

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний авіаційний університет

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Лабораторний практикум
для здобувачів вищої освіти
спеціальності 161
«Хімічні технології та інженерія»

Київ-2021

УДК 543 (076.5)
ББК Л110я7
А64

Автор: О.А. Спаська

Рецензент:

Лєдовських В.М. – д-р хім.наук, проф., професор кафедри хімії і хімічної технології факультету екологічної безпеки, (Національний авіаційний університет)

Затверджено науково-методично-редакційною радою
Національного авіаційного університету (протокол № від)

Аналітична хімія: лабораторний практикум
А64 / уклад.: О.А. Спаська . – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту
«НАУ-друк» 2021. – 66 с.

Містить лабораторні роботи, які охоплюють тематику курсу «Аналітичної хімії» розділів «Якісний аналіз» і «Кількісний аналіз». Практикум дає змогу опанувати теоретичний матеріал та підготуватись до експериментальних лабораторних досліджень.

Для здобувачів вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Правила роботи і техніки безпеки в хімічній лабораторії.....	5
Основні поняття і терміни.....	6
МОДУЛЬ № 1. «ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. ІДЕНТИФІКАЦІЯ НЕВІДОМОЇ РЕЧОВИНИ».....	7
<i>Лабораторна робота 1.1.</i>	
Аналітична класифікація катіонів. Характерні реакції катіонів I та II аналітичних груп і аналіз їх суміші	8
<i>Лабораторна робота 1.2.</i>	
Характерні реакції катіонів III, IV, V і VI аналітичних груп.....	14
<i>Лабораторна робота 1.3.</i>	
Характерні реакції на аніони. Аналіз сумішей аніонів усіх аналітичних груп	24
<i>Лабораторна робота 1.4.</i>	
Встановлення якісного складу невідомої речовини	30
МОДУЛЬ № 2 «КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ».....	34
<i>Лабораторна робота 2.1.</i>	
Гравіметричне визначення Fe^{3+} з аморфного осаду і Ca^{2+} кристалічного осаду.....	34
<i>Лабораторна робота 2.2.</i>	
Об'ємні методи кислотно-основного титрування (нейтралізації).	39
<i>Лабораторна робота 2.3.</i>	
Об'ємні методи редоксометрії. Перманганатометрія.....	46
<i>Лабораторна робота 2.4</i>	
Об'ємні методи редоксометрії. Йодометрія.....	51
<i>Лабораторна робота 2.5.</i>	
Об'ємні методи осадження.....	56
<i>Лабораторна робота 2.6.</i>	
Об'ємні методи аналізу. Комплексонометрія	58
Додатки	62
Рекомендовані джерела	63

ВСТУП

Немає такої галузі в сучасному промисловому виробництві, де б не використовувався в тій чи іншій мірі *аналітичний контроль* вихідної сировини, проміжних та кінцевих продуктів. Важливу роль аналітичні методи відіграють у таких галузях промисловості як хімічна, в т.ч. і технологія неорганічних та органічних речовин, металургія, визначення запасів корисних копалин та їх добування, фармацевтична, харчова та багато інших. Контроль якості питної та промислової води, дослідження забруднень навколишнього середовища та ефективність боротьби з ними також у значній мірі залежать від можливостей та досягнень аналітичної хімії. Жодне сучасне наукове дослідження – чи то синтез нових речовин, розробка нової технології, інтенсифікація виробництва, підвищення якості продукції, чи розробка теоретичних питань – не може обійтись без застосування методів аналітичної хімії.

Суттєве значення в багатьох технологічних процесах має контроль виробництва, що здійснюється методами аналітичної хімії. Особливо це стосується технології неорганічних виробництв, де сировиною служать мінерали, природні суміші солей, руди та інші компоненти, що переважно не мають постійного складу. Деколи в такій сировині з'являються домішки, які можуть суттєво вплинути на протікання технологічних процесів та якість кінцевої продукції. Для правильного і доцільного використання природних ресурсів, для ефективного проведення технологічного процесу, для правильної оцінки стану природних об'єктів, якості продукції і т.п. потрібна інформація про їх хімічний склад.

За визначенням академіка І.П.Алімаріна: *«Аналітична хімія – наука, яка розвиває теоретичні основи аналізу хімічного складу речовин, розробляє методи ідентифікації та виявлення, визначення та розділення хімічних елементів та їх сполук, а також методи встановлення хімічної будови сполук».*

Правила роботи і техніки безпеки в хімічній лабораторії

Лабораторні роботи з якісного та кількісного аналізу проводяться в спеціальних обладнаних хімічних лабораторіях. За кожним студентом на період роботи в лабораторії аналітичної хімії закріплюється постійне місце.

Під час роботи в лабораторії необхідно дотримуватись тиші та порядку, не пробувати на смак реактиви, не класти на місце для роботи їжу, забороняється їсти та пити.

Перед початком лабораторної роботи необхідно вивчити теоретичний матеріал, проводити досліди тільки після його засвоєння та усвідомлення ходу роботи. Реактиви та розчини необхідно використовувати в точно вказаній кількості. Потрібно суворо дотримуватись таких правил:

- на всіх склянках з розчинами і сухими речовинами повинні бути етикетки з чіткими написами назв речовин і концентрацій;

- усі досліди з небезпечними речовинами і неприсмним запахом проводити у витяжній шафі;

- при нагріванні пробірки не тримати її отвором до себе, або у бік того, хто стоїть поруч.

Категорично забороняється:

- розливати та розсипати реактиви;

- взяті помилково у надлишку реактиви та розчини повертати назад до посуду, із якого їх було набрано;

- брати прилади, посуд, реактиви, розчини загального користування на своє робоче місце (необхідно ставити їх негайно назад після користування);

- залишати посуд із реактивами відкритим, плутати пробки від склянок з реактивами, піпетки, циліндри для вимірювання об'ємів розчинів;

- захарашувати робоче місце зайвими речами.

Протокол лабораторної роботи необхідно оформляти впродовж виконання роботи.

Наливаючи розчини (особливо кислот чи лугів), не можна нахилитися над отвором посудини, тому, що бризки можуть потрапити в обличчя. Необхідно обережно нагрівати та кип'ятити рідини (особливо з осадом), тому, що їх може викидати з посудини на працюючого студента або його сусідів, що знаходяться поряд. Якщо на шкіру потрапив реактив (розчин кислоти, лугу, тощо) його необхідно відразу змити водою під краном. Варто уникати контакту реактивів, особливо концентрованих кислот, лугів, сильних окисників зі шкірою. Якщо ж на шкіру рук потрапили бризки концентрованої кислоти (лугу), їх необхідно спочатку витерти сухою серветкою, щоб уникнути термічного обпіку, а лише після цього змити великою кількістю води та промити уражене місце слабким розчином (2%) соди або аміаку (розведеним розчином (5%) оцтової або борної кислоти), а потім знову змити водою. Не допускати потрапляння реактивів в очі! Треба бути особливо обережним при роботі зі скляним обладнанням лабораторії. У випадку порізу, необхідно рану спочатку промити під струменем води, звільняючи її від уламків скла, а потім обробити розчином перексиду водню або йодною настоякою і зав'язати стерильним бинтом.

Закінчивши лабораторну роботу, необхідно прибрати робоче місце, вимити хімічний посуд і руки.

Основні поняття і терміни

Хімічний аналіз – сукупність готових прийомів аналізу, в результаті застосування яких встановлюється хімічний склад речовин.

Наявність – встановлення факту присутності або відсутності речовини або його компонента в зразку.

Виявлення – встановлення вмісту (кількості, концентрації) будь-якого компонента в досліджуваному зразку.

Хімічні методи визначення – методи, засновані на використанні аналітичних реакцій; аналітичного сигналу (спостерігають головним чином візуально).

Фізичні та фізико-хімічні методи визначення – методи, базуються на вивченні фізичних властивостей досліджуваних речовин (оптичні, електрохімічні, магнітні та ін.), аналітичний сигнал отримують і реєструють за допомогою спеціальної апаратури.

Реагент специфічний – реагент для виявлення шуканих іонів при участі інших іонів. Застосовується при проведенні дробового методу аналізу.

Реагент вибіркового (селективного) – реагент, котрий реагує з обмеженим числом іонів. Застосовується дробним і систематичним аналізом.

Реагент груповий – реагент на групу іонів з утворенням одного і того ж аналітичного сигналу (найчастіше осаду). Використовується при проведенні систематичного аналізу.

Дробний аналіз – аналіз, при якому шукані іони можна виявити в окремій порції досліджуваного розчину, не вдаючись до певної схеми виявлення іонів.

Систематичний аналіз – певна послідовність виявлення іонів після того, як видалено або замасковано іони, що заважали виявленню.

Маскування – придушення впливу сторонніх іонів шляхом дії на них окисників, відновників або комплексоутворюючих речовин.

Мікроаналіз – кількість досліджуваної речовини, становить 1 г або 10 мл розчину.

Напівмікроаналіз – кількість досліджуваної речовини становить 0,1 - 0,01 г або 1,0 - 0,1 мл розчину.

Ультрамікроаналіз – кількість досліджуваної речовини $< 10^{-4}$ г або $10^{-3} - 10^{-6}$ мл розчину.

Аналітичний сигнал – середнє значення результатів вимірювання фізичної величини в заключній стадії аналізу, функціонально пов'язане із вмістом визначених компонентів.

Градувальна характеристика – залежність аналітичного сигналу від вмісту досліджуваного компонента, встановлюється дослідним або розрахунковим шляхом і виражена у вигляді формул (градувальна функція), таблиць, графіків. Градувальний графік – залежність між перетвореними величинами аналітичного сигналу і визначенням вмісту.

Коефіцієнт чутливості (S) – значення першої похідної градувальної функції при даному визначенні вмісту компонента. Для градувальних графіків, побудованих без перетворення аналітичного сигналу і визначення вмісту, коефіцієнт чутливості (S) до-рівнює кутовому коефіцієнту градувованого графіка: $S = (dy/dc)$ сі.

Діапазон визначуваних концентрацій – передбачений даною методикою області значень визначуваних компонентів.

Активність (a) – ефективна концентрація речовини (іона), відповідно до якої вона діє в хімічній реакції. Виражається в таких одиницях, що і концентрація розчину (моль / л).

Коефіцієнт активності (f) – відношення активності до дійсної концентрації іона (c): $f = a/c$.

Іонна сила розчину (m) – напівсума добутку концентрацій усіх присутніх в розчині іонів на квадрат заряду даного іона: $m = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$.

Межа визначення – концентрація або мінімальна кількість речовини, яке можна виявити або ідентифікувати даним методом з якоюсь допустимою попохибкою (p - довірча ймовірність).

Межа розбавлення ($V_{розбав.}$, мл / г) – величина, зворотна граничній концентрації, що показує, в якій масі розчинника міститься 1 г визначуваного іона: $V_{розбав.} = 1: V_{106} / C_{min}$, p.

МОДУЛЬ № 1 «ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. ІДЕНТИФІКАЦІЯ НЕВІДОМОЇ РЕЧОВИНИ»

Згідно до кислотно-основної класифікації, усі катіони поділяють на шість аналітичних груп. Дана класифікація базується на різній розчинності хлоридів, сульфатів, гідроксидів різних катіонів (табл.1).

Табл.1

група	катіони	груповий реактив	Групова характеристика
I	K^+, Na^+, NH_4^+	–	–
II	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	2н. розчин HCl	Хлориди, нерозчинні у воді
III	$Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$	2н. розчин H_2SO_4	Сульфати, нерозчинні у кислотах і воді
IV	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}$	2н. розчин NaOH (надлишок)	Гідроксиди, розчинні в надлишку луку
V	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}$	2н. розчин NaOH (надлишок)	Гідроксиди, нерозчинні в надлишку луку
VI	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg_2^{2+}$	25%-вий розчин NH_4OH (надлишок)	Гідроксиди, розчинні в надлишку аміаку та утворюють комплексні сполуки

Всі аніони за кислотно-основною класифікацією поділяються на три аналітичні групи. В основі даної класифікації аніонів має місце різна розчинність солей барію та срібла у воді (табл.2).

Табл.2

група	катіони	груповий реактив	Групова характеристика
I	$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}$	розчин $BaCl_2$	Солі барію, нерозчинні у воді
II	Cl^-, Br^-, I^-	розчин $AgNO_3$	Солі срібла, нерозчинні у воді
III	NO_3^-, NO_2^-		Солі барію та срібла, розчинні у воді

Після вивчення характерних реакцій катіонів і аніонів студенти повинні виконати роботу «Ідентифікація невідомої речовини», визначивши формулу сухої неорганічної середньої солі.

Лабораторна робота 1.1

Аналітична класифікація катіонів.

Характерні реакції I та II аналітичних груп і аналіз їх суміші

Мета і завдання роботи – оволодіти практичними навиками проведення якісних групових та характерних реакцій на катіони I і II аналітичних груп, вміти їх ідентифікувати і визначати в сумішах. Одержані знання вміти застосувати при написанні аналітичних реакцій згідно до основних вимог.

Основні теоретичні відомості

Хімічна реакція, що може застосовуватися як якісна аналітична реакція повинна задовольняти наступним вимогам:

– під дією відповідного реактиву (або температури чи інших факторів) супроводжуватися певним аналітичним сигналом – випадінням осаду, зміною забарвлення реакційної суміші, виділенням газу;

- відбуватись швидко, практично миттєво;
- бути практично необоротною;
- бути максимально специфічною;
- вирізнятися високою чутливістю.

Специфічність – така ознака аналітичної реакції, яка характеризує можливість відкривати одні речовини в присутності інших за допомогою характерного аналітичного сигналу. Чим більший перелік таких сторонніх речовин не заважає визначити певний компонент системи, тим специфічнішою є аналітична реакція і тим більш цінною. Чутливість аналітичної реакції – найменша кількість аналізованої речовини, яку можна виявити у певному об'ємі розчину. Її виражають за допомогою таких взаємно пов'язаних величин як мінімум, що відкривається, мінімальна (гранична) концентрація розчину і граничне розведення. Відкриваємий мінімум виражають у мікрограмах (γ) речовини в 1 мм^3 розчину. Мінімальна або гранична концентрація показує, за якої найменшої концентрації речовини у розчині вона ще може бути виявлена. Граничне розведення визначається числом мілілітрів розчину, що містить грам речовини, яку можна відкрити за допомогою даного реактиву. Граничне розведення є величиною зворотною граничній концентрації. Аналітична реакція тим чутливіша, чим менший відкриваємий мінімум, чим нижча гранична концентрація і чим більше граничне розведення. Велику роль в розділенні та ідентифікації, катіонів практично усіх аналітичних груп, а також маскуванні деяких іонів відіграють комплексні сполуки. Сигнал специфічної реакції про присутність даного компонента використовується для ідентифікації цього компонента (одного йона або елемента). *Селективні*, або *вибіркові*, реакції та реагенти дають однакові або подібні аналітичні сигнали з обмеженим числом іонів (2 – 5). Наприклад, взаємодія диметилглюксиму (реактив Чугаєва) з йонами Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} . *Групові* реакції та реагенти дають подібний ефект з великими групами йонів і служать для їх виявлення та виділення із складної суміші речовин. Такі групи називаються *аналітичними*.

Обладнання та реактиви:

– аналітичні «гірки», що мають шість сходинок за кількістю аналітичних груп катіонів і аніонів стосовно кислотно-основної класифікації. На кожній із шести сходинок з лівої сторони гірки, розміщено

зверху вниз, скляні пляшечки закриті пробочками з піпетками з 2н. розчинами солей катіонів від I групи (верхня сходинка) до VI групи (нижня сходинка);

- додаткові 2н. розчини лугів, кислот;
- лакмусовий індикаторний папір;
- воронки;
- беззольні фільтри, ножиці;
- штатив з пробірками (10 шт.)

Порядок виконання роботи

I група катіонів

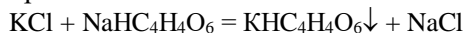
1. Характерні реакції на катіони K^+

1.1. Гексанітрокобальтіат (III) натрію $Na_3[Co(NO_2)_6]$ з катіонами калію утворює жовтий кристалічний осад подвійної комплексної солі:



Реакцію необхідно проводити у нейтральному або слабкокислому середовищі. Іони NH_4^+ необхідно видалити з розчину. У лужному середовищі гексанітрокобальтіат (III) натрію розкладається з утворенням $Co(OH)_3$, а в присутності іонів амонію, утворюється жовтий осад $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$. Напишіть відповідні рівняння реакцій.

1.2. Іони K^+ також утворюють білий кристалічний осад з гідротартратом натрію $NaHC_4H_4O_6$.



1.3. При нагріванні солей калію у безбарвному полум'ї пальника, полум'я стане блідо-фіалкового кольору.

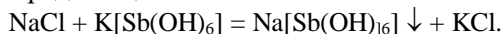
2. Характерні реакції на катіони Na^+

2.1. Цинк-ураніл ацетат в оцтовокислому середовищі утворює осад зеленувато-жовтого кольору:



Реакція дуже чутлива. Інші катіони у незначних концентраціях не заважають знаходженню натрію.

2.2. За відсутністю реактиву цинк-ураніл ацетату катіони натрію можна відкрити гексагідроксистибіатом (V) калію у нейтральному середовищі:



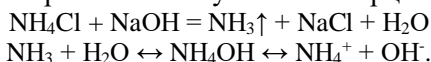
За умови проведення цієї реакції в кислому середовищі гексагідроксистибіат (V) калію перетвориться у осад $H[Sb(OH)_6]$

стибіатної кислоти, а у лужному – осад розчиниться при утворенні сполуки NaSbO_4 . Виявленню катіонів натрію заважають катіони амонію та магнію.

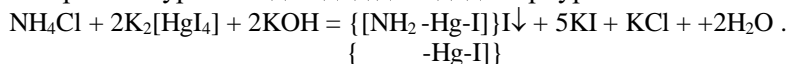
2.3. При нагріванні летких солей натрію у безбарвному полум'ї пальника, полум'я набере інтенсивно-жовтого забарвлення.

3. Характерні реакції на катіони NH_4^+

3.1. Луги виділяють із солей амонію при нагріванні газоподібний аміак, який визначається за характерним запахом або посинінням вологого червоного лакмусового папірця:



3.2. Реактив Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) з розчином солей NH_4^+ утворює червоно-бурий осад йодид дийододимеркуріат амонію:



Ця реакція є дуже чутливою, але відкриттю катіонів NH_4^+ заважають катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , які необхідно перевести в розчинні безбарвні комплекси за допомогою тартрату калію, натрію ($\text{KNaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), тобто замаскувати їх.

