якість розділення визначається числом тарілок – чим їх більше, тим більше число послідовних дистиляцій імітує колона. Звичай-

но, що у хроматографічному обладнанні таких “фізичних” тарілок не побажиш, тому у теоретичних моделях “тарілки” назвали “теоретичними”.

Пов’язуючи число тарілок із формою хроматограми, використовують модель розмивання піку як випадкового процесу, що відповідає розподілові Гаусса (або так званому нормальному розподілові). Ми маємо із цим розподілом ще зустрінися, вивчаючи розсіяння повторних вимірювань у задачах кількісного аналізу.



На рисунку зображено пік сигналу на виході з колонки, форма якого – так звана крива Гаусса. На осі абсцис може бути час, у який реєструють сигнал, або (якщо розглядати пік, розподілений у колонці) відстань від початку колонки у певний момент часу. На осі ординат – концентрація компоненту в рухомій фазі (або сигнал детектора, h , пропорційний концентрації). Як ординату відносну величину, h/h_{\max} , де у знаменнику – максимальне значення сигналу. Рівняння Гауссова піка –

$$h = h_{\max} \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{(t - t_R)}{\sigma} \right]^2 / 2 \right\} = \left[A / (\sigma \sqrt{2\pi}) \right] \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{(t - t_R)}{\sigma} \right]^2 / 2 \right\},$$

де t_R – час, що відповідає максимумові сигналу (величині h_{\max}), A – загальна площа під графіком, σ – параметр розподілу, що зветься середнім квадратичним відхиленням. Ця функція симетрична відносно ординати, що відповідає t_R . За властивостями розподілу Гаусса, дотичні до функції проходять на відстані $\pm \sigma$ від t_R , й перетинають вісь абсцис на відстані $\pm 2\sigma$ від t_R . Визначаючи σ за даними експерименту, іноді вимірюють ширину кривої (різницю між значеннями t) для двох симетричних точок із сигналом $h/h_{\max} =$

= 0,5. Ця відстань дорівнює $\approx 2,345 \sigma$. За моделлю число теоретичних тарілок дорівнює

$$n = (t_R / \sigma)^2 \approx 5,54 (t_R / w_{1/2})^2 \approx 16 (t_R / w)^2,$$

де $w_{1/2}$ – згадана вище ширина кривої для точок із $h/h_{\max} = 0,5$, w – відстань між точками перетину дотичних із віссю абсцис, значення $5,54 \approx (2,345)^2$, $16 = (2 \cdot 2)^2$.

Розрізняти зони від двох компонентів, А та В, можна, якщо відстань між ними більше за ширину обох зон. Щоб кількісно оцінити здатність розрізнити ці зони, вводять коефіцієнт розділення,

$$R_s = (t_{RB} - t_{RA}) / (\sigma_A + \sigma_B) = 1,18 (t_{RB} - t_{RA}) / (w_{1/2A} + w_{1/2B}),$$

де останній індекс у величинах вказує, до якого компонента відноситься величина, а $1,18 = 2,345 / 2$ – множник, що переводить $w_{1/2}$ у σ . Тут вважається, що $t_{RA} < t_{RB}$ (першим рухається компонент А).

Тонкошарова хроматографія (ТШХ). ТШХ запропонована харківськими вченими М.А.Ізмайловим та М.С.Шрайбер, що у 1938 р. опублікували роботу з розділення алкалоїдів на пластинці із оксидом алюмінію. У ТШХ нерухому фазу наносять тонким шаром на скляну, металічну або пластмасову пластинку. Близько від краю пластинки, на так звану стартову лінію, наносять невелику кількість проби розчину що аналізують, край пластинки занурюють у розчинник, що стає носієм для рухомої фази. Дією капілярних сил розчинник рухається уздовж шару сорбенту й із різною швидкістю переносить компоненти суміші, що спричиняє їх розділення у просторі.

Існують варіанти ТШХ, де рухому фазу пропускають (через ґніт) від середини пластинки до її країв, кільцями. Компоненти, що розділяють, рухаються за радіусами.

Розроблено також двовимірну ТШХ, де, пропустивши рухому фазу у одному напрямі, пластинку підсушують й пропускають рухому фазу іншого складу у перпендикулярному напрямку.

