

Житомирський державний університет імені Івана Франка
Факультет природничий
Кафедра хімії

ІНСТРУКТИВНО-МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ

Обов'язкової освітньої компоненти

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Галузь знань	10 Природничі науки
Спеціальність	102 Хімія
Предметна спеціальність	-
Спеціалізація	-
Освітня програма	Хімія
Факультет/ННІ	природничий

Автор:

к.х.н., доцент Кичкирук Ольга

Розглянуто та схвалено

на засіданні кафедри хімії

Протокол від «_____» _____ 2023 р. № _____

Завідувач кафедри _____ Олена АНІЧКІНА

Житомир 2023

УДК 69. 543.2

*Рекомендовано до друку вченою радою Житомирського державного
університету імені Івана Франка
(Протокол № ____ від __.__.2023 року)*

Рецензенти:

Алла Шляніна – Голова ОМО викладачів хімії та біології ЗФПО Житомирської області, викладач-методист Житомирського базового фармацевтичного фахового коледжу

Олена Анічкіна - кандидат педагогічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка

Віктор Дорохов - кандидат хімічних наук, доцент кафедри ґрунтознавства і землеробства Поліського національного університету

Інструктивно-методичні матеріали до лабораторних занять з дисципліни «Аналітична хімія» / О.Ю. Кичкирук – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2023. – 116 с.

Видання друге, виправлене і доповнене

Запропоноване навчальне видання містить основні рекомендації до лабораторних занять відповідно до програми з аналітичної хімії для здобувачів спеціальності 102 Хімія.

УДК 69. 543.2

©Кичкирук О.Ю., 2023

© Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2023

З М І С Т

Вступ	5
Критерії оцінювання	6
Правила роботи в лабораторії аналітичної хімії	7
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	8
<i>Лабораторне заняття № 1. Катіони I-II аналітичних груп</i>	9
<i>Лабораторне заняття № 2. Контрольний аналіз суміші катіонів I та II аналітичних груп</i>	16
<i>Лабораторне заняття № 3. Катіони III аналітичної групи.</i>	18
<i>Лабораторне заняття № 4. Контрольний аналіз суміші катіонів I -III аналітичних груп.</i>	25
<i>Лабораторне заняття № 5. Катіони IV - V аналітичних груп. Гідроліз солей</i>	28
<i>Лабораторне заняття № 6. Контрольний аналіз суміші катіонів I - V аналітичних груп</i>	42
<i>Лабораторне заняття № 7. Підсумкова модульна контрольна робота №1. «Рівноваги у гомогенних і гетерогенних системах»</i>	43
<i>Лабораторне заняття № 8. Аналіз аніонів. Окисно-відновні реакції</i>	46
<i>Лабораторне заняття № 9. Контрольний аналіз суміші аніонів I-III аналітичних груп</i>	55
<i>Лабораторне заняття № 10. Аналіз сухої речовини</i>	57
<i>Лабораторне заняття № 11. Підсумкова модульна контрольна робота № 2. «Окисно-відновні процеси та процеси комплексоутворення»</i>	60
КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	62
<i>Лабораторне заняття № 12. Приготування робочого розчину КОН та вихідної речовини $H_2C_2O_4$</i>	67
<i>Лабораторне заняття № 13. Визначення маси оцтової кислоти в розчині</i>	69
<i>Лабораторне заняття № 14. Визначення масової частки натрій гідрокарбонату і натрій карбонату в суміші</i>	72
<i>Лабораторне заняття № 15. Підсумкова модульна контрольна робота № 3 «Методи кислотно-основного титрування»</i>	74

<i>Лабораторне заняття № 16.</i> Приготування робочого розчину калій перманганату і розчину вихідної речовини оксалатної кислоти	76
<i>Лабораторне заняття № 17.</i> Стандартизація розчину калій перманганату та визначення маси нітрит-аніонів у розчині	78
<i>Лабораторне заняття № 18.</i> Приготування робочого розчину натрій тіосульфату та розчину вихідної речовини калій дихромату	81
<i>Лабораторне заняття № 19.</i> Стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату та іодометричне визначення Cu^{2+} в солях	83
<i>Лабораторне заняття №20.</i> Аргентометрія. Визначення маси хлорид-іонів методом Мора	86
<i>Лабораторне заняття №21.</i> Визначення загальної твердості води методом трилонометрії	89
<i>Лабораторне заняття № 22.</i> Підсумкова модульна контрольна робота № 4 «Методи окисно-відновного, осадового та комплексометричного титрування»	92
<i>Лабораторне заняття № 23-25.</i> Гравіметричне визначення барію в солях.	94
<i>Лабораторне заняття № 26.</i> Фотометричне визначення ферум(III) у вигляді сульфосаліцилату	102
<i>Лабораторне заняття № 27.</i> Підсумкова модульна контрольна робота № 5 «Загальні положення гравіметричного аналізу»	107
Питання до екзамену з аналітичної хімії	109
Список рекомендованої літератури	111
Додатки	112

ВСТУП

Інструктивно-методичні матеріали до лабораторних занять з дисципліни «Аналітична хімія» розроблені відповідно до навчальної і робочої програм з аналітичної хімії для здобувачів спеціальності 102 Хімія.

При укладанні навчального видання використовувались навчальна література і збірники стандартних методик хімічного аналізу. Інструктивно-методичні матеріали містять інструкції до виконання 12 лабораторних занять з якісного аналізу та 15 занять з кількісного аналізу.

До кожного лабораторного заняття наведено контрольні питання, які дають змогу здобувачам більш повно зрозуміти суть та зміст теоретичних основ аналітичної хімії та практичних понять методів хімічного аналізу, а також орієнтують їх на самостійну роботу з навчальною літературою.

Лабораторний практикум з якісного аналізу катіонів пропонується проводити за сульфідною класифікацією. Методичні матеріали містять загальну характеристику аналітичної групи та характерні реакції іонів. Після вивчення кожної аналітичної групи катіонів та аніонів (дрібного та систематичного аналізу) обов'язково пропонується виконання контрольних завдань, виконання яких сприятиме кращому засвоєнню кожної теми.

Виконання практикуму з якісного аналізу здійснюється за такою схемою. До лабораторного заняття здобувач готує теоретичні питання з теми. На лабораторному занятті згідно методик вивчає якісні реакції, самостійно заповнює в лабораторному журналі таблицю з характерними реакціями.

До виконання контрольного аналізу допускається лише після співбесіди чи письмової роботи. В разі неправильного виконання контрольного аналізу робота повторюється. Результати виконання контрольного аналізу оформляються у формі таблиці, яка приводиться у журналі і підписується викладачем. Виконувати наступну роботу дозволяється лише після зарахування попередньої.

Лабораторний практикум з кількісного хімічного аналізу містить ряд робіт з гравіметричного, титриметричного аналізу (методів нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення), а також даються поняття про фізико-хімічні методи, зокрема фотометричного аналізу.

Виконання робіт кількісного аналізу передбачає приготування розчинів, виконання методик титриметричного, гравіметричного аналізу кожним здобувачем індивідуально. Такий підхід сприятиме кращому закріпленню навичок виконання хімічного експерименту. Контрольний аналіз виконується лише після того, як зараховано співбесіда з викладачем з теоретичного матеріалу (контроль у вигляді колоквиумів, контрольних робіт і ін.).

При виконанні кожного контрольного завдання після перевірки правильності результату розраховується абсолютна та відносна похибки визначення, які характеризують точність роботи здобувача і рівень набутих ним навичок виконання досліджень.

КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ

№ заняття:	Кількість балів за кожен вид роботи	Вид роботи:									Сумарна кількість балів	
		ТП	НВ	ХД	ПЗ	ОЗ	ТЗ	ІНДЗ	УО
1		30			20	15	10	20	5			100
2			15		20	30		30	5			100
3		20	10	10	10	15	10	20	5			100
4			15		20	30		30	5			100
5		20	10	10	10	15	10	20	5			100
6			15		20	30		30	5			100
7		30			50			20				100
8		20	10	10	10	15	10	20	5			100
9			15		20	30		30	5			100
10			15		20	30		30	5			100
11		30			50			20				100
12					20	20	20	20	20			100
13				30		10		30	10			100
14				30		10		30	10			100
15		30			50			20				100
16		20		10	20	10		30	10			100
17		10	10	10	20	20		20	10			100
18		20	10	10	20	10		20	10			100
19		20	10	10	20	10		20	10			100
20		20	10	10	20	10		20	10			100
21		20			60			20				100
22		20		20	20	5	25		10			100
23		20		20	20	5	25		10			100
24		50					50					100
25		20		20	20	5	25		10			100
26		20		20	20	5	25		10			100
27		20			20		40	20				100

ТП – відповідь на теоретичні питання; НВ – навички виконання експерименту; ХД – хімічний диктант/коротке опитування; ПЗ – виконання практичного завдання; ОЗ – оформлення заняття; ТЗ – виконання тестових завдань; ІНДЗ – перевірка індивідуальних завдань; УО – участь в обговоренні;

ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

1. Приступати до виконання завдання тільки після ознайомлення з його детальним описом.
2. Уважно прочитати написи на етикетках, перш ніж узяти потрібний реактив.
3. Не дозволяється визначати хімічні речовини на смак.
4. Усі реакції, що супроводжуються виділенням диму або газів (випарювання, кип'ятіння), концентрованими розчинами кислот і лугів виконувати тільки у витяжній шафі.
5. Визначаючи запах легкої речовини або газу, що виділяється, спрямовувати випари чи газ до носа легким рухом долоні.
6. Під час перемішування розчинів у пробірках або колбах не закривати їх пальцем, а лише корками.
7. Під час розведення концентрованих кислот водою обережно наливати *кислоту у воду, а не навпаки*.
8. Концентровані кислоти, а також концентрований розчин амоніаку потрібно розливати у витяжній шафі.
9. Економно використовувати газ, електричну енергію, дистильовану воду.
11. Працювати в лабораторії обов'язково в присутності іншої особи для надання працюючому допомоги в разі нещасного випадку, пожежі тощо.
12. Не дозволяється висипати чи виливати невикористані реактиви в реактивну склянку з метою дотримання чистоти реактивів.
13. Сухі речовини зі склянки потрібно брати спеціально призначеним для цього шпателем.
14. Не залишати на тривалий час реактиви відкритими. Корки від склянок класти верхнім кінцем донизу.
15. Особливу увагу в аналітичних дослідженнях слід приділяти чистоті посуду.
16. Потрібно чітко дотримуватись умов виконання аналітичної реакції, звертати увагу на кількість і концентрацію реактивів, зазначених у методиці.
17. Після закінчення роботи впорядкувати своє робоче місце і старанно вимити руки з милом.

НАДАННЯ ПЕРШОЇ МЕДИЧНОЇ ДОПОМОГИ

1. У випадку опіку (полум'ям пальника або нагрітих предметів) обпалене місце змочити концентрованим розчином калій перманганату, ще краще протерти це місце кристаликами калій перманганату так, щоб шкіра побуріла, або ж прикласти ватку, змочену рідиною від опіків (з аптечки). При сильних опіках негайно звертатися до лікаря.
2. При отруєнні гідроген сульфідом, хлором, парами бром, нітроген оксидами, карбон(II) оксидом негайно вивести постраждалого на свіже повітря і терміново викликати лікаря.
3. Якщо на обличчя або руки потраплять бризки кислоти, треба негайно змити їх водою, після чого промити уражене місце розведеним розчином соди. Луги змивають водою до тих пір, поки постраждала ділянка шкіри не перестане бути слизькою. Потім промити її 2%-ним розчином оцтової кислоти.
4. При попаданні шкідливих речовин в очі слід негайно промити їх великою кількістю води, після чого звернутися до лікаря.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Практикум з якісного хімічного аналізу виконується напівмікрометодом. Розподіл катіонів на аналітичні групи проводиться згідно з сульфідною класифікацією, запропонованою М.О.Меншуткіним ще в 1871 році. В основі поділу катіонів на аналітичні групи в цьому методі лежить різна розчинність сульфідів катіонів в залежності від рН середовища. Відповідно до цієї класифікації катіони поділяються на 5 аналітичних груп:

<i>Група</i>	<i>Катіони</i>	<i>Груповий Реагент</i>	<i>Розчинність сполук</i>
I	NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+}	Немає	Сульфіди, карбонати, хлориди та гідроксиди* розчинні у воді
II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ рН=9,25	Карбонати, не розчинні у воді
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ рН =9,25	Сульфіди, не розчинні у воді, але розчинні в розведених кислотах
IV	Підгрупа Купруму: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} Підгрупа Арсену: As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}	H_2S , HCl , рН= 0,5	Сульфіди, не розчинні у воді і розведених кислотах
V	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .	HCl	Хлориди, не розчинні у воді і розведених кислотах

Розподіл аніонів на групи оснований на різній здатності їх осаджуватись барій- і аргентум-катіонами. Це найбільш вживана нині класифікація, за якою аніони поділяються на три групи.

<i>Група</i>	<i>Аніони</i>	<i>Груповий реагент</i>	<i>Розчинність сполук</i>
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2	Сульфати, не розчинні у воді
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3	Галогеніди і сульфід, не розчинні у воді
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Немає	Солі, розчинні у воді

Алгоритм характеристики катіона

1. Належність до аналітичної групи
2. Забарвлення у розчині. Ступінь окиснення.
3. Груповий реактив, хімізм його дії.
4. Розчинність солей у воді.
5. Здатність солей до гідролізу, комплексоутворення.
6. Окисно-відновні властивості.
7. Реакції ідентифікації (хімізм, аналітичний ефект).

Лабораторне заняття № 1

Тема. Катіони I-II аналітичних груп

Мета і завдання

1. Правила безпечної роботи в лабораторії аналітичної хімії.
2. Оволодіти вміннями проведення якісних реакцій.
3. Вивчити характерні реакції для ідентифікації катіонів I-II аналітичних груп.
3. Заповнення спостережень та хімізму реакцій у вигляді таблиць 1 і 2 «Властивості катіонів I та II аналітичних груп».

Опрацювати контрольні питання

1. Згадати властивості елементів I-II груп Періодичної системи Д.І.Менделєєва
2. Виконати індивідуальне завдання по темі «Закон діючих мас в гомогенних системах»

Загальна характеристика катіонів I аналітичної групи

Як вже вище відмічалось, катіони I групи групового реагенту не мають. Усі катіони групи є стійкими до дії відновників. Лише амоній-катіон серед них здатний окиснюватись сильними окисниками. На катіони не діють кислоти, лише Mg^{2+} осаджується лугами і, частково, розчином аміаку. На відміну від інших катіонів групи магній-катіон осаджується розчинними карбонатами з утворенням малорозчинної основної солі $Mg_2(OH)_2CO_3$, однак в присутності солей амонію осад розчиняється:



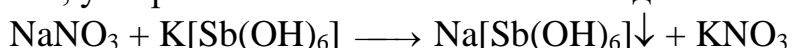
Оскільки осадження катіонів II групи здійснюється в середовищі амонійного буферного розчину, Mg^{2+} при цьому не осаджується і тому віднесений до I групи.

Усі гідратовані катіони I групи є безбарвними і дають кольорові сполуки лише із забарвленими аніонами (MnO_4^- , CrO_4^{2-} і ін.). Майже всі сполуки катіонів добре розчиняються у воді.

РЕАКЦІЇ НАТРІЙ(І) КАТІОНІВ

1. Забарвлення полум'я. Леткі сполуки натрію забарвлюють полум'я газового пальника в жовтий колір. Реакція є характерною на Na^+ , проте її успіх залежить від того, наскільки чітко і правильно проведене виконання досліду. Графітовий стержень прожарюють в полум'ї газового пальника. Після цього змочують розчином, що містить натрій-катіон, і вносять в полум'я пальника. Катіони I групи не заважають виявити Na^+ цим способом. Результати будуть надійнішими, якщо спостерігати забарвлення полум'я через жовтий скляний світлофільтр.

2*. Калій гексагідроксостибат $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ в нейтральному або слаболужному середовищі при охолодженні, а краще ще й при потиранні стінок пробірки скляною паличкою, утворює з катіонами Na^+ білий осад:



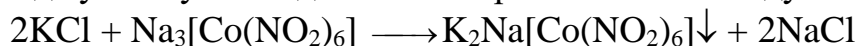
Кисле середовище недопустиме, бо при цьому випадатиме білий аморфний осад $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Виявленню Na^+ цим реактивом заважають усі катіони інших груп, а також з першої – іон Mg^{2+} , що утворює аналогічний осад, і NH_4^+ , який внаслідок гідролізу його солей створює кисле середовище, внаслідок чого утворюється білий аморфний осад $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

3*. Реактивом на Na^+ є також ураніацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, який з натрій-катіоном утворює безбарвні, або зеленувато-жовті тетраедричні кристали.

РЕАКЦІЇ КАЛІЙ(І) КАТІОНІВ

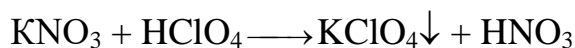
1. Забарвлення полум'я. Калій-катіони забарвлюють полум'я газового пальника в фіолетовий колір. Заважаючого впливу інших катіонів при цьому можна уникнути, якщо проводити спостереження через фіолетовий світлофільтр. Виконання досліду: графітовий стержень прожарюють в полум'ї газового пальника.

2. Натрій гексанітритокобальтат(III) у слабокислому або нейтральному середовищі осаджує K^+ у вигляді жовтого кристалічного осаду:



Ця реакція є дуже чутливою. Навіть слаболужне середовище при виконанні досліду є недопустимим через розклад реактиву з утворенням темно-бурого осаду $\text{Co}(\text{OH})_3$. Реактив необхідно використовувати лише свіжовиготовленим, бо у водному розчині він поступово розкладається: внаслідок внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення: Co^{3+} відновлюється нітрит-аніоном до рожевого Co^{2+} . Серед катіонів I групи аналогічну сполуку утворює лише амоній-катіон, тому його необхідно попередньо видалити.

3. Дещо менш чутливим, проте більш селективним реагентом на K^+ є перхлоратна кислота, яка осаджує катіони K^+ у вигляді білого осаду згідно хімічної реакції:



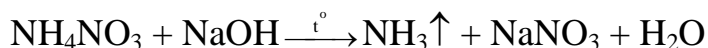
Ця реакція краще відбуватиметься, якщо осаджувати калій-катіони із попередньо зконцентрованих розчинів шляхом випарювання. Зменшити

розчинність KClO_4 можна і додаванням спирту чи ацетону. Катіони I та II аналітичних груп не заважають виявленню K^+ перхлоратною кислотою.

4*. З достатньо концентрованих розчинів K^+ іони осаджуються пікриною кислотою у вигляді характерних голчастих кристалів $\text{КОФен}(\text{NO}_2)_3$ (Фен-фенільний радикал).

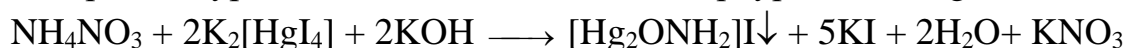
РЕАКЦІЇ АМОНІЙ(I) КАТІОНІВ

1. Дія лугів. Їдкі луги при нагріванні з розчинами солей амонію виділяють аміак:



Аміак, що при цьому виділяється, можна виявити: за запахом або за посинінням червоного лакмусового папірця, змоченого дистильованою водою, або за почорнінням смужки фільтрувального паперу, змоченого розчином димеркурій(I) нітрату.