3.3. Видалення катіонів амонію, що заважають визначенню K^+ , ґрунтується на леткості його солей. Прогрійте на електричній плитці фарфоровий тигель з хлоридом амонію. Запишіть спостереження і поясніть їх за допомогою рівняння хімічної рівноваги.

II група катіонів

Характерні реакції на катіони Ag^+

1.1. Катіон Ag^+ у солянокислому розчині утворює білий сирнистий осад AgCl : $\text{AgCl} + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$.

Цей осад розчиняється в надлишку аміаку, утворюючи аміакат срібла: $\text{AgCl} + \text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

1.2. Якщо на прозорий розчин аміакату срібла подіяти 2н. розчином азотної кислоти (кислотність середовища перевіряємо лакмусовим папірцем), то при цьому знову випадає білий осад AgCl :



1.3. Катіони Ag^+ з лугами утворюють осад Ag_2O , який не розчиняється у їх надлишку, проте є добре розчинним в HNO_3 і надлишку NH_3 .

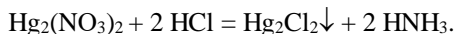
1.4. Катіони Ag^+ з хроматом калію утворюють червоно-бурий осад, розчинний в HNO_3 і NH_4OH . Такі катіони як Pb^{2+} , Ba^{2+} заважають проведенню реакції, оскільки також утворюють забарвлені осад.

1.5. Катіони Ag^+ з бромідом і йодидом калію утворюють блідо-жовтий і жовтий осад відповідно, що є розчинними у ціаніді калію та тіосульфаті натрію з утворенням комплексів срібла.

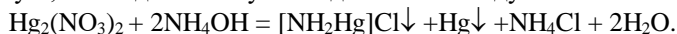
1.6. Катіони Ag^+ взаємодіють з гідрофосфатом натрію Na_2HPO_4 , утворюючи осад середньої солі, яка є розчинною в аміаку, амонійних солях і сильних кислотах.

2. Характерні реакції на катіони $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$.

2.1. Катіони $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$ з соляною кислотою та її солями утворює осад білого забарвлення:



2.2. Хлорид ртуті (I), що утворився, при взаємодії з розчином аміаку утворює білий осад хлориду меркурамонію $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ та металічну ртуть, яка виділяється у вигляді темного осаду:



Наведена реакція є характерною на іони $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$.

2.3. Катіони $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$ взаємодіють з лугами, утворюючи осад чорного забарвлення Hg_2O_2 оксиду ртуті (I).

2.4. Катіони $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$ взаємодіють з хроматом калію, утворюючи осад червоного забарвлення, розчинний в азотній кислоті.

2.5. Катіони $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$ взаємодіють з хлоридом олова (II), утворюючи білий осад, який темніє внаслідок відновлення ртуті:



2.5. Катіони $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$ взаємодіють з металічною міддю, відновлюючи її до вільного стану.

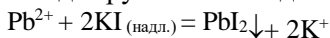
3. Характерні реакції катіонів Pb^{2+}

3.1. Катіони Pb^{2+} з соляною кислотою утворюють хлориди білого забарвлення, які розчиняються в гарячій воді. Цією властивістю користуються для відокремлення Pb^{2+} від інших катіонів II групи.

3.2. Катіони Pb^{2+} з лугами утворюють осад гідроксидів білого забарвлення. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ має амфотерні властивості.

3.3. Катіони Pb^{2+} з йодидом калію утворюють жовтий осад. Ця взаємодія є характерною реакцією на іони Pb^{2+} , яка відома під назвою «реакцією золотого дощу». Пробірку із сумішшю нітрату свинцю і

йодиду калію у надлишку, треба додати дистильовану воду і нагріти до 95 °С та далі охолодити під струменем холодної води:



Йодид свинцю з йодидом калію в надлишку утворює комплексну сіль тетраїодоплюмбат (II) калію.

3.4. Катіони Pb^{2+} хроматом калію взаємодіють, утворюючи жовтий осад, розчинний в кислотах і лугах. Соляна кислота руйнує осад хромату свинцю. Осади катіонів II групи: хроматів срібла – червоно-бурий, ртуті (I) – червоний і свинцю – жовтий.

3.5. Катіони Pb^{2+} з сірчаною кислотою утворюють осади білих сульфатів, які при нагріванні з розчинами лугів утворюють розчинні плюмбіти.

Аналіз суміші катіонів I та II аналітичних груп

1. Виявлення катіонів NH_4^+

До об'єму розчину (~1мл) для аналізу розміщеному у чистій пробірці, необхідно додати такий же об'єм 5–6 2н розчину луку та нагріти. У наявності катіона NH_4^+ переконаємось за характерним запахом аміаку та за зміною забарвлення вологого лакмусового папірця, який розміщуємо біля отвору пробірки.

2. Відокремлення катіонів II групи

Відокремлення катіонів II групи від катіонів I групи базується на нерозчинності хлоридів Ag^+ , Hg_2^{2+} (I), Pb^{2+} . Для цього проведіть взаємодію третини аналізованого розчину з 2н розчином соляної кислоти – груповим реактивом II групи катіонів, до повного їх осадження. Осад, що утворився в результаті реакції відфільтруйте і проведіть його дослідження на катіони II групи. Фільтрат з пробірки аналізуйте характерними реакціями на катіони I групи, враховуючи при цьому, що відокремлення катіонів I і II аналітичних груп проводилось розділенням катіонів цих груп при додаванні соляної кислоти, рН середовища фільтрату після такої взаємодії є кислою. Тому її треба нейтралізувати до рН нейтрального або слабколужного, що є необхідною умовою для проведення характерних реакцій на катіони I групи. Таку нейтралізацію проводять додаванням 2н розчину NH_4OH до рН=7 за універсальним лакмусовим папірцем, після чого випарюванням видаляють молекули аміаку, що є на заваді подальших досліджень із визначення катіонів Na^+ і K^+ .

3. Видалення катіонів NH_4^+ із розчину солей катіонів I групи

Для цього фільтрат з катіонами I групи, перенесений з пробірки до порцелянової чашки, нейтралізувати 2н розчин аміаку до $\text{pH} \approx 7-8$ за універсальним індикаторним папірцем. Далі проведіть випарювання (доки перестане виділятися білий дим амонійних солей) до сухого залишку кристаліків солей, які далі треба розчинити у малому об'ємі води (2 мл). Відсутність катіонів амонію слід підтвердити реакцією з реактивом Неслера.

4. Знаходження катіонів K^+

Катіони K^+ визначаються за випадінням жовтих кристалів при взаємодії солі калію з гексанітрокобальтіатом (III) натрію $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$:

5. Знаходження катіонів Na^+

Катіони Na^+ визначаються за утворенням зеленувато-жовтих кристалів при взаємодії солі натрію з гексагідроксостибіатом калію $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

6. Знаходження катіонів Pb^{2+}

Фільтр на воронці з осадом хлоридів катіонів другої групи розмістіть над чистою пробіркою і обробіть гарячою дистильованою водою. Осад PbCl_2 є добре розчинним у гарячій воді і катіони Pb^{2+} перейдуть через фільтрувальний папір у розчин. Катіон свинцю знайдіть реакцією «золотої дощу».

7. Знаходження катіонів Hg_2^{2+}

Фільтр на воронці з осадом хлоридів катіонів другої групи розмістіть над чистою пробіркою і обробіть концентрованим розчином NH_4OH . При почорнінні осаду, можна зробити висновок про присутність катіонів ртуті у досліджуваному зразку.

8. Знаходження катіонів Ag^+

Фільтр на воронці з осадом хлоридів катіонів другої групи розмістіть над чистою пробіркою і після обробки концентрованим розчином NH_4OH підкисліть 2н. розчином HNO_3 до $\text{pH} < 7$ (проба на лакмус). Поява білого сирнистого осаду вказує на наявність в розчині катіонів срібла.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Усі спостереження та рівняння проведених реакцій у процесі проведення аналізу розчину катіонів I і II аналітичних груп необхідно відразу записувати за ходом роботи до лабораторного журналу. Після

оформлення цих записів, варто зробити висновки і вписати їх, щодо проведеної роботи з аналітичного аналізу.

Контрольні запитання

1. Предмет і завдання аналітичної хімії. Що є аналітичним сигналом хімічних методів аналізу?

2. Способи проведення якісного аналізу.

3. На чому ґрунтується кислотно-основна класифікація катіонів на групи?

4. Груповий реагент і його призначення. Вимоги до групового реагенту.

5. Особливості якісного аналізу на присутність аніонів.

6. Закон діючих мас і його застосування в аналітичній хімії.

7. Способи зсуву рівноваги оборотних процесів.

8. Стан електролітів в розчинах. Активність, коефіцієнт активності, від яких факторів вони залежать?

9. Якими одиницями виражається концентрація розчину?

10. Що таке еквівалент, фактор еквівалентності?

11. Дисоціація електролітів в розчинах. Сильні і слабкі електроліти.

12. Ступінь дисоціації слабких електролітів. Закон розведення Оствальда.

13. Електролітична дисоціація води. Іонний добуток води, водневий та гідроксильний показники.

14. Розрахунок концентрації водневих іонів і рН сильних кислот.

15. Розрахунок концентрації водневих іонів і рН сильних основ.

16. Розрахунок концентрації водневих іонів і рН слабких кислот і основ.

17. Обчислення рН кислих і лужних буферних розчинів.

18. Гідроліз солей. Визначення рН водних розчинів солей, що гідролізують.

19. Способи зменшення ступеню гідролізу.

20. Скільки грамів хлориду натрію потрібно для приготування 200 г 0,9%-ного розчину?

21. У 45 г води розчинено 5 г ацетату натрію. Знайти його масову частку(%) в розчині.

22. Обчислити $[H^+]$, $[OH^-]$ і рОН розчину, якщо його рН = 9,2.

23. В 50 мл ацетону ($\rho=0,79$ г/мл) розчинено 5,5 г гексаціаноферату (II) калію. Якою буде його масова частка (%) в розчині?

24. Скільки грамів технічного карбонату натрію, що містить 93,0% Na_2CO_3 , потрібно для приготування 800 г 15%-ного розчину?

25. Обчислити $[H^+]$, $[OH^-]$ і рН 0,5 %-розчину NaOH ($\rho \sim 1$ г/мл).

Література: [1], [2] с.9-61, с.121-148; с.71-91; [3] с.95-97; [4] с.1-38, с.64-68; с.25-30; [5] с.7-15, с.13-19, 164-168.

(тобто, рекомендовані джерела до лабораторної роботи із загального переліку літератури).

Лабораторна робота 1.2

Характерні реакції III, IV, V і VI аналітичних груп

Мета і завдання роботи – навчитися проводити систематичний і дробний методи аналізу. Провести характерні реакції та ідентифікувати III і IV, V і VI групи катіонів. Засвоїти прийоми поєднання теоретичних відомостей з практикою хімічного аналізу: впливу кислотності середовища на перебіг аналітичних реакцій, впливу амфотерності у розділенні катіонів, гідролізу солей в якісному аналізі, зв'язок окисно-відновних характеристик катіонів з відповідними редокс-потенціалами для їх відкриття.

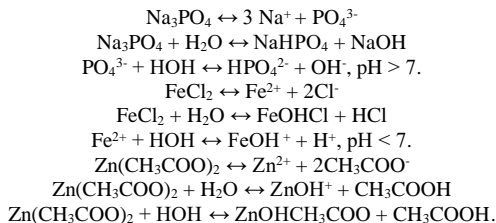
Основні теоретичні відомості

При аналізі катіонів використовується явище гідролізу. Гідроліз солей – взаємодія іонів солі з водою, при якій відбувається іонізація молекул води, порушується рівновага дисоціації води і як правило змінюється реакція середовища. Гідроліз спостерігається при розчиненні солей до складу яких входять:

- 1) катіон слабкої основи і аніон сильної кислоти;
- 2) катіон сильної основи і аніон слабкої кислоти;
- 3) катіон слабкої основи і аніон слабкої кислоти.

При розчиненні у воді солі, утвореної катіоном сильної основи і аніоном сильної кислоти, гідролізу не відбувається.

Приклади написання молекулярних та іонних рівнянь першої стадії гідролізу наступних солей:



Реакції гідролізу застосовують для виявлення деяких іонів, наприклад, Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , відділення Cr^{3+} від Al^{3+} , осадження BaCrO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, відокремлення катіонів III аналітичної групи від катіонів II аналітичної групи та ін. Прикладом використання явища гідролізу в аналізі є характерна реакція на Bi^{3+} . При розведенні розчину солі вісмуту випадає білий осад завдяки перебігу реакції: $\text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 2\text{H}^+$.

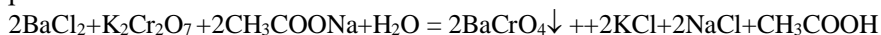
Гідроліз необхідно враховувати при титриметричному, гравіметричному та інших методах кількісного аналізу.

В якісному аналізі широко застосовуються окисно-відновні реакції (для визначення елементів, що мають змінні ступені окиснення) усіх трьох типів: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та диспропорціонування.

III група катіонів

1. Характерні реакції на катіони Ba^{2+}

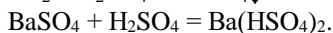
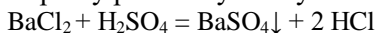
1.1. Катіони Ba^{2+} осаджуються дихроматом калію у присутності ацетату натрію з отриманням осаду $BaCrO_4$ жовтого забарвлення за рівнянням:



Осад розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в оцтовій кислоті. Для більш повного осадження катіонів барію, необхідно додати ацетат натрію CH_3COONa .

Дану характерну реакцію використовують як для відкриття катіонів Ba^{2+} , так і для відокремлення їх від інших катіонів III групи Ca^{2+} , Sr^{2+} .

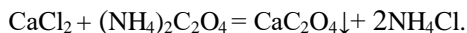
1.2. Солі барію з сірчаною кислотою – груповим реактивом і сульфатами утворюють білий осад, який не розчиняється в мінеральних кислотах, окрім концентрованої сірчаної кислоти, яка переводить сульфат барію у розчинну кислу сіль:



1.3. Леткі солі барію забарвлюють полум'я газового пальника у жовто-зелений колір.

2. *Характерні реакції на катіони Ca^{2+}*

2.1. Катіони Ca^{2+} з оксалатом амонію $(NH_4)_2C_2O_4$ утворює білий кристалічний осад оксалату кальцію, який розчиняється в HCl , але не розчиняється в CH_3COOH :



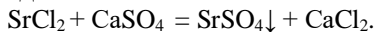
Реакція є характерною на катіон кальцію за умови, що катіони Sr^{2+} , Ba^{2+} видалені з розчину.

2.2. Леткі солі кальцію забарвлюють полум'я пальника у цегляно-червоний колір.

3. *Характерні реакції на катіони Sr^{2+}*

3.1. Катіони Sr^{2+} з сірчаною кислотою утворюють осад, більш розчинний у воді порівняно із сульфатом барію. Кислоти HCl і HNO_3 розчиняють $SrSO_4$ з утворенням $Sr(HSO_4)_2$.

3.2. Катіони Sr^{2+} з «гіпсовою водою» при нагріванні розчину утворюють білий осад $SrSO_4$:



Оскільки катіони барію дають такий же ефект, то їх треба попередньо видалити з розчину за допомогою дихромату калію.

3.3. Леткі солі стронцію забарвлюють полум'я пальника у характерний карміново-червоний колір.

4. Аналіз суміші катіонів III групи

4.1. Відкриття і відділення катіона Ba^{2+}

У чисту пробірку відберіть 5–6 краплин досліджуваного розчину і додайте стільки ж дихромату калію і оцтової кислоти. Утворення осаду свідчить про присутність іонів Ba^{2+} . У випадку утворення осаду і знаходження катіонів барію, його необхідно повністю осадити, додаючи дихромат калію у надлишку і нагріваючи суміш. Відфільтруйте жовтий осад $BaCrO_4$ і в фільтраті відкрийте катіони Ca^{2+} і Sr^{2+} .

4.2. Відкриття катіона Sr^{2+}

Після відокремлення катіонів Ba^{2+} у фільтраті, відберіть 1 мл у чисту пробірку і додайте таку ж кількість «гіпсової води» і нагрійте. Якщо реакція завершиться випадінням білого осаду, то зробіть висновок, про наявність у розчині катіонів Sr^{2+} .

4.3. Відкриття катіонів Ca^{2+} за умови відсутності стронцію

Після відокремлення катіонів Ba^{2+} у фільтраті, відберіть 1 мл у чисту пробірку і додайте таку ж кількість 2н. розчину оксалату амонію. Якщо реакція завершиться випадінням білого осаду, то зробіть висновок, про наявність у розчині катіонів Ca^{2+} .

4.4. Відкриття катіонів Ca^{2+} у присутності стронцію

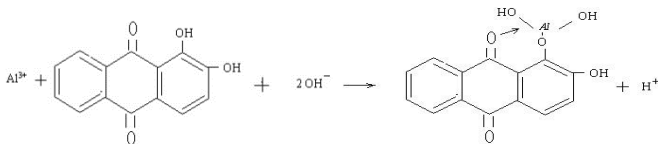
Після відокремлення катіонів Ba^{2+} у фільтраті, відберіть 1 мл у чисту пробірку і додайте таку ж кількість насиченого розчину сульфату амонію, який прореагує з катіонами стронцію з випадінням осаду сульфату стронцію, який треба видалити фільтруванням, а до фільтрату треба додати оксалат амонію. З появою осаду варто зробити висновок про наявність катіонів Ca^{2+} .

Література: [1]; [2] с.148-184, 191-196; [5] с.110-126, 205-215.

IV група катіонів

1. Характерна реакція на катіони Al^{3+}

1.1. До 5-6 крапель солі алюмінію додайте таку ж кількість концентрованого розчину гідроксиду амонію до лужного середовища і 2 н. розчин оцтової кислоти до слабокислого середовища та 3-5 крапель розчину алізарину:

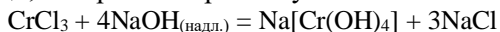


Катіони Al^{3+} при взаємодії з алізарином або 1,2-діоксіантрахінон ($\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$) утворює комплексну сполуку оранжево-червоного кольору (алізариновий лак), яка не розчиняється в оцтовій кислоті.

Катіони Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} заважають знаходженню катіонів Al^{3+} .