Основні характеристики ТШХ. На рисунку, поданому нижче, подано схему, що вказує розташування плям від різних компонентів на ТШХ. Він відповідає градууванню процесу, коли краплі зразків для двох розчинів чистих компонентів було нанесено на стартову лінію $a-a$ поруч одна від одної, але із зміщенням, щоб вони не змішувались, коли речовину переносить рухома фаза. Фронт її руху позначено лінією $b-b$. Фронт перемістився від стартової лінії на відстань x_f , середина плями від 1-ї речовини – на відстань x_1 , а середина плями від 2-ї речовини – на відстань x_2 . Рухаючись, плями розпливаються. Довжину плями від 1-ї речовини на рисунку позначено як l_{n-v} , де індекси “ n ” та “ v ” відповідають нижній та верхній границі плями (так, відстань, яку пройшла нижню границю плями від 1-ї речовини на рисунку позначено як x_n).

Відношення відстані від стартової лінії до середини плями речовини, до відстані, що проходить фронт рухомої фази, це величина R_f , характерна для речовини та складу рухомої та нерухомої фази. Для 1-ї та 2-ї речовин маємо

$$R_{f1} = x_1 / x_f \quad R_{f2} = x_2 / x_f.$$

У теоретичній моделі процесу величини R_f є постійними, якщо постійним лишаються коефіцієнти розподілу, а отже і частка часу, що проводить молекула речовини, що адсорбується (адсорбату) у рухомій фазі. Отже, слід виміряти величини R_f для стандартних зразків речовин, і використати їх, розшифровуючи хроматограму для суміші, що аналізують.

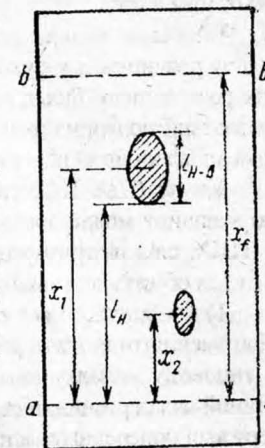
За значеннями R_f ідентифікуємо речовини, здійснюючи якісний аналіз багатьох неограничених та – особливо – ограничених аналітів.

Якщо аналіт незабарвлений, то, висушивши пластинку з хроматограмою, діють на неї відповідними реагентами, що дають інтенсивно забарвлені продукти із аналітами – проявляють хроматограму.

ТШХ приваблює низькою трудомісткістю, простотою та доступністю обладнання, універсальністю у застосуванні до різноманітних складних об'єктів. Здійснюючи точні виміри, можна оцінити ефективність процесу через число теоретичних тарілок та величину R_s .

Порівнюючи площі плям (чи їх інтенсивність) для об'єкту та стандартів, здійснюють і кількісний аналіз. Із розвитком комп'ютерної техніки для кількісного аналізу у ТШХ розроблено відповідне програмне забезпечення. Хроматограму сканують, використовуючи серійні кольорові сканери із їх програмним забезпеченням, що дає 3 складових сприйняття кольору (відповідно триколовому зору й пов'язаних з ним конструкціям дисплеїв, принтерів, взагалі не тільки комп'ютерної, а й поліграфічної техніки). Спеціальна комп'ютерна програма розшифровує зображення від сканера, виводячи з нього 3 складових залежностей інтенсивності кольору від відстані між досліджуваною точкою хроматограми і стартовою лінією. Ці функції можна виводити як наочні графіки (на екран чи на принтер), інтегрувати, порівнювати одну з одною (наприклад, стандартного зразка та об'єкту), перераховувати у концентрації. Комп'ютерне обладнання досить поширене, доступне і недороге (порівняно із обладнанням для хроматографічного аналізу іншими методами). Тому вказаний напрямок є перспективним.

Як і у інших видах хроматографії, на ефективність розділення впливає перш за все вибір нерухомої та рухомої фази. Досить зручно вживати пластинки з нерухомою фазою, що випускає промисловість. У нас визнання



здобули пластинки марки "Сілуфол" на основі силікагелю, що випускали у Чехословаччині.

Найбільш широке джерело оптимізації конкретної методики – вибір складу розчинника у рухомій фазі. Найчастіше вживають суміші органічних розчинників. Більш полярний компонент розчинника сприяє більшій сольвататії полярних аналітів і зменшенню відповідних R_f . Вибір розчинника здійснюємо за порівняльними таблицями їх властивостей.

Умови ТШХ. Щоб сподіватись, що значення R_f у дослідах постійне, і цю величину можна використовувати як надійну характеристику у аналізі за ТШХ, слід підтримувати однакові умови як для стандартної речовини, так і для об'єкту, що аналізують:

1) Зразки та об'єкт готують, використовуючи однаковий розчинник. Щоб зменшити витрати розчинника протягом руху фронту хроматограми й (у типовому випадку використання суміші розчинників) забезпечити постійний склад розчинника, процес здійснюють у спеціальній камері, атмосферу якої попередньо насичують випарами розчинника.