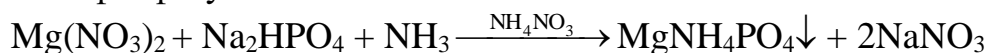
2. Реактив Неслера. Цей реактив (суміш $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ і KOH) утворює з катіонми амонію червоно-бурий осад йодид дііодидодимеркурамоній $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{I}$:



Реакція є дуже чутливою і придатною для виявлення NH_4^+ навіть при дуже малих його концентраціях. Виявленню амоній-катіона цим реактивом заважають катіони Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , які розкладають тетраїодидомеркурат, а також Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} і Ni^{2+} , які утворюють з лугом реактиву кольорові осадні гідроксидів.

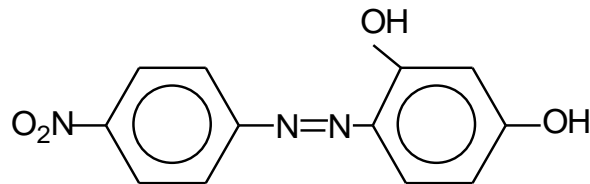
РЕАКЦІЇ МАГНІЙ(II) КАТІОНІВ

1. Аніони гідрогенфосфату в присутності розчину аміаку і солей амонію осаджують магній-катіони у вигляді білого кристалічного осаду подвійної солі магній амоній фосфату:



Реакція є достатньо чутливою. Присутність аміаку необхідна для запобігання утворенню більш розчинного MgHPO_4 , а сіль амонію додають для запобігання утворенню аморфного осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ця реакція можлива лише за відсутності катіонів II –V аналітичних груп.

2. Магnezон I (*n*-нітробензол-азорезорцин) в присутності магній-катіонів в лужному середовищі змінює

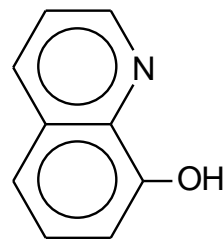


збарвлення розчину або осаду з фіолетового на синє. Механізм реакції оснований на адсорбції магній гідроксидом, який утворюється в лужному середовищі, органічного барвника, яка супроводиться зміною його забарвлення. Із катіонів I та II груп визначенню Mg^{2+} магнезоном I заважають лише амоній-катіони, які перешкоджають утворенню $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Виконання досліду слід проводити з використанням “холостого” досліду. Для цього у пробірку вносять 2-3 краплі магнезону I, додають 1-2 мл (5-10 краплі)

лугу, вміст пробірки збовтують і розділяють на дві частини. В одну з них вносять розчин, що містить Mg^{2+} , другу залишають для порівняння.

3. Магній-катіон можна виявити і за допомогою титанового жовтого, який в присутності Mg^{2+} змінює своє забарвлення з жовтого на червоне. Механізм реакції та умови виконання такі самі, як і у випадку магнезону I.

4. 8-оксихінолін (спиртовий розчин) з магній-катіонами в середовищі аміачного буферного розчину утворює жовто-зелений кристалічний осад $Mg(C_9H_6NO)_2$. Інші катіони I та II аналітичних груп виявленню Mg^{2+} оксихіноліном не заважають, проте заважає більшість катіонів інших аналітичних груп. Для виконання досліду в пробірку вносять по 4-5 краплин розчину аміаку, амонійної солі (NH_4Cl) та 8-оксихіноліну, після чого до одержаної суміші додають 1-2 краплини розчину, що містить магній-катіони.

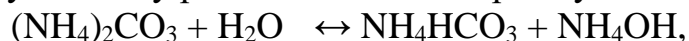


Загальна характеристика катіонів II групи

До другої аналітичної групи належать Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} іони. Ці катіони є безбарвними, стійкими до дії окисників і відновників, малосхильними до комплексоутворення. Розчинними сполуками катіонів II групи є галогеніди (крім флуоридів), нітрати, нітрити, ацетати, обмежено розчинними – гідроксиди.

Груповим реактивом на катіони II групи є амоній карбонат, який при pH 9-9,2 осаджує їх у вигляді карбонатів.

Амоній карбонат у водному розчині помітно гідролізується:



внаслідок чого його розчин є сумішшю NH_4HCO_3 і NH_4OH , з якої осадження катіонів II групи стане не повним. Значить, щоб забезпечити повноту осадження карбонатів катіонів II групи, поряд з груповим реактивом слід вводити аміачний буферний розчин (розчин аміаку й розчин амонійної солі, наприклад, NH_4NO_3), який створює лужне середовище.

Повнота осадження катіонів II групи значно залежить і від температури. При тривалому зберіганні на холоді розчину амоній карбонату останній частково розкладається:



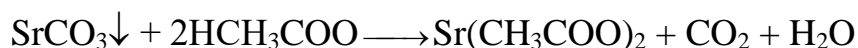
внаслідок чого знижується концентрація карбонат-аніонів. Нагрівання сприяє зсуву рівноваги вліво.

Отже, осадження катіонів II групи слід проводити амоній карбонатом в присутності аміачного буферного розчину при нагріванні до $80^\circ C$.

Карбонати катіонів II аналітичної групи розчиняються при насиченні води карбон діоксидом, бо при цьому переходять в гідрогенкарбонати:

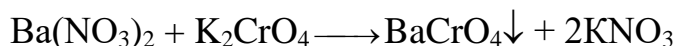


Також ці осади легко розчиняються в мінеральних та ацетатній кислотах:



РЕАКЦІЇ БАРІЙ(II) КАТІОНІВ

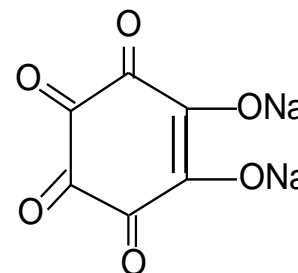
1. Калій хромат осаджує іони Ba^{2+} у вигляді жовтого осаду:



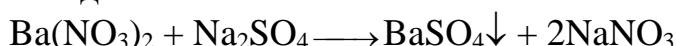
Осад барій хромату розчиняється в сильних кислотах і, на відміну від стронцій і кальцій хроматів, не розчиняється в ацетатній кислоті. Отже, якщо осадження Ba^{2+} проводити в середовищі 2 н HCH_3COO , Sr^{2+} і Ca^{2+} виявленню барій-катіона не заважатимуть.

Осаджувати Ba^{2+} можна і дихромат-аніонами, але в цьому випадку для повноти осадження катіонів барію слід додавати розчинні ацетати.

2. Досить специфічним реактивом на Ba^{2+} є натрій родизонат, який утворює з барій-катіонами червоний осад. Розчин натрій родизонату можна використовувати лише свіжоприготовленим. Осад не розчиняється навіть в 2 н HCl , проте розчиняється дією сульфатної кислоти. Виявлення барій-катіонів краще проводити краплинним методом. Для цього на фільтрувальний папір наносять краплину досліджуваного нейтрального або слабнокислого розчину і краплину 0,1 %-ного розчину натрій родизонату. При наявності Ba^{2+} на фільтрі утворюється червона пляма, яка не зникає при нанесенні краплини 2 н розчину HCl . Sr^{2+} з родизонатом теж взаємодіє, утворюючи оранжевий осад, але він розчиняється в 2 н HCl . Розчин натрій родизонату можна використовувати лише свіжоприготовленим.

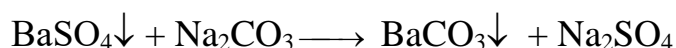


3. Сульфатна кислота, розчинні солі сульфатної кислоти або насичений розчин $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпсова вода) осаджують барій-катіони, утворюючи білий дрібнокристалічний осад:

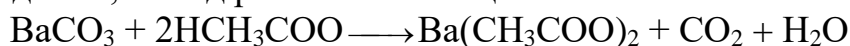


Утворення BaSO_4 є чутливою реакцією на барій-іон, проте виявленню його цим способом заважають катіони Sr^{2+} і Ca^{2+} , які також утворюють нерозчинні сульфати.

Барій сульфат, як сіль сильної кислоти, не розчиняється в кислотах і лугах. Для його розчинення використовують “содову витяжку”. Для цього осад багатократно обробляють насиченим розчином натрій карбонату при нагріванні:



Розчин відкидають, а осад розчиняють в ацетатній кислоті:



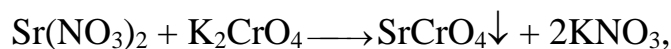
З катіонів інших груп виявленню барій-катіонів заважають плюмбум(II)-катіони.

4. Ba^{2+} - катіони осаджуються також у вигляді барій оксалату при дії солей оксалатної кислоти, наприклад $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

5. Реакція забарвлення полум'я. Леткі солі барію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у зеленуватий колір.

РЕАКЦІЇ СТРОНЦІЙ(II) КАТІОНІВ

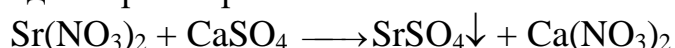
1. Калій хромат осаджує стронцій-катиони у вигляді жовтого осаду стронцій хромату:



Цей осад розчиняється в 2 н HCH_3COO , на відміну від осаду BaCrO_4 . Дихромати Sr^{2+} не осаджують.

2. Натрій родизонат утворює зі стронцій-катионами оранжевого кольору осад SrC_6O_6 , який розчиняється (на відміну від барій родизонату) в 2 н HCl . Для виконання реакції на смужку фільтрувального паперу наносять краплину розчину натрій родизонату і краплину досліджуваного розчину. З'являється оранжеве забарвлення, яке зникає при нанесенні на нього краплини 2 н розчину HCl . Виявити за допомогою цієї реакції Sr^{2+} можна лише за відсутності в досліджуваному розчині барій-катионів.

3. Катиони стронцію(II) аналогічно катионам барію(II) осаджуються сульфатною кислотою і розчинними сульфатами. Також Sr^{2+} -катиони можна виявити гіпсовою водою при нагріванні:



Осади SrSO_4 і BaSO_4 можна розчинити за допомогою "содової витяжки".

4. Розчинні солі оксалатної кислоти утворюють з іонами Sr^{2+} білий осад.

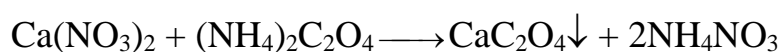
5. Реакція забарвлення полум'я. Леткі солі стронцію забарвлюють безбарвне полум'я у характерний карміново-червоний колір.

РЕАКЦІЇ КАЛЬЦІЙ(II) КАТІОНІВ

1. Натрій родизонат взаємодіє з іонами Ca^{2+} , утворюючи жовтий осад, який розчиняється в 2 н HCl . Розчин натрій родизонату можна використовувати лише свіжоприготовленим.

2. На відміну від стронцій - і барій-катионів іони Ca^{2+} амоній сульфатом та іншими сульфатами не осаджується завдяки утворенню комплексної солі $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Це дозволяє відділяти Ca^{2+} від катионів стронцію і барію провівши мікрокристалоскопічну реакцію. Для виконання досліду на предметне скло наносять краплину досліджуваного розчину, що містить Ca^{2+} -іони і краплину розведеної сульфатної кислоти. При цьому із розведених розчинів повільно випадає кристалогідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс) у вигляді характерних голчастих кристалів. Цим способом Ca^{2+} можна виявити в присутності невеликих кількостей Sr^{2+} і Ba^{2+} , бо їх сульфати мають іншу форму.

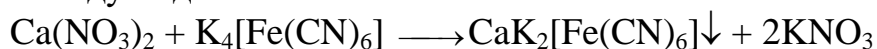
3. Іони Ca^{2+} осаджуються оксалат-аніонами у вигляді білого кристалічного осаду:



Осад добре розчиняється в сильних кислотах, проте нерозчинний в 2 н HCH_3COO . Подібні осади утворюють і стронцій- та барій-катиони, проте вони в ацетатній кислоті розчиняються. Ця реакція є досить чутливою на Ca^{2+} , але використовувати її слід лише за відсутності Sr^{2+} і Ba^{2+} .

4. Реакція забарвлення полум'я. Леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я у цегляно-червоний колір.

5. Калій гексаціаноферат(II) осаджує кальцій-катіони у вигляді білого кристалічного осаду подвійної солі:



В присутності амоній-катіонів утворюється менш розчинна потрійна сполука змінного складу. Реакцію виконують в присутності NH_4Cl , додаючи конц. розчин NH_3 і осаджуючи Ca^{2+} концентрованим розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при нагріванні до кипіння. Одержаний осад не розчиняється а ацетатній кислоті. Цим способом Ca^{2+} можна виявити в присутності стронцій-катіонів. Значні кількості Ba^{2+} заважають виявленню кальцій-катіонів, утворюючи аналогічний осад.

Після вивчення всіх реакцій на катіони I-II аналітичних груп у окремому зошиті заповнити таблиці № 1 і № 2 (наведено приклад заповнення)

Таблиця 1.

Реактиви Назва та формула	Катіони та спостереження			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
Полум'я пальника	фіолетове	жовте	-	-
Калій гексагідроксостибат $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	-	Жовтий осад	Білий аморфний осад	Жовтий осад
.....				

Таблиця 2.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реактиви Назва та формула	Катіони та спостереження		
	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
Груповий реактив амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Білий осад BaCO_3	Білий осад CaCO_3	Білий осад SrCO_3
Полум'я пальника	Жовто-зелене	помаранчеве	Карміново-червоне
.....			

Лабораторне заняття № 2
Тема. Контрольний аналіз суміші катіонів
I та II аналітичних груп

Мета і завдання

1. Проявити навички та уміння проведення аналізу розчину на вміст катіонів I-II аналітичних груп у суміші
2. Отримати розчин невідомого складу та провести якісний аналіз на виявлення катіонів I-II аналітичних груп згідно наступної схеми.
3. Отримані результати оформити за зразком Таблиці 3.

Опрацювати контрольні завдання

1. Пояснити дію групового реагенту на катіони II аналітичної групи. Назвати умови його використання.
2. Дати характеристику катіонів I-II груп за алгоритмом.
3. Запропонувати хід аналізу суміші катіонів: а) Mg^{2+} та Ba^{2+} , б) K^+ та Ca^{2+} , в) NH_4^+ та Sr^{2+}

Аналіз суміші катіонів I групи

Аналіз суміші катіонів I групи можна виконувати як дробним, так і систематичним методами аналізу.

Дробний метод аналізу суміші катіонів I групи

Аналіз суміші катіонів можна здійснювати дробним методом лише за дією найбільш специфічних реактивів. NH_4^+ виявляють дією реактиву Неслера, K^+ -перхлоратної кислоти. Mg^{2+} можна виявити гідрогенфосфатом або магнезоном, а Na^+ -лише за забарвленням полум'я газового пальника (спостереження проводити через жовтий світлофільтр).

Систематичний метод аналізу катіонів I групи

Його виконують шляхом попереднього додаткового відділення іонів один від одного осадженням у вигляді важкорозчинних сполук. Для перевірки повноти видалення NH_4^+ з чашки відбирають 2-3 кристалики сухого залишку, розчиняють його в 1-2 мл дистилату і виконують пробу на амоній-катіон реактивом Неслера. У випадку неповного видалення амоній-катіонів прожарювання проводять далі.

При відділенні іонів необхідно перевіряти повноту їх осадження. Для цього після приливання розчину осаджувача суміш центрифугують і до розчину над осадом у центрифужній пробірці додають ще 2-3 краплини осаджувача. Якщо осад над розчином більше не утворюється, досліджуваний іон осаджений повністю. В іншому випадку додають розчину осаджувача ще і, після центрифугування, знову перевіряють повноту осадження.

Схема систематичного аналізу суміші катіонів I групи

1. У досліджуваному розчині дробно виявляють NH_4^+

1-2 мл розчину вміщують в маленьку фарфорову чашку, підкислюють нітратною або хлоридною(конц.) кислотою, випаровують розчин досуха, сухий залишок прожарюють для повного видалення катіонів амонію (до припинення виділення білого диму)*. Залишок розчиняють у воді.

Якщо є осад – суміш центрифугують. Осад відкидають.

В розчині містяться K^+ , Na^+ , Mg^{2+} .

2. Відбирають 2-3 краплини і виявляють K^+ .

3. В другій порції виявляють Mg^{2+} і, при наявності його в досліджуваному розчині, осаджують за допомогою KOH . Центрифугують. Осад відкидають

4. В розчині виявляють Na^+ -катіони

Схема систематичного аналізу суміші катіонів II групи

Через відсутність селективних реактивів на катіони II групи аналіз суміші їх можна виконати лише систематичним методом. Перш ніж проводити систематичний аналіз суміші катіонів II групи, виявляють барій-катіони, діючи на 1-2 краплини досліджуваного розчину калій хроматом в середовищі 2 н CH_3COOH . За відсутності Ba^{2+} наступний аналіз можна проводити дробним методом, виявляючи Sr^{2+} амоній сульфатом або натрій родизонатом, а Ca^{2+} - калій гексаціанідофератом(II) чи мікрокристалоскопічною реакцією.

Систематичний аналіз суміші катіонів II аналітичної групи рекомендуємо здійснювати за такою схемою:

1. До досліджуваного розчину додають по декілька краплин 2 н CH_3COOH та 2 н K_2CrO_4 . Якщо утворився осад, суміш центрифугують.

2. Осад BaCrO_4 розчиняють в 2 н HCl , перевіряють наявність Ba^{2+} якісними реакціями.

3. До розчину, що містить іони Ca^{2+} , Sr^{2+} , CrO_4^{2-} додають твердого Na_2CO_3 до $\text{pH}=10$. Центрифугують.

4. Осад CaCO_3 , SrCO_3 розчиняють у 2 н CH_3COOH , далі нейтралізують розчином NH_3 , додають однаковий об'єм 2 н $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Центрифугують.

5. Осад: SrSO_4 відкидають.

6. У розчині містяться Ca^{2+} -іони. Виявляють їх дією калій гексаціанідофератом(II) або амоній оксалатом.

Схема систематичного аналізу суміші катіонів I – II аналітичних груп

Суміш катіонів I – II аналітичних груп найчастіше аналізують дробно-систематичним методом. Аналіз розпочинають з виявлення в окремих пробах NH_4^+ (реактивом Неслера), K^+ (будь-яким наявним реактивом), Mg^{2+} (магнезоном) і Ba^{2+} (хроматами чи дихроматами). Після цього осаджують катіони II групи амоній карбонатом (в присутності NH_3 і NH_4Cl). Розчин аналізують на наявність катіонів I групи, як описано вище. Слід мати на увазі,

що в цей розчин вже внесено NH_4^+ , тому про його наявність слід робити висновок тільки на основі попереднього виявлення. Осад карбонатів катіонів II групи розчиняють в 2 н HCH_3COO і аналізують за вже описаною схемою.

Таблиця 3.

Результати аналізу суміші катіонів I-II аналітичних груп

Іон	Реактив	Спостереження	Висновок*

*Примітка. У висновку описати які катіони були виявлені у досліджуваному розчині

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 3
Тема. Катіони III аналітичної групи

Мета і завдання.