1. Характерна реакція на катіони Cr^{3+}

1.1. До 5 краплин розчину солі хрому (III) поєднаних з лугом до утворення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, що далі розчиниться в надлишку цього луку з утворенням комплексу зеленого забарвлення $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$, додайте 6 краплин 6%-вого розчину H_2O_2 і нагрійте. У результаті окисно-відновної реакції, забарвлення розчину зміниться на жовте:

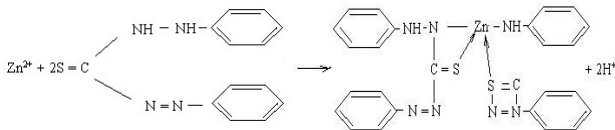


Виконанню реакцій можуть заважати катіони Sr^{2+} , Ba^{2+} .

3. Характерна реакція на катіони Zn^{2+}

3.1. Катіони Zn^{2+} вступають в реакцію з дитізоном (дифенілтіокарбазоном) в нейтральному або слабколужному середовищі, утворюючи сполуку дитізонату цинку червоного кольору.

До пробірки з 3 краплями розчину солі цинку додайте 5 краплин 2 н розчину NaOH і 3 краплини розчину дитізону, перемішуючи розчин скляною паличкою, щоб відбулась реакція:

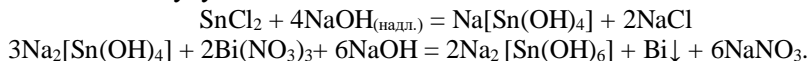


3.2. Катіони Zn^{2+} з лугами утворюють з осад, що розчиняється в надлишку цього луку, а також у розчині аміаку та кислотах.

4. Характерна реакція на катіони Sn^{2+}

4.1. До 1 мл розчину солі олова (II) перемішаного з 2мл 2 н розчину луку, по стінці пробірки додайте 3 краплини розчину солі

бісмуту (III). При контакті розчинів утворюється чорний вінчик металевого бісмуту:



Література: [1] с; [2] с.98-119, 316-327; [3] с.22-23, 100-102; [5] с.37-61, 219-222; [6] с.136-140.

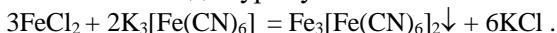
Контрольні запитання

1. Скільки грамів тетраборату натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і води необхідно для приготування 200 г 10%-ного розчину?
2. Скільки грамів 15%-ного розчину HCl потрібно для взаємодії з 40 мл 28%-ного розчину NH_4OH ($\rho=0,898$ г/мл)?
3. У 250 мл розчину міститься 36,53 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Обчислити молярність цього розчину.
4. Обчисліть а) концентрацію в г/л 30%-ного водного розчину HNO_3 ; б) його молярність та нормальність ($\rho=1,180$ г/мл).
5. Скільки грамів безводної сірчаної кислоти міститься в 5 мл її 0,05 н розчину?
6. Обчислити іонну силу 0,1 М розчину MgCl_2 в присутності розчину, який містить 0,15 моль HCl .
7. Обчислити $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ і рН розчину, в 2,5 л якого міститься 0,4 г NaOH .

V група катіонів

1. Характерна реакція на катіони Fe^{2+}

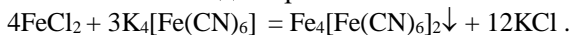
Гексаціаноферит (III) калію або червона кров'яна сіль утворює з катіонами Fe^{2+} темно-синій осад «турнбулевої сині»:



Осад розкладається лугами.

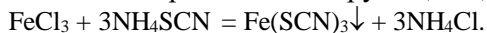
2. Характерні реакції на катіони Fe^{3+}

2.1. Гексаціаноферит (II) калію або жовта кров'яна сіль утворює з катіонами Fe^{3+} темно-синій осад «берлінської блакиті»:



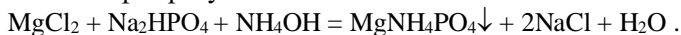
Осад розкладається під дією лугів.

2.2. Роданід амонію (калію натрію,) утворює з катіонами Fe^{3+} розчинний роданід заліза червоного кольору: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.



3. Характерна реакція на катіони Mg^{2+}

Гідрофосфат натрію у присутності гідроксиду амонію з розчинами солей магнію утворює білий кристалічний осад подвійної солі магній-амоній-фосфату:

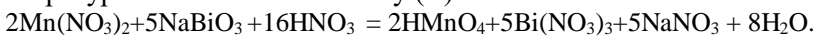


Для проведення даної реакції в пробірку з 5 краплями солі магнію додайте 3 краплі NH_4OH . Після помутніння розчину додайте 3 краплі NH_4Cl до зникнення помутніння і 3 краплі Na_2HPO_4 . Хлорид амонію запобігає випадінню осаду гідроксиду магнію та збільшує концентрацію NH_4^+ при утворенні осаду MgNH_4PO_4 .

4. Характерні реакції на катіони Mn^{2+}

4.1. Дією окисників таких як NaBiO_3 , PbO_2 в кислому та NaBrO , H_2O_2 в лужному середовищі можна визначати катіони мангану (II), завдяки окисно-відновним реакціям зі зміною ступеня окиснення Mn^{2+} до Mn^{7+} і появою характерного фіолетово-малинового забарвлення.

Бісмутат натрію в азотнокислому середовищі при кімнатній температурі окиснює солі мангану (II):



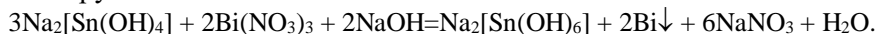
Для проведення реакції, в пробірку з 3 краплями розчину солі мангану (II) додайте 5 мл концентрованої азотної кислоти і кристалічний NaBiO_3 .

4.2. Катіони Mn^{2+} також окиснюються діоксидом свинцю у присутності азотної кислоти, але при нагріванні:



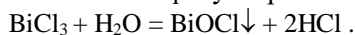
5. Характерні реакції на катіони Bi^{3+}

5.1. Тетрагідроксостаніт натрію відновлює в лужному середовищі катіони Bi^{3+} до металічного з утворенням осаду чорного кольору:



Осад не розчиняється в надлишку луку, але розчинний в кислотах.

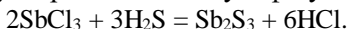
5.2. Солі бісмуту підлягають гідролізу, що є характерною реакцією на катіони Bi^{3+} при утворенні осаду оксохлориду бісмуту (III):



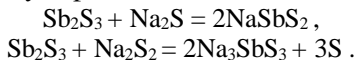
6. Характерні реакції на катіони Sb^{3+}

6.1. Солі стибію (III) взаємодіють з водою як і солі бісмуту (III), проте більш інтенсивно.

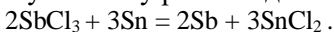
6.2. Катіони Sb^{3+} взаємодіють з сульфідом натрію або сірководнем у кислому середовищі, утворюючи осад сульфїду:



Осад розчиняється у концентрованих кислотах (соляній і азотній), а також у сульфїдах і полісульфїдах:



6.3. Такі метали як алюміній, цинк, олово та інші здатні відновлювати катіони Sb^{3+} у кислому розчині до вільного стану:



7. Характерні реакції на катіони $\text{Sb}(V)$

У водних розчинах стибій (V) зазвичай входить до складу комплексних аніонів, наприклад $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ та інших.

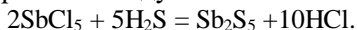
7.1. Катіони Sb^{+5} лугами утворюють осад метастибіатної (β -стибіатної) полімерної кислоти:



7.2. Солі стибію (V) дуже інтенсивно взаємодіють з водою. При такій взаємодії 0,25 М розчину його солі кислотність середовища досягає рН меншого за одиницю:



7.3. Катіони Sb^{+5} осаджуються сірководнем з кислих розчинів у вигляді оранжево-червоної осаду:



Осад розчиняється у концентрованих соляній і азотній кислотах, їдких лугах, сульфїдах і полісульфїдах аналогічно до Sb^{+3} .

8. Хід аналізу суміші катіонів V аналітичної групи

При проведенні систематичного аналізу катіонів V групи необхідно враховувати особливості цих сполук:

- 1) схильність іонів бісмуту і стибію до гідролїзу;
- 2) диоксид мангану має низьку розчинність у розведеній азотній кислоті;
- 3) низьку розчинність гідроксиду магнію у присутності хлориду амонію.

8.1. Катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} можна відкрити в окремих порціях досліджуваного розчину суміші катіонів використовуючи: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K MnO}_2\text{CN}$ відповідно.

8.2. Катіони Bi^{3+} можна відкрити, якщо частину досліджуваного розчину п'ятикратно розвести дистильованою водою і відфітрувати і

промиту утворений осад основних солей, на фільтрі дистильованою водою, розчинивши у концентрованій соляній кислоті. Катіони Bi^{3+} відкриваються за характерною реакцією з хлоридом олова (II).

8.3. Катіони Mg^{2+} можна відкрити, якщо до фільтрату, що утворився після відокремлення катіонів Bi^{3+} , додати розчин луку в надлишку до випадіння осаду і 3 мл 6%-го розчину H_2O_2 і нагріти. Треба відфільтрувати осад, що є сумішшю MnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і обробити на фільтрі розчином NH_4Cl для розчинення гідроксиду магнію. Фільтрат зберіть в окрему пробірку і проведіть характерну реакцію катіони Mg^{2+} дією гідрофосфату натрію.

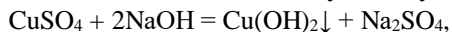
8.4. Осад MnO_2 і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що залишився на фільтрі треба обробити розчином розбавленої азотної кислоти (розчиниться лише $\text{Fe}(\text{OH})_3$). MnO_2 розчинить у H_2SO_4 та у фільтраті відкрийте катіони Mn^{2+} реакцією з бісмутатом натрію.

Література: [1], [2] с.293-301, [3] с.53, 102-104; [4] с.176-206; [5] с.245-247; [6] с.140-146, 172.

VI група катіонів

1. Характерні реакції на катіони Cu^{2+}

1.1. Катіони Cu^{2+} взаємодіють з лугами, утворюючи аморфний осад:



що розчиняється в кислотах.

1.2. Катіони Cu^{2+} осаджуються NH_4OH у вигляді зеленого осаду основної солі міді $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$:



що розчиняється у надлишку аміаку з утворенням комплексного іона аміаку міді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ інтенсивно синього кольору:



Цій реакції заважають катіони Ni^{2+} , що також утворюють подібний комплекс аміаку нікелю $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

1.3. Метали ряду напруг, що стоять до водню (Al, Fe, Zn), відновлюють катіони Cu^{2+} до металічного. При цьому метали вкриваються шаром міді:



1.4. Катіони Cu^{2+} взаємодіють з гексаціанофератом (II) калію, утворюючи червоно-бурий осад. Гідроксид амонію розчиняє гексаціаноферат (II) міді.

2. Характерна реакція на катіони Co^{2+}

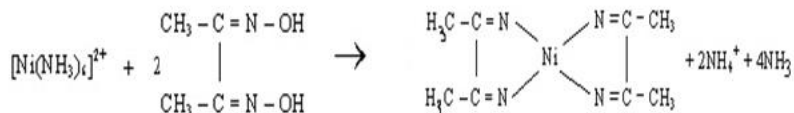
Катіони Co^{2+} реагують з сухою сіллю NH_4SCN (або роданідом калію), утворюючи комплексну сполуку синього кольору:



Тетрароданокобальтат амонію екстрагується ізоаміловим спиртом, утворюючи над розчином кільце синього кольору, і тому ця реакція носить назву «реакції синього кільця».

3. Характерна реакція на катіони Ni^{2+}

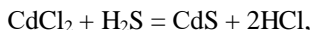
Катіони Ni^{2+} з реактивом Чугаєва (спиртовим розчином диметилглюксиму) в аміачному середовищі утворюють осад комплексної солі диметилглюксимату нікелю малинового забарвлення:



Для проведення дослідження, до 3 краплин розчину солі нікелю треба додати 3 краплини аміаку і 2 краплини реактиву Чугаєва.

5. Характерна реакція на катіони Ca^{2+}

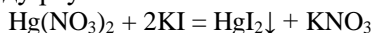
Катіони Cd^{2+} з сірководневою кислотою взаємодіють, утворюючи жовтий осад сульфїду кадмію:



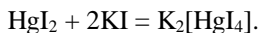
що розчиняється в гарячих розбавлених соляній і азотній кислотах.

6. Характерна реакція на катіони Hg^{2+}

Катіони Hg^{2+} з йодидом калію взаємодіють, утворюючи яскраво-червоний осад йодиду ртуті:



що є розчинним у надлишку реактиву йодиду калію з утворенням комплексної солі:



Ця реакція дає можливість відкрити катіони Hg^{2+} у присутності інших катіонів VI групи та всіх інших катіонів, окрім Ag^+ і Pb^{2+} .

7. Хід аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи

Проведення аналізу суміші катіонів VI групи є можливим при застосуванні дробного методу за допомогою характерних реакцій з окремими проб досліджуваного розчину.

7.1. Відкриття Cu^{2+}

3 краплини досліджуваного розчину поєднайте з 5 краплинами 25%-вого розчину аміаку. У присутності катіонів міді, розчин забарвлюється в інтенсивно-синій колір в результаті утворення аміаку міді. Щоб не переплутати помилково аміакат міді з аміакатом нікелю (який теж синього кольору), треба виконати, взявши окрему пробу, перевірючу реакцію на Cu^{2+} з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Якщо з'явиться червоно-бурий осад, робимо висновок про присутність в розчині катіонів міді.

7.2. Відкриття катіонів Co^{2+}

До 3 краплин досліджуваного розчину додайте на краю шпателя кристалики роданіду калію чи амонію і 1 мл амілового спирту та збовтайте розчин. Утворення над поверхнею розчину синього кільця свідчить про присутність катіонів кобальту.

7.3. Відкриття катіонів Ni^{2+}

3 краплини досліджуваного розчину поєднайте з 3 краплинами NH_4OH і 3 краплинами реактиву Чугаєва. Поява малинового осаду є свідченням наявності катіонів Ni^{2+} .

7.4. Відкриття катіонів Cd^{2+}

Катіони Cd^{2+} можна виявити тільки після відокремлення катіонів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} у вигляді сульфідів, які осаджуються з 1 н. Осад сульфиду кадмію за такої кислотності не утворюється, його появу фіксуємо лише після розведення розчину до необхідної кислотності. Для цього 3 мл досліджуваного розчину додайте такі ж об'єми 2н соляної кислоти і сірководневої води. Утворений осад, треба відфільтрувати, а до фільтрату додати ще нову порцію H_2S . При почорнінні розчину, осад треба знову відфільтрувати. Після розчин розведіть вдвічі водою і нову порцію сірководню. Утворення жовтого осаду – доказ наявності катіонів кадмію.

7.2. Відкриття катіонів Hg^{2+}

3 краплини досліджуваного розчину змішайте з таким же об'ємом розчином йодиду калію. Утворення червоного осаду йодиду ртуті є свідченням присутності у досліджуваному розчині катіонів Hg^{2+} .

Література: [1], [2] с.272-293, 409-416; [3] с.69-70, 102-104; [5] с.63-85; [6] с.60-70, 158-172.

Лабораторна робота 1.3

Характерні реакції на аніони. Аналіз суміші аніонів усіх аналітичних груп

Мета і завдання роботи – опанувати аналітичну класифікацію аніонів, методику аналізу суміші аніонів, реакції їх ідентифікації. Визначати роль екстракції та колоїдних розчинів, а також реактивів органічного походження у якісному аналізі.

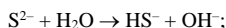
Основні теоретичні відомості

Розмаїтість аніонів (~230) значно перевищує кількість катіонів. Однак класифікація аніонів, як і катіонів, пов'язана з положенням відповідних елементів у періодичній системі Д.І.Менделєєва. Стан аніонів в розчині залежить від рН середовища (розчину):

– деякі аніони *розкладаються* під дією сильних кислот з виділенням відповідних газів: CO_2 з CO_3^{2-} , SO_2 з SO_3^{2-} , H_2S з S^{2-} , NO_2 з NO_3^- та ін.;

– при дії розбавлених кислот аніони MoO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , WO_4^{2-} утворюють *нерозчинні у воді кислоти* H_2MoO_4 , H_2SiO_3 , H_2WO_4 ;

– аніони слабких кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , S^{2-}) у водних розчинах *частково або повністю гідролізують*, наприклад:



– аніони, що утворені елементами із змінною валентністю, при дії *окисників* або *відновників* змінюються, змінюючи ступінь окиснення елемента, наприклад



Вищезгадані властивості аніонів можна використовувати для їх якісного аналізу.

Реагенти за своєю дією на аніони можна розділити на наступні групи:

- реактиви, що *розкладають* речовини з виділенням газів (мінеральні кислоти такі, як HCl , H_2SO_4);

- реактиви, що *осаджують* аніони з розчинів як малорозчинні солі:

а) BaCl_2 в нейтральному середовищі або в присутності $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} \geq 7$ осаджує SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_2^- , CrO_4^{2-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і т.д.;

б) AgNO_3 в 2 н. HNO_3 осаджує Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^- , CN^- , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, BrO_3^- , IO_3^- і т.д.;

– реактиви–*відновники* (KI);

– реактиви–*окисники* (KMnO_4 , розчин I_2 в KI , конц. HNO_3).

Аніони при аналізі в основному не заважають один одному при їх виявленні, тому групові реагенти застосовують не для розділення, а для перевірки наявності або відсутності тієї чи іншої групи аніонів.

За В.М.Алексеевим аніони поділяють на 3 аналітичні групи:

– *I група осаджується* BaCl_2 при $\text{pH} \geq 7$ (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-});

– *II група осаджується* AgNO_3 в 2 н. HNO_3 (Cl^- , Br^- , I^-);

– *III група* (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- та інші) *групового реагента не має* і аніони можуть бути виявлені специфічними реакціями.

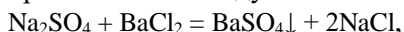
Аналіз суміші аніонів проводять в основному дробним методом за допомогою специфічних реакцій. Систематичний аналіз аніонів проводять дуже рідко.

Порядок виконання роботи

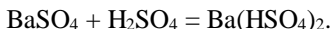
I група аніонів

1. Характерна реакція на сульфат-іони SO_4^{2-}

Аніони SO_4^{2-} реагують з груповим реактивом хлоридом барію утворенням білого кристалічного осаду $BaSO_4$:



який не розчиняється у сильних мінеральних кислотах, окрім концентрованої сірчаної:

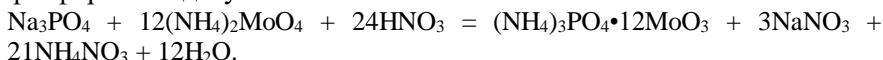


2. Характерна реакція на карбонат-іони CO_3^{2-}

Соли вугільної кислоти взаємодіють з мінеральними кислотами з виділенням бульбашок вуглекислого газу, який визначають за помутнінням вапняної води.