2) Концентрації речовин, що аналізують, та стандартів мають бути близькими, щоб залежності інтенсивності плями від концентрації були близькими до лінійних.

3) На пластинку наносять однакові об'єми розчинів об'єкту та стандартів. Площа плям на стартовій лінії має бути однаковою. Розчини наносять мікрокраплями й дають розчинникові випаритись після нанесення кожної краплі.

4) Розчини як об'єкту, так і стандартів готують, використовуючи той самий розчинник.

5) Зменшуючи похибки від коливання властивостей нерухомої фази, бажано розчини як об'єкту, так і стандартів наносити поруч.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА: РОЗДІЛЕННЯ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ ІЗ ОРГАНІЧНИМ ЛІГАНДОМ МЕТОДОМ ТШХ

Мета роботи: ознайомитись з прийомами ТШХ на прикладі розділення 2-(2-нітрилазо)-2-нафтола (ПАН) та його комплексів із Cu(II) , Ni(II) , Co(II) та Fe(II) .

Реактиви, посуд:

ПАН, спиртовий розчин із масовою часткою $\omega(\text{ПАН}) = 0,01\%$.

Розчини із $c(\text{Me(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л солей Cu(II) , Ni(II) , Co(II) та Fe(II) .

Буферний розчин із $\text{pH} = 3,5 \div 4$.

Хлороформ; ацетон (або етанол, толуол).

Ділильні лійки, піпетки місткістю 10 мл та 1 мл (останні – із поділками), вимірювальні циліндри місткістю ≈ 10 мл, хроматографічні пластинки, капіляри, камера для хроматографування (звичайно хімічний стакан із кришкою із листового скла).

Одержання екстрактів комплексів. У ділильну лійку місткістю ≈ 100 мл уводять піпеткою 10 мл розчину солі відповідного металу, додають піпеткою 0,5 мл спиртового розчину ПАН та циліндром 10 мл буферного розчину. Через 5 хв вимірним циліндром додають 10 мл хлороформу та екстрагують комплекси, що утворились, ретельно перемішавши вміст лійки та відокремивши органічну фазу у пробірку.

Хроматографування. На хроматографічній пластинці, відступивши від її нижнього боку на 2 см, олівцем (за лінійкою) проводять стартову лінію. На цю лінію, на відстані $0,5 \div 1$ см одне від одного, наносять відібрані у капіляри краплі хлороформних екстрактів комплексів та екстракту об'єкту розчином ПАН'у. Плями від крапель підсушують, опускають нижній край хроматографічної пластинки в елюент (суміш ацетон – хлороформ у об'ємному відношенні 1 : 10, або краще етанол – толуол у об'ємному відношенні 3 : 7), що налитий тонким шаром у камеру для хроматографування, й зразу закривають камеру кришкою.

Камеру із сумішшю розчинників готують заздалегідь. Щоб уникнути зміни концентрацій складових цієї суміші на хроматографічній пластинці, спричиненій випаровуванням елюенту, повітря у камері попередньо насичують цими випарами. Звичайно у елюент занурюють аркушик фільтрувального паперу, щоб збільшити поверхню випаровування й цим пришвидшити встановлення рівноваги між рідиною та її випарами. Звичайно камеру постійно закривають кришкою, знімаючи останню лише на мить, щоб внести пластинку у камеру.

Коли границя між мокрою та сухою частиною пластинки (так званий фронт) досягне відстані ≈ 1 см від верхнього краю пластинки, процес припиняють, вийнявши пластинку з камери. Помічають місце цієї границі й висушують пластинку. Лінійкою вимірюють, на якій відстані від стартової лінії розташовані плями від компонентів що розділені хроматографічно, і на якій відстані розташовано фронт елюенту. Порівнюючи значення R_f для стандартів та компонентів об'єкту, встановлюють якісний склад останнього.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА: РОЗДІЛЕННЯ АМІНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ТШХ

Мета роботи: ознайомитись з прийомами ТШХ на прикладі розділення амінокислот – аланіна, гістидина, глутамінової кислоти.

Реактиви, посуд:

ПАН, спиртовий розчин із масовою часткою $\omega = 0,01\%$.

Розчини із масовими концентраціями амінокислот, $\rho = 10^{-3}$ г/л.