1. Вивчити реакції ідентифікації катіонів III аналітичної групи. Засвоїти особливості дії групового реактиву.
2. Оформити відповідні спостереження та хімізм у вигляді таблиці 4 «Властивості катіонів III аналітичної групи».
3. Виконати індивідуальне завдання по темі «Рівноваги в гетерогенних системах»

Опрацювати контрольні питання

1. Амфотерність гідроксидів металів. Пояснення її з позицій комплексоутворення та протолітичної теорії кислот і основ.
2. Роль амфотерності в якісному хімічному аналізі.
3. Поняття про дисперсні системи. Класифікація дисперсних систем.
4. Колоїдні розчини, їх будова., роль колоїдних розчинів в якісному хімічному аналізі.
5. Причини стійкості колоїдних розчинів. Ліофобні та ліофільні колоїди.
6. Способи коагуляції колоїдних розчинів. Седиментація та пептизація колоїдних розчинів.
7. Дати поняття та характеристику суспензіям та емульсіям. Навести приклади.
8. Утворення геля і золя з колоїдних розчинів. Навести приклади
9. Руйнування ліофобних та ліофільних колоїдних розчинів. Навести приклади.

Практичні завдання

1. Які з приведених гідроксидів реагуватимуть між собою? а)– КОН та Sr(OH)₂; б)– Fe(OH)₂ та Cd(OH)₂; в)– NaOH та Pb(OH)₂

2. Які з приведених гідроксидів не реагуватимуть між собою? а)– КОН та Cr(OH)₃; б) – NaOH та Sn(OH)₂; в) – Sn(OH)₂ та Bi(OH)₃

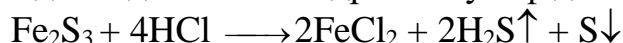
Загальна характеристика катіонів III аналітичної групи

Розчинними сполуками катіонів III групи є галогеніди, сульфати, нітрати. До третьої аналітичної групи відносяться безбарвні катіони Al³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ та забарвлені у зелений колір Ni²⁺, Cr³⁺, рожевий Co²⁺, жовтий Fe²⁺, рудий Fe³⁺, а також іони деяких менш розповсюджених металів.

Груповим реактивом на ці катіони є амоній сульфід (NH₄)₂S, який осаджує Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ і Zn²⁺ у вигляді сульфідів, а іони Cr³⁺ та Al³⁺ - у формі гідроксидів. що обумовлено гідролізом сульфідів і меншою розчинністю гідроксидів.

Сульфіди Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ забарвлені в чорний колір, MnS має тілесне забарвлення, а ZnS – біле. Хром гідроксид має сіро-зелений колір, алюміній гідроксид – білий.

Fe₂S₃, FeS, MnS а також Al(OH)₃ та Cr(OH)₃ легко розчиняються в мінеральних та ацетатній кислотах. Слід відмітити, що при цьому Fe³⁺ переходить в Fe²⁺ внаслідок відновлення воднем сульфідом:



Добутки розчинності сульфідів катіонів III групи є відносно великими, тому для осадження цих катіонів H₂S є непридатним, бо слабка сульфідна кислота при іонізації, особливо в кислому середовищі, дає так мало S²⁻ аніонів, що добуток розчинності сульфідів елементів не досягається.

При осадженні катіонів III групи до досліджуваного розчину, *крім групового реактиву, додають ще й аміачну буферну суміш*, що забезпечує в розчині рН=9,25. При меншому рН осадження катіонів буде неповним.

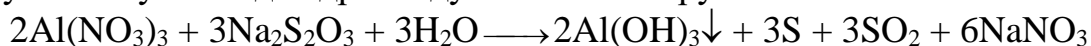
Дією розбавлених розчинів лугів катіони осаджуються у вигляді відповідних гідроксидів: Fe(OH)₂ (блідо-зелений, який дуже швидко буріє), Fe(OH)₃ (бурий), Co(OH)₂ (жовтий), Ni(OH)₂ (зелений) і Mn(OH)₂ (білий, який повільно буріє). Cr(OH)₃, Al(OH)₃ та Zn(OH)₂ дією невеликої кількості лугів осаджуються у вигляді гідроксидів, а при їх надлишку утворюють розчинні у воді гідроксокомплекси [Zn(OH)₄]²⁻, [Al(OH)₆]³⁻ (безбарвні), [Cr(OH)₆]³⁻ (зелений).

Дією аміаку катіони (III) групи осаджуються у вигляді відповідних гідроксидів. При надлишку аміаку Co(OH)₂, Ni(OH)₂ і Zn(OH)₂ переходять в розчин у вигляді аміакатів: безбарвного [Zn(NH₃)₄]²⁺, брудно-жовтого [Co(NH₃)₆]²⁺ та синього [Ni(NH₃)₆]²⁺.

РЕАКЦІЇ АЛЮМІНІЙ(III) КАТІОНІВ

Найбільш характерними реактивами на алюміній-катіон є органічні реагенти, які з ним утворюють забарвлені комплексні сполуки (хелати).

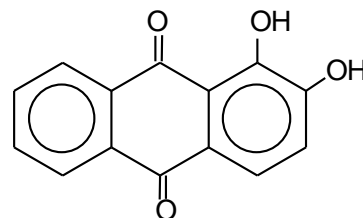
1. Із неорганічних сполук для виявлення алюміній-катионів можна використати натрій тіосульфат, який при кип'ятінні з солями алюмінію осаджує його у вигляді гідроксиду білого кольору:



Аналогічно взаємодіє з натрій тіосульфатом і Cr^{3+} -катион, тому він у досліджуваному розчині повинен бути відсутнім.

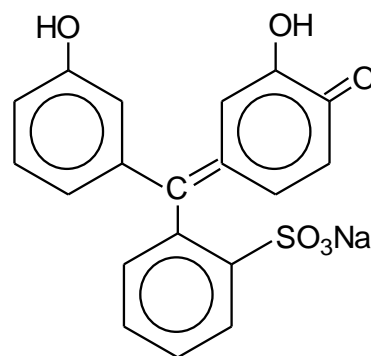
2. Алізарин (1,2-діоксиантрахінон)

в слабкокислом середовищі утворює з катіонами алюмінію сполуку червоного кольору, "алюмінієвий лак", нерозчинну в розбавленій ацетатній кислоті. Рекомендується наступна методика виконання цієї реакції. У пробірку вносять 1-2 краплини розчину



алізарину і декілька краплин розчину NH_3 (забарвлення стане фіолетовим). Після цього додають краплинами 2 н розчин ацетатної кислоти поки забарвлення алізарину стане оранжево-жовтим. Вміст пробірки розділяють на 2 частини і до однієї з них додають досліджуваний розчин. При наявності в ньому Al^{3+} розчин у пробірці набуде оранжево-червоного забарвлення. Ефект реакції збільшиться, якщо розчин підігріти. Розчин у другій пробірці ("холостий дослід") слугує для порівняння. Проведенню реакції заважають Fe^{3+} та Cr^{3+} , які утворюють з алізарином в аналогічних умовах сполуки темно-червоного кольору, тому ці іони повинні бути попередньо видаленими. Серед катионів інших груп з реагентом подібні сполуки утворюють Cu^{2+} та Bi^{3+} . Алізарин у воді розчиняється дуже погано, тому частіше використовують більш розчинний алізарин S (сульфоалізарин).

3*. Пірокатехіновий фіолетовий при $\text{pH}=4 - 6$ утворює з алюміній-катионами комплекс синього кольору. Реактив при цьому має жовте забарвлення. Виконувати дослід слід так само, як і при використанні алізарину, використовуючи "холостий дослід". Створювати потрібне рН можна також додаванням ацетатного буферного розчину. Визначенню Al^{3+} при цьому заважають катіони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} та іони деяких інших елементів.



РЕАКЦІЇ ХРОМ(III) КАТІОНІВ

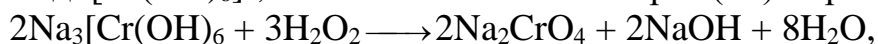
При визначенні хрому найбільш характерними реакціями є реакції дихромат-аніонів. Тому більшість реактивів використовують після попереднього окиснення хром(III) катионів.

1. Дифенілкарбазид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH-CO-NH-NH-C}_6\text{H}_5$ з дихромат-аніонами в середовищі 2 н сульфатної кислоти утворює сполуку червоно-фіолетового кольору, яка добре екстрагується вищими спиртами. Дифенілкарбазид є найбільш чутливим реактивом на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Хімізм цієї реакції полягає в окисненні дихромат-аніонами дифенілкарбазиду до дифенілкарбазону і взаємодії останнього з катіонами Cr^{3+} , які при цьому утворюються.

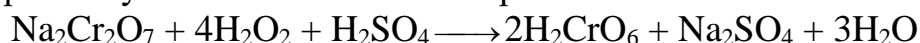
Для виконання досліду до 1-2 краплин досліджуваного розчину додають близько 1 мл розчину луку до утворення зеленого розчину $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, 1-2 краплини 3 %-ного розчину H_2O_2 і кип'ять суміш до повного розкладання гідроген пероксиду (розчин при кип'ятінні перестає сильно пінитись). Після охолодження вміст пробірки центрифугують, центрифугат відділяють і нейтралізують розчином сульфатної кислоти. До одержаного розчину, що містить $\text{Cr}(\text{VI})$, додають такий самий об'єм 2 н H_2SO_4 і 2-3 краплини дифенілкарбазиду. Поява червоно-фіолетового забарвлення вказує на наявність у розчині сполук Хрому. Заважають реакції катіони Mn^{2+} , Co^{2+} та Hg^{2+} , проте при центрифугуванні їх гідроксиди відділяються.

2. Подібно до дифенілкарбазиду з дихромат-аніонами реагує і хромотропова кислота, утворюючи сполуку червоного кольору.

3. При дії гідроген пероксиду у лужному середовищі іони Хром(III), що існують у вигляді $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, окиснюються в іони Хром(VI) за реакцією



При додаванні сульфатної кислоти утворюється пероксохроматна кислота, забарвлена у волошково-синій колір:



Пероксохроматна кислота у воді є дуже нестійкою, тому реакцію слід виконувати в присутності органічних розчинників (вищих спиртів, ефірів).

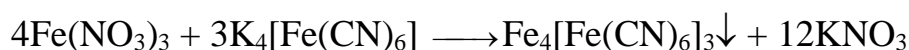
Реакцію виконують так: окиснюють хром(III)-катіон в лужному середовищі при нагріванні гідроген пероксидом, як це було описано у попередньому досліді, розчин охолоджують, центрифугують і центрифугат нейтралізують сульфатною кислотою. До одержаного розчину додають 0,5-1 мл ізоамілового спирту, декілька краплин сульфатної кислоти і пробірку з розчином інтенсивно збовтують. Органічний шар у пробірці забарвлюється у волошково-синій колір, який через деякий час зникає.

РЕАКЦІЇ ФЕРУМ(III) КАТІОНІВ

1. Розчинні солі тіоціанатної кислоти, наприклад KSCN або NH_4SCN утворюють з іонами Fe^{3+} комплексні сполуки червоного кольору. Колір і склад комплексів залежить від співвідношення компонентів. Можливе утворення сполук від $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Із збільшенням концентрації SCN^- утворюються сполуки з більшим числом тіоціанатних груп, а колір комплексів при цьому змінюється від світло- до темно-червоного. Реакцію слід проводити в середовищі HNO_3 .

Чутливість реакції збільшується при екстракції продуктів реакції ефіром, вищими спиртами чи іншими органічними розчинниками. F^- , PO_4^{3-} , тартрат та деякі інші аніони маскують Fe^{3+} , утворюючи з ним безбарвні комплекси. Інші катіони (в тому числі і інших груп) виявленню ферум(3+)-катіона за допомогою тіоціанат-аніонів не заважають.

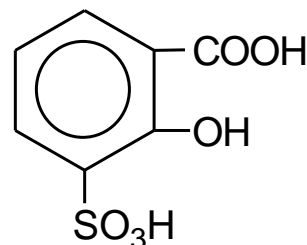
2. Калій гексаціанідоферат(II) утворює з іонами Fe^{3+} темно-синій осад (берлінська блакить):



Осад не розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах, проте розчиняється в оксалатній кислоті завдяки зв'язуванню Fe^{3+} в безбарвний комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Інші катіони визначенню Fe^{3+} цим реактивом не заважають.

3. Сульфосаліцилова кислота утворює з Fe^{3+} -іонами залежно від рН середовища три комплекси складу $\text{Fe}:\text{R}=1:1, 1:2, 1:3$.

Комплекс 1:1 має червоно-фіолетове забарвлення і стійкий при рН=1,8-2,5. При рН=4-8 утворюється червоно-бурий комплекс складу 1:2, а при рН>8 – комплекс жовтого кольору. Для визначення Fe^{3+} використовують комплекс 1:1. Щоб виконати дослід, до 1 мл досліджуваного розчину додають по 1-2 краплини розчинів HCl та сульфосаліцилатної кислоти. Визначенню Fe^{3+} заважають аніони, які маскують Fe^{3+} .



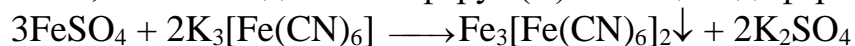
4. Ферум(3+)-іон можна виявити дією іодидів лужних металів. Відбувається побуріння розчину внаслідок реакції окиснення іодиду до йоду.



При зануренні йодкрохмального папірця у розчин, він буде синіти.

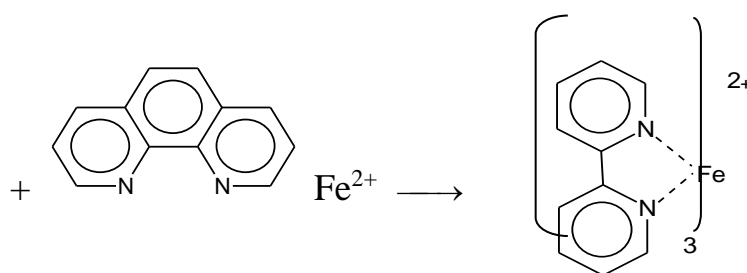
РЕАКЦІЇ ФЕРУМ(II) КАТІОНІВ

1. Калій гексаціанідоферат(III) утворює з катіонами Fe^{2+} темно-синій осад “турнбулевої сині”, який складається з ферум(II) гексаціанідоферату(III):



та ферум(III) гексаціанідоферату(II), утвореного внаслідок окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} за допомогою $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, який при цьому відновлюється до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Кислоти на осад не діють, проте лугами він розкладається.

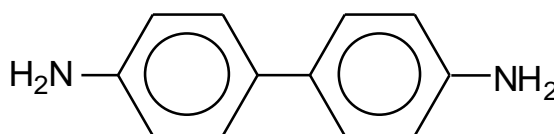
4. Фенантролін з іонами Fe^{2+} утворює комплексну сполуку оранжево-червоного кольору:



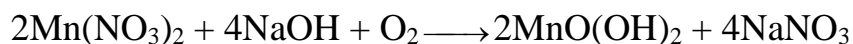
РЕАКЦІЇ МАНГАН(II) КАТІОНІВ

Найбільш характерними реакціями на Mn^{2+} є реакції окиснення його до вищих ступенів окиснення.

1. Бензидин в лужному середовищі в присутності сполук Mn^{2+} синіє. Реакція обумовлена окисненням бензидину



сполуками Mn(IV), які утворюються внаслідок окиснення Mn^{2+} киснем повітря:



Бензидин може окиснюватись і іншими окисниками, тому вони при визначенні Mn^{2+} повинні бути відсутніми. З катіонів III групи заважає цій реакції лише Co^{2+} , утворюючи з невеликими кількостями луку основні солі синього кольору.

2. Специфічними на Mn^{2+} є реакції окиснення їх до перманганат-аніонів, які мають характерне малиново-фіолетове забарвлення. Окиснення Mn^{2+} можна здійснити лише такими окисниками, які мають більший окисно-відновний потенціал за $\Phi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}$. Ними є натрій бісмутат, плюмбум діоксид чи сурик, пероксодисульфат-аніон і деякі інші.

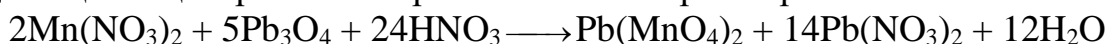
а) При окисненні натрій бісмутатом до 1-2 мл розбавленої нітратної кислоти додають краплину досліджуваного розчину і трохи порошкоподібного $NaBiO_3$. Реакція легко відбувається навіть на холоді:



При надлишку відновника малиново-фіолетовий колір може зникнути внаслідок відновлення перманганат-аніонів до Mn(IV). Подібне може мати місце і при наявності хлоридів.

Як і при окисненні натрій бісмутатом, визначенню Mn^{2+} заважають відновники, тому для успішного виконання реакції слід брати малу кількість досліджуваного розчину (1 краплину) і надлишок окисника. Після кип'ятіння продукти реакції центрифугують, або дають їм відстоятись.

б) Плюмбум діоксид або сурик окиснюють Mn^{2+} до перманганат-аніонів в середовищі концентрованої нітратної кислоти при нагріванні:



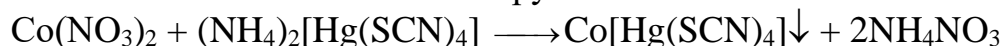
РЕАКЦІЇ КОБАЛЬТ(II) КАТІОНІВ

1. Селективним реагентом на Co^{2+} є аніон тіоціанату, за допомогою якого можна виявити Co^{2+} в присутності всіх катіонів I-III груп:



Комплекс, що утворюється, є дуже *малостійким і у водному розчині майже повністю дисоціює на іони*. Щоб зменшити дисоціацію комплексу, до водного розчину додають ізоаміловий спирт, який екстрагує комплекс. Шар ізоамілового спирту набуває інтенсивного блакитного забарвлення. Катіони Fe^{3+} заважають проведенню реакції, утворюючи комплекси червоного кольору, проте їх впливу можна уникнути, маскуючи флуоридами чи дифосфатами, які з Fe^{3+} утворюють безбарвні комплексні сполуки.

2. Co^{2+} осаджується амоній тетратіоціанатомеркурамом(II) у вигляді кристалів волошково-синього кольору:

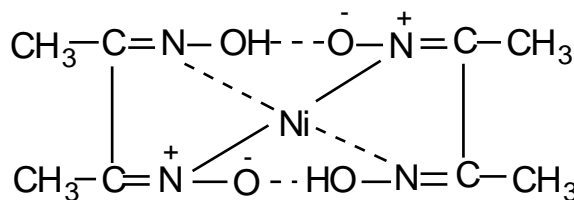


Осад не розчиняється в розбавленій HCl. Заважаючого впливу Fe^{3+} можна

уникнути маскуванню флуорид-аніоном. Чутливість цієї реакції є невисокою, проте її можна підвищити додаванням 1 краплі розчину солі Zn^{2+} . При цьому зразу ж випадає блакитний осад подвійної солі $Co[Hg(SCN)_4] \cdot Zn[Hg(SCN)_4]$.