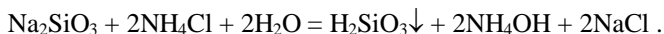
3. Характерна реакція на фосфат-іони PO_4^{3-}

Аніони PO_4^{3-} з молібденовою рідиною $(NH_4)_2MoO_4$ в присутності HNO_3 при нагріванні утворює жовтий кристалічний осад фосфор-молібдату амонію:



4. Характерна реакція на силікат-іони SiO_3^{2-}

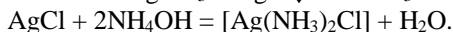
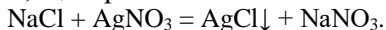
Розчини силікатів при нагріванні взаємодіють із сухими солями амонію NH_4Cl . В результаті реакцій виділяється білий драглистий осад кремневої кислоти:



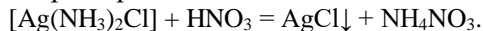
II група аніонів

5. Характерна реакція на хлорид-іони Cl^-

Аніони Cl^- осаджуються нітратом срібла, утворюючи білий сирнистий осад $AgCl$, що є розчинним в NH_4OH :

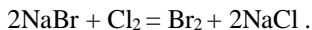


При підкисленні розчину азотною кислотою, хлорид діаміносрібла розкладається і хлорид срібла випадає в осад:



6. Характерна реакція на бромід-іони Br^-

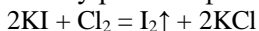
Підкислені (2н. H_2SO_4) розчини бромідів взаємодіють з хлорною водою, яка витісняє з них вільний бром:



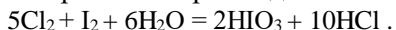
Щоб провести цю реакцію, треба до пробірки з 3 краплями розчину броміду натрію, підкисленими 2 краплями 2 н сірчаної кислоти, додати 3 краплі хлорної води і 3 краплі бензолу. Якщо цю суміш збовтати, то бензол екстрагуватиме вільний бром, з утворенням кільця жовтого кольору.

7. Характерна реакція на йодид-іони I

Розчини йодидів реагують з хлорною водою, з виділенням вільного йоду, який дуже добре є розчинним в органічних розчинниках, забарвлюючи їх у рожево-фіолетове забарвлення:



Якщо додати хлорної води в надлишку, то рожево-фіолетове забарвлення бензолу знебарвиться через подальше окиснення йоду:



III група аніонів

8. Характерна реакція на нітрат-іони NO₃⁻

Аніони NO₃⁻ окиснюють дифеніламін (C₆H₅)₂NH до сполуки інтенсивно-синього забарвлення. Проведення реакції почніть, взявши чисту пробірку, до якої внесіть 3 краплі дифеніламіну, додайте до них 3 краплі концентрованої H₂SO₄ і 3 краплі розчину KNO₃ та 1 краплину досліджуваного.

9. Аналіз суміші аніонів

Аніони відкривають дробним методом: в окремих порціях розчину, проведенням характерних реакцій. Аніони, як правило, не заважають визначенню один одного, що відрізняє їх від катіонів. Використання групових реактивів знаходить місце лише для з'ясування груп аніонів, а не для їх відокремлення.

9.1. Проба на аніони I групи

До 5 краплин досліджуваного розчину, середовище якого доведіть до нейтрального або слабколужного, додайте такий же об'єм розчину хлориду барію. Випадіння осаду вказує про наявність представників I групи аніонів, а отже необхідне виконання характерних реакцій на кожен аніон цієї групи.

9.2. Відкриття аніонів SO₄²⁻

На осад, отриманий в 9.1, подійте надлишком 2н соляної кислоти. Якщо осад не розчиняється, то можна зробити висновок про присутність аніонів SO₄²⁻.

9.3. Відкриття аніонів CO_3^{2-}

Нову порцію досліджуваного розчину поєднайте з якою-будь мінеральною кислотою. Поява бульбашок вуглекислого газу є ознакою присутності аніонів CO_3^{2-} .

9.4. Відкриття аніонів SiO_3^{2-}

5 крапель досліджуваного розчину поєднайте з кристаликами на кінці шпателя хлориду амонію і нагрійте. Якщо випадає білий драглистий осад, в розчині присутні аніони SiO_3^{2-} .

9.5. Відкриття аніонів PO_4^{3-}

Аніони SiO_3^{2-} заважають визначенню аніонів PO_4^{3-} , тому їх треба осадити соляною кислотою або сухим хлоридом амонію, відфільтрувати осад, а в одержаному фільтраті відкрити аніони PO_4^{3-} за характерною реакцією з молібденовою рідиною ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$). Поява жовтого осаду свідчить про наявність аніонів PO_4^{3-} .

9.6. Проба на аніони II групи.

5 краплин досліджуваного розчину поєднайте з такими ж об'ємами азотної кислоти і нітрату срібла. Поява осаду вказує про присутність аніонів II групи.

9.7. Відкриття аніонів Cl^-

Осад, отриманий в 9.6, треба відфільтрувати і промити дистильованою водою та обробити розчином NH_4OH . Аніони Cl^- у вигляді комплексу $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ перейдуть до розчину. Якщо такий розчин підкислити HNO_3 , то поява високодисперсного осаду буде свідченням присутності у розчині аніонів хлору.

9.8. Відкриття аніонів I^-

5 краплин досліджуваного розчину, підкисленого 3 краплями 2 н H_2SO_4 поєднайте з 5 краплями хлорної води та амілового спирту і струсіть розчин. За наявності аніонів I^- , органічний шар стане рожево-фіалковим.

9.9. Відкриття іонів Br^-

Знаходження бромід-іону проводиться аналогічно іодид-іону, тільки органічний шар у цьому випадку стане жовтим. При одночасній наявності обох аніонів I^- та Br^- , хлорна вода спочатку окиснить аніони I^- , а подальше додавання хлорної води знебарвить органічний шар (йод окисниться до йодатної кислоти) і з'явиться умова для виділення вільного бромиду, що стане причиною забарвлення органічного шару у жовтий колір.

9.10. Відкриття аніонів NO_3^-

По стінкам пробірки внесіть 3 краплі досліджуваного розчину і стільки ж дифеніламіну. Поява темно-синього забарвлення є доказом присутності у розчині нітрат-іонів.

Контрольні запитання

1. Обчислити $[H^+]$, $[OH^-]$ і рН 0,03 М розчину ціаніду калію ($K_{HCN} = 6,2 \cdot 10^{-10}$).
2. Обчислити, як зміниться ступінь дисоціації 1 н розчину аміаку, якщо розбавити його в 5 разів ($K_{NH_4OH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).
3. Обчислити рН 5 %-розчину оцтової кислоти ($\rho \sim 1$ г/мл), якщо $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
4. При якій концентрації NH_4OH ($K_{NH_4OH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$) він продисоціював на 15 %?
5. Розрахуйте константу дисоціації $HCOOH$, якщо його 0,025М розчин має $pOH = 11,32$.
6. Обчислити концентрацію іонів $[NH_4^+]$ в 0,02 М розчині NH_4OH . Як зміниться концентрація цих іонів, якщо рН довести до 11,3 ($K_{NH_4OH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$)?
7. До 0,4 л 0,2 М розчину CH_3COOH ($K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) додали 0,1 л 0,2 М розчину $NaOH$. Обчислити рН утвореного ацетатного буферного розчину.
8. При якій концентрації бензойної кислоти C_6H_5COOH ($K_{C_6H_5COOH} = 6,3 \cdot 10^{-5}$) рН її розчину становитиме 2,2?
9. Скільки г фосфорної кислоти слід розчинити в 400 мл води, щоб одержати розчин з $pH = 2,1$? ($K_{1 H_3PO_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$).
10. Змішано по 200 cm^3 0,1 моль/дм³ розчину оцтової кислоти і гідроксиду натрію. Розрахувати рН цього розчину ($K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
11. Обчислити $[OH^-]$ і рН розчину, в 0,5 л якого міститься 0,002 моль H_2S і 0,2 моль Na_2S ($K_{1 H_2S} = 1 \cdot 10^{-7}$).
12. Обчислити $[H^+]$, $[OH^-]$ і рН 0,02 М розчину хлориднокислого диметиламінію $(CH_3)_2NH_3OH HCl$ ($pK_{(CH_3)_2NH_3OH} = 2,97$).
13. Обчислити $[H^+]$, $[OH^-]$ і рН 0,04 М розчину хлористого амонію ($K_{NH_4OH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).
14. В скільки разів зміниться концентрація іонів водню в 0,3 М розчині мурашиної кислоти, якщо до 0,5 л цього розчину додати 1 л дистильованої води ($K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$).
15. В скільки разів зміниться ступінь дисоціації пропіонатної кислоти, якщо до 2 л 0,25 М розчину цієї кислоти додати 0,073 г HCl ($pK_{CH_3CH_2COOH} = 4,87$).
16. Розрахувати ступінь дисоціації NH_4OH в розчині, який одержують змішуванням 2 л 0,3 М розчину NH_4OH і 1 л 0,15 М розчину NH_4Cl ($K_{NH_4OH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).
17. Розрахувати рН і ступінь дисоціації 0,03 М розчину бензойної кислоти ($K_{C_6H_5COOH} = 6,3 \cdot 10^{-5}$).

18. Розрахувати ступінь дисоціації бензойної кислоти і рН розчину, в 0,5 л якого міститься 0,01 моль C_6H_5COOH і 0,025 моль бензоату натрію ($K_{C_6H_5COOH}=6,3 \cdot 10^{-5}$).

19. Розрахувати рН розчину, в 0,4 л якого міститься 0,015 моль CH_3COOH і 0,002 моль HCl ($K_{CH_3COOH}=1,74 \cdot 10^{-5}$).

20. Розрахувати ступінь дисоціації CH_3COOH в розчині, який одержують змішуванням 0,5 л 0,15 М розчину CH_3COOH і 0,25 л 0,03 М розчину CH_3COONa ($K_{CH_3COOH}=1,74 \cdot 10^{-5}$).

Література: [1], [2] с.484-567; [4] с.234-255; [5] с.250-274; [6] с.194-231.

Лабораторна робота 1.4 **Встановлення якісного складу невідомої речовини**

Мета і завдання роботи – оволодіти теоретичними відомостями та поєднати їх з практичними навиками виконання характерних реакцій на катіони і аніони при встановленні складу невідомих досліджуваних солей. Навчитися ідентифікувати будь-які солі.

Основні теоретичні відомості

Якісний аналіз речовин невідомого складу проводять поетапно в декілька стадій. Якщо не рахувати стадії відбору проби та підготовки її до аналізу, то можна виділити 3 етапи:

- попередні випробування зразка;
- систематичний аналіз катіонів за кислотно-основною класифікацією;
- аналіз аніонів дробним методом.

Попередні випробування дозволяють виявити деякі елементи у пробі, а також відмітити деякі властивості, що непрямо вказують на присутність цих елементів.

В результаті попередніх випробувань встановлюють:

- *зовнішній вигляд* речовини (кристали, аморфний порошок і т.п.);
- *колір речовини*;

– *наявність кристалізаційної води* або розкладу речовини при нагріванні в тигельній пробірці;

- *колір полум'я* при внесенні речовини в полум'я газового пальника;
- *розчинність* у воді, кислотах, лугах (виділення газу);
- *визначення рН розчину* при розчиненні у воді (та гідролізі);
- *визначення окисників* (досліджуваний р-н + $KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2$);
- *визначення відновників* (досліджуваний р-н + $KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn^{2+}$).

Систематичний аналіз на катіони починають з виявлення в окремих порціях досліджуваного розчину йонів NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} та Mn^{2+} дробним методом. Потім виявляють груповими реагентами катіони V, IV, III та II групи за вищенаведеною схемою (наступну групу виявляють тільки після осадження та відокремлення попередньої !!!). Аналіз катіонів всередині кожної групи ведуть за методами, згаданими раніше та детально описаними у відповідних підручниках та методичних вказівках.

Якщо в розчині є катіони II – V аналітичних груп, то перед проведенням *реакцій на аніони* ці катіони необхідно видалити, оскільки вони будуть заважати відкриттю аніонів. Для цього порцію досліджуваного розчину кип'ятять з розчином соди Na_2CO_3 . При цьому протікає осадження всіх «важких» металів у вигляді карбонатів, а аніони залишаються в розчині як добре розчинні солі натрію, де вони можуть бути легко виявлені дробним методом.

Порядок виконання роботи

1. Аналіз сухої неорганічної твердої речовини (солі)

Ідентифікацію солі починають із огляду її ззовні:

- 1) кристалічна чи аморфна сіль;
- 2) забарвлення солі;
- 3) визначення рН солі за допомогою універсального лакмусового папірця.

Якщо сіль має колір, то робимо припущення:

зелене забарвлення солі свідчить про те, що це може бути сіль нікелю або хрому, жовте – заліза, синє – міді (II), блідо-рожеве – мангану чи кобальту. Але лише одного забарвлення солі недостатньо, щоб вцілому визначити її склад. Для цього є дуже необхідним проведення систематичного аналізу для визначення катіона і аніона з формули солі.

Для проведення аналізу, треба 0,2 – 0,5 г сухої солі розчинити спочатку в холодній дистильованій воді, а потім, якщо вона не розчиняється – в гарячій воді. Якщо ж сіль не вдається розчинити в гарячій воді, то розчиніть її в розчині кислоти $2\text{n. CH}_3\text{COOH}$ або HNO_3 . Отриманий розчин використайте для проведення ідентифікації, даної для аналізу, речовини: відкриття катіона і аніона цієї солі.

2. Виявлення катіону солі

2.1. Відкриття катіонів I групи

5 краплин досліджуваного розчину солі поєднайте з 3 краплями розчину Na_2CO_3 . За умови, що осад не випадає зробіть висновок що у розчині присутні лише катіони I групи. В окремих порціях досліджуваного розчину солі за характерними реакціями виявіть катіони цієї групи. Умова випадіння осаду при додаванні Na_2CO_3 , є доказом присутності катіонів II-VI аналітичних груп. Тому із окремих проб розчину за допомогою групових реактивів варто визначити катіон якої групи складає основу досліджуваної Вами солі.

2.2. Відкриття катіонів II групи

До нової порції досліджуваного розчину солі додайте 2н розчин HCl . Випадіння осаду свідчить про наявність катіонів II групи,

виконайте характерні реакції у нових порціях досліджуваного розчину на катіони цієї групи і визначте конкретний катіон.

2.3. Відкриття катіонів III групи

5 краплин досліджуваного розчину солі поєднайте з таким же об'ємом 2н. розчином H_2SO_4 та нагрійте. Поява білого осаду вказує на присутність катіонів III групи, присутні у складі солі. Характерними реакціями визначте конкретний катіон.

2.4. Відкриття катіонів IV групи

За умови не випадіння осадів при додаванні HCl і H_2SO_4 , до окремої проби досліджуваного розчину солі додайте 5 крапель розчину $NaOH$ в надлишку. Якщо осад випав, а далі розчинився в надлишку лугу, то можна зробити висновок про наявність катіонів IV групи. Виконайте характерні реакції в окремих порціях розчину на катіон, що лежить в основі досліджуваного розчину.

2.5. Відкриття катіонів V і VI груп

За умови додавання надлишку гідроксиду натрію до окремої проби аналізованого розчину, осад не розчиняється, то це вказує на присутність у розчині катіонів V або VI групи. До нової порції розчину солі додайте надлишок концентрованого розчину NH_4OH . Присутність катіонів V групи, якщо ж осад розчиняється, то розчин має катіони VI групи і необхідно виконати характерні реакції на катіони цієї групи.

3. Виявлення аніонів

При визначенні аніону солі необхідно спочатку виявити до якої групи він належить, а після характерними реакціями конкретизувати який саме це аніон.

3.1. Відкриття аніонів I групи

До окремої проби 5 крапель аналізованого розчину додайте такий же об'єм розчину $BaCl_2$. Випадіння білого осаду є переконливим доказом наявності аніонів I групи і за допомогою характерних реакцій конкретизуйте наявність певного аніона (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-}). Якщо ж осад не випав, то аніони цієї групи – відсутні.

3.2. Відкриття аніонів II групи

За умови не випадіння осаду в п.3.1, до нової окремої порції досліджуваного розчину (5 крапель) додайте 4 краплі азотної кислоти та 5 крапель нітрату срібла. Поява білого осаду вказує на наявність аніонів II групи. Виконанням характерних реакцій конкретизуйте наявність певного аніона (Cl^- , Br^- , I^-).

3.3. Відкриття аніонів III групи

У випадку не випадіння осадів під дією BaCl_2 і AgNO_3 , необхідно з окремою порцією досліджуваного розчину провести реакцію з дифеніламіном на наявність NO_3^- .

Література: [1], [2] с.572-577; [5] с.271-277.

Контрольні запитання

1. Розрахувати $[\text{H}^+]$ і рН розчину, який одержують змішуванням 1 л 0,1 М розчину NH_4Cl і 0,5 л 0,12 М розчину NaOH ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).
2. Розрахувати $[\text{H}^+]$ і рН розчину, який одержують змішуванням 0,45 л 0,2 М розчину KOH і 0,3 л 0,03 М розчину HCl .
3. Розрахувати $[\text{H}^+]$ і рН розчину, який одержують змішуванням 1,2 л 0,5 М HCl розчину і 0,4 л 0,5 М розчину KOH .
4. Розрахувати $[\text{H}^+]$ і рН розчину, який одержують змішуванням 0,5 л 0,05 М розчину CH_3COOH і 0,25 л 0,05 М розчину CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).
5. Розрахувати $[\text{H}^+]$ і рН розчину, який одержують змішуванням 0,3 л 0,15 М розчину CH_3COOH і 0,2 л 0,05 М розчину KOH ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).
6. Напишіть характерні реакції на аніони I групи.
7. У чому розчиняється сульфат барію? Написати рівняння реакції. Визначити суму коефіцієнтів.
8. Довести амфотерність гідроксиду свинцю (II) (шляхом складання рівнянь реакцій).
9. Закінчіть рівняння реакцій: $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 =$
10. Які аніони відносять до II групи?
11. Складіть рівняння реакції розкладу гідроксиду: $\text{Pb}(\text{OH})_2 =$
12. Напишіть характерну реакцію на катіони NH_4^+ (реакція з NaOH) і визначіть суму коефіцієнтів.
13. Яке практичне визначення рН середовища у ході якісного аналізу.
14. Шляхом складання рівнянь двох реакцій довести амфотерність гідроксиду хрому (III).
15. Закінчіть рівняння реакції і визначіть суму коефіцієнтів: $\text{KI} + \text{PbI}_2 =$
16. Обчисліть концентрацію іонів водню в 0,1 М розчині гіпохлоритної кислоти $K_{\text{HClO}} = 5 \cdot 10^{-8}$.
17. Яке забарвлення має продукт відновлення хлориду ртуті солями олова?
18. Закінчіть рівняння реакції: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu} = \dots$ і визначіть суму коефіцієнтів.
19. Знайдіть ступінь дисоціації ZnCl_2 , якщо ізотонічний коефіцієнт розчину цієї солі дорівнює 2,47.
20. Яке забарвлення має осад хлориду ртуті (I)?
21. Якого кольору хромат срібла?
22. Ступінь дисоціації мурашиної кислоти HCOOH в 0,2 н розчині дорівнює 0,03. Визначіть константу дисоціації кислоти і величину рК.