Розчин нінгідрину (у етанолі, або у суміші розчину оцтової кислоти, із масовою часткою $\omega = 120$ г/л, та н-бутанолу, співвідношення об'ємів розчинників 1 : 19), із масовою часткою нінгідрину $\omega = 0,2\%$.

Льодяна оцтова кислота, бутанол.

Ділильні лійки, піпетки місткістю 10 мл та 1 мл (останні – із поділками), вимірвальні циліндри місткістю ≈ 10 мл, хроматографічні пластинки, капіляри, камера для хроматографування (звичайно хімічний стакан із кришкою із листового скла).

Хроматографування. Методика нанесення проби та стандартних розчинів й хроматографування така ж, як у попередній роботі. Оскільки розчини вихідних речовин є водними, а швидкість випаровування води порівняно низька, слід звернути особливу увагу на висушування крапель вихідних розчинів, що нанесені на стартову лінію. Корисно підігріти ці вихідні плями у теплому повітрі. Об'єми усіх розчинів дорівнюють 5 мкл. Елюентом є суміш льодяної оцтової кислоти з водою та бутанолом, у об'ємному відношенні 1 : 1 : 3. Коли фронт просунеться на ≈ 15 см, процес припиняють, пластинку висушують при $100 - 105^\circ\text{C}$ протягом 15 хв. Плями переводять у забарвлені, оприскуючи пластинку розчином нігідрину. Порівнюючи значення R_f для стандартів та об'єкту, приходять до висновку про якісний склад останнього.

ПИТАННЯ ДО КОЛОКВІУМУ ЗА ТЕМОЮ “ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ”

Відповідаючи на запитання, наводьте, де необхідно, рівняння реакцій та теоретичні обґрунтування на їх основі.

Кислотно-основна схема систематичного аналізу катіонів

- 1) Що таке груповий реактив?
- 2) Які реагенти називають селективними, специфічними?
- 3) Що таке проба на повноту осадження? Чому вона потрібна?
- 4) Який реактив є груповим на 1-у аналітичну групу? Чому не NaCl або NH_4Cl ?
- 5) Черговість випадіння осадів хлоридів 1-ї аналітичної групи катіонів.
- 6) Вибір концентрації групового реагенту.
- 7) Чи можливо практично повністю осадити катіон Pb^{2+} дією HCl ?
- 8) Як виконують реакцію відкриття Pb^{2+} дією KI ?
- 9) Як вилучити $\text{PbCl}_2(s)$ з осаду хлоридів катіонів 1-ї групи?
- 10) Про що свідчить повне розчинення осаду хлоридів аргентуму, меркурію(I) та п्लомбуму при вилученні з нього $\text{PbCl}_2(s)$?
- 11) На чому ґрунтується розчинення осаду $\text{AgCl}(s)$ в розчині амоніаку?
- 12) Що відбудеться при дії розчину амоніаку на осад $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$?
- 13) З осаду хлоридів 1-ї групи вилучили хлорид п्लомбуму. Залишок повністю розчиняється в розчині амоніаку? Що єсть у системі?
- 14) Як руйнують комплекс аргентуму з амоніаком? Що при цьому спостерігається?
- 15) Довести розрахунками, що, розводячи розчин $\text{AgCl}(s)$ у концентрованої HCl , знову одержуємо осад $\text{AgCl}(s)$.
- 16) Які ускладнення у аналізі викликає велика концентрація іонів хлориду?
- 17) Які ускладнення викликає іон Hg_2^{2+} у досліджуваному розчині?
- 18) Чи можливо використовувати іони сульфідів, щоб виявити катіон Pb^{2+} ? Чи не заважатиме утворення $\text{Ag}_2\text{S}(s)$?
- 19) Яка порівняна розчинність сульфатів різних катіонів 2-ї групи?
- 20) Як знизити розчинність сульфату кальцію?
- 21) Як переводять у розчин сульфати катіонів 2-ї групи?
- 22) Як розчиняють карбонати катіонів 2-ї групи?
- 23) Яким реактивом виявляють Ba^{2+} в присутності Sr^{2+} і Ca^{2+} ?
- 24) Які умови практично повного осадження $\text{BaCrO}_4(s)$ дією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
- 25) Чому усувають катіон Ba^{2+} перед виявленням Sr^{2+} та Ca^{2+} ?
- 26) Чому при дії “гіпсової води” на катіон Sr^{2+} утворюється не осад, а лише “каламуть” SrSO_4 ?
- 27) Як виконують мікрокристалоскопічну реакцію на катіон Ca^{2+} ?
- 28) Як усунути Pb^{2+} з осаду сульфатів катіонів 2-ї групи?
- 29) Чому слід усунути сульфат п्लомбуму осаду сульфатів 1-ї та 2-ї груп?
- 30) Для чого, осаджуючи сульфати Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} , додають етанол?