РЕАКЦІЇ НІКОЛ(II) КАТІОНІВ

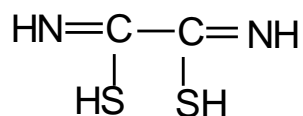
1. Ni^{2+} можна відкрити за допомогою диметилдіоксиму (реактиву Чугаєва), який з катіонами Ni^{2+} утворює внутрішньокмлексну сполуку яскраво-червоного кольору. Сполука не розчиняється у воді, вона є стійкою до дії аміаку, проте розкладається в сильних кислотах і лугах. Заважаючого впливу Fe^{2+} -катіонів, які теж утворюють з диметилдіоксимом червоний комплекс, можна уникнути, якщо досліджуваній розчин попередньо обробити надлишком розчину аміаку і осад відцентрифугувати. Наявність у розчині Cu^{2+} -катіонів недопустима.



Методика виконання реакції така. До 1-2 краплі досліджуваного розчину додають ~ 1 мл розчину аміаку, вміст пробірки центрифугують і до центрифугату додають 1-2 краплі диметилдіоксиму.

2*. Рубеановоднева кислота в аміачному розчині утворює з Ni^{2+} комплекс синьо-фіолетового кольору.

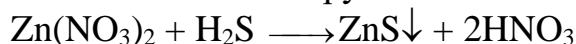
Методика виконання досліду є такою ж самою, як і при використанні реактиву Чугаєва. Визначенню нікель-катіонів заважає більшість катіонів III групи, однак



попередня обробка досліджуваного розчину аміаком усуває дію більшості із них. Проте усунути заважаючий вплив Co^{2+} і Cu^{2+} таким способом не вдається.

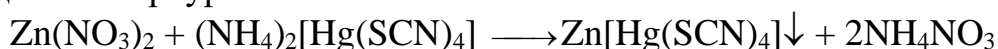
РЕАКЦІЇ ЦИНК(II) КАТІОНІВ

1. Дією гідроген сульфід у кислому середовищі ($pH=1-2$) Zn^{2+} можна виявити в присутності інших катіонів III групи:



Для виконання досліду до 1-2 краплі досліджуваного розчину додають 1-2 мл формиатної буферної суміші ($HCOOH + NaHCOO$) і пропускають з апарату Кіпа H_2S . Утворення білого осаду, розчинного в 2 н HCl , свідчить про наявність в досліджуваному розчині Zn^{2+} . Якщо в розчині відсутні Co^{2+} і Ni^{2+} , осаджувати цинк-катіони можна і з ацетатного буферного розчину.

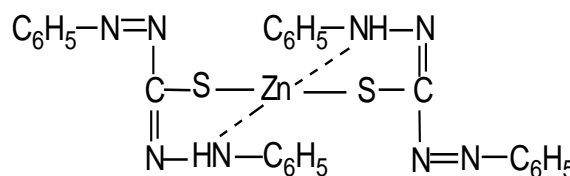
2. Аналогічно Co^{2+} -катіонам, цинк-катіон осаджується амоній тетратіоціанатомеркуратором:



Кристалічний осад білого кольору, який при цьому утворюється, показує на наявність у розчині $Zn(2+)$ -катіонів. Визначенню цинку цим реактивом заважають Fe^{3+} -катіони.

5. За відсутності катіонів IV-V груп селективним реагентом на Zn^{2+} є дитизон (дифенілтіокарбазон)

$C_6H_5 - N = N - CS - NH - NH - C_6H_5$, який в слабокисломому розчині утворює з ним внутрішньо-комплексну сполуку червоного кольору.



Комплекс добре розчиняється в органічних розчинниках. Для виконання досліду до 1-2 мл ацетатного буферного розчину додають 1-2 краплини розчину, що містить Zn^{2+} , 0,5-1 мл розчину дитизону в карбон тетрахлориді і суміш добре струшують. Нижній, органічний шар при цьому за наявності катіонів цинку змінює забарвлення з зеленого на червоне. Аналогічно з дитизоном реагує більшість катіонів IV-V груп.

Після вивчення всіх реакцій на катіони III аналітичної груп у окремому зошиті заповнити таблицю № 4 (наведено приклад заповнення)

Таблиця 4.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реактиви Назва та формула	Катіони та спостереження								
							амфотерні		
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	
Забарвлення солей	буре	жовте	
Груповий реактив амоній сульфід $(NH_4)_2S$	Чорний осад Fe_2S_3	Чорний осад FeS	

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 4

Тема. Контрольний аналіз суміші катіонів I-III аналітичних груп

Мета і завдання

1. Виявити засвоєні знання та навички проведення аналізу суміші катіонів у розчині
2. Отримати розчин невідомого складу та провести якісний аналіз на виявлення катіонів I, II та III аналітичних груп згідно наступної схеми.
3. Отримані результати оформити у вигляді Таблиці 5.

Опрацювати контрольні питання

1. Пояснити дію групового реагенту на катіони III аналітичної групи. Чому необхідно додавати аміачний буфер перед дією групового реактиву
2. Дати характеристику катіонів III груп за алгоритмом.

3. Пояснити чому при дії групового реагенту катіони Cr^{3+} та Al^{3+} випадають у осад у вигляді гідроксидів, а не сульфідів.

4. Запропонувати хід аналізу суміші катіонів: а) Co^{2+} та Zn^{2+} , б) Cr^{3+} та Ni^{2+} , в) Fe^{2+} та Al^{3+}

Аналіз суміші катіонів III групи

Суміш катіонів III групи можна аналізувати як дробним, так і систематичним методом. Дробний метод аналізу є простішим у виконанні, проте слід мати на увазі, що робити висновки про наявність катіона при виконанні лише однієї реакції не можна. Переконаливими є лише ті дані, які базуються на результатах не менш як двох характерних реакцій. Добрих результатів можна досягти проведенням одночасно як дробного, так і систематичного аналізу.

Схема дробного аналізу суміші катіонів III аналітичної групи

Для виконання дробного аналізу в окремих пробах виявляють той чи інший катіон описаними вище характерними реакціями.

1. Fe^{3+} -катіони виявляють сульфосаліцилатною кислотою чи калій гексаціанідофератом(II).

2. Fe^{2+} -іони знаходять за допомогою калій гексаціанідоферату(III) чи α, α -дипіридилу.

3. Катіони Mn^{2+} виявляють окисненням до MnO_4^- або реакцією з бензидином.

4. Для виявлення Cr^{3+} , Al^{3+} і Zn^{2+} проводять попереднє їх відділення. Для цього до 1 мл досліджуваного розчину додають надлишок луку, 2-3 краплини розчину H_2O_2 , суміш кип'ятять до повного розкладу надлишку гідрогенпероксиду, охолоджують, центрифугують і центрифугат нейтралізують 2 н розчином ацетатної кислоти. З одержаного центрифугату відбирають невеликі порції (2-3 краплини) в яких виявляють:

а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - за допомогою дифенілкарбазиду або реакцією окиснення до H_2CrO_6 ;

б) Al^{3+} - алізарином або пірокатехіновим фіолетовим;

в) Zn^{2+} - за допомогою дитизону чи H_2S .

5. Кобальт- і нікол-катіони визначають після відділення їх від більшості катіонів III групи дією надлишку розчину аміаку. В центрифугаті виявляють Ni^{2+} реакцією з диметилдіоксимом, а Co^{2+} - тіоціан-іонами або реактивом Ільїнського після нейтралізації центрифугату розчином CH_3COOH .

Систематичний метод аналізу суміші катіонів III аналітичної групи

1. У досліджуваного розчині виявляють дробно Fe^{3+} , Fe^{2+} з використанням відповідних реактивів. Далі додають розчини NH_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, нагрівають, в осад переходять всі наявні катіони III аналітичної групи у вигляді сполук FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS , MnS , ZnS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Центрифугують. У розчині перевіряють на повноту осадження, додаючи ще трохи розчинів NH_4Cl та $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Розчин відкидають.

2. До осаду додають 2 н HCl протягом 5 хвилин перемішуючи. Центрифугують. При цьому розчиняються осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, FeS , Fe_2S_3 та ZnS і утворюється розчин з катіонами Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Осад 1 залишають і аналізують пізніше. Розчин кип'ятять, додають надлишок розчину NaOH , 1-2 краплини 2 н розчину H_2O_2 і знову кип'ятять. При цьому утворюються сполуки $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Розчин нейтралізують ацетатною кислотою і виявляють Al^{3+} і Zn^{2+} . Осад 2 залишають і аналізують пізніше.

3. Осад 1, що не розчинився при дії 2 н HCl розчиняють дією 2 н розчину H_2SO_4 додаючи 0,5 мл 30 %-ного H_2O_2 при нагріванні. Розчин нейтралізують HCH_3COO і виявляють в ньому Co^{2+} і Ni^{2+} .

4. Осад 2, що залишився при дії розчину NaOH містить сполуки $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, промивають водою і розчиняють при нагріванні в 2н HNO_3 , додавши 2-3 краплини NaNO_2 . У розчині виявляють іони Mn^{2+} .

Аналіз суміші катіонів I – III аналітичних груп

Аналіз розпочинають з дробного визначення катіонів Fe^{3+} , Fe^{2+} і NH_4^+ . Перших два з них виявляють так само, як і при аналізі III групи. Для виявлення амоній-катіона до 1-2 краплин досліджуваного розчину додають надлишок розчину луку, суміш центрифугують і діють на центрифугат реактивом Неслера.

Після попереднього аналізу осаджують катіони III групи дією $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в середовищі аміачного буферного розчину при нагріванні. Осад аналізують на катіони III групи, а розчин переносять у фарфорову чашку, підкислюють його 2 н розчином ацетатної кислоти і випаровують до половини. Якщо випадає осад, його відділяють центрифугуванням і відкидають. Розчин випаровують досуха, трохи прожарюють і розчиняють твердий залишок дією 2 н CH_3COOH при нагріванні і аналізують на катіони I – II груп так, як це описано вище.

Аналіз суміші катіонів I – III груп можна виконувати і іншим способом. Спочатку виявляють дробним методом катіони III групи та амонію, після цього осаджують катіони III групи груповим реактивом, осад відкидають, а розчин після випаровування, як це було описано вище, аналізують на наявність катіонів I – II груп.

Таблиця 5.

Результати аналізу суміші катіонів I-III аналітичних груп

Іон	Реактив	Спостереження	Висновок*

*Примітка. У висновку описати які катіони були виявлені у досліджуваному розчині

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 5

Тема. Катіони IV - V аналітичних груп. Гідроліз солей

Мета і завдання

1. Вивчити дію групового реактиву на катіони. Провести досліди по вивченню реакцій ідентифікації катіонів IV – V аналітичних груп.
2. Вивчити якісні реакції виявлення катіонів IV та V аналітичних груп.
3. Прослідкувати дію групового реактиву на катіони IV аналітичної групи. Дослідити розчинність утворених сполук.
4. Вивчити явище гідролізу солей деяких катіонів IV аналітичної групи.
5. Дослідити дію групового реактиву та здатність до розчинення продуктів реакції катіонів V аналітичної групи.
6. Виконати завдання по темі «Рівноваги при реакціях гідролізу»

Опрацювати контрольні питання

1. Поняття про гідроліз солей. Основні види гідролізу солей.
2. Константа гідролізу солей за однозарядним катіоном, аніоном, катіоном і аніоном.
3. Ступінь гідролізу солей за однозарядним катіоном, аніоном, катіоном і аніоном.
4. рН розчинів солей (при гідролізі за однозарядним катіоном, аніоном).
5. Гідроліз солей за багатозарядними іонами.
6. Гідроліз солей з позицій комплексоутворення та протолітичної теорії кислот і основ.
7. Способи усунення гідролізу солей різних типів.

Четверту аналітичну групу представляють іони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As(III), As(V), Sb(III), Sb(V). Для сульфідів цих іонів характерною є дуже мала розчинність (ДР найбільш розчинного з них SnS становить $1 \cdot 10^{-25}$, а найменш розчинного Bi_2S_3 – $1 \cdot 10^{-96}$). Завдяки дуже малій розчинності сульфідів не розчиняються в розбавлених (0,5 н) сильних кислотах, крім нітратної. Завдяки дуже малим значенням добутоків розчинності концентрація сульфід-аніонів, достатня для випадання осадів, досягається навіть у розчинах сильних кислот, тому катіони IV групи осаджуються гідроген сульфідом навіть з кислого середовища.

Груповим реактивом катіонів IV групи є гідроген сульфід в кислому (0,5 н розчині сильної кислоти) середовищі. За цих умов осаджуватись у вигляді сульфідів можуть і катіони V групи, але, оскільки для створення середовища використовується хлоридна кислота, вони осаджуються у вигляді хлоридів.

Катіони IV групи *поділяються на дві підгрупи*: підгрупу купруму та підгрупу арсену. Катіони підгрупи купруму Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} утворюють сульфіді, які не розчиняються в лугах, амоній сульфіді і полісульфіді. Сульфіді As(III), As(V), Sb(III), Sb(V) і Sn(IV) розчинні в цих реактивах. Проміжне місце займає Sn(II). Його сульфід не розчиняється в лугах і в амоній сульфіді, проте розчиняється в амоній полісульфіді. Тому саме амоній полісульфід є груповим реактивом на катіони підгрупи арсену.

Підгрупа купруму

Катіони Cu^{2+} у водному розчині мають блакитне забарвлення, інші катіони підгрупи – безбарвні. Добре розчиняються у воді купрум і кадмій нітрати, сульфати, галогеніди, меркурій нітрат і хлорид, бісмут нітрат і хлорид. Катіони підгрупи гідролізуються у воді, досить помітно меркурій(II)-і, особливо, бісмут(III)-іони.

Кадмій сульфід забарвлений в жовтий колір, бісмут сульфід – у темно-коричневий, купрум і меркурій сульфіді мають чорне забарвлення. Із них найбільш розчинним є CdS, який розчиняється в розбавлених HNO_3 а також HCl і H_2SO_4 при нагріванні. CuS в розведених HCl і H_2SO_4 нерозчинний, проте добре розчиняється в 2 н HNO_3 при нагріванні:

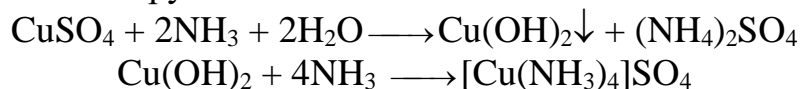


Частково розчиняється купрум сульфід в амоній полісульфіді а також в надлишку ціанідів з утворенням $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$. Бісмут сульфід можна розчинити в розбавленій нітратній кислоті при нагріванні і гарячій концентрованої HCl .

Найменш розчинним є меркурій(II) сульфід. HgS розчиняється лише в концентрованої HCl , царській воді і в HCl в присутності окисників. На відміну від інших сульфідів підгрупи купруму HgS розчиняється в сульфідах лужних металів: $\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} \longrightarrow \text{K}_2[\text{HgS}_2]$.

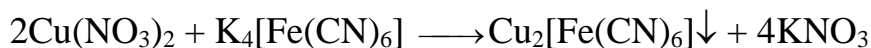
РЕАКЦІЇ КУПРУМ(II) КАТІОНІВ

1. Розчин аміаку осаджує купрум(II)-катіони у вигляді блакитного осаду $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який розчиняється в надлишку цього розчину з утворенням сполуки інтенсивно-синього кольору:



Цим реагентом Cu^{2+} можна виявити в присутності всіх катіонів.

2. Калій гексаціанідоферат(II) осаджує Cu^{2+} у вигляді червоно-бурого осаду:



Ця реакція є дуже чутливою. $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не розчиняється в розбавлених кислотах, що дозволяє виконувати реакцію в ацетатнокислому середовищі. З аніонами гексаціанідоферату(II) осади утворює значна частина катіонів, проте більшість із них мають білий колір. Тому даною реакцією можна виявити купрум(2+)-катіони в присутності всіх катіонів, крім Fe^{3+} та Fe^{2+} (вони утворюють осади синього кольору).

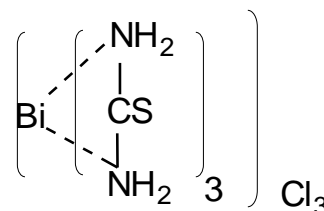
3. Cu^{2+} можна відкрити рубеоановодневою кислотою в аміачному середовищі на фільтрі. В присутності Cu^{2+} , як і Co^{2+} чи Ni^{2+} , утворюється чорна пляма.

4. При дії на Cu^{2+} калій або натрій іодиду і бензидину останній синіє під впливом йоду, який утворився від окиснення купрум(II)-катіоном.

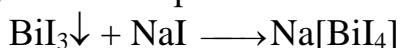
РЕАКЦІЇ БІСМУТ(III) КАТІОНІВ

Для запобігання гідролізу солі Bi^{3+} сильно підкислюють.

1. Тіосечовина в слабкокислому середовищі утворює з Bi^{3+} комплексну сполуку жовтого кольору. Лише стибій(3+)-катіони дають аналогічну реакцію, тому вони перешкоджають виявленню Bi^{3+} .



2. За відсутності стибій(III)-катіонів Bi^{3+} можна виявити завдяки гідролізу його солей при розбавленні досліджуваного розчину водою, бо при цьому утворюється білого кольору осад солей бісмуту. При дії на розчин, що містить Bi^{3+} -катіони, розчинних іодидів, випадає осад бісмут іодиду чорного кольору, який від надлишку I^- -аніонів розчиняється:



РЕАКЦІЇ МЕРКУРІЙ(II) КАТІОНІВ

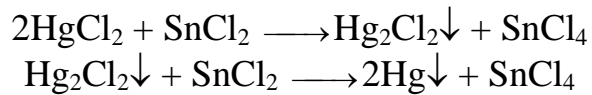
Гідратовані катіони Hg^{2+} є безбарвними. Меркурій(II) іодид має червоне (жовте) забарвлення, меркурій(II) сульфід забарвлений в червоний або чорний колір, більшість інших сполук з безбарвними аніонами – білі. Розчинність галогенідів знижується в ряді $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Галогенід-, ціанід-, тіоціанат-аніони і аміак утворюють з Hg^{2+} розчинні комплексні сполуки з координаційним числом 3-4 (залежно від співвідношення речовин при реакціях). Меркурій(II) галогеніди та ціанід є слабкими електролітами.

1. Калій хромат осаджує меркурій(II) іони у вигляді жовтого HgCrO_4 .

2. Чутливими реагентами на Hg^{2+} є дифенілкарбазид та дифенілкарбазон ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-CO-N=N-C}_6\text{H}_5$), які утворюють з катіонами меркурію(II) комплексні сполуки синьо-фіолетового кольору (сполука з дифенілкарбазоном малорозчинна у воді). Катіони Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} і Fe^{3+} з дифенілкарбазидом також утворюють забарвлені сполуки, проте вони, на відміну від комплексу з Hg^{2+} , в 0,2 н HNO_3 не утворюються. Заважають виявленню Hg^{2+} катіони Hg_2^{2+} та галогеніди, які маскують Hg^{2+} . Невеликі кількості галогенідів можна осаджувати аргентум-катіонами, проте при наявності в розчині великих їх кількостей визначення меркурію(II) неможливе.

3. Мідь, цинк, залізо та інші метали відновлюють Hg^{2+} до простої речовини, завдяки чому спостерігається “посріблення” відповідного металу. Подібним чином відновлюються Ag^+ та Hg_2^{2+} -катіони.

4*. Станум(II) хлорид поступово відновлює Hg^{2+} до простої речовини, внаслідок чого спостерігається почорніння утвореного білого осаду:

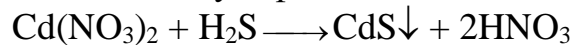


Виконанню цієї реакції заважають лише димеркурій(І)-катиони.