МОДУЛЬ № 2 «КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ»

Лабораторна робота 2.1

Гравіметричне визначення Fe^{3+} з аморфного осаду і Ba^{2+} з кристалічного осаду

Мета і завдання роботи – навчитись знаходити вагові співвідношення між елементами в сполуках, визначати кількісний склад речовин і домішок на прикладі вагового визначення Fe^{3+} з аморфного осаду і Ba^{2+} з кристалічного осаду та проводити відповідні розрахунки.

Основні теоретичні відомості

Гравіметричний аналіз оснований на точному вимірюванні *маси* речовини, яку виділяють у хімічно чистому вигляді, або у вигляді осаду точно відомого складу. Вміст визначуваного компонента *n* у пробі розраховують на основі стехіометричних співвідношень. Гравіметричні методи є досить точними і широко використовуються на практиці для виконання відповідальних аналізів, наприклад, арбітражних. До недоліків цього методу слід віднести:

- необхідність розділення суміші на окремі складові частини перед осадженням;
- тривалість аналізу;
- невелику чутливість.

В процесі гравіметричного аналізу визначувану речовину виділяють у вільному стані (метод *виділення*) або відганяють у вигляді якої-небудь легкої сполуки (метод *відгонки*), або осаджують з розчину у вигляді малорозчинної сполуки (метод *осадження*). Методи *осадження* мають більш широке застосування, ніж методи відгонки. Вони основані на осадженні визначуваного компонента у вигляді малорозчинної хімічної сполуки, відокремленні осаду фільтруванням, прожарюванні (або висушуванні) осаду з подальшим зважуванням одержаної речовини.

Сполука, у вигляді якої визначуваний компонент осаджують з розчину, називається *формою осадження*. Сполука, у вигляді якої визначуваний компонент зважують, називається *гравіметричною формою*.

Операції вагового аналізу: відбір середньої проби, взяття наважки, осадження визначуваного елемента, фільтрування та промивання осаду, висушування, просмажування і зважування осаду.

Середня проба – невелика кількість визначуваної речовини, що є відображенням хімічного складу певної партії речовин.

Наважка – маса речовини, що береться для аналізу і зважується на аналітичних терезах та піддається усім операціям. Наважку розчиняють у хімічному стакані та відповідному розчиннику.

Осадження проводять при виборі осаджувача, керуючись наступними *вимогами до осаду*:

- повинен практично не розчинятися (розчинність $\leq 10^{-6}$ моль/л);
- добре фільтруватись і відмиватись;
- осаджувана форма осаду при просмажуванні має цілком уся перетворюватись у вагову форму або зовсім не змінюватись;
- повинен бути стійким до зовнішнього середовища (не реагувати з H_2O , CO_2 , O_2 з повітря, не розкладатись);

–бажано, щоб вагова форма мала якомога більшу молекулярну масу та вміщувала якомога більше атомів визначуваного елеента в молекулі, для точності визначення;

–осаджувач повинен бути легкою речовиною.

Умови осадження для кристалічних осадів:

- осадження проводять з розбавлених розчинів;
- розчин осаджувача приливають повільно, краплями при перемішуванні;
- осадження треба проводити з гарячого розчину гарячим осаджувачем;
- осад повинен «визріти» протягом декількох годин;

Умови осадження для аморфних осадів:

- осадження треба проводити з гарячих розчинів у присутності електроліта-коагулятора;
- Осадження проводять з концентрованих розчинів;
- осаджувач додають до досліджуваного розчину швидко;
- аморфні осадки треба фільтрувати відразу після осадження.

Проба на повноту осадження

З моменту коли розчин над осадом стає прозорим, роблять пробу на повноту осадження визначуваного іону. З цією метою по стінці стакану приливають 5 краплин розчину осаджувача. Поява мути свідчить про неповне проведення осадження і треба ще додати осаджувач.

Фільтрування і промивання осаду

У ваговому методі використовують беззолні фільтри різної пористості та розмірів. Фільтр «червона стрічка» використовують для фільтрування аморфних осадів. Фільтр «синя стрічка» застосовується для дрібнокристалічних осадів. Фільтрування проводять методом декантації – зливанням рідини з осаду після «визрівання». При цьому осад промивають відповідною промивною рідиною.

Перевірка на повноту відмивки

Для цього в чисту пробірку відбирають 2 мл промивної води і додають до неї кілька крапель відповідного реактиву (наприклад, AgNO_3 на Cl^-).

Висушування, просмажування та зважування осаду

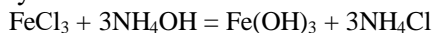
Висушують осад в сушильній електрошафі протягом 20-30 хвилин при температурі 95-105°C.

Просмажують осадки в фарфорових тиглях в електричних муфельних печах протягом 30-40 хвилин при температурі 800-1000 °C до постійної маси. Відомості про масу наважки, масу осаду, атомну масу визначуваного компоненту ті молярну масу осаджуваної речовини, дають можливість розрахувати масу і відсоток елеента у аналізованій сполучі.

Гравіметричне визначення Fe^{3+} з аморфного осаду

Порядок виконання роботи

Визначення заліза ваговим методом у розчинних солях базується на осадженні катіонів Fe^{3+} гідроксидом амонію у вигляді важкорозчинного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і переведення його до вагової форми Fe_2O_3 при просмажуванні. В основі визначення лежать такі реакції:



1. Одержання осаду

1.1. Одержаний для аналізу розчин FeCl_3 у хімічному стакані на 300 мл, підкисліть 3–5 мм 2 н розчину HNO_3 і обережно нагрійте до температури 70–90 °С.

1.2. Гарячий розчин повільно поєднують краплями з 25%-вим розчином NH_4OH , перемішуючи скляною паличкою, до виникнення слабкого, але стійкого запаху аміаку.

1.3. Одержану суміш розбавте дистильованою гарячою водою до 100 мл і перемішайте.

1.4. Осаду поставте відстоюватись 5 хвилин поки розчин над осадом стане прозорим.

1.5. Проведіть перевірку на повноту осадження Fe^{3+} , приливаючи по скляній паличці декілька крапель NH_4OH . Якщо осад залишиться прозорим – осадження повне, якщо ж помутніє, треба прилити 2-3 мл розчину NH_4OH і почати фільтрування.

2. Фільтрування і промивка осаду

2.1. Для фільтрування осаду використовують беззольний фільтр «червона стрічка» діаметром 7-9 см. Освітлену частину розчину над фільтром треба декантувати (злити), а осад промити у стакані 2%-вим гарячим розчином NH_4NO_3 при додаванні невеликої кількості NH_4OH .

2.2. Кількісно, без витрат, перенесіть осад на фільтр і промийте його на фільтрі гарячою дистильованою водою до повного видалення аніонів хлору, тобто до тих пір, поки порція останніх промивних вод не перестане давати блий осад з AgNO_3 .

3. Отримання вагової форми осаду

3.1. Промитий осад на фільтрі треба підсушити в сушильній шафі при 100–110°C та перенести у порцеляновий тигель, попередньо доведений до постійної маси. Тигель з осадом розмістіть у муфельній печі при температурі 800-1000 °С протягом 20-25 хвилин, охолодіть в ексикаторі і зважте на аналітичних терезах.

3.2. Операції просмажування та зважування необхідно повторювати до тих пір, поки останні два зважування не будуть відрізнятись по масі не більше, ніж на 0,0002 г.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Вміст заліза обраховують таким чином:

(m_1) – маса порожнього тигля, г;

(m_2) – маса тигля з осадом Fe_2O_3 , г;

($m_2 - m_1$) = m – маса осаду Fe_2O_3 , г

Масу заліза в Fe_2O_3 визначають із пропорції:

159,7 г Fe_2O_3 містить 2·55,85 г Fe

в м г Fe_2O_3 – $X_{\text{Fe}^{2+}}$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{m \cdot 2 \cdot 55,8}{159,7},$$

де: 55,8 – молярна маса заліза, г/моль;

159,7 – молярна маса Fe_2O_3 , г/моль.

Гравіметричне визначення Ba^{2+} з кристалічного осаду

Порядок виконання роботи

1. Осадження сульфату барію

1.1. Одержаний розчин солі барію для аналізу, розведіть дистильованою водою у хімічному стакані до 100 мл, підкисліть його 5 мл 2М HCl і нагрійте його до кипіння.

1.2. В інший стакан налейте 5 мл 1М розчину H_2SO_4 , розведіть його водою до 30 мл і також дайте закипіти.

1.3. Поєднайте розчини обох склянок: до гарячого розчину солі барію повільно, краплинами, при постійному перемішуванні прилийте розчин осаджувача з другої склянки. Осаду, що утворився, дайте можливість відстоятись.

1.4. До відстояного освітленого розчину додайте 3 краплі розчину H_2SO_4 (перевірка повноти осадження). Якщо розчин прозорий, то осадження можна вважати повним. Якщо спостерігається помутніння, необхідно прилити 2 мл 1М H_2SO_4 . Для «старіння» розчин з осадом залишіть до наступного заняття.

2. Фільтрування і промивка осаду

2.1. Проведіть перевірку на повноту осадження барію.

2.2. Утворений осад BaSO_4 відфільтруйте через фільтр «синя стрічка» методом декантації. Осад, що залишився в склянці, 3–4 рази обробіть промивною рідиною (250 см^3 води і $3\text{--}4 \text{ см}^3$ 1М розчину H_2SO_4).

2.3. Після промивки осаду, кількісно без втрат перенесіть його на фільтр за допомогою промивної рідини, скляної палички і шматочка фільтрувального паперу та промийте його невеликими

порціями холодної дистильованої води до повного видалення хлорид-іонів.

3. Одержання вагової форми

3.1. Промитий осад на фільтрі з лійкою висушіть при температурі 100–110°C протягом 20 хв. у сушильній шафі. Фільтр з осадом перенесіть у заздалегідь зважений порцеляновий тигель, який розмістіть у муфельній печі при температурі 700–750°C. Після охолодження в ексикаторі над CaCl_2 , тигель з осадом зважте на аналітичних терезах. Операції «просмажування-охолодження-зважування» повторіть до збігу результатів двох послідовних зважувань (різниця не повинна перевищувати 0,0002 г).

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

m_1 – маса порожнього тигля, г.

m_2 – маса тигля з осадом, г.

m = $m_2 - m_1$ – маса сульфату барію, г.

m_{Ba} – маса барію у пробі, г.

$$m_{\text{Ba}} = \frac{m \cdot 137,34}{233,42},$$

де: 137,33 – молярна маса Ba, г/моль;

233,42 – молярна маса BaSO_4 , г/моль.

Література: [1], [7] с.65-192; [8] с.265-307; [9] с.131-139.

Контрольні запитання

1. Добуток розчинності та розчинність малорозчинних сполук.
2. Умови утворення осадів.
3. Дробне осадження.
4. Розчинення малорозчинних сполук.
5. Загальна характеристика гравіметричного методу. Основні стадії вагового аналізу.
6. Способи осадження.
7. Умови одержання кристалічних осадів.
8. Співосадження. Забруднення осадів та заходи боротьби з ним.
9. Форма осадження та гравіметрична форма. Вимоги до них.
10. Гравіметричний фактор (аналітичний множник). Формула для його обчислення.
11. Розрахунок наважки зразка при гравіметричних визначеннях.
12. Розрахунки в гравіметричному аналізі.
13. Приклади гравіметричних визначень.
14. Виразити гравіметричний фактор для визначення вмісту алюмінію за масою осаду Al_2O_3 та $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$, фосфору та магнію за $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, барію за BaCrO_4 .

15. Розчинність сульфату свинцю у воді $3,9 \cdot 10^{-2}$ г/дм³. Обчисліть добуток розчинності цієї солі.
16. В 500 мл розчину міститься 0,1078 г хромату срібла. Обчисліть добуток розчинності Ag_2CrO_4 .
17. Обчисліть добуток розчинності солі $MgNH_4PO_4$, якщо в 300 мл насиченого розчину $MgNH_4PO_4$ міститься $2,58 \cdot 10^{-3}$ г цієї сполуки..
18. Обчисліть розчинність йодиду свинцю у воді, якщо ДР (PbI_2)= $1,1 \cdot 10^{-9}$.
19. Визначити масу срібла в 10,00 см³ насиченого розчину солі Ag_3PO_4 , якщо $ДР(Ag_3PO_4) = 1,8 \cdot 10^{-18}$,
20. При якій концентрації Mg^{2+} почне випадати осад $Mg(OH)_2$ з розчину з рН=10,2? ДР ($Mg(OH)_2$) = $7,1 \cdot 10^{-12}$.
21. Яке значення має рН насиченого розчину $Cd(OH)_2$. ДР ($Cd(OH)_2$)= $2,2 \cdot 10^{-14}$?
22. Який осад випаде першим, якщо до розчину, що містить по 0,05 моль/л $C_2O_4^{2-}$ та CrO_4^{2-} , додати невелику кількість Ba^{2+} ? ДР (BaC_2O_4) = $1,1 \cdot 10^{-7}$; ДР ($BaCrO_4$) = $1,2 \cdot 10^{-10}$.

Лабораторна робота 2.2.

Об'ємні методи кислотно-основного титрування (нейтралізації)

Мета і завдання роботи – оволодіти методикою проведення титриметричного аналізу, зокрема методу кислотно-основного титрування. Навчитись готувати робочі титровані розчини, отримати практичні навички виконання процесу титрування та відповідних розрахунків за отриманими даними. Застосовувати одержані знання та вміння для виконання практично важливих задач – кількісного визначення соди, тимчасової (карбонатної) твердості води.

Основні теоретичні відомості

Взаємності від типу реакцій, що лежать в основі методів об'ємного аналізу, їх розділяють на:

1) *Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)*

Цим методом визначають кислоти, луки та солі, що гідролізують.

Робочі розчини: кислоти та основи.

2) *Метод окиснення-відновлення (метод редоксиметрії)*

Визначають окисники та відновники, елементи, що змінюють ступінь окиснення.

Робочі розчини: окисник та відновники.

3) *Метод осадження*

Визначають аніони галогенів.

Робочий розчин: нітрат срібла.

4) *Метод комплексоутворення*

Визначають метали.

Робочі розчини: етилендіамінотетраоцтова кислота (трилон Б) та інші комплексо-

Титриметричні методи аналізу ґрунтовані на точному вимірюванні кількості реактиву, витраченого на реакцію з визначуваною речовиною.

Титрування – поступове приливання стандартного розчину до аналізованого в точно еквівалентній кількості. Момент титрування, коли кількість долитого титранту хімічно еквівалентна кількості аналізованої речовини, називається *точкою еквівалентності*.

Реакції, що застосовуються в титриметрії, повинні задовільняти наступним основним вимогам:

– реакція повинна протікати кількісно, тобто константа рівноваги реакції повинна бути достатньо великою;

– реакція повинна протікати з достатньою швидкістю;

– реакція не повинна ускладнюватися протіканням побічних реакцій;

– повинен існувати спосіб визначення кінця реакції (точки еквівалентності).

Якщо реакція не задовільняє хоча б одній з названих вимог, то вона не може бути використана в титриметричному аналізі.

До методів нейтралізації відносять усі титриметричні визначення, в основі яких лежать реакції нейтралізації. Процесом нейтралізації у водних розчинах є взаємодія іонів $H^+(H_3O^+)$ з іонами OH^- : $H_3O^+ + OH^- = H_2O$ або спрощено:



Методи нейтралізації дозволяють кількісно визначати кислоти за допомогою титрованих розчинів лугів (алкаліметрія), основи, використовуючи титровані розчини сильних кислот (ацидиметрія), та солі, розчини яких мають лужне або кисле середовище в результаті їх гідролізу, використовуючи, відповідно, титровані розчини сильних кислот або лугів.

В методі нейтралізації у якості робочих титрованих розчинів застосовують соляну, сірчану або азотну кислоти. Проте найбільш придатною для цієї цілі є соляна кислота. Це пов'язано з силою цієї кислоти, що позитивно відбивається на чіткості переходу кольору індикатора. Зазвичай, зі зберіганням робочих титрованих розчинів проблем не виникає.

Ідкі луги не мають властивостей вихідних речовин: вони гігроскопічні і легко реагують з вуглекислим газом повітря. Приготувати титровані розчини цих речовин за точною масою речовин, неможливо. Тому спочатку готують розчини цих речовин з концентрацією цих речовин, близькою до необхідної. Точні молярні концентрації еквівалентів сильних кислот встановлюють титруванням їх розчинами вихідних речовин ($Na_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$ тетраборату натрію або Na_2CO_3 карбонату натрію. Тобто готують приблизно 0,1н чи 0,05н розчин $NaOH$ або KOH , а точну концентрацію встановлюють за стандартними речовинами, якими є шавлева кислота або титрований розчин HCl (вторинний стандарт). Під час приготування і зберігання розчинів лугів слід запобігати утворенню карбонатів внаслідок поглинання CO_2 повітря. Відповідні заходи полягають у використанні дистильованої води, вільної від CO_2 (вміст не більше $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) і захист розчинів за допомогою хлоркальцієвих трубок, заповнених натронним вапном (суміш $NaOH + Ca(OH)_2$).