- 31) Реакції відокремлення та виявлення катіонів 1-ї та 2-ї груп.
- 32) Як проводити аналіз, якщо "задача" містить осад? Які можуть виникнути ускладнення?
- 33) Який з осадів випаде першим, якщо змішати:
 - a) розчин із $c(I^-) = 0,1$ моль/л та $c(Cl^-) = 0,3$ моль/л із розчином $c(AgNO_3) = 1,0$ моль/л;
 - b) розчин із $c(Ag^+) = 0,1$ моль/л та $c(Pb^{2+}) = 0,3$ моль/л із розчином $c(HCl) = 1,0$ моль/л;
 - c) розчин із $c(CrO_4^{2-}) = 0,3$ моль/л та $c(CO_3^{2-}) = 0,1$ моль/л із розчином $c(Pb(NO_3)_2) = 0,5$ моль/л;
 - d) розчин із $c(Ag^+) = 0,01$ моль/л та $c(Pb^{2+}) = 0,1$ моль/л із розчином $c(KI) = 1,0$ моль/л;
- 34) Яка властивість гідроксидів катіонів 3-ї групи дозволила виділити їх в окрему аналітичну групу?
- 35) Для яких катіонів 3-ї групи характерні окисно-відновні перетворення?
- 36) Які аніони утворюються при окисненні Cr^{3+} у лужному середовищі? У кислому середовищі?
- 37) Як отримують $Al(OH)_3(s)$ та $Sn(OH)_4(s)$ із розчину алюмінату та станагу?
- 38) Яким реактивом відокремлюють Zn^{2+} від інших катіонів 3-ї групи?
- 39) Чому перед реакцією на хром з бензидином необхідно розчин, оброблений лугом і пероксидом водню, нагрівати, поки не припиниться виділення кисню?
- 40) Про що свідчить відсутність забарвлення розчину суміші катіонів 3-ї групи?
- 41) В якому середовищі виявляють іон цинку дією дитизону?
- 42) Чому, виявляючи цинк дією $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$, додають дуже розведений розчин $CoCl_2$?
- 43) З якою метою, виявляючи Al^{3+} алізарином крапельним методом, додають $K_4[Fe(CN)_6]$?
- 44) Які властивості гідроксидів 4-ї групи?
- 45) Чому, розділяючи катіони 3-ї та 4-ї груп, крім надлишку лугу, рекомендують додати пероксид водню?
- 46) На чому базується відокремлення Mg^{2+} від інших катіонів 4-ї групи?
- 47) Яка властивість сполук $Sb(III)$ та $Sb(V)$ є основою їх виявлення?
- 48) Які катіони 4-ї групи можливо виявити, вживаючи окисно-відновні реакції?
- 49) Які катіони 4-ї групи можливо виявити дробним методом?
- 50) При дії лугів на суміш катіонів 4-ї групи випав білий осад. Які катіони були відсутні у розчині?
- 51) Яка роль H_2O_2 при розчиненні $MnO(OH)_2(s)$ у розведених розчинах?
- 52) Яка роль нітрату аргентуму при окисненні Mn^{2+} пероксодисульфатом амонію $(NH_4)_2S_2O_8$?