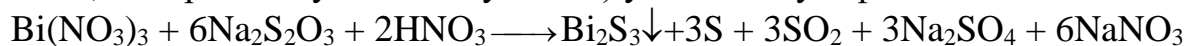
РЕАКЦІЇ КАДМІЙ(ІІ) КАТІОНІВ

Розчинними сполуками є галогеніди (слабкі електроліти), сульфат, нітрат, нітрит, хлорат, тіосульфат, ацетат. З галогенід-, ціанід-, тіосульфат-аніонами, аміаком кадмій(2+) утворює безбарвні комплексні сполуки з координаційним числом 4.

1. Cd^{2+} можна виявити осадженням при дії гідроген сульфіді завдяки утворенню осаду жовтого кольору (на відміну від інших катіонів підгрупи купруму). Якщо катіон кадмію попередньо відділити від інших катіонів підгрупи, його можна виявити дією сульфідів металів чи дигідроген сульфіді:



Відділяти кадмій(ІІ) від інших катіонів можна тіосульфатним або гліцериновим методом. У першому випадку до досліджуваного розчину додають однакові об'єми 2 н розчинів нітратної кислоти та натрій тіосульфату і суміш нагрівають. При цьому в осад переходять усі катіони IV групи (крім іонів Cd^{2+} , які при цьому не осаджуються) у вигляді сульфідів:



Після охолодження суміш центрифугують і в центрифугаті виявляють Cd^{2+} дією гідроген сульфіді чи розчинних сульфідів.

Гліцериновий метод базується на тому, що катіони Bi^{3+} та Cu^{2+} утворюють з гліцерином міцні комплексні сполуки, які не розкладаються лугами. Іони Cd^{2+} при цьому осаджуються у вигляді кадмій гідроксиду. Для виконання досліду до досліджуваного розчину додають однаковий об'єм 2 н розчину луку і трохи гліцерину. Осад відділяють центрифугуванням, промивають водою і розчиняють 2 н розчином HCl .

2. В нейтральному або слабокислому середовищі в присутності натрій ацетату кадмій-катіон можна виявити дією дифенілкарбазиду за утворенням червоно-фіолетового розчину чи осаду. Катіони купруму, бісмуту і меркурію заважають виявленню Cd^{2+} , проте можуть бути замасковані дією аніонів тіоціанату та іодиду.

Підгрупа арсену

При дії гідроген сульфіді в хлориднокислому середовищі $\text{As}(\text{III})$ і $\text{Sn}(\text{IV})$ утворюють жовті осад As_2S_3 та SnS_2 , $\text{Sb}(\text{III})$ і $\text{Sb}(\text{V})$ – оранжево-червоні Sb_2S_3 та Sb_2S_5 , $\text{Sn}(\text{II})$ – бурий SnS , а $\text{As}(\text{V})$, внаслідок часткового відновлення гідроген сульфідом утворює два осад, As_2S_3 і шоколадно-коричневий As_2S_5 . Оскільки $\text{As}(\text{III})$ і $\text{As}(\text{V})$ знаходяться в розчині переважно у вигляді аніонів, As_2S_3 і As_2S_5 осаджуються повністю лише із сильнохлориднокислих розчинів. Елементи катіонів підгрупи арсену проявляють властивості, характерні для неметалічних елементів. Так, якщо арсен(ІІІ) у водних розчинах знаходиться у

вигляді як аніонів AsO_2^- чи AsO_3^{3-} так і катіонів As^{3+} (в помітно кислих розчинах), то арсен(V) майже виключно утворює аніони AsO_4^{3-} .

Сульфіди катіонів підгрупи арсену здатні розчинятись дією сульфідів лужних металів чи амонію:

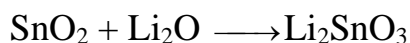
$$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{K}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{KAsS}_2$$

Тіосолі, які при цьому утворюються, є похідними відповідних тіокислот. Ці кислоти за своїм складом подібні до відповідних оксигенвмісних кислот:

арсенітна	HAsO_2	-	дитіоарсенітна	HAsS_2
арсенатна	H_3AsO_4	-	тетратіоарсенатна	H_3AsS_4
стибатна(III)	HSbO_2	-	дитіостибатна(III)	HSbS_2
стибатна(V)	H_3SbO_4	-	тетратіостибатна	H_3SbS_4
станатна	H_2SnO_3	-	тритіостанатна	H_2SnS_3

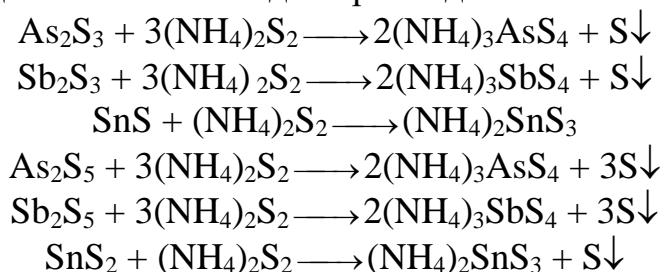
Тіокислоти у вільному стані не існують, бо зразу ж розкладаються на гідрогенсульфід та сульфід відповідного катіона.

Реакції утворення тіосолей подібні до реакцій утворення аналогічних солей оксигенвмісних кислот:

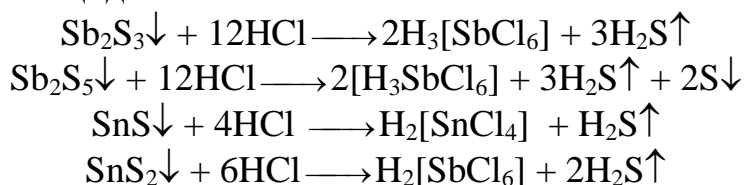


Серед сульфідів катіонів підгрупи арсену лише SnS не утворює тіосолей при взаємодії з розчиними сульфідами, оскільки в нього кислотні властивості виражені найслабкіше. Він розчиняється лише в розчинах полісульфідів.

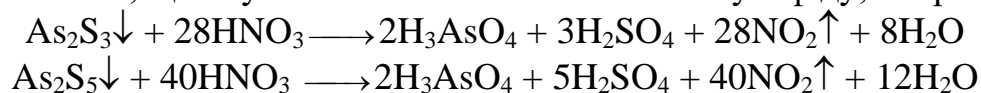
При взаємодії сульфідів катіонів підгрупи арсену з полісульфідами утворюються тіосолі, в яких елементи знаходяться у вищих ступенях окиснення. Це зумовлено окисненням As(III) , Sb(III) і Sn(II) аніонами полісульфідів, які діють аналогічно до пероксид-аніонів:



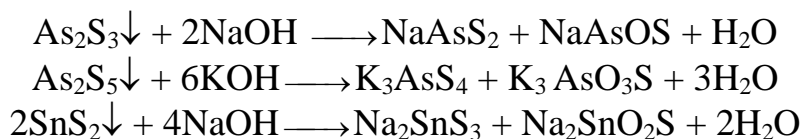
Сульфіди катіонів підгрупи арсену мають дуже малі величини добутоків розчинності, тому в кислотах вони практично не розчиняються. Правда, в концентрованій хлоридній кислоті стибій і станум сульфіди розчиняються завдяки утворенню ацидокомплексів:



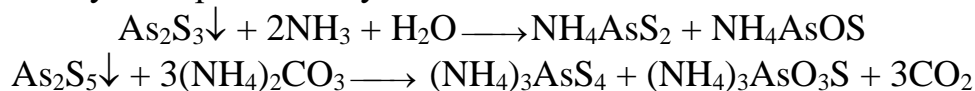
Розчиняються сульфіди катіонів підгрупи арсену і концентрованої нітратній кислоті, що обумовлено окисненням аніона сульфідів, наприклад:



Завдяки кислотному характеру сульфідів катіонів підгрупи арсену (за винятком SnS) розчиняються в розчинах лугів, утворюючи тіосолі та оксотіосоли:



Серед сульфідів катіонів підгрупи арсену найсильніше кислотний характер виявлений в As_2S_5 і As_2S_3 . Саме тому ці сполуки розчиняються ще й в розчинах аміаку та карбонатів лужних металів і амонію:

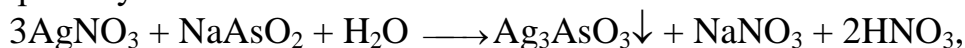


Відмінність в розчинності сульфідів катіонів підгрупи арсену в лугах, розчині аміаку та хлоридній кислоті дає змогу розділяти катіони підгрупи.

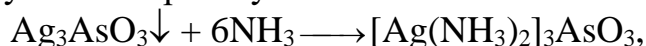
РЕАКЦІЇ АРСЕН(III) КАТІОНІВ

Іони AsO_2^- , AsO_3^{3-} та As^{3+} у водних розчинах є безбарвними.

1. Аргентум нітрат осаджує іони арсену(III) у вигляді жовтого осаду аргентум о-арсеніту:

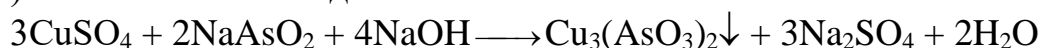


який розчиняється в сильних кислотах та дією аміаку. Дія аміаку обумовлена комплексуванням аргентум-катіонів:



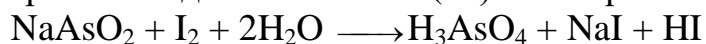
Комплекс розпадається при підкисленні, внаслідок чого знову випадає осад Ag_3AsO_3 . Виявляти арсен(III) при цьому можна лише за відсутності аніонів галогенідів та тіоціанату, які утворюють з Ag^+ нерозчинні осад.

2. Солі Cu^{2+} в слаболужному середовищі утворюють з аніонами арсену(III) жовто-зелений осад:



Осад розчиняється в надлишку луку, забарвлюючи розчин в синій колір. При кип'ятінні останнього утворюється червоний осад Cu_2O , що обумовлено окисно-відновною взаємодією Cu^{2+} (окисник) та As(III). Реакція є надзвичайно чутливою і дозволяє виявити As(III) в присутності As(V). Відновники, які в аналогічних умовах відновлюють Cu^{2+} до Cu^+ (Sn^{2+} , I⁻ та ін.) заважають виконанню цієї реакції.

3. Розчин йоду при взаємодії з солями As(III) обезбарвлюється

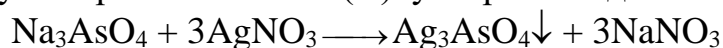


завдяки відновленню до іодид-аніонів. Реакція відбувається в нейтральному або слаболужному середовищі. Наявність лугів недопустима, бо вони реагують з йодом. Для підтримання слаболужного середовища, як правило, використовують натрій гідрокарбонат. В кислому середовищі відбувається зворотна реакція. Визначенню арсену(III) заважають також Sn^{2+} та інші відновники.

РЕАКЦІЇ АРСЕН(V) КАТІОНІВ

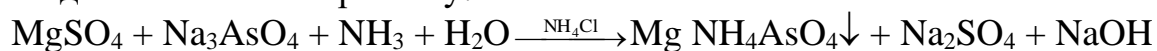
As(V) у водних розчинах перебуває у вигляді аніонів AsO_4^{3-} (HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^-) чи AsO_3^- . Розчинні солі його у водних розчинах є безбарвними.

1. Аргентум нітрат з іонами As(V) утворює осад:

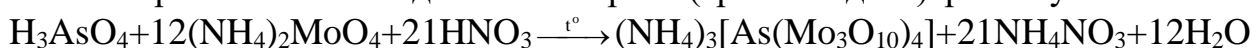


шоколадно-бурого кольору (на відміну від жовтого Ag_3AsO_3). Як і аргентум арсеніт, аргентум арсенат розчиняється в сильних кислотах (HNO_3) і розчині аміаку. Галогенід- і тиоціанат-аніони теж заважають визначенню арсену(V).

2. Солі Магнію в середовищі аміачного буферного розчину утворюють білий осад амоній магній арсенату:



3. Амоній молібдат в нітратнокислом середовищі утворює з As(V) жовтий кристалічний осад амоній тетракіс(тримолібдато)арсенату:

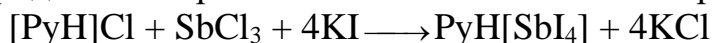


Осад розчиняється в лугах, розчині аміаку, царській воді і при надлишку аніонів арсенату. Отже, для успішного виконання реакції необхідний надлишок амоній молібдату. Фосфат-аніони реагують з амоній молібдатом аналогічно, тому визначенню As(V) заважають.

РЕАКЦІЇ СТИБІЙ(III) КАТІОНІВ

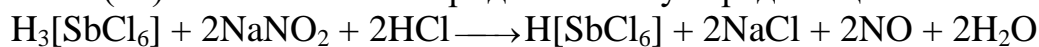
Стибій тартрат є єдиною стійкою до дії води сіллю Sb(III). Інші солі стибій-катиона у водних розчинах інтенсивно гідролізуються. Водні розчини, що містять катіон Sb^{3+} , є безбарвними. В хлориднокислих розчинах Sb(III) знаходиться переважно у вигляді у вигляді комплексного аніона $[\text{SbCl}_6]^{3-}$.

1. В сульфатнокислом середовищі (~6 моль екв./л) Sb(III) утворює з іодид-аніонами і піридином потрійний комплекс жовтого кольору:

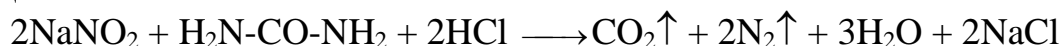


($[\text{PyH}]\text{Cl}$ – хлорид піридинію). Ефект реакції буде кращим, якщо її виконувати в присутності желатину. Катіони Bi^{3+} , Ni^{2+} і Co^{2+} заважають проведенню цієї реакції.

2. Найбільш чутливими реактивами для визначення стибій-іонів є реакції утворення потрійних комплексів стибію(V) з хлорид-аніонами і катіонами основних барвників: метилового фіолетового або родаміну С. З цими реагентами стибій(V) реагує лише у вигляді аніона $[\text{SbCl}_6]^-$. Для його одержання Sb(III) окиснюють в хлориднокислом середовищі:



Щоб надлишок окисника не взаємодіяв з основними барвниками, його розкладають сечовиною:



Одержаний гексахлоридостибат(V)-аніон взаємодіє з катіонами метилового фіолетового:
$$\text{H}[\text{SbCl}_6] + \text{RCl} \longrightarrow \text{R}[\text{SbCl}_6] \downarrow + \text{HCl},$$

Методика визначення стибію(III). До 1 мл концентрованого розчину HCl додають 1 краплину досліджуваного розчину, 1 краплину розчину KNO_2 і суміш збовтують. Після цього додають 4-5 краплин насиченого розчину сечовини і збовтують суміш у пробірці до припинення виділення бульбашок газу. Розбавляють розчин втричі дистильованою водою, додають 1 краплину розчину метилового фіолетового чи родаміну С, 0,5 – 1 мл бензену (толуену чи ксилену) і суміш у пробірці інтенсивно струшують. Якщо у досліджуваному розчині були катіони Sb(III), органічний шар у пробірці забарвлюється в синій (з метиловим фіолетовим) або в малиново-фіолетовий (при використанні родаміна С) колір. Використовуючи метиловий фіолетовий, Sb(III) можна виявити в присутності усіх катіонів, при використанні родаміна С заважають Sn(II)-катіони.

3. Тіосульфат-аніон в кислому середовищі осаджує Sb(III) у вигляд оранжевого осаду Sb_2S_3 .

РЕАКЦІЇ СТИБІЙ(V) КАТІОНІВ

У хлориднокислих розчинах стибій(V) знаходиться переважно у вигляді безбарвних комплексів $\text{H}[\text{SbCl}_6]$, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})\text{Cl}_5]$, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ і т.д.

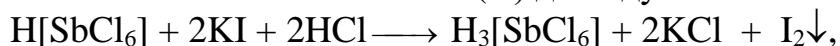
1. Дія води. При розведенні розчинів стибію(V) водою утворюється білий осад стибій(V) діоксиду хлориду:



Подібно гідролізуються також катіони стибій(III) та Ві(III), тому вони повинні бути в досліджуваному розчині відсутніми.

2. Сتيبій(V) можна виявити і метиловим фіолетовим, проте в цьому випадку його слід попередньо відновити до стибію(III). Для цього до досліджуваного розчину додають 1-2 краплини свіжоприготовленого 1 %-ного розчину SnCl_2 і далі поступають так само, як і при визначенні Sb(III).

3. Іодид-аніони окиснюються іонами Sb(V) до йоду:



який екстрагується бенzenом. Органічний шар при цьому набуває червоно-фіолетового кольору. Цим способом стибій(V) можна виявити в присутності стибій(III)-катіонів. Аналогічну реакцію дає і арсен(V). Заважають визначенню стибію(V) іодидом Cu^{2+} -катіони та інші окисники.

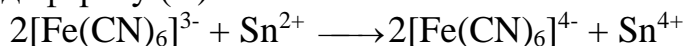
РЕАКЦІЇ СТАНУМ(II) КАТІОНІВ

Найважливішою сполукою станум(II) є його хлорид. Для запобігання сильному гідролізу Sn^{2+} розчини його солей є помітно підкисленими. У хлориднокислих розчинах Sn^{2+} знаходиться переважно у вигляді безбарвної комплексної сполуки $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$. Найхарактернішими на Sn(II) є реакції, в яких він виступає відновником.

1. Пікринова кислота в лужному середовищі відновлюється іонами Sn(II) до пікрамінової, що супроводиться зміною забарвлення із жовтого на

оранжеве. Цим реактивом можна виявити Sn(II) в присутності інших катіонів. Для виконання реакції до декількох краплин досліджуваного розчину додають надлишок луку, суміш центрифугують і до центрифугату додають 1-2 краплини розчину пікринової кислоти.

2. Аніон гексаціанідоферату(III) відновлюється станум хлоридом до гексаціанідоферату (II):



Останній з катіонами Fe^{3+} утворює осад синього кольору $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Для виконання досліду до досліджуваного розчину додають 1-2 краплини розчину калій гексаціанідоферату(II) та 1 краплину розчину FeCl_3 .

3. Амоній молібдат відновлюється при дії Sn(II) до сполуки чорно-синього кольору. Ця реакція на Sn(II) є специфічною і дозволяє виявити Sn(II) в присутності усіх катіонів. Для проведення реакції до досліджуваного розчину додають декілька краплин розчину HNO_3 і 1 краплину розчину $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

4. Катіон Sn(II) можна відкрити реакцією відновлення меркурій(II) хлориду до ртуті.

5. Натрій тіосульфат осаджує Sn^{2+} у вигляді сульфідів SnS шоколадного кольору.

РЕАКЦІЇ СТАНУМ(IV) КАТІОНІВ

1. Алізарин в хлориднокислому середовищі утворює зі Sn(IV) осад червоного кольору. Заважають виявленню Sn(IV) при цьому катіони Fe^{3+} та Cu^{2+} .