Кінець титрування (точку еквівалентності) у цьому методі визначають за допомогою кислотно-основних індикаторів – органічних речовин з властивостями слабких кислот чи основ, у яких недисоційовані молекули та іони, що утворюються при дисоціації цих молекул, мають різне забарвлення. Забарвлення молекул метилового червоного, що мають основну природу, жовте, а іонів (катіонів) – червоне. Молекули фенолфталеїну з кислою природою, безбарвні, а іони (аніони) – малинові.

Порядок виконання роботи

1. Приготування робочого розчину соляної кислоти

Для приготування робочого розчину соляної кислоти з концентрованої, треба спочатку виміряти її густину ρ_{HCl} , опустивши ареометр у циліндр з концентрованою соляною кислотою. Припустимо,

густина виявилась рівною 1,19 г/см. У додатку (табл.1) знайдіть масову частку HCl у концентрованому розчині. За таблицею (додаток 1) знайдіть масову частку HCl у цьому розчині ω_{HCl} : для даного прикладу – це 38%. Проведіть розрахунок кількості кислоти m_{HCl} та для зручності перевести її масу в об'єм $V_{\text{концHCl}}$, необхідний для приготування 500 мл 0,1н розчину.

Знайдений об'єм концентрованої соляної кислоти відміряйте циліндром, перенесіть у фарфоровий стакан і додайте дистильовану воду до мітки 500 мл та перемішайте одержаний розчин. Оскільки, еквівалентна маса дорівнює 36,46 г/моль, знайдемо масу соляної кислоти:

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

$$\rho_{\text{HCl}} = 1,19 \text{ г/см.}$$

$$\omega_{\text{HCl}} = 38\%$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 500 \cdot 36,46}{1000} = 1,823, \text{ г.}$$

Вирішуючи, пропорцію: 100 г розчину містить 38 г HCl,
X г розчину містить 1,823 г HCl

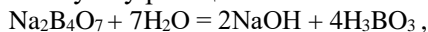
$$m_{\text{концHCl}} = \frac{100 \cdot m_{\text{HCl}}}{\omega_{\text{HCl}}} = \frac{100 \cdot 1,823}{38} = 4,8 \text{ г.}$$

Звісно, що зважувати лютку соляну кислоту незручно, а тому необхідно перерахувати її масу на об'єм:

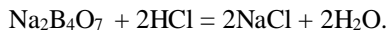
$$V_{\text{концHCl}} = \frac{m_{\text{концHCl}}}{\rho_{\text{HCl}}} = \frac{4,8}{1,19} = 4,0, \text{ мл.}$$

2. Приготування 0,1н стандартного розчину тетраборату натрію

Точну молярну концентрацію соляної кислоти встановлюють за вихідною речовиною: тетраборатом натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бурою). Для приготування 250 мл розчину концентрацією 0,1 н, треба розрахувати наважку цієї сполуки. Тетраборат натрію набагато краще розчиняється у гарячій воді, тому його наважку переносять у стакан і доводять до мітки приливаючи гарячу дистильовану воду порціями, при перемішуванні скляною паличкою. Водний розчин $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, завдяки гідролізу має лужну реакцію:



а тому його титрують розчинами кислот:



В точці еквівалентності завдяки утворенню слабкої ортоборатної кислоти рН розчину < 7, тому для титрування є доцільним використання метилоранжу

Після повного розчинення дайте розчину охолонути, потім об'єм його доведіть до риски мірної колби і ретельно перемішайте.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Згідно наведених реакцій, молярна маса еквівалента тетраборату натрію, дорівнює:

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{2} = \frac{381,4}{2} = 190,7, \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{колби}}}{1000} = \frac{190,7 \cdot 250 \cdot 0,1}{1000} = 4,7675, \text{ г}$$

3. Встановлення нормальності розчину соляної кислоти за тетраборатом натрію

Чисту бюретку заповніть через лійку робочим розчином соляної кислоти, ополоснувши спочатку її цим розчином і витисніть з неї бульбашки повітря. Встановіть нижній край меніску на нульову позначку.

Також чистою піпеткою треба відібрати аліквотну частину розчину (25 мл) тетраборату натрію і перенести до конічної колби для титрування, додавши 3 краплі індикатору (метилоранжу).

Перед початком титрування, необхідно під колбу з розчином для титрування підкласти лист білого паперу, що дасть можливість зручно бачити зміну забарвлення у точці еквівалентності з жовтого у рожевий. Із отриманих значень при титруванні, різниця між якими не перевищує 0,1 мл, беруть середнє арифметичне для розрахунку нормальності розчину соляної кислоти.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Наприклад, на три титрування об'єму 25мл 0,1 н. розчину $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ використано об'єми соляної кислоти:

$$V_1 = 24,5 \text{ мл}; \quad V_2 = 24,3 \text{ мл}; \quad V_3 = 24,4 \text{ мл}.$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \frac{25,5 + 24,3 + 24,4}{3} = 24,4 \text{ мл}.$$

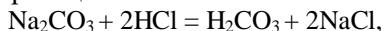
$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1 \cdot 25,0}{24,4} = 0,1001 \text{ (моль/л)}$$

Такі операції титриметричного аналізу, як проведення виміру і розрахунку взяття наважки, приготування розчинів для титрування, що наведено у даній роботі – типові і їх можна використовувати до інших титриметричних визначень.

4. Визначення кількісного вмісту соди

Визначення маси кристалів солі Na_2CO_3 в розчині соди проводять, використовуючи як індикатор метилоранж чи фенолфталеїн.

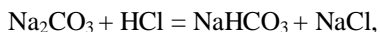
При здійсненні титрування за метилоранжем, сода нейтралізується згідно реакції:



а тому молярна маса еквівалента соди дорівнює:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{2} = \frac{106}{2} = 53,0 \text{ г/моль.}$$

Проведення титрування за фенолфталеїном, відбувається згідно реакції:



і молярна маса еквівалента соди обчислюється таким чином:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{1} = 106 \text{ г/моль.}$$

При виконанні титрувань з обома індикаторами, проводяться при використанні робочого розчину соляної кислоти.

4.1. Визначення соди титруванням у присутності метилоранжу

До проби (аліквоти) розміщеної у конічній колбі для титрування додайте дві краплі індикатора – метилоранжу і протитруйте робочим розчином HCl до переходу у точці еквівалентності жовтого забарвлення розчину до блідо-рожевого. Після проведення трьох титрувань обчисліть величину середнього значення $V_{\text{HClсереднє}}$ та поетапно розрахуйте масу соди.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

1) нормальність соди:
$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

2) визначення маси карбонату натрію:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{колби}}}{1000},$$

або за зведеною формулою:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{колби}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} 1000}.$$

4.2. Визначення соди титруванням у присутності фенолфталеїну

Порядок проведення даної роботи є аналогічним попередній. До проби (аліквоти) розміщеної у конічній колбі для титрування додайте дві краплі індикатора – фенолфталеїну і протитруйте робочим розчином HCl до знебарвлення у точці еквівалентності малинового забарвлення розчину при додаванні однієї надлишкової краплі кислоти. Після проведення трьох титрувань обчисліть величину середнього значення $V_{\text{HCl}}^{\text{середнє}}$.

Розрахунок масу соди здійснить аналогічно попередньому, величини об'єму кислоти і молярної маси еквіваленту соди та порівняйте результати цих визначень.

4.3 Визначення карбонатної твердості води

Тимчасова (карбонатна) твердість води усувається кип'ятінням, оскільки вона зумовлена катіонами Ca^{2+} і Mg^{2+} , що входять до складу кислих солей: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Методом нейтралізації за робочим розчином HCl можна кількісно визначити величину тимчасової твердості води, що є однією з важливих характеристик питтєвої води для здоров'я людей.

Згідно сучасних стандартів, твердість води виражається міліграм-еквівалентами розчинених кислих солей Ca^{2+} та Mg^{2+} ; обчислюється нормальність за цими катіонами і збільшується у 1000 разів.

Проведення аналізу почніть з відбору мірним циліндром 100 мл води, додавши 3 краплі метилоранжу, відтитруйте робочим

розчином HCl до переходу в точці еквівалентності забарвлення розчину з жовтого у рожевий. Зафіксуйте об'єм соляної кислоти V_{HCl} , що пішов на титрування і обчисліть твердість води $T_{\text{H}_2\text{O}}$ за формулою:

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{100} = \quad , \text{ мг - екв/дм}^3.$$

Література: [1], [7] с.193-313; [8] с.74-163; [9] с.44-77.

Контрольні запитання

1. Загальна характеристика кількісного аналізу.
2. Стандартизація розчинів титрантів.
3. Основні способи титрування.
4. Розрахунки в титриметричному аналізі.
5. Пряме, зворотне титрування та титрування замісника.
6. Загальна характеристика та стандартні розчини методу кислотно-основного титрування.
7. Класифікація методів титриметричного аналізу.
8. Кислотно-основні індикатори, їх характеристики та методи вибору.
9. Точка еквівалентності і кінцева точка титрування.
10. Способи фіксування кінцевої точки титрування.
11. Криві титрування. Їх практичне застосування.
12. Стрибок титрування. Фактори, від яких залежить його величина.
13. Розрахунок індикаторних похибок титрування.
14. Гідроліз солей. Ступінь гідролізу.
15. Назвіть способи вираження концентрації розчинів.
16. Під час визначення гігроскопічної вологи в зразку гіпсу отримано такі дані: маса бюкса 9,0005 г, маса бюкса з наважкою хлориду натрію до і після висушування відповідно 9,4211 г та 9,4143 г. Визначити кількість гігроскопічної вологи у зразку (% мас).
17. З наважки латуні 0,8325 г було одержано 0,0423 г SnO_2 . Обчисліть масову частку (%) олова в латуні.
18. При аналізі вапняку з наважки 0,5210 г після відповідної обробки одержали 0,1128 г CaO та 0,0146 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Обчисліть масову частку CaCO_3 і MgCO_3 в зразку.
19. Скільки см^3 15 %-ного розчину HCl густиною 1,072 г/см^3 потрібно для повного осадження хлорид-іону з розчину, що містить 0,8865 г безводного хлориду натрію?
20. При гравіметричному визначенні вмісту алюмінію у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$ з 0,3240 г проби після прожарювання одержали гравіметричну форму Al_2O_3 масою 0,2500 г. Обчислити масову частку алюмінію у пробі (% мас).
21. Скільки грамів соди, що містить 95 % Na_2CO_3 і 5 % індиферентних домішок, треба взяти, щоб приготувати 1 л розчину з титром 0,00250 г/см^3 ?
22. З 3,6780 г NH_4Cl приготували 800 мл розчину. Розрахуйте для цього розчину нормальність, молярність, титр і титр за NaOH.
23. Скільки мл 92%-ного розчину H_2SO_4 з густиною 1,824 г/мл треба взяти для приготування 5 л 0,1 N розчину сульфатної кислоти.

24. До розчину H_2SO_4 додали 22,1 мл 0,25 Н NaOH і після цього середовище стало нейтральне. Скільки грамів H_2SO_4 було в розчині?

Лабораторна робота 2.3.

Об'ємні методи редоксометрії. Перманганатометрія

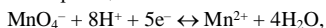
Мета і завдання роботи – оволодіти методами окисно-відновного титрування (редоксометрії), зокрема перманганатометрії із поєднанням практичних навичок: уміння готувати титровані розчини і встановлювати їх концентрацію (нормальність), зокрема, кількісні визначення Fe^{2+} в солі Мора і пероксидах.

Основні теоретичні відомості

Ряд методів титриметричного аналізу, в основі яких лежать окисно-відновні реакції, об'єднують загальною назвою оксидиметрія. Цим методом визначають вміст відновників і окисників. Для кількісного визначення відновників застосовують титрований (робочий) розчин окисника, а для кількісного визначення окисників – титрований розчин відновника. В залежності від титрованого розчину окисника, що використовується для титрування, розрізняють ряд окремих методів оксидиметрії.

Характерною рисою реакцій окиснення-відновлення є обмін електронами між реагуючими частинками. Частинку, яка *приймає електрони*, називають *окисником*, а ту, яка *віддає електрони* – *відновником*. Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окиснення різних речовин перманганатом калію. *Перманганатометрія* – титриметричний метод аналізу, в якому як стандартний використовують розчин калій перманганату.

В кислому середовищі протікає реакція:



$$\varphi^{(Mn^{7+}O_4^-/Mn^{2+})} = +1,52 \text{ В,}$$

безбарвні

молярна маса еквіваленту для $KMnO_4$ буде визначатися:

$$E_{KMnO_4} = M/5 = 158,03/5 = 31,61 \text{ г/моль.}$$

В нейтральному та лужному середовищі також протікає реакція окиснення, однак продуктами відновлення будуть MnO_2 і MnO_4^{2-} та, відповідно, нижчими будуть стандартні потенціали редокс-пар:

- в нейтральному середовищі: $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$,

$$\varphi^{(Mn^{7+}O_4^-/Mn^{4+}O_2)} = +0,60 \text{ В,}$$

бурого забарвлення

молярна маса еквіваленту для $KMnO_4$ буде визначатися:

$$E_{KMnO_4} = M/3 = 158,03/3 = 52,67 \text{ г/моль;}$$

- в лужному середовищі: $MnO_4^- + e^- \leftrightarrow MnO_4^{2-}$,

$$\varphi^{(Mn^{7+}O_4^-/Mn^{6+}O_4^{2-})} = +0,56 \text{ В.}$$

рожево-фіолетового забарвлення

молярна маса еквіваленту для $KMnO_4$ буде визначатися:

$$E_{KMnO_4} = M/1 = 158,03/1 = 158,03 \text{ г/моль.}$$

Величина окисно-відновного потенціалу цієї реакції майже не залежить від pH середовища.

Цей метод є безіндикаторним, оскільки, кінець титрування встановлюється при додаванні надлишкової краплі робочого розчину KMnO_4 , внаслідок чого стає помітним світло-рожеве забарвлення розчину.

Приготувати розчин перманганату калію з точною молярною концентрацією еквівалента неможливо, тому, що KMnO_4 не відповідає вимогам для вихідних речовин. Ця сполука завжди містить домішки, що сприяють її відновленню, внаслідок чого концентрація змінюється. Вважаючи на це, спочатку готують розчин, концентрація якого лише приблизно відповідає необхідній молярній концентрації еквівалента. Точну молярну концентрацію еквівалента перманганату калію встановлюють за титруванням розчином вихідної речовини 9фіксаналом.

1. Титровані розчини методу перманганатометрії. Визначення молярної концентрації еквівалента перманганату калію за титрованим розчином щавлевої кислоти

1.1. Приготування робочого розчину перманганату калію і встановлення його нормальності

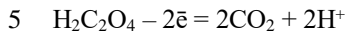
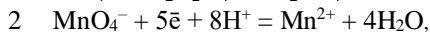
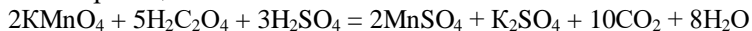
Для приготування 500 мл розчину перманганату калію приблизної концентрації $\sim 0,05$ н. треба розрахувати величину наважки з точністю до 0,01 г для зважування на технічних терезах:

$$m_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot E_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{колби}}}{1000} = \frac{0,05 \cdot 31,61 \cdot 500}{1000} = 0,7902 \text{ г}$$

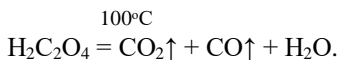
і відміряти циліндром необхідний об'єм гарячої води, для повного розчинення кристалів.

Готовий розчин треба перемішати і залишити у склянці з темного скла на тиждень до практично повного окиснення перманганатом калію органічних домішок і речовин (аміаку), що містяться у воді.

Точну концентрацію KMnO_4 встановлюють за щавлевою кислотою за реакцією:



Реакція між перманганатом калію та щавлевою кислотою протікає повільно. Для її прискорення, розчин щавлевої кислоти нагрівають до $70-80^\circ\text{C}$, але не до кипіння, щоб не було розкладання щавлевої кислоти:



На швидкість реакції каталітично впливають катіони Mn^{2+} . Тому, поки в розчині відсутні ці іони або їх мало, реакція проходить

повільно, а при їх накопиченні швидкість реакції зростає (автокаталіз). Всі продукти цієї реакції є безбарвними. При додаванні у процесі титрування розчину перманганату калію до розчину щавлевої кислоти в сірчанокиислому середовищі, відбувається знебарвлення розчину KMnO_4 . Кінець титрування для цього випадку встановлюється точкою еквівалентності при додаванні однієї зайвої краплі розчину KMnO_4 і розчин стає світло-рожевим. Нормальність KMnO_4 знаходять за формулою:

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

1.2. Приготування стандартного розчину щавлевої кислоти встановлення його нормальності

Розчин щавлевої кислоти (оксалат натрію) відповідає вимогам вихідних речовин, використовується як стандартна речовина при встановленні нормальності розчину KMnO_4 .

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

За схемою електронного балансу окисно-відновної реакції окиснення аніонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ відбувається з передачею двох електронів, а тому молярні маси еквівалентів визначаються:

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,035 \text{ г/моль},$$

$$E_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = \frac{134,0}{2} = 67,0 \text{ г/моль}.$$

Для приготування 250 мл 0,05 н. розчину щавлевої кислоти, треба взяти наважку:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{колби}}}{1000} = \frac{0,05 \cdot 63,035 \cdot 250}{1000} = 0,7879 \text{ г}$$

Наважку щавлевої кислоти зважують на аналітичних терезах, розчиняють у гарячій воді, без втрат переносять у мірну колбу на 250 мл і доводять до мітки та ретельно перемішують.

2. Визначення вмісту Fe^{2+} в солі Мора (залізного купоросі)

Розчин солі Мора, виданий для аналізу в мірній колбі на 100 мл, треба довести до мітки дистильованою водою і перемішати. В три плоскодонних колби для титрування відберіть піпеткою аліквоту по 10 мл цього розчину в кожену колбу, підкисливши його 2н. H_2SO_4 і відтитруйте робочим розчином KMnO_4 до появи стійкого блідо-

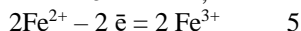
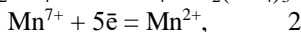
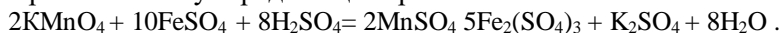
рожевого забарвлення.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Нормальність аналізованого розчину знаходять за формулою:

$$N_{\text{FeSO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{FeSO}_4}}$$

Визначення вмісту маси заліза (II) в солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводять прямим титруванням його перманганатом калію у сірчаноокислому середовищі за рівнянням:



Розрахунок маси заліза (II) у пробі проводять за формулою:

$$m_{\text{FeSO}_4} = \frac{N_{\text{FeSO}_4} \cdot E_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{колби}}}{1000}$$

5. Визначення пероксиду водню

Пероксид водню при зберіганні поступово розкладається з виділенням кисню. Для перевірки якості реактиву, визначають масову частку H_2O_2 . Перманганатометричне визначення пероксиду водню ґрунтується на реакції:



Молярна маса еквівалента пероксиду за даною реакцією дорівнює:

$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M}{2} = \frac{34,02}{2} = 17,01 \text{ г/моль}.$$

Одержаний для аналізу розчин пероксиду в мірній колбі розведіть водою до позначки і перемішайте. Відберіть для титрування аліквотну частину, додайте розчин сірчаної кислоти як в попередньому випадку і повільно титруйте робочим розчином перманганату калію до появи стійкого блідо-рожевого забарвлення. Знайшовши за результатами 3-х титрувань об'єм KMnO_4 , розрахуйте нормальність і масу пероксиду водню у виданому розчині.