- 53) Який іон утвориться при реакціях Mn^{2+} із сильними окисниками у кислому середовищі? Яке його забарвлення?
- 54) Як розділити суміш: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ?
- 55) Дією якого реагенту можна розділити основні солі $Bi(III)$ та $Sb(III)$?
- 56) За якою властивістю катіони 5-ї групи виділяють в окрему групу?
- 57) Чому амінокомплекс $Co(III)$ утворюється лише при значному надлишку амоніаку?
- 58) У який колір забарвлено амоніакати катіонів 5-ї групи?
- 59) Що відбудеться при підкисленні амінокомплексу $Cu(II)$? Як при цьому зміниться забарвлення розчину?
- 60) Яким реактивом можливо осадити іони купруму як їх сульфід?
- 61) Які умови утворення комплексу $Co(NCS)_4^{2-}$?
- 62) Який характер взаємодії солей меркурію(II) з іодидом калію?
- 63) Дією концентрованого розчину амоніаку на суміш катіонів 5-ї групи отримано безбарвний розчин. Які катіони відсутні у суміші?
- 64) Якими реагентами можливо розділити такі катіони: Zn^{2+} та Cu^{2+} ; Al^{3+} та Ni^{2+} ; Mg^{2+} та Cd^{2+} ; Mg^{2+} та Fe^{3+} ; Cu^{2+} та Cd^{2+} ?
- 65) Які катіони можуть бути у суміші, що аналізують, якщо, розчиняючи її у воді, утворюється білий осад?
- 66) Діючи на суміш катіонів 3-5 груп надлишку лугу та пероксиду водню, утворився чорно-білий осад. Які катіони могли це спричинити?
- 67) Як розчинити осад $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $MnO(OH)_2$?
- 68) Чим відрізняється 4-а група катіонів кислотного-основної класифікації від інших груп?
- 69) Чому, виявляючи K^+ гідротартратом натрію, необхідне нейтральне середовище?
- 70) Чи можливо катіон K^+ осадити винною кислотою практично повністю?
- 71) Чи можливо виявити катіон K^+ в присутності катіону NH_4^+ ?
- 72) Чи можливо виявити катіон Na^+ в присутності катіону NH_4^+ ?
- 73) Яка з реакцій виявлення катіону NH_4^+ є специфічною?
- 74) Чому, виявляючи NH_4^+ через виділення NH_3 , слід нагріти розчин й змочити індикаторний папір?
- 75) Які реактиви використовують, щоб виявити K^+ ?
- 76) Як виявляють Na^+ дією UO_2Ac_2 мікрокристалоскопічним методом?
- 77) Чому, аналізуючи суміш катіонів 6-ї групи, спочатку виявляють катіон NH_4^+ ?
- 78) Як усунути катіон NH_4^+ із розчину, що аналізують?
- 79) Як перевірити, чи повністю усунуто іон NH_4^+ ?
- 80) Схема аналізу суміші катіонів 1-2 аналітичних груп.
- 81) Схема аналізу суміші катіонів 3-ї аналітичної групи.
- 82) Схема аналізу суміші 4-5 аналітичних груп.

ІНШІ СХЕМИ СИСТЕМАТИЧНОГО АНАЛІЗУ КАТІОНІВ

- 83) Сірководнева схема систематичного аналізу катіонів
а) назвіть групові реагенти і склад груп
б) які властивості об'єднують катіони у групи?
- 84) Фосфатно-амоніакова схема систематичного аналізу катіонів
а) назвіть групові реагенти і склад груп.
б) які властивості об'єднують катіони у групи?
- 85) Які переваги та недоліки кислотно-основної, сірководневої та фосфатно-амоніакової схем систематичного аналізу?
- 86) Які органічні реагенти застосовують у якісному аналізі катіонів?
- 87) За якими реакціями виявляють катіони дробним методом?

Систематичний якісний аналіз аніонів

- 88) Які особливості якісного аналізу аніонів порівняно з аналізом катіонів?
- 89) Назвіть групові реагенти і склад груп систематичного аналізу аніонів.
- 90) Що таке «водяна витяжка» і «содова витяжка»?
- 91) Попередні випробування на присутність окисників, відновників, летких та нестійких сполук. Їх необхідність та суть.
- 92) Схема аналізу суміші аніонів 1-ї аналітичної групи.
- 93) Схема аналізу суміші аніонів 2 та 3-ї аналітичних груп.
- 94) Схема аналізу суміші аніонів 4 та 5-ї аналітичних груп.
- 95) За якими реакціями виявляють аніони CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; CrO_4^{2-} ; VO_2^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ; NO_2^- ; NO_3^- . Обґрунтуйте їх умови.
- 96) Які аніони перешкоджають виявленню PO_4^{3-} за реакцією із молібдатом амонію дробним методом?
- 97) Які аніони можна виявити реакцією «сірчане печиво»? Як її застосувати, щоб виявити іон SO_4^{2-} .
- 98) Чому іон I^- окиснюється хлорною водою до IO_3^- , а Br^- - іон не окиснюється до BrO_3^- ?
- 99) Який склад реактивів Фаургольта та Грісса? Які продукти реакцій?

Інструментальні методи аналізу

- 100) Суть спектральних та люмінесцентних методів у якісному аналізі.
- 101) Суть методів хроматографії:
- адсорбційного,
 - осадового,
 - розподільчої хроматографії,
 - іонообмінної хроматографії,
 - колоночної хроматографії,
 - паперової хроматографії,
 - тонкошарової хроматографії,
 - рідинної та газової хроматографії.