Після вивчення всіх реакцій на катіони IV аналітичної груп у окремому зошиті заповнити таблицю № 6 (наведено приклад заповнення)

Таблиця 6.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реактиви Назва та формула	Катіони та спостереження			
	катіони підгрупи Купруму			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Bi^{3+}
Груповий реактив H_2S	Чорний осад CuS	Чорний осад CdS
Розчин аміаку	синя сполука $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	-	-	-

	катіони підгрупи Арсену					
	As ³⁺ , AsO ₂ ⁻ , AsO ₃ ³⁻	AsO ₄ ³⁻ AsO ₃ ⁻	Sb ³⁺	[SbCl ₆] ⁻	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
Груповий реактив H ₂ S	Жовтий осад As ₂ S ₃	помаранче во-червоний Sb ₂ S ₃

Дробний метод аналізу суміші катіонів підгрупи купруму

1. Cu²⁺ виявляють реакцією з розчинами аміаку або калій гексаціанідоферату(II).

2 Відкрити Hg²⁺ краще всього реакцією відновлення станум(II) хлоридом.

3. Катіон Bi³⁺ знаходять реакцією з оксихіноліном і іодидом а також за допомогою тіосечовини.

4. За відсутності Cu²⁺ кадмій-катіони виявляють дифенілкарбазидом, при наявності Cu²⁺ і Hg²⁺ використовують реакції з сульфідами та дипіридилферумом(II).

Систематичний метод аналізу суміші катіонів підгрупи купруму

1. До розчину, що містить іони Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺ додають розчин NH₃ до слаболужної реакції. Додають ¼ об'єму пробірки розчину 2 н HCl, вміст пробірки нагрівають, пропускають H₂S. H₂S з апарату Кіппа пропускають з такою швидкістю, щоб можна було рахувати бульбашки. Працювати з водень сульфідом слід під тягою! Центрифугують. Розчин відкидають.

2. Осад CuS, CdS, HgS, Bi₂S₃ промивають гарячим 5 %-ним NH₄NO₃ (насиченим H₂S). Осад вміщують у фарфорову чашку, додають 2-3 мл 2 н HNO₃, кип'ятять. Центрифугують. Осад HgS. Промивають водою розчиняють в HCl з додаванням декількох краплин H₂O₂. Виявляють Hg²⁺.

3. У розчин з іонами Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺ додають розчин NH₃ до сильного запаху нагрівають. Центрифугують. Осад Bi(OH)₃ промивають водою, розчиняють в HNO₃ нейтралізують, виявляють Bi³⁺.

4. Розчин [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₄]²⁺. Якщо розчин безбарвний, виявляють Cd²⁺. Якщо розчин синій, нейтралізують HCl додають ще такий самий об'єм 2н HCl, пропускають H₂S. Центрифугують. Осад CuS розчиняють в HNO₃ Виявляють Cu²⁺.

Аналіз суміші катіонів IV групи

При виконанні аналізу суміші катіонів підгрупи арсену як дробним, так і систематичним методом ступінь окиснення Арсену, Стибію та Бісмуту часто неоднократно змінюється, тому при аналізі сумінів катіонів цієї підгрупи визначатимуться лише загальні As, Sb, Sn.

Дробний метод аналізу суміші катіонів IV групи

Слід мати на увазі, що внаслідок гідролізу іонів стибію, бісмуту і стануму досліджуваний розчин може містити осад. В цьому випадку його слід розчинити підкисленням хлоридною кислотою.

1. Арсен(III) виявляють реакцією з аргентум нітратом або за допомогою Cu^{2+} .

2. Іони стибію відкривають за допомогою метилового фіолетового або родаміну С.

3. Sn^{2+} - катіони знаходять за допомогою амоній молібдату або реакцією з димеркурій(I)-катіонами.

4. Катіони підгрупи купруму виявляють так само, як і при аналізі суміші катіонів цієї підгрупи.

Потрібно пам'ятати, що досліджуваний розчин має кисле середовище, тому перед тим, як проводити відповідні якісні реакції на катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} і Hg^{2+} його слід нейтралізувати розчином аміаку (до слабкої реакції) і для аналізу використовувати центрифугат.

Систематичний метод аналізу суміші катіонів IV групи

У розчин суміші катіонів IV групи додають розчин аміаку до слаболужної реакції, доливають $\frac{1}{4}$ об'єму 2 н розчину HCl , суміш нагрівають, пропускають H_2S . Центрифугують. Розчин відкидають.

Осад CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS промивають гарячим 5 %-ним розчином NH_4NO_3 (насиченим H_2S). Додають 2-3 мл розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Центрифугують. Розчин AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} розбавляють однаковим об'ємом дистильованої води, додають краплями конц. CH_3COOH до кислої реакції кип'ятять. Центрифугують.

Осад CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 аналізують так само, як описано при аналізі суміші катіонів підгрупи купруму. Розчин відкидають.

Осад As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 розчиняють у 2-3 мл HCl , суміш переносять у фарфорову чашку, нагрівають під тягою. Центрифугують. Осад As_2S_5 розчиняють дією $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з H_2O_2 Виявляють As(V) .

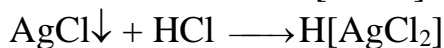
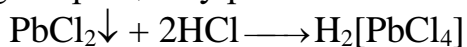
У розчині $[\text{SbCl}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ виявляють Sb(III) . Відновлюють Sn(IV) до Sn(II) за допомогою Fe . Виявляють Sn(II) .

Загальна характеристика катіонів V аналітичної групи

До V аналітичної групи відносяться катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} і Pb^{2+} . Як і катіони IV групи, вони здатні утворювати малорозчинні сульфідні осаджуєтись гідроген сульфідом у вигляді осадів чорного кольору в кислому середовищі. Однак, вони осаджуються і хлоридною кислотою, а тому віднесені в окрему групу.

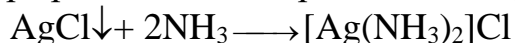
Катіони Pb^{2+} , на відміну від Ag^+ та Hg_2^{2+} , осаджуються у вигляді хлориду не повністю ($D_{\text{PbCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$) і через це попадають і в IV групу, що слід мати на увазі при систематичному аналізі катіонів підгрупи купруму.

При дії *групового реактиву* (розбавленої HCl) випадають білі осаді AgCl, PbCl₂ та Hg₂Cl₂. Як солі сильної кислоти осаді не розчиняються в сильних кислотах (HNO₃, H₂SO₄). При великому надлишку хлоридної кислоти осадження катіонів V групи не буде повним, бо PbCl₂ розчиняється в концентрованій HCl, а AgCl при цьому розчиняється частково:

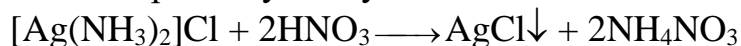


Плюмбум хлорид розчиняється при нагріванні і в воді, чим користуються для відділення його від інших хлоридів V групи.

Аргентум хлорид добре розчиняється в розчині аміаку:



При підкисленні цього розчину знову випадає осад:



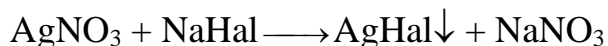
При дії розчину аміаку на Hg₂Cl₂ спостерігається почорніння осаду внаслідок виділення ртуті:



РЕАКЦІЇ АРГЕНТУМ(I) КАТІОНІВ

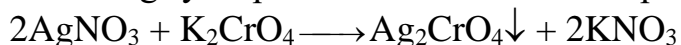
Більшість солей аргентум-катіона є малорозчинними у воді. Добре розчиняється аргентум нітрат. Забарвленими є аргентум бромід, іодид, арсеніт, сульфід а також солі катіона з забарвленими аніонами. Аргентум-катіон утворює безбарвні комплексні сполуки з координаційним числом 2 з аміаком, ціанід-, тіоціанат- і тіосульфат-аніонами.

1. Розчинні галогеніди осаджують Ag⁺ у вигляді кристалічного осаду, нерозчинного в кислотах:



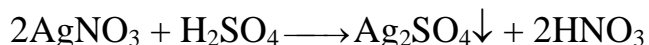
AgCl має біле забарвлення, AgBr – слабкожовте, AgI – жовте. Зважаючи на розчинність аргентум хлориду в розчині аміаку, його можна відкрити в присутності інших катіонів. Для цього до досліджуваного розчину додають декілька краплин HCl і одержану суміш центрифугують. Осад відділяють, обробляють його 2 н розчином аміаку, знову центрифугують, після чого підкислюють центрифугат 2 н розчином нітратної кислоти до кислої реакції. Поява білого осаду показує на наявність в досліджуваному розчині аргентум-катіонів.

2. Розчинні хромати з Ag⁺ утворюють осад цеглисто-червоного кольору:



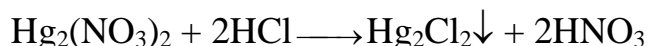
Осад не розчиняється в CH₃COOH, проте добре розчиняється в сильних кислотах.

3. Сульфат-аніони осаджують аргентум(I)-катіони у вигляді білого кристалічного осаду:



РЕАКЦІЇ ДИМЕРКУРІЙ(II) КАТІОНІВ

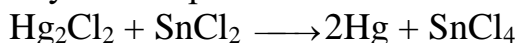
1. Хлорид-аніони осаджують Hg_2^{2+} у вигляді осаду білого кольору (каломелі):



Осад не розчиняється в кислотах. При дії аміаку осад чорніє. Завдяки цьому реакція є селективною. Для виявлення Hg_2^{2+} до досліджуваного розчину додають декілька краплин 2 н HCl , осад, що утворився відділяють і обробляють його декількома краплинами розчину аміаку. Почорніння осаду показує на наявність у досліджуваному розчині димеркурій(I) катіонів.

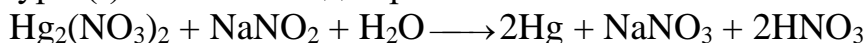
2. Hg_2^{2+} можна виявити реакціями відновлення до ртуті. Як відновники використовують станум хлорид, нітрит-аніони, мідь і ін.:

а) При дії на розчин, що містить Hg_2^{2+} , розчином SnCl_2 утворюється білий осад Hg_2Cl_2 , який поступово чорніє:



Аналогічно реагують з SnCl_2 і меркурій(II) катіони, тому при виявленні Hg_2^{2+} вони повинні бути відсутніми.

б) В присутності Ag^+ (каталізатор) Hg_2^{2+} відновлюється нітрит-аніонами. Hg_2^{2+} -катіони цій реакції не заважають. Реакцію краще всього виконувати краплинним методом. Для цього на смужку фільтрувального паперу наносять краплину розчину NaNO_2 і краплину розчину AgNO_3 . Білий осад аргентум нітриту, що утворився, змочують досліджуваним розчином. При наявності в ньому димеркурій(I)-катіонів осад чорніє:



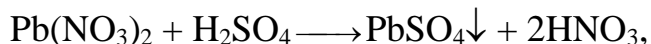
3. Дифенілкарбазид і дифенілкарбазон з Hg_2^{2+} утворюють комплексні сполуки синьо-фіолетового кольору невідомого складу. Катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , що також реагують з цими реактивами, в нітратнокислому середовищі комплексів не утворюють. Наявність галогенід-аніонів, які зв'язують димеркурій(I)-катіони, та Hg_2^{2+} , що реагують аналогічно, недопустима.

4. Hg_2^{2+} можна осадити у вигляді а) червоного Hg_2CrO_4 , б) зеленуватого Hg_2I_2 , в) жовтого Hg_2CO_3 і ін.

РЕАКЦІЇ ПЛЮМБУМ(II) КАТІОНІВ

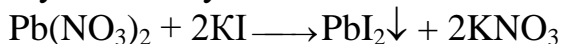
Більшість солей Pb^{2+} у воді розчиняється погано. Добре розчинними є плюмбум нітрат, нітрит, ацетат і хлорат(V).

1. Сульфат-аніони осаджують плюмбум(II)-катіони у вигляді білого кристалічного осаду



нерозчинного в кислотах. Осад розчиняється при нагріванні в розчинах лугів (завдяки утворенню тетрагідроксоплюмбатів) та в концентрованих (30 %) розчинах ацетатів.

2. Іодид-аніони осаджують Pb^{2+} у вигляді жовтого осаду:



Розчинність PbI_2 , як і інших плумбум(II) галогенідів, сильно зростає при нагріванні. Якщо PbI_2 перекристалізувати, осад утворюється у вигляді пластинок (“золотий дощик”). Завдяки цьому реакція стає достатньо селективною. Для її виконання до досліджуваного розчину додають 1-2 краплини розчину KI і суміш центрифугують. До осаду доливають 1-2 мл води, 1-2 краплини ацетатної кислоти, суміш кип'ятять і гарячою центрифугують. Центрифугат відділяють і повільно охолоджують. Поява в пробірці осаду у вигляді “золотого дощику” засвідчує наявність у досліджуваному розчині Pb^{2+} .

Аналіз суміші катіонів IV – V аналітичних груп

Слід пам'ятати, що $Sn(II)$ відновлює до простих речовин катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , тому ці катіони за наявності в розчині Sn^{2+} відсутні. І навпаки.

1. Досліджуваний розчин нагрівають до кипіння. Додають такий самий об'єм 2 н HCl . Центрифугують. Осад $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ аналізують систематичним методом. 2. Розчин з іонами Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , $As(III, V)$, $Sb(III, V)$, $Sn(II, IV)$ та слідами Pb^{2+} аналізують дробним методом, як описано для суміші катіонів IV групи.

Аналіз суміші катіонів V групи

Суміш катіонів V групи зручно аналізувати систематичним методом.

1. Досліджуваний розчин (1-2 мл) нагрівають до кипіння, додають 0,5 – 1 мл 2 н HCl , охолоджують. Центрифугують. Осад 1 $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ промивають 2 н розчином HCl , додають 2-3 мл гарячої дистильованої води, кип'ятять. Центрифугують гарячим.

2. У розчині іони Pb^{2+} виявляють іодид аніонами.

4. До осаду 1 $AgCl$, Hg_2Cl_2 додають 1-2 мл 2 н розчину NH_3 . Якщо осад, почорнів, у досліджуваному розчині містились Hg_2^{2+} -катіони. Центрифугують. Осад відкидають.

5. Розчин $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Додають краплями 2 н розчину HNO_3 до кислої реакції. Якщо з'являється осад, у розчині є Ag^+ .

Після вивчення всіх реакцій на катіони V аналітичної груп у окремому зошиті заповнити таблицю № 7 (наведено приклад заповнення)

Таблиця 7.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реактиви Назва та формула	Катіони та спостереження		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
Груповий реактив HCl	Білий осад $AgCl$	Білий осад Hg_2Cl_2	Білий осад $PbCl_2$
NaI	Жовтий осад AgI	Зеленуватий осад Hg_2I_2	Жовтий осад PbI_2 (золотий дощик)
K_2CrO_4

Лабораторне заняття № 6

Тема. Аналіз суміші катіонів I – V аналітичних груп

Мета і завдання

1. Закріпити уміння та навички проведення ідентифікації іонів у суміші в розчині
2. Дослідити розчин невідомого складу на вміст катіонів I-V аналітичних груп.
3. Заповнити таблицю № 8.
4. Виконати завдання по темі «Рівноваги при реакціях гідролізу. Афотерність гідроксидів».

Аналіз доцільно проводити дробно-систематичним методом. Він є простішим у виконанні, вимагає менше часу для виконання. При виконанні аналізу катіони розділяють на групи, як це описано в систематичному аналізі,* і проводять аналіз катіонів груп після розділення дробно, або систематично.

Аналіз починають з попереднього визначення в окремих пробах катіонів NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} . Далі осаджують, як описано в систематичному методі аналізу, катіони IV I V аналітичних груп, після чого аналізують IV групу дробно, а V – систематичним методом.

Розчин, що містить катіони I – III аналітичних груп, після видалення H_2S аналізують дробним методом на наявність катіонів III групи. Якщо вони є, осаджують їх груповим реактивом, осад відкидають, а з розчину осаджують катіони II групи. Після цього систематичним методом аналізують осад катіонів II групи і дробно-систематичним – розчин з катіонами I групи.

Систематичний метод аналізу суміші катіонів

I – V аналітичних груп

Перш за все в окремих пробах виявляють катіони Fe^{3+} , Fe^{2+} і NH_4^+ так, як це описано при аналізі суміші катіонів I – III груп. Після цього виконують аналіз за такою схемою:

1. Суміш катіонів I – V груп нагрівають до кипіння, додають такий самий об'єм 2 н HCl . Центрифугують. Осад AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 аналізують систематичним методом.

2. Розчин з катіонами I – IV груп нейтралізують розчином NH_3 до слаболужної реакції, додають такий самий об'єм н розчину HCl , нагрівають, пропускають H_2S . Центрифугують. Осад CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 , SnS , Sb_2S_3 , As_2S_3 аналізують систематичним методом аналізу катіонів IV групи.

3. У розчині катіони I – III груп. Його кип'ятять до видалення H_2S . Для перевірки повноти видалення H_2S в пару над пробіркою вносять фільтрувальний папір, змочений розчином $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Додають розчини NH_4Cl , NH_3 , нагрівають до кипіння, додають розчин $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Центрифугують. Осад, що містить сірку, відкидають.

4. Розчин містить катіони I – II груп. Підкислюють CH_3COOH , до кислій реакції, випаровують у фарфоровій чашці до половини об'єму. Осад сульфідів і гідроксидів катіонів III групи аналізують як описано для катіонів III групи.

5. Розчин з катіонами I групи. Додають розчини NH_4Cl , NH_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Центрифугують. Осад CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 аналізують, як описано для II групи катіонів.

Після вивчення всіх реакцій на катіони IV аналітичної групи в окремому зошиті заповнити таблицю № 8 (наведено приклад заповнення)

Таблиця 8.

*Результати аналізу суміші катіонів
I-V аналітичних груп*

Іон	Реактив	Спостереження	Висновок*

*Примітка. У висновку описати які катіони були виявлені у досліджуваному розчині

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 7

Підсумкова модульна контрольна робота №1. «Рівноваги у гомогенних і гетерогенних системах»

Теоретичні питання.

1. Закон діючих мас і його використання до оборотних хімічних реакцій.
2. Фізичний зміст константи хімічної рівноваги.
3. Умовна, концентраційна та термодинамічна константи іонізації слабких кислот і основ.
4. Величина константи дисоціації та сили електроліту.
5. Поняття про активність іонів, одиниці вимірювання. Як впливає на активність розведення розчину.
6. Фізичний зміст коефіцієнта активності іонів, його зв'язок з іонною силою розчину та зарядом іона.
7. Ступінь електролітичної дисоціації. Закон розведення Оствальда.
8. Чому виникає іонна сила розчину. Як її розраховують.
9. Рівняння Дебая-Хюккеля.
10. Іонний добуток води, водневий показник.
11. Чутливість реакцій. Якими способами виражають чутливість реакції.
12. рН розчинів сильних і слабких кислот і основ.
13. Кислотні буферні розчини. Хімічні процеси, що виникають під час додавання до кислотних буферів розчину лугу.

14. Основні буферні розчини, хімічні процеси, що проходять під час додавання до основних буферів розчинів сильних кислот.

15. Класифікація буферних сумішей, їхні властивості, поняття про буферну ємність. Фактори, що впливають на буферну ємність

16. Класифікація хімічних методів аналізу. Макро, напівмікро, мікроаналіз. Систематичний і дробний аналіз.

17. Слабкі та сильні електроліти. Ступінь електролітичної дисоціації.

18. Кислотно-основна класифікація катіонів.