Література: [1], [7] с.343-392; [8] с.164-206; [9] с.105-119.

Контрольні запитання

1. Характеристика методів окислення-відновлення.
2. Оцінка окисно-відновної здатності речовини за її окисно-відновним потенціалом.
3. Рівняння Нернста. Характеристика величин, які входять у нього.
4. Класифікація методів окиснення-відновлення.

5. Перманганатометрія як метод окисно-відновного титрування (основні рівняння реакцій, стандартні розчини, способи індикації точки еквівалентності, приклади застосування для аналізу).
6. Дихроматометрія як метод окисно-відновного титрування (основні рівняння реакцій, стандартні розчини, способи індикації точки еквівалентності, приклади застосування для аналізу).
7. Броматометрія як метод окисно-відновного титрування (основні рівняння реакцій, стандартні розчини, способи індикації точки еквівалентності, приклади застосування для аналізу).
8. Йодометрія як метод окисно-відновного титрування (основні рівняння реакцій, стандартні розчини, способи індикації точки еквівалентності, приклади застосування для аналізу).
9. Константа рівноваги реакцій окислення-відновлення.
10. Будова та принцип дії водневого електроду
11. Фактори, від яких залежить швидкість окисно-відновних реакцій.
12. Як визначають напрям і повноту протікання окисно-відновних реакцій?
13. Окисно-відновні індикатори. Інтервал переходу і рТ цих індикаторів.
14. Крохмаль як специфічний індикатор у йодометрії. Умови його застосування
15. Побудова кривих титрування в методах окислення-відновлення.
16. Способи вибору індикаторів для окисно-відновного титрування.
17. Від яких факторів залежить величина стрибка в методах окислення-відновлення?
18. Спряжені реакції. Навести приклади.
19. Індуковані реакції в процесах окислення-відновлення.
20. Явище автокаталізу. Навести приклади.
21. Скласти рівняння окисно-відновної реакції:

$$Na_2SO_3 + AgNO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Ag + NaNO_3 + \dots$$
22. Урівняти рівняння реакції:

$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O.$$
23. Дописати і урівняти рівняння реакції:

$$H_2O_2 + KJ \rightarrow$$
24. Закінчити рівняння реакції і на основі обчисленої константи рівноваги вказати напрямок її перебігу за стандартних умов:

$$Na_3AsO_3 + KMnO_4 + \dots \rightarrow Na_3AsO_4 + Mn(NO_3)_2.$$
25. Скласти рівняння в молекулярному вигляді і урівняти реакцію, що відбувається за схемою:

$$NO_2^- + MnO_4^- + OH^- \rightarrow NO_3^- + MnO_4^{2-} + H_2O.$$
26. Яку наважку $K_2Cr_2O_7$ треба взяти для приготування 0,5 л 0,2 Н та 0,2 М розчину?
27. Якою є дійсна концентрація одержаного розчину $K_2Cr_2O_7$, якщо на титрування 0,3082 г солі заліза витрачено 27,7 мл цього розчину?
28. Розрахувати масу наважки солі Мора - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, щоб на її титрування її було витрачено 18,00 см³ 0,1500 Н розчину $K_2Cr_2O_7$ ($\omega(Fe^{2+})=8,5\%$).
29. Наважку кристалічного $KMnO_4$ 0,5678 г розчинено у 300,0 см³ води. Розрахуйте молярну концентрацію одержаного розчину.

Лабораторна робота 2.4.

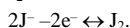
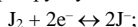
Об'ємні методи редоксиметрії. Йодометрія

Мета і завдання роботи – оволодіти методами редоксиметрії, зокрема йодометрією, поєднанням теоретичних відомостей з практичними навиками проведення процесу титрування, враховуючи специфіку даного методу: застосування робочих титрованих розчинів йоду і тіосульфату натрію та індикатору для встановлення точки еквівалентності.

Основні теоретичні відомості

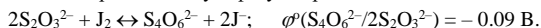
В йодометричних методах використовують як окиснювальні властивості йоду, так і відновні йодиду. Вперше ці методи запропонували в 1840-50 роках Дюпаксьє і Бунзен.

Метод йодометрії ґрунтується на наступних кисно-відновних реакціях:



Стандартний окисно-відновний потенціал пари $\varphi^\circ(J_2/2J^-) = + 0.545$ В.

Використовуючи першу реакцію, можна визначати вміст відновників. Для цього як робочий розчин вживають розчин йоду. При визначенні окисників використовують обидві реакції, і тоді робочим розчином є розчин тіосульфату натрію:



Розчин йоду залежно від концентрації може мати забарвлення від жовтого до червоно-бурого. Як індикатор застосовують розчин крохмалю, який в присутності йоду набуває синього забарвлення. При встановленні точки еквівалентності у випадку окисників, розчин крохмалю додають перед кінцем титрування, коли розчин стає жовтим, а при визначенні відновників перед титруванням.

Визначення відновників проводять розчином або способом оберненого титрування: до певного об'єму розчину відновника додають надлишок точно відміряного об'єму титрованого розчину йоду, а потім надлишок йоду відтитровують робочим розчином тіосульфату натрію.

Визначення окисників зводиться до наступного: до підкисленого розчину окисника додають надлишок нетитрованого розчину йодиду калію. В результаті реакції окисник витісняє з KI еквівалентну кількість вільного йоду, який потім відтитровують робочим розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю. Розчин йодиду калію в даному визначенні застосовують як допоміжний.

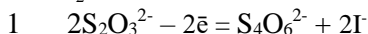
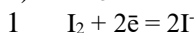
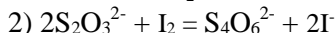
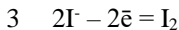
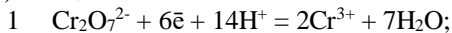
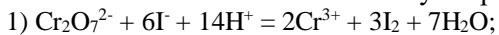
У методі йодометрії для кількісного визначення відновників використовують титрований розчин йоду, а для визначення окисників – титрований розчин тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Тіосульфат натрію ті йод не є вихідними речовинами, тому їх розчини спочатку готують з концентраціями наближеними до необхідних, а потім титруванням встановлюють точні молярні концентрації еквівалентів цих речовин. Точну молярну концентрацію еквівалента тіосульфату натрію встановлюють за титрованим розчином вихідної речовини: дихромату калію. Точну молярну концентрацію еквівалента йоду встановлюють за титрованим розчином тіосульфату натрію.

Йод є окисником середньої сили і займає проміжне положення між сильними окисниками і відновниками. Тому існує ряд окисників (H_2O_2 , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{2+} , Fe^{3+} , MnO_2 , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Cl_2 , Br_2 , ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- та інші), що мають $\varphi > 0.54$ В і здатні відновлюватися йодид-йонами, а також ряд відновників (S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_2^- , NO_2^- , Hg^{2+} , CN^- , Sb^{3+} , CNS^- , Sn^{2+} , $HCOH$, N_2H_4 та інші), що мають $\varphi < 0.54$ В і здатні окиснюватися вільним J_2 .

Порядок виконання роботи

1. *Визначення молярної концентрації еквівалента розчину тіосульфату натрію за титруванням розчином дихроматом калію*

В основі визначення лежать наступні реакції:



Реакція між дихроматом калію та йодидом калію не протікає миттєво.

Для встановлення молярної концентрації еквівалента тіосульфату натрію, бюретку заповнюють розчином тіосульфату натрію, що аналізують.

У конічну колбу для титрування піпеткою перенесіть 10 мл титрованого 0,05 н розчину дихромату калію. Додайте циліндром 10 мл 3%-вого розчину сірчаної кислоти і 5 мл розчину 10-вого йодиду калію. Через 5 хв. після приготування до суміші додайте із бюретки краплями розчин тіосульфату натрію до появи жовтого забарвлення. Потім внесіть 1 мл 0,1%-вого розчину крохмалю і титруйте до зникнення синього забарвлення розчину. Титрування повторюйте 2-3 рази.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Молярну концентрації еквівалента тіосульфату натрію розраховуються за формулою:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Для приготування 250 мл 0,05н стандартного розчину дихромату калію, треба розрахувати масу наважки:

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{колби}}}{1000} = \frac{0,05 \cdot 49,03 \cdot 250}{1000} = 0,6129 \text{ г},$$

вважаючи, що еквівалентна маса дихромату калію за схемою електронного балансу дорівнює:

$$E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M/6 = 294,21/6 = 49,04 \text{ г/моль}.$$

Наважку треба зважити на аналітичних терезах, розчинити і кількісно

перенести до мірної колби, довівши об'єм розчину до риски і ретельно перемішати.

Маса наважки тіосульфату натрію, необхідної для приготування 0,05н розчину у колбі на 500 мл визначається:

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{колби}}}{1000} = \frac{0,05 \cdot 248,2 \cdot 500}{1000} = 6,2 \text{ г}$$

вважаючи, що еквівалентна маса тіосульфату натрію за схемою електронного балансу дорівнює:

$$E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248,2 \text{ г/моль.}$$

Наважку зважте на технічних терезах, розчиніть її у дистильованій воді, і ретельно перемішайте розчин.

2. Визначення міді у мідному купоросі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Кількісне визначення вмісту Cu^{2+} в сполуках ґрунтується на її властивості відновлюватись до Cu^{1+} йодид-іонами, при цьому відбувається виділення еквівалентної кількості вільного I_2 за реакцією:



I_2 далі відтитрується розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Розчин $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, виданий у мірній колбі для аналізу, доведіть до позначки та ретельно перемішайте. Піпеткою відберіть три аліквоту по 10 мл розчину в колби для проведення титрування, підкисливши їх 5 мл 2 н. розчину H_2SO_4 і 10 мл 10%-вого розчину KI . Необхідно поставити суміші в колбах у темне місце на п'ять хвилин, після чого протитрувати розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до жовтого забарвлення розчину і додайте розчин крохмалю. Точка еквівалентності встановлюється у момент зникнення синього забарвлення титрованих розчинів і випадінням білого осаду.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Обчислення проведіть за формулами:

$$N_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{N_{\text{Cu}^{2+}} \cdot E_{\text{Cu}^{2+}} \cdot V_{\text{колби}}}{1000}$$

Еквівалентна маса Cu^{2+} за схемою електронного балансу, дорівнює:

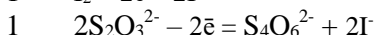
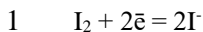
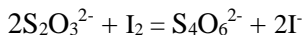
$$E_{\text{Cu}^{2+}} = A_{\text{Cu}} = 63,52 \text{ г/моль}$$

Еквівалентна маса мідного купоросу, відповідно:

$$E_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249,7 \text{ г/моль}$$

3. *Визначення молярної концентрації еквівалента йоду за титрованим розчином тіосульфату натрію*

Взаємодія йоду з тіосульфатом натрію відбувається за рівнянням реакції:



Визначення молярної концентрації еквівалента йоду можна проводити титруванням від тіосульфату натрію до йоду і навпаки. При проведенні титрування від тіосульфату натрію до йоду, бюретку заповнюють розчином йоду, який аналізують. У конічну колбу для титрування піпеткою вносять 10 мл титрованого розчину тіосульфату натрію, додають 1 мл розчину крохмалю і титрують розчином йоду до появи синього забарвлення. Титрування проводять 2-3 рази.

При титруванні від йоду до тіосульфату натрію, бюретку заповнюють титрованим розчином тіосульфату натрію. У конічну колбу для титрування піпеткою вносять 10 мл розчину йоду і титрують робочим розчином тіосульфату натрію до появи жовтого забарвлення. Додають 1 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення. Титрування проводять 2-3 рази.

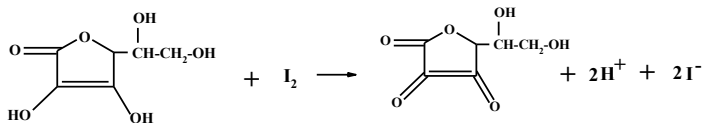
Молярну концентрацію еквівалента йоду обчислюють за формулою:

$$N_{\text{I}_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{I}_2}}$$

3.1. *Визначення молярної концентрації еквівалента аскорбінової кислоти в розчині*

Аскорбінова кислота (вітамін С) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ міститься в овочах, фруктах, ягодах, молоці тощо, регулює окисно-відновні процеси в організмі, прискорює коагуляцію крові і підвищує опір організму інфекціям.

Титриметричне визначення аскорбінової кислоти ґрунтується на реакції:



Для визначення молярної концентрації еквівалента аскорбінової кислоти в колбу для титрування переносять піпеткою 10 мл розчину, що аналізують, додають 2 мл розчину крохмалю і титрують робочим розчином йоду до появи синього забарвлення.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Молярну концентрацію еквівалента аскорбінової кислоти обчислюють за формулою:

$$N_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = \frac{N_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{V_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}}$$

Масу аскорбінової кислоти в розчині, що аналізують обчислюють за формулою:

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = \frac{N_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \cdot E_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \cdot V_{\text{колби}}}{1000}$$

Еквівалентна маса аскорбінової кислоти, відповідно:

$$E_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} / 2 = 176,12 / 2 = 88,06 \text{ г/моль}$$

Література: [1], [7] с.395-411; [8] с.206-219; [9] с.119-124.

Контрольні запитання

1. У чому полягає суттєва відмінність між методами перманганометрії та йодометрії?
2. Чому при використанні дихромату калію стандартизацію розчину тиосульфату натрію встановлюють непрямым методом? Чи є це необхідним при стандартизації інших розчинів?
3. Як одержати чистий йод? Як приготувати розчин йоду і встановити його точну концентрацію? Назвіть індикатори, які застосовуються в йодометрії.
4. В яких випадках і чому крохмаль додають до розчину в самому кінці титрування?
5. Як змінюється концентрація тиосульфату натрію з часом? Напишіть рівняння реакцій. Навіщо при приготуванні розчину тиосульфату натрію додають карбонат натрію?
6. Для йодометричного визначення міді наважку латуні розчинили в азотній кислоті, розвели водою, додали йодид калію і відтитрували тиосульфатом натрію. Результати аналізу виявилися неправильними. Яку операцію було пропущено?
7. Яку роль відіграє йодид калію в йодометрії?
8. У 200 см³ розчину міститься 0,98 г дихромату калію. Визначте титр розчину дихромату та його нормальну концентрацію.
9. Який об'єм 0,5 н розчину тиосульфату натрію було витрачено на титрування йоду, що виділився при взаємодії 50 см³ 0,2 н розчину перманганату калію з надлишком йодиду калію у кислому середовищі?
10. Сплав випробовували на вміст сірки. Вміст сірки в сплаві 0,05%, а його наважка – 0,9950 г. Для аналізу застосовували 0,005 н I₂. Обчислити об'єм розчину I₂, який буде витрачено на титрування після спалювання наважки і поглинання SO₂ водою.

Лабораторна робота 2.5 Об'ємні методи осадження.

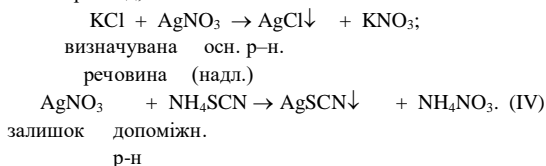
Мета і завдання роботи – оволодіти теоретичними знаннями та практичними навиками проведенням аналізу речовин титриметричними методами аналізу, зокрема, методом осадження на прикладі важливого кількісного визначення хлоридів, при застосуванні зворотнього титрування роданідами.

Основні теоретичні відомості

У практиці титриметричного визначення розрізняють декілька способів титрування:

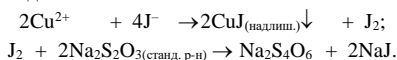
1) У методах *прямого* титрування до розчину визначуваної речовини безпосередньо доливають титрант з бюретки. Для проведення аналізу цим методом достатньо одного робочого розчину.

2) У методах *зворотнього* титрування (метод залишків) використовуються два стандартні розчини – основний та допоміжний. До аналізованого розчину додають значний надлишок основного стандартного розчину, а потім його надлишок відтитровують допоміжним стандартним розчином. Наприклад,

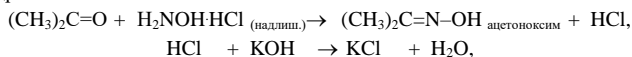


До методу зворотнього титрування відноситься також метод подвійного титрування - основного розчину без проби (холостої проби) та основного розчину з пробою визначуваної речовини. В даному випадку основний розчин може бути нестандартизований.

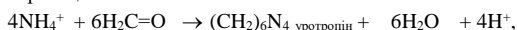
3) Титрування *замісника* або *заміщене* титрування (*непряме* титрування), коли до визначуваної речовини додають спеціальний реагент, який кількісно взаємодіє з нею, а потім один з продуктів реакції відтитровують стандартним розчином. Прикладом може бути йодометричне визначення міді:



Таким же способом визначають кетони та альдегіди за реакцією їх оксидування солянокислим гідроксиламіном із звільненням еквівалентної кількості HCl:



або визначення амонію за реакцією з метанальом:



після чого відтитровують еквівалентну кількість йонів водню.

4) У деяких випадках застосовують т.з. *реверсивне титрування*, при якому порцію стандартного розчину, відібрану піпеткою, титрують аналізованим розчином. Метод застосовують тоді, коли аналізована речовина нестійка на повітрі (окислюється, поглинає CO₂, H₂O і т.п.).

Порядок виконання роботи

1. Встановлення нормальності розчину нітрату срібла

Хлорид натрію попередньо перекристалізуйте у присутності соляної кислоти. Одержаний хлорид натрію промийте, висушіть при температурі 500–600 °С. З цієї солі, шляхом взяття точної наважки, приготуйте 0,05н розчин.