19. Аміачно-фосфатна класифікація катіонів.

20. Поняття про розчини. Способи вираження кількісного вмісту речовини у розчині: масова частка, молярна концентрація, об'ємна частка.

21. Поняття про гетерогенні системи. Процеси осадження та розчинення.

22. Поняття про добуток розчинності на прикладі $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

23. Поняття про розчини ненасичені, насичені і перенасичені. Фактори, що впливають на розчинність малорозчинних сполук.

24. Повнота осадження і вплив ДР на цей чинник. Пояснити на прикладі осадження іонів Ca^{2+} . 5. Дробне осадження. Пояснити на прикладі осадження іонів Cl^- , Br^- , I^- дією AgNO_3 .

25. Правило добутку розчинності. Пояснити на прикладі малорозчинної сполуки PbCl_2 .

26. Фактори, які впливають на утворення осадів. Вплив температури і рН розчину на утворення осадів.

27. Умови розчинення осадів малорозчинних сполук. Пояснити на прикладі $\text{Al}(\text{OH})_3$.

28. Теорія розчинення малорозчинних сполук на прикладі H_2SiO_3 та $\text{Cu}(\text{OH})_2$

29. Поняття про молярну розчинність малорозчинних сполук S_M . Зв'язок розчинності S_M з добутком розчинності.

30. Поняття про добуток активності. В яких випадках його використовують. Зв'язок добутку активності з добутком розчинності. Навести приклад з використанням CaCO_3 .

31. Поняття про розчинність малорозчинних сполук S_m . Зв'язок розчинності S_m з добутком розчинності.

32. Поняття про дробне осадження малорозчинних сполук. Пояснити з використанням добутку розчинності на прикладі осадження AgCl , $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Ag_2CrO_4 .

33. Вплив рН і кількості осаджувача на розчинність малорозчинних сполук.

34. Вплив електролітів на розчинність малорозчинних сполук. Поняття про солевий ефект. Пояснити на прикладі сполуки CaCO_3 .

35. Закон діючих мас і рівноваги в гетерогенних системах. Поняття про добуток розчинності. Пояснити на прикладі $\text{Al}(\text{OH})_3$.

36. Вплив добутку розчинності на процес дробного осадження. Пояснити на прикладі осадження іонів Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} при дії H_2SO_4

37. Добуток розчинності і добуток активності. Зв'язок між цими величинами. Навести вирази ДР і ДА для сполуки Ag_3PO_4

38. Розкрити суть теорії розчинення малорозчинних сполук на прикладі сполук MnS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

39. Поняття про розчинність малорозчинних сполук S_M і S_m . Одиниці вимірювання. Зв'язок між S_m і S_M

Задачі

1. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,1 М KCl і 0,4 М CaCl_2 .

2. Розрахувати активність іонів магнію (II) та алюмінію(III) в розчині, в 500 мл якого знаходиться 0,1 моль магній сульфату та 0,05 моль алюміній нітрату.

3. Розрахуйте іонну силу розчину, що містить у 500 мл 0,005 моль $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

4. Розрахувати рН 5% розчину CH_3COOH ($K_d = 4,7 \cdot 10^{-5}$).

5. Розрахувати рН 0,2 М розчину хлоридної кислоти $\gamma \neq 1$

6. Натрій гідроксид (8 г) розчинений у 10 л води. Розрахувати активність гідроксид-іонів у цьому розчині.

7. Розрахувати концентрацію іонів H^+ та рН середовища розчинів, що мають рОН 8; 5; 6.

8. Розрахувати рН аміачного буферного розчину, у 1000 мл якого є по 0,5 моль амоній гідроксиду та амоній хлориду.

9. Розрахувати рН ацетатного буферного розчину, у 100 мл якого є 0,5 моль оцтової кислоти та 0,1 моль амоній ацетату.

10. Змішали 500 мл 0,1 М розчину хлоридної кислоти та 500 мл 0,2 М розчину амоній гідроксиду. Розрахувати рН новоутвореного розчину. ($K_d = 4,7 \cdot 10^{-5}$).

11. Розрахувати розчинність осаду Ag_2CrO_4 S_M (моль/л) та S_m (г/л).

12. При якій концентрації іонів кальцію(II) починає випадати осад кальцій гідроксиду з розчину, рН якого 13,0?

13. Чи випадє осад при змішуванні рівних об'ємів 0,15 М розчину аргентум нітрату та 0,2 М розчину натрій хлориду?

14. Чи випадє осад, якщо змішати 30 мл 0,003 М розчину K_2CrO_4 і 20 мл 0,0002 М розчину AgNO_3 ($\text{DR}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 8,8 \cdot 10^{-12}$)?

15. Який осад випадє першим, якщо до 0,1 М розчинів NaCl і NaI по краплинам добавляти розчин аргентум нітрату? $\text{DR}_{\text{AgCl}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$; $\text{DR}_{\text{AgI}} = 1,0 \cdot 10^{-16}$. Довести розрахунками.

16. Обчисліть ДР манган сульфїду, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,38 \cdot 10^{-3}$ г/л.

17. Обчисліть ДР плюмбум фосфату, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,21 \cdot 10^{-6}$ г/л

18. Розрахуйте добуток розчинності магній гідроксиду, якщо розчинність його в 1 мл води дорівнює 0,0120 г/л.

19. Розрахуйте добуток розчинності із врахуванням коефіцієнта активності $\text{Mg}(\text{OH})_2$, якщо при 20°C в 100 мл насиченого розчину міститься 0,84 мг

Mg(OH)₂.

20. Розрахуйте розчинність плумбум хромату у воді. Добуток розчинності плумбум сульфату дорівнює $2,2 \cdot 10^{-8}$. Розрахуйте його розчинність в молях і грамах на 1 л.

Лабораторне заняття № 8

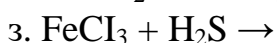
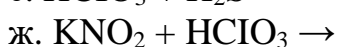
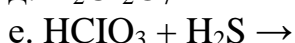
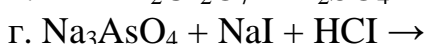
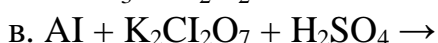
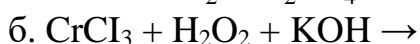
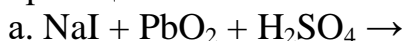
Тема. Аналіз аніонів. Окисно-відновні реакції

Мета і завдання

1. Вивчити дію групових реактивів на аніони I та II аналітичних груп. Засвоїти методику проведення якісних реакцій по виявленню аніонів I-III аналітичних груп.
2. Навчитися виявляти аніони I-III аналітичних груп.
3. Виконати завдання по темі . **Окисно-відновні реакції**

Опрацювати контрольні питання

1. Дописати окисно-відновні реакції та підібрати коефіцієнти методом напівреакцій



2. Розташувати по зменшенню окисних властивостей Br_2 , Cl_2 , I_2 .

Відповідь обґрунтувати

3. Розташуйте іони у порядку збільшення їх відновлюючих властивостей: I^- ; Fe^{2+} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; NO_2^- ; S^{2-} . Відповідь обґрунтуйте.

4. Чи можливо оловом відновити Zn^{+2} до металічного цинку, MnO_4^{2-} до Mn^{2+} ?

5. Розрахуйте потенціал редокс—пари: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при $t=25^\circ\text{C}$, якщо $[\text{Fe}^{2+}]=0,1$ моль/л, а $[\text{Fe}^{3+}]=0,01$ моль/л

6. В якому напрямку піде відповідна хімічна реакція. Відповідь обґрунтуйте. $\text{AsH}_3 + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Ag} + \text{H}^+$.

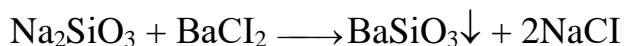
7. В якому напрямку піде відповідна хімічна реакція. Відповідь обґрунтуйте. $2\text{Cr}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$.

Поділ аніонів на групи проводиться на основі різних ознак. Так, М.О.Тананаєв поділяв аніони на три групи за їх окисно-відновними властивостями, тобто на групи окисників, відновників і аніони, які окисно-відновних властивостей не мали. За класифікацією Бунзена аніони поділяються на 7 груп. Найбільш вживаною нині є класифікація, за якою аніони поділяються на три групи залежно від здатності їх осаджуватись барій- і аргентум-катионами.

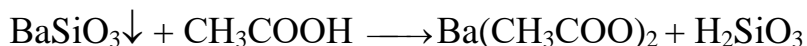
До I групи аніонів віднесені SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} і деякі інші, які осаджуються барій-катоном у вигляді білих осадів відповідних солей. Аніони Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} і деякі інші, що не осаджуються катіонами Ba^{2+} , проте осаджуються аргентум-катоном, належать до II групи. Нарешті, до третьої групи відносяться аніони NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- та інші, які не осаджуються ні барій- ні аргентум-катоном. Усі ці іони є безбарвними.

Загальна характеристика аніонів I групи

Аніони I групи осаджуються розчином барій хлориду в слаболужному середовищі, для створення якого до досліджуваного розчину додають декілька краплин 2 н розчину NH_3 . Наприклад, згідно реакції утворюється білий осад барій силікату:



Нерозчинні солі барію аніонів I групи не однаково відносяться до дії кислот. Так барій карбонат, барій фосфат, барій силікат розчиняються в ацетатній кислоті, барій сульфат в ацетатній кислоті розчиняється погано, проте добре – в сильних кислотах.

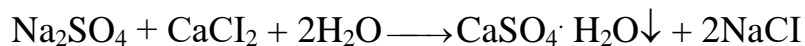


Барій сульфат в кислотах не розчиняється.

РЕАКЦІЇ СУЛЬФАТ(II) АНІОНІВ

Більшість сульфатів добре розчиняється у воді. Малорозчинними є лише барій, стронцій, кальцій і плумбум сульфати.

1. Іони SO_4^{2-} можна виявити мікрокристалоскопічною реакцією з утворенням гіпсу:



Для виконання реакції на предметному склі до досліджуваного розчину додають 1-2 краплини розчину солі, що містить кальцій-іони і спостерігають повільне утворення кристалів. Під мікроскопом видно кристали у формі сніжинок.

2. Аргентум нітрат утворює з сульфат-аніонами білий осад, який не розчиняється у кислотах:



РЕАКЦІЇ СУЛЬФІТ(II) АНІОНІВ

Добре розчинними є лише сульфіти лужних металів. Інші сульфіти у воді розчиняються погано, проте добре розчиняються в сильних кислотах.

1. Розбавлені сильні кислоти (HCl , HNO_3) при дії на сульфат-аніони виділяють сульфур діоксид:

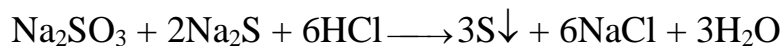


який можна виявити за запахом. Більш енергійно діє концентрований розчин кислоти.

2. Натрій нітрозопентаціанідоферат(III) (натрій нітропрусид) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ забарвлює розчин, що містить аніон сульфату, в рожевий

колір. Додавання краплини розчину $ZnSO_4$ підсилює забарвлення розчину. Чутливість реакції значно збільшується при додаванні ще й краплини розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. В цьому випадку випадає осад червоного кольору. Кисле середовище для виконання реакції недопустиме. Заважає також сульфід-аніон, який з реактивом утворює сполуку фіолетового кольору.

3. Сульфід-аніон в кислому середовищі окиснюється сульфід-аніоном до сірки:



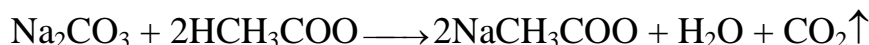
Реакція може відбуватись лише в кислому середовищі. Отже, в кислому середовищі одночасна присутність S^{2-} і SO_3^{2-} неможлива.

4. Сульфід-аніони знебарвлюють розчини а) йоду, б) калій перманганату і, за відсутності інших відновників, можуть бути виявлені цими реактивами.

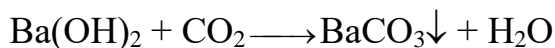
РЕАКЦІЇ КАРБОНАТ(II) АНІОНІВ

Лише карбонати лужних металів і амонію добре розчиняються у воді. Решта карбонатів у воді розчиняються дуже слабо, проте легко розкладаються мінеральними і ацетатною кислотами.

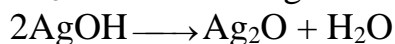
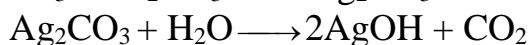
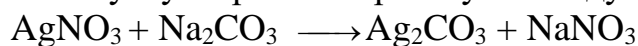
1. Дією ацетатної кислоти карбонати розкладаються з виділенням карбон діоксиду:



Результат досліду буде надійнішим, якщо пробірку закрити корком з газовідвідною трубкою, опущеною в баритову $Ba(OH)_2$ або вапняну воду $Ca(OH)_2$, яка від карбон діоксиду мутніє внаслідок утворення осаду барій або кальцій карбонату:



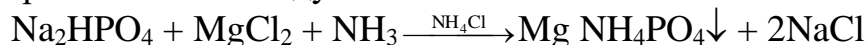
2. Аргентум нітрат осаджує карбонат-аніон у вигляді білого осаду, який при нагріванні буріє в зв'язку з утворенням аргентум оксиду:



РЕАКЦІЇ ФОСФАТ(III) АНІОНІВ

Добре розчиняються у воді лише фосфати лужних металів і амонію, а також кислі солі - дигідрогенфосфати лужноземельних елементів. Інші фосфати у воді є практично нерозчинними. Більшість із них розчиняється в ацетатній кислоті (крім $AlPO_4$, $FePO_4$, $BiPO_4$).

1. Магnezіальна суміш ($MgCl_2$, NH_4Cl , NH_3) осаджує фосфат-аніон у вигляді білого кристалічного осаду:



Інші аніони магnezіальною сумішшю не осаджуються.

2. Амоній молібдат в нітратнокислому середовищі утворює з фосфат-аніоном осад жовтого кольору:

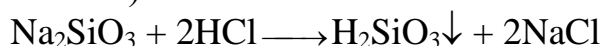


При малих концентраціях фосфат-аніонів осад може не випасти, проте розчин забарвлюється в жовтий колір. Чутливість реакції підвищується в присутності амоній нітрату. Для успішного виконання реакції необхідний великий надлишок амоній молібдату, реакція прискорюється при нагріванні. Проведенню реакції заважають відновники (S^{2-} , SO_3^{2-}), що відновлюють молібдат-аніон до сполуки синього кольору.

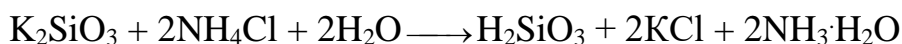
РЕАКЦІЇ СИЛІКАТ(II) АНІОНІВ

Більшість силікатів у воді практично не розчиняється. Розчинними є лише силікати лужних елементів. Їх водні розчини мають сильнолужне середовище ($pH > 12$).

1. Розбавлені кислоти при повільному додаванні осаджують з концентрованих розчинів, що містять силікат-аніони, драглистий осад поліметасилікатної (силікатної) кислоти:



2. Солі амонію виділяють осад силікатної кислоти повніше, ніж розбавлені кислоти:



Якщо осад не утворюється, розчин трохи нагрівають.

Після вивчення всіх реакцій на аніони I аналітичної групи в окремому зошиті заповнити таблицю № 9 (наведено приклад заповнення)

Таблиця 9.

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

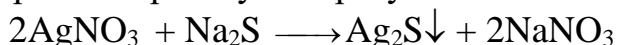
Реактиви Назва та формула	Аніони та спостереження				
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
Груповий реактив BaCl₂	BaSiO ₃
AgNO ₃ + 2 н HNO ₃	Ag ₂ SO ₄	Ag ₂ SO ₃	Ag ₂ O	Ag ₃ PO ₄	Ag ₂ SiO ₃

Аналіз суміші аніонів I групи

Суміш аніонів I, як і інших груп, виконують дробним методом. Для виявлення аніонів виконують реакції, розглянуті вище для аніонів цієї групи.

Загальна характеристика аніонів II групи

Аніони II групи осаджуються Ag^+ -катионами в нітратнокислому середовищі (2 н HNO₃). Тому як груповий реагент на аніони II аналітичної групи використовують розчин аргентум нітрату:



Аргентум сульфід має чорне забарвлення, аргентум хлорид – біле, аргентум бромід – блідо-жовте, а аргентум іодид – світло-жовте.

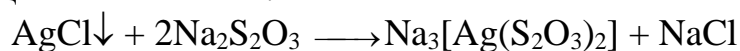
Деякі аніони I групи теж утворюють осад з аргентум-катіонами, *проте ці солі розчиняються в розбавленій нітратній кислоті*. Сульфід-аніони нітратною кислотою теж окиснюються, тому підкислювати досліджуваний розчин слід після осадження аніонів II групи аргентум нітратом.

Барій нітратом аніони II групи не осаджуються.

РЕАКЦІЇ ХЛОРИД(I) АНІОНІВ

1. Аргентум нітрат осаджує хлорид-аніони у вигляді білого сирнистого осаду AgCl.

Осад розчиняється дією аміаку, Na₂S₂O₃, KCN з утворенням комплексних сполук з координаційним числом 2:



В 2 н розчині аміаку частково розчиняється і AgBr. Щоб відділити хлорид-аніони від бромід-аніонів їх солі з аргентум-катіонами обробляють розчином амоній карбонату. AgCl при цьому розчиняється:



а осад AgBr – не розчиняється.

Визначення Cl⁻ виконують так. До 0,5 – 1 мл досліджуваного розчину додають 0,5 мл 2 н HNO₃ і розчин AgNO₃ до повного осадження аніонів II групи. Вміст пробірки центрифугують, осад відділяють, обробляють 10 %-ним розчином (NH₄)₂CO₃ і знову центрифугують. Центрифугат відділяють і підкислюють 2 н розчином нітратної кислоти до кислої реакції. Поява білого осаду характеризує наявність у досліджуваному розчині хлорид-аніонів.

2. Сильні окисники – розчин KMnO₄, кристалічні PbO₂ або NaBiO₃ в сульфатнокислому середовищі окиснюють хлорид-аніони до хлору:



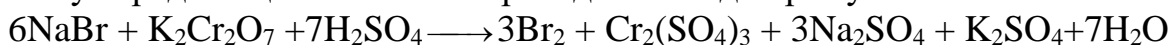
який можна виявити за різким специфічним запахом або за посинінням йодкромального папірця, змоченого водою і внесеного в пробірку над рідиною.

РЕАКЦІЇ БРОМІД(I) АНІОНІВ

1. Аргентум нітрат осаджує бромід-аніони у вигляді сирнистого осаду AgBr жовтуватого кольору.

Осад розчиняється в розчині натрій тіосульфату і KCN подібно до AgCl, а також в концентрованому розчині аміаку.

2. Окисники: розчини KMnO₄, K₂Cr₂O₇, кристалічні PbO₂, NaBiO₃ та ін. в кислому середовищі окиснюють бромід-аніони до бромі:



Бром, що при цьому утворюється, можна відділити:

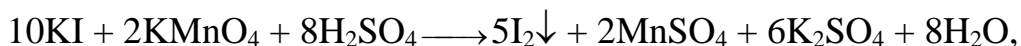
- екстрагуванням бенzenом або іншими органічними розчинниками. Органічний шар при цьому забарвлюється в оранжевий колір;

- бромованням флуоресцеїну, внаслідок чого утворюється тетрабромфлуоресцеїн (еозин) червоного кольору, в той час як флуоресцеїн має жовте забарвлення. Реакцію зручно виконувати краплинним методом. На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплину флуоресцеїну і вносять її в пару над пробіркою, в якій нагрівають суміш досліджуваного розчину, підкисленого H_2SO_4 , з PbO_2 .