2. Приготування і встановлення нормальності розчину роданіду амонію

Враховуючи, що молярна маса еквівалента роданіду амонію дорівнює його молярній масі, розрахуйте наважку, необхідну для приготування 250 см³ 0,05 н розчину цієї солі, зважте її на технічних терезах, розчиніть у невеликій кількості води. Розчин перенесіть у колбу на 250 см³ і, довівши його об'єм до позначки, перемішайте.

У конічну колбу відберіть 10,0см³ 0,05н розчину нітрату срібла, долейте 1 см³ розчину залізо-амонійного галуна, а також 2–3см³ 6 н розчину азотної кислоти. Розчин титруйте розчином роданіду амонію при постійному перемішуванні. Титрування припиніть з появою коричнево-рожевого забарвлення розчину, що не зникає при збовтуванні. Це забарвлення свідчить про досягнення у процесі титрування точки еквівалентності, оскільки надлишкова крапля роданіду викликає утворення комплексу його із залізом.

За результатами двох титрувань, відомим об'ємом і нормальністю розчину нітрату срібла визначте нормальність розчину роданіду амонію.

3. Визначення хлоридів

Одержаний розчин хлориду перенесіть у мірну колбу місткістю 100 см³ ($V_{\text{колби}}$), додайте дистильовану воду до позначки, перемішайте і відберіть 20,0 см³ у колбу для титрування. Додайте 2–3 краплини розчину галуна. За допомогою піпетки прилійте 10,0 см³ 0,05 н розчину нітрату срібла. Надлишок срібла титруйте розчином роданіду амонію до появи коричнево-рожевого забарвлення, яке не зникає при інтенсивному збовтуванні.

Виміри і розрахунки

Розрахунок точної наважки хлориду натрію, записи вимірів об'ємів розчинів AgNO₃ при встановленні нормальності роданіду амонію та її розрахунок проведіть аналогічно описаному у розділі 3 лабораторної роботи 3.1.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Обчислення маси хлорид-іонів у пробі проведіть за формулою:

$$m_{\text{Cl}^-} = \frac{0,001 \cdot (V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{SCN}}) \cdot E_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{колби}}}{V_{\text{Cl}^-}}$$

де: $E_{\text{Cl}^-} = 35,5$ г/моль.

Література: [1], [7], [8], [9].

Контрольні питання та завдання

1. На титрування 20,0 мл розчину оксалату натрію витрачено 31,5 мл 0,2 Н розчину KMnO_4 . Якою є нормальність розчину оксалату натрію?
2. Скільки грамів пероксиду водню міститься в розчині, якщо на титрування 50 мл його витрачено 43,3 мл розчину перманганату калію з концентрацією C (1/5 KMnO_4) = 0,2 Н?
3. Скільки мілілітрів розчину перманганату калію з концентрацією C (1/5 KMnO_4) = 0,05 Н витратиться на титрування 0,1762 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?
4. Яку наважку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ треба взяти для приготування 50 мл 0,05 Н розчину?
5. Визначити масу йоду, який міститься в розчині, якщо при титруванні його тіосульфатом натрію з концентрацією C (1/2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,1755 Н використано 23 мл останнього.
6. Обчислити значення рівноважного редокс-потенціалу пари: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+ / \text{Cr}^{3+}$ при $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}]$ і $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/дм³.
7. Обчислити значення рівноважного редокс-потенціалу пари: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+ / \text{Cr}^{3+}$ при $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}]$ і $\text{pH} = 4$.
8. Обчислити окисно-відновний потенціал пари $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ при співвідношенні концентрацій окисленої і відновленої форм: а) 50:1; б) 1:50.
9. Урівняти реакцію, що відбувається за схемою та обчислити її константу рівноваги:
 $\text{Zn} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
якщо стандартні окисно-відновні потенціали пар мають значення:
 $E^0 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} = +1,33$ В; $E^0 \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0,76$ В;
10. Вкажіть напрям реакції, що відбувається за схемою:
 $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \leftrightarrow \text{KBrO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$,
якщо стандартні окисно-відновні потенціали пар мають значення:
 $E^0 \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} / 2\text{Br}^- + 6\text{OH}^- = +0,60$ В; $E^0 \text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = +1,36$ В.
11. Визначити напрям реакції:
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
якщо стандартні окисно-відновні потенціали пар мають значення:
 $E^0 \text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = +1,36$ В. $E^0 \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} / \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- = -0,90$ В.
12. Розрахувати межі стрибка потенціалу на кривій титрування без врахування зміни об'єму і підібрати відповідні окисно-відновні індикатори для титрування 0,2 Н розчину FeCl_2 0,2 Н розчином KMnO_4 при $\text{pH} = 1$.
13. Чи можна дією H_2SO_4 окислити Fe^{2+} до Fe^{3+} ? $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77$ В; $E^0 \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ / \text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = +0,20$ В.

Лабораторна робота 2.6.

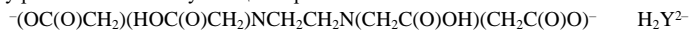
Об'ємні методи аналізу. Комплексонометрія

Мета і завдання роботи – оволодіти теретичними знаннями та практичними навиками виконання досліджень кількісного вмісту катіонів металів кальцію, магнію, ртуті, цинку, бісмуту групою методів об'ємного аналізу комплексонометрії при застосуванні як робочих розчинів органічних речовин – комплексонів, якими є амінополікарбонові кислоти, – полідентатні ліганди.

Основні теоретичні відомості

Реакції комплексоутворення широко використовуються в аналітичній хімії як для якісного виявлення катіонів та аніонів, так і для їх кількісного визначення. *Комплексними сполуками* вважають речовини, утворені двома або більшим числом частинок, здатних до самостійного існування в розчині. Однією з частинок переважно є додатний йон металу, що називається *центральним йоном*, або *комплексоутворювачем*. Безпосередньо з центральним атомом зв'язані *ліганди* (йони з від'ємним зарядом або нейтральні молекули), які складають *внутрішню координаційну сферу* сполуки. Крім внутрішньої сфери, існує також і *зовнішня координаційна сфера*, яку складають зовнішні йони з додатним або від'ємним зарядом, наприклад, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgJ_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ та інші. Важливою характеристикою координаційної сполуки є *координаційне число*, яке показує, скільки атомів або атомних груп зв'язано з центральним атомом (найчастіше 6 та 4, рідше – 2, 8, іноді – 3, 5). *Комплексоном I* називають нітрилтриоцтову кислоту (НТА): $(HOOC(O)CH_2)_3N$

H_3Y . Широко відомим представником комплексонів є етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТО), або *комплексон II*: $(HOOC(O)CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2C(O)OH)_2$ H_4Y , який у водному р-озчині також існує як цвіттер-йон:



і при підкисленні переходить в шестиосновний катіон. Застосовується також динатрієва сіль ЕДТО, відома під назвою *трилон Б* або *комплексон III*. ЕДТО (H_4Y) – безбарвна, погано розчинна в воді та станолі речовина, яка з більшістю йонів металів утворює розчинні у воді стійкі комплексні сполуки. Сіль ЕДТО (Na_2H_2Y) або етилендіамінтетраацетат натрію (ЕДТА) – біла, дрібнокристалічна речовина, добре розчинна у воді, розчинах лугів та сильних кислот. Хіміко-аналітичні властивості солі ЕДТА ідентичні властивостям її кислотної форми. Через крашу розчинність у воді провідна роль у практиці неорганічного аналізу належить комплексону III, тому всі питання комплексонометрії будемо розглядати на прикладі використання цього реактиву.

Найбільш часто використовуються наступні буферні суміші:

Назва	Склад
Форміатна	$HCOOH + HCOONa$
Бензоатна	$C_6H_5COOH + C_6H_5COONa$
Ацетатна	$CH_3COOH + CH_3COONa$
Фосфатна	$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$
Амонійна	$NH_4OH + NH_4Cl$

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. *Титровані розчини та титриметричні визначення в методі комплексометрії*

1. *1. Приготування робочого розчину трилону Б*

Трилон Б не є вихідною речовиною. Тому його розчин готують спочатку з приблизною молярною концентрацією еквівалента, а точну встановлюють за титрованим розчином вихідної речовини. Як вихідну речовину в методі комплексометрії застосовують сульфат магнію. Для визначення молярної концентрації еквівалента трилону Б, у колбу для титрування вносять 10 мл розчину $MgSO_4$ (з молярною концентрацією еквівалента: $E_{MgSO_4} = M_{MgSO_4}/2$) 0,01 моль/л, додають 5 мл аміачного буферного розчину і дві краплі хромогену чорного. При цьому розчин набуває червоного кольору. Його титрують розчином трилону Б до зміни забарвлення від червоного до синього. Проводять три паралельні титрування і обчислюють середній об'єм розчину трилону Б. Молярну концентрацію еквівалента трилону Б (моль/л) визначають за формулою:

$$N_{ТрБ} = \frac{N_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{ТрБ}},$$

$e N_{MgSO_4}$ – молярна маса еквівалента сульфату магнію, моль/л;

V_{MgSO_4} – середній об'єм титрованого розчину $MgSO_4$, взятий для титрування;

$V_{ТрБ}$ – середній об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування.

2. *Комплексометричне визначення катіонів магнію в природних водах*

Для визначення вмісту катіонів Mg^{2+} в колбу для титрування вносять 10 мл

Одержаний розчин солі магнію у мірній колбі, доведіть дистильованою водою до мітки, ретельно перемішайте і піпеткою відберіть 25,0 мл, додайте 5 мл аміачного буферного розчину і на кінці шпателя кристалічного індикатора еріохрому чорного Т змішаного з хлоридом натрію. Титрування проведіть розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення розчину у синє. Титрування повторіть 2-3 рази, взявши середнє арифметичне значення з цих титрувань. Обчисліть нормальність розчину за кіонами Mg^{2+} і масу магнію у досліджуваному розчині.

3. *Визначення загальної твердості води*

Твердість води зумовлена присутністю в ній розчинних солей кальцію та магнію. Комплексометричний метод визначення

загальної твердості води базується на титруванні загального вмісту катіонів Ca^{2+} Mg^{2+} робочим розчином трилону Б у присутності індикатора хромогену чорного. Загальну твердість води виражають сумою молярних концентрацій еквівалентів катіонів Ca^{2+} Mg^{2+} в мілімолях на 1л води.

Для визначення загальної твердості води в колбу для титрування одержаної для аналізу воду об'ємом 100 см³ додайте до 5 мл аміачного буферного розчину і на кінці шпателя метал-індикатор (кристалічної суміші еріохрому чорного Т з NaCl) і титруйте трилоном Б до зміни червоного забарвлення у синє.

Література: [1], [7] с.253-262, [9] с.78-102.

Контрольні питання та завдання

1. Що таке комплексо́ни і в чому їх перевага при застосуванні в аналізі, порівнюючи з іншими комплексоутворювачами?
2. Застосування комплексо́ну III в аналізі.
3. Описати можливості комплексо́метрії.
4. У чому полягає механізм дії металохромних індикаторів?
5. Охарактеризувати індикатори комплексо́метрії.
6. Підбір умов для титрування комплексо́ном III іонів різних металів.
7. Комплексо́метричне визначення загальної твердості води.
8. Сутність і можливості методу Мора.
9. Сутність і можливості методу Фольгарда.
10. В чому особливості аргентометрії?
11. Хімізм, методика і розрахунки роданометрії.
12. Коротка характеристика інших (крім аргентометрії та роданометрії) об'ємних методів осадження.
13. Сутність і можливості об'ємних методів відновлення.
14. Залежність редокспотенціалів від концентрацій реагуючих речовин, температури і кислотності середовища.
15. Нормальні редокспотенціали, методи їх визначення і застосування в об'ємному аналізі.
16. До 25,0мл сірководневої води додано 50,0 мл 0,0196н розчину йоду, після чого надлишок йоду відтитрували 0,0204н розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, якого пішло 11,4мл. Визначити масу H_2S в 1л досліджуваного розчину.
17. Яка масова частка йоду в його розчині, якщо на титрування 15.0 мл препарату пішло 13,5мл 0,05н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
18. Наважку 0,2133г руди розчинили в соляній кислоті. Залізо, яке міститься у пробі відновили до Fe^{2+} , а потім відтитрували розчином KMnO_4 з концентрацією 0,112н, якого пішло на титрування 17,2мл. Знайти масову частку заліза в руді.
19. До кислого розчину KI додали 20 мл 0,113н розчину KMnO_4 . На титрування йоду, що виділився, пішло 25,9мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Обчислити нормальну концентрацію розчину тиосульфату.
20. На титрування 25мл природної води було витрачено 10,5мл розчину AgNO_3 концентрацією 0,05моль/л. Обчисліть концентрацію NaCl у воді в г/л.
21. Який об'єм 0,05н розчину трилону Б піде на титрування 25.0 мл розчину CaCl_2 , відібраного з міркої колби на 1л, де знаходиться 3,1г вказаної солі?

ДОДАТОК

Способи вираження концентрації розчинів

Масова частка $\omega(A) = \frac{m(A)}{m(\text{розчину})} \cdot 100, \%$

Молярна концентрація: $C(A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{V(\text{розчину}) \cdot M(A)}$, моль/дм³

Нормальна концентрація:

$$C(f(A)) = \frac{m(A) \cdot 1000}{V(\text{розчину}) \cdot M(A) \cdot f(A)}, \text{ моль-екв/дм}^3$$

Титр: $T = \frac{m(A)}{V(\text{розчину})} = \frac{C(A) \cdot M(A)}{1000} = \frac{C(f(A)) \cdot M(A) \cdot f(A)}{1000}$, г/см³

де $m(a)$ – маса розчиненої речовини a , г; $m(\text{розчину})$ – маса розчину, г; $m(a)$ – молярна маса речовини a , г/моль; $v(\text{розчину})$ – об'єм розчину, дм³; $f(a)$ – фактор еквівалентності.

формули переходу від одного вираження концентрації до іншого подано в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Формули переходу від одного вираження концентрації до іншого.

Концентрація	$\omega(A)$	$T(A)$	$C(A)$	$C(f(A))$
Масова частка $\omega(A)$, (г/100 г, % мас.)	$\omega(A)$	$\frac{100 \cdot T(A)}{\rho}$	$\frac{C(A) \cdot M(A)}{10\rho}$	$\frac{C(f(A)) \cdot M(A) \cdot f(A)}{10\rho}$
Титр $T(A)$, г/см ³ або г/мл	$\frac{\omega(A) \cdot \rho}{100}$	$T(A)$	$\frac{C(A) \cdot M(A)}{1000}$	$\frac{C(f(A)) \cdot M(A) \cdot f(A)}{1000}$
Молярна $C(A)$, моль/дм ³ або моль/л	$\frac{10 \cdot \omega(A) \cdot \rho}{M(A)}$	$\frac{1000 \cdot T(A)}{M(A)}$	$C(A)$	$f(A) \cdot C(f(A))$
Нормальна $C(f(A))$, моль-екв/дм ³ або моль-екв/л	$\frac{10 \cdot \omega(A) \cdot \rho}{M(A) \cdot f(A)}$	$\frac{1000 \cdot T(A)}{M(A) \cdot f(A)}$	$\frac{C(A)}{f(A)}$	$C(f(A))$

РЕКОМЕНДОВАНІ ДЖЕРЕЛА

Базові

1. Спаська О.А., Білокопитов Ю.В., Ятчишин Й.Й. Аналітична хімія та інструментальні методи хімічного аналізу / О.А.Спаська, Ю.В.Білокопитов, Й.Й.Ятчишин – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк» 2021. – 584 с. (електронний варіант).
2. Іванов С.В., Войтко І.І., Спаська О.А. Аналітична хімія:лабораторний практикум. Якісний і кількісний аналіз / С.В.Іванов, І.І.Войтко, О.А.Спаська – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк» 2010. – 96 с.
3. Пілюгіна, І.С. Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів. Загальні основи аналітичної хімії: Лабораторний практикум / І.С. Пілюгіна, О. В. Добровольська, Н. В. Мурликіна. – Харків : ХДУХТ, 2008.– 354 с.
- 4.Аналітична хімія: навчальний посібник / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, С.В. Колісник та інш. - Х.: Оригінал, Вид-во НФАУ, 2011. - 424 с.
- 5.Аналітична хімія. Якісний аналіз: навчально-методичний посібник / Т.Д. Рева, О.М. Чхало, Г.М. Зайцева та ін. — К.: ВСВ «Медицина», 2017. — 280 с.
6. Федущак Н. К., Калібабчук В. О. Аналітична хімія: Підручник для ВНЗ / Н.К.Федущак, В.О.Калібабчук – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.
7. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Навчальний посібник / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін. – Університет "Україна", 2018. – 212 с.
8. Малишев В., Габ А., Шахнін Д. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін. – Університет «Україна», 2017, – 87 с.
9. Державна фармакопея України. – 1-е вид. – Х.: РІРЕГ, 2001. – 556 с.
- 10.Державна фармакопея України. – 1-е вид., Доповнення 1. – Х.: РІРЕГ, 2004. – 494 с.
11. Державна Фармакопея України – 1-е вид. - Доповнення 2. – Х.: Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр», 2008. – 620 с.

12. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: Пер. с англ.-М.: Мир, 2004.- 543 с.

13. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир. 1997. - 424 с.

Додаткові

1. Малишев В., Габ А., Шахнін Д. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін. – Університет «Україна», 2018, – 396 с.

2. Бильченко М., Пшеничний Р. Аналітична хімія. Задачі та справи / М. Бильченко, Р. Пшеничний. – Університетська книга., 2015. – 205 с.

3. Бойчук І.Д., Шляніна А.В., Гирина Н.П., Туманова І.В. Аналітична хімія: навчально-методичний посібник (ВНЗ I—III р. а.) / І.Д. Бойчук, А.В. Шляніна, Н.П. Гирина, І.В. Туманова. – «Медицина». – 2017. – 88 с.

4. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії / А.В. Шляніна. — К. : ВСВ «Медицина», 2010.

5. Державна Фармакопея України – 1-е вид. –Доповнення 3. – Х.: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2009. — 280 с.

6. Державна Фармакопея України – 1-е вид. – Доповнення 4. – Х.: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». 2011. – 540 с.

Навчальне видання

Аналітична хімія
Лабораторний практикум
для здобувачів вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології
та інженерія»

Автор: СПАСЬКА Олена Анатоліївна