РЕАКЦІЇ ІОДИД(І) АНІОНІВ

1. Аргентум нітрат осаджує іодид-аніони у вигляді жовтого осаду AgI , який розчиняється в розчинах натрій тіосульфату та ціанідів металів, проте не розчиняється дією розчину аміаку (на відміну від AgCl і AgBr).

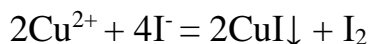
2. Розчин калій перманганату та інші окисники окиснюють іодид-аніони до йоду:



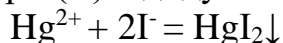
який екстрагується бенzenом, толуеном, хлороформом та ін. органічними розчинниками, забарвлюючи шар органічного розчинника в червоно-фіолетовий колір.

3. Плюмбум нітрат осаджує іодид іони у вигляді PbI_2 , який розчиняється при нагріванні. Ця реакція (реакція “золотого дощичку”) описана вище як реакція для виявлення плюмбум-катіонів.

4. Солі Cu^{2+} осаджують аніони іодиду у вигляді білого осаду купрум(І) іодиду



5. Дією надлишку солей меркурій(ІІ)-іонів іодид аніони можна виявити, одержавши червоний осад меркурій(ІІ) іодиду:



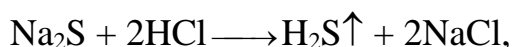
РЕАКЦІЇ СУЛЬФІД(ІІ) АНІОНІВ

Більшість сульфідів металічних елементів у воді розчиняється дуже погано. Добре розчинними є лише сульфіди катіонів І та ІІ груп. Через те, що сульфідна кислота є дуже слабкою, її солі у водних розчинах сильно гідролізуються і тому мають сильно лужне середовище ($\text{pH}=13$).

1. Аргентум нітрат осаджує сульфід-аніони у вигляді осаду чорного кольору Ag_2S , нерозчинного в розчинах аміаку, проте розчинного в 2 н нітратній кислоті при нагріванні.

2. Солі кадмію утворюють із S^{2-} -аніонами осад жовтого кольору (CdS), розчинний в кислотах, тому осаджувати його слід із нейтральних чи слабкокислих розчинів.

3. Більшість кислот розкладають сульфіди з виділенням гідроген сульфіду:



який можна виявити за характерним запахом або за почорнінням смужки фільтрувального папірця, змоченого розчином $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, і піднесеного до отвору пробірки.

4. Сульфід-аніони можна виявити осадженням стибій(III)-катіонами (оранжевий осад) чи іншими катіонами III – V груп.

Після вивчення всіх реакцій на аніони II аналітичної групи в окремому зошиті заповнити таблицю № 10 (наведено приклад заповнення)

Таблиця 10.

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реактиви Назва та формула	Аніони та спостереження			
	Cl^-	I^-	Br^-	S^{2-}
Груповий реактив $AgNO_3$
Дія окисників	Утворення Br_2	-

Аналіз суміші аніонів II групи

Аналіз суміші аніонів II групи виконують дробно-систематичним методом.

1. Сульфід-аніони можна виявити в присутності інших аніонів цієї групи любою з описаних вище реакцій.

2. Щоб визначити у розчині хлорид-аніони поступають так. Осаджують галогенід-аніони аргентум нітратом як описано вище для Cl^- , і обробляють відділений осад 10 %-ним розчином $(NH_4)_2CO_3$. Суміш центрифугують і виявляють в центрифугаті Cl^- аніони підкисленням його 2 н розчином HNO_3 .

3. Іодид-аніони відкривають реакцією окиснення калій перманганатом, калій нітритом чи іншими окисниками. Успіх приносить і реакція “золотого дощичку”.

4. Для виявлення бромід-аніонів в присутності I^- останні відділяють використовуючи різну розчинність аргентум галогенідів. ($DP_{AgCl}=1,7 \cdot 10^{-10}$; $DP_{AgBr}=3,3 \cdot 10^{-13}$; $DP_{AgI}=8,5 \cdot 10^{-17}$). Приймаючи до уваги, що константа утворення діамінаргентум(I) становить $1,08 \cdot 10^7$, можна вирахувати, що $AgCl$ розчиняється в розбавлених розчинах NH_3 , $AgBr$ – в концентрованих, а AgI не розчиняється і в концентрованих розчинах аміаку. Отже, якщо суміш аргентум галогенідів обробити 2 н розчином аміаку, аргентум хлорид і аргентум бромід перейдуть в розчин, аргентум іодид залишиться в осаді.

Методика визначення. Досліджуваний розчин підкислюють 2 н розчином нітратної кислоти і осаджують галогенід-аніони аргентум нітратом. Перевіривши повноту осадження, осад відділяють центрифугуванням і обробляють 2 н розчином NH_3 . Відокремивши центрифугат, підкислюють його декількома краплями 2 н HNO_3 і окиснюють бромід-аніони калій перманганатом, після чого екстрагують утворений бром бенzenом.

Забарвлення органічного розчинника в жовто-оранжевий колір є свідченням наявності в досліджуваному розчині бромід-аніонів.

Загальна характеристика аніонів III групи

Аніони III групи (нітрат, нітрит і ацетат) групового реактиву не мають. Переважна більшість солей аніонів III групи добре розчиняється у воді. Важкорозчинним є лише димеркурій(I) ацетат. Досить обмежено розчиняються аргентум нітрит та аргентум ацетат.

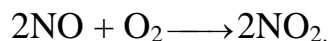
Нітрат- і нітрит-аніони проявляють окиснювальні властивості, NO_2^- , крім того, ще й відновні. Усі аніони III групи є безбарвними.

РЕАКЦІЇ НІТРАТ(І) АНІОНІВ

1. Мідь у середовищі сульфатної кислоти при дії на NO_3^- виділяє нітроген(II) оксид:



Під впливом кисню повітря безбарвний нітроген(II) оксид перетворюється в бурий нітроген діоксид:

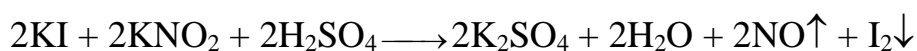


Подібно реагує з міддю і NO_2^- -аніон.

2. Дифеніламін $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ в сильнокислому середовищі під впливом нітрат-аніонів синіє. Для виконання досліду в пробірку до 1-2 краплин досліджуваного розчину додають 1-2 краплини дифеніламіну (розчин у концентрованій H_2SO_4 !). При наявності NO_3^- з'являється інтенсивно-синє забарвлення. Аналогічно взаємодіє з дифеніламіном і NO_2^- , тому заважає визначенню. Так само діють на дифеніламін інші окисники.

РЕАКЦІЇ НІТРИТ(І) АНІОНІВ

1. Іодид-аніони окиснюються нітрит-аніонами в кислому середовищі до йоду:



Останній можна виявити за побурінням розчину (з концентрованих розчинів випадає темно-бурій осад). Чутливість реакції збільшиться, якщо йод екстрагувати 0,5-1 мл бензену, або за допомогою крохмалю, який від йоду синіє. В розбавлених розчинах нітрат-аніони з I^- не реагують.

2. Сульфанілова кислота і α -нафтиламін з нітрит-аніонами утворюють азобарвник яскраво-червоного кольору. Для виконання реакції в пробірку додають по 1 краплині розчинів сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну (1 % розчини в 30 %-вій CH_3COOH) і 1 краплину досліджуваного розчину.

3*. Сечовина окиснюється нітрит-аніонами до азоту, що супроводиться інтенсивним виділенням безбарвного, без запаху газу. Ця реакція використовується для видалення з досліджуваного розчину аніонів NO_2^- .

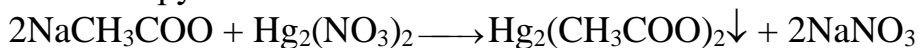
4. NO_2^- -аніони можна виявити за знебарвленням калій перманганату в кислому середовищі (за відсутності інших відновників) в результаті окисно-відновної реакції., в якій нітрит-аніони окиснюються до нітрат-іонів.

5. Дифеніламін $C_6H_5 - NH - C_6H_5$ в сильнокислому середовищі (конц. H_2SO_4 !) під впливом нітрит-аніонів синіє (за відсутності NO_3^- та інших окисників).

6. Мідь у середовищі сульфатної кислоти при дії на NO_2^- виділяє нітроген(II) оксид.

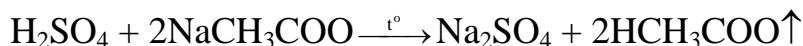
РЕАКЦІЇ АЦЕТАТ(І) АНІОНІВ

1. Димеркурій(I) нітрат осаджує ацетат-аніони у вигляді кристалічного осаду сіруватого кольору

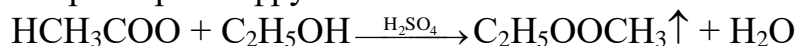


Осад розчиняється від надлишку димеркурій(I) нітрату та при нагріванні.

2. Розчин 2 н сульфатної кислоти витісняє ацетатну з її солей, яку легко можна розпізнати за запахом.



2. (Демонстраційний дослід) При дії на розчин, що містить ацетат-аніони концентрованої сульфатної кислоти і спирту етанолу, утворюється естер етилацетат з характерним фруктовим запахом:



Для виконання реакції до декількох краплин досліджуваного розчину додають по 3-4 краплини концентрованої сульфатної кислоти та спирту. Суміш обережно нагрівають, після чого виливають в стакан з холодною водою. Етилацетат виявляють за характерним запахом.

4. Ферум(III) хлорид з ацетат-аніонами утворює комплекс червоного кольору, який при розведенні і нагріванні розкладається з випаданням в осад основної солі $Fe_3(OH)_2O_3(CH_3COO)$ бурого кольору.



Реакція відбувається в нейтральному середовищі і за відсутності аніонів, що осаджують Fe^{3+} (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-}).

Після вивчення всіх реакцій на аніони III аналітичної групи в окремому зошиті заповнити таблицю № 11 (наведено приклад заповнення)

Аналіз суміші аніонів III групи

Його здійснюють дробним методом.

1. Проба на нітрат- і нітрит-аніони. Дією дифеніламіну в окремій пробі виявляють нітрат- і нітрит-аніони. Якщо проба позитивна, виявляють NO_3^- і NO_2^- окремими реакціями.

2. Виявлення нітриту. NO_2^- виявляють реакцією з іодид-аніонами або сульфаніловою кислотою і α -нафтиламіном. Після виявлення нітрит-аніонів їх розкладають дією насиченого розчину сечовини в кислому середовищі. (Обов'язково слід перевіряти повноту виділення NO_2^-).

3. Нітрат-аніони виявляють після видалення NO_2^- , використовуючи реакції з міддю чи дифеніламіном.

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реактиви Назва та формула	Аніони та спостереження		
	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-
дифеніламін	синє забарвлення	синє забарвлення	-

Лабораторне заняття № 9**Тема. Контрольний аналіз суміші аніонів I-III аналітичних груп****Мета і завдання**

1. Узагальнити та оцінити уміння та навички проведення аналізу розчину на вміст аніонів
2. Виконати аналіз суміші аніонів та заповнити таблицю 12.
3. Виконати індивідуальне завдання

Опрацювати контрольні питання

1. Поняття про окисно-відновні реакції.
2. Характеристика калій перманганату як окисника. Продукти відновлення калій перманганату в залежності від рН середовища.
3. Характеристика гідроген пероксиду як окисника.
4. Характеристика калій хромату як окисника.
5. Властивості станум(II) хлориду як відновника в якісному аналізі.
6. Окисно-відновний потенціал як міра сили окисника.
7. Вплив реакцій осадження на величину окисно-відновного потенціалу.
8. Вплив реакцій комплексоутворення на величину окисно-відновного потенціалу
9. Вплив рН на величину окисно-відновного потенціалу.
10. Величина окисно-відновного потенціалу і напрям реакцій окиснення-відновлення.

Аналіз суміші аніонів виконується дробним методом. Групові реактиви використовуються лише для того, щоб встановити, яких груп аніони наявні в розчині.

Попередні дослідження суміші аніонів.

1) **Встановлення рН розчину.** Якщо досліджуваний розчин дає кислу реакцію ($pH \leq 2$), в ньому відсутні аніони летких і нестійких кислот: NO_2^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} . Крім того, у кислому середовищі не може співіснувати пара аніонів: I^- - NO_2^- .

Якщо реакція розчину лужна, ці аніони можуть бути в розчині.

2) **Проба на виділення газів.** До досліджуваної кристалічної солі додають 3-4 краплини 2 н розчину H_2SO_4 . Якщо не виділяються газові

бульбашки тоді суміш трохи нагрівають. Якщо виділяється газ (CO_2 , SO_2 , NO_2), його слід проаналізувати за запахом: а) CO_2 – безбарвний газ без запаху, викликає помутніння вапнякової води; б) SO_2 – газ із запахом горлої сірки, викликає знебарвлення забарвлених розчинів KMnO_4 та I_2 ; в) NO_2 – червоно-бурий газ із характерним різким запахом, під час пропускання його крізь розчин KI виділяється вільний йод

3) **Проба на аніони-окисники.** До 2-3 краплин досліджуваного розчину додають 1 краплину розчину дифеніламіну. Якщо з'являється синє забарвлення, в розчині є нітрат- або нітрит-аніони.

4) **Проба на аніони-відновники.** До 2-3 краплин розчину додають 1 краплину 2 н розчину H_2SO_4 і 2-3 краплини розчину калій перманганату. Якщо він знебарвлюється, в розчині можуть бути аніони SO_3^{2-} , S^{2-} , Br^- , I^- і, можливо, Cl^- .

4) **Проба на аніони I групи.** До 2-4 краплин нейтрального або слабо лужного ($\text{pH} \approx 7-9$) розчину додають 2-4 краплини розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ або BaCl_2 . Утворення осаду засвідчує наявність в досліджуваному розчині аніонів I групи.

5) **Проба на аніони II групи.** До 2-4 краплин розчину додають 2-4 краплини розчину AgNO_3 і 2-3 краплини 2 н розчину нітратної кислоти. Утворення осаду вказує на наявність аніонів II групи.

Далі аніони виявляють в окремих пробах так, як було описано при аналізі окремих груп аніонів. При цьому слід пам'ятати, що виявленню сульфід-аніона заважає аніон S^{2-} . Одночасна їх наявність можлива лише в лужному середовищі. В цьому випадку, виявивши сульфід-аніон, осаджують аніони груповим реактивом і, промивши осад, обробляють його розчином KMnO_4 в кислому середовищі. Знебарвлення перманганат-аніонів обумовлюється наявністю у розчині SO_3^{2-} .

Таблиця 12.

*Результати аналізу суміші аніонів
I-III аналітичних груп*

Іон	Реактив	Спостереження	Висновок*

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 10

Тема. Аналіз сухої речовини

Мета і завдання

1. Підсумувати знання та уміння проведення якісних реакцій по ідентифікації невідомої речовини
2. Отримати невідому речовину та провести якісний аналіз
3. Одержати результати та оформити в робочому журналі

Опрацювати контрольні завдання

1. У семи пробірках містяться розчини калій сульфіту, хлориду та йодиду, аргентум нітрату, ферум(III) хлориду. Запропонуйте спосіб визначення кожної речовини за допомогою тільки названих розчинів.

2. У восьми пронумерованих пробірках містяться розчини ферум (III) та кальцій хлоридів, калій, хром (III) та амоній, ферум (II) сульфатів, натрій гідроксиду, калій карбонату, натрій силікату та нітратної кислоти. Визначити вміст кожної пробірки, не використовуючи додаткових реактивів.

3. У шести пронумерованих пробірках містяться розведені розчини барій гідроксиду, магній та ферум (II) сульфатів, натрій карбонату, кальцій нітрату та нітратної кислоти. Не користуючись іншими реактивами, визначте вміст кожної з пробірок.

4. У семи пронумерованих пробірках містяться розчини: калій, кальцій та амоній хлоридів, калій та алюміній сульфатів, натрій гідроксиду та карбонату. Не користуючись додатковими реактивами, визначте вміст кожної пробірки.

5. У пробірках без написів містяться сухі речовини: натрій хлорид, ферум (III) хлорид, барій нітрат, калій сульфат, купрум(II) сульфат, кальцій карбонат, натрій сульфід, калій перманганат. Визначте кожну речовину, взявши до уваги: колір, розчинність у воді і кислотах, забарвлення полум'я та зміну при нагріванні.

Хід аналізу сухої речовини

Для аналізу твердої речовини відбирають її 0,2 – 0,5 г, подрібнюють у фарфоровій ступці і, після подрібнення, розділяють на три частини: для аналізу на вміст катіонів, на вміст аніонів і для повторних дослідів.

Попередні дослід

1. Речовину випробовують на розчинність. Якщо речовина не розчиняється у воді навіть при нагріванні, її розчиняють у розчині 2 н ацетатної чи хлоридної кислоти. За результатами дослідження розчинності роблять висновок про іони, які можуть бути в розчині.

2. Аналізують забарвлення, запах розчину, а також його рН. Якщо розчин має нейтральну, або слабокислу реакцію, в ньому відсутні катіони стибію, стануму і бісмуту, які в нейтральному або слабокислому розчині сильно гідролізуються. Якщо розчин має лужну реакцію, в ньому відсутня більшість катіонів III-V груп, які при цьому осаджуються.

3. Дослідження по забарвленню полум'я. Невелику кількість твердої невідомої речовини змочують кількома краплями концентрованої HCl,

вносять її на графітовому стержні або дротині у безбарвне полум'я пальника і спостерігають забарвлення.

4. Після проведення попередніх досліджень розчини аналізують на катіони і аніони.

5. Після виявлення катіона й аніона складають формулу досліджуваної солі.

Відкриття катіонів

Аналіз невідомої сполуки найкраще розпочинати з виявлення катіону. Наявність деяких з них свідчить про відсутність ряду аніонів і таким чином полегшує подальший аналіз.

1) Після переведення солі в розчин аналіз розпочинають з виконання проби на наявність іонів важких металів (катіонів II-V груп). Для цього на 2-3 краплини досліджуваного розчину діють розчином Na_2CO_3 . Відсутність осаду показує на відсутність у розчині катіонів II-V груп. В цьому випадку розчин аналізують на катіони I групи. При наявності осаду виявляють катіони II-V груп.

2) До 2-3 краплин досліджуваного розчину, в якому є катіони II-V груп, додають однаково кількість розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_3 і NH_4Cl . Якщо при цьому осад не утворюється, в розчині відсутні катіони III-V груп. Розчин аналізують на катіони I – III груп. Якщо осад утворюється, в розчині є катіони III-V груп.

3) До 2-3 краплин досліджуваного розчину додають такий самий об'єм 2 н розчину HCl . Якщо осад при цьому не утворюється, в розчині немає катіонів V групи.

4) Щоб встановити наявність катіонів IV групи до 2-3 краплин досліджуваного розчину, в якому немає катіонів V групи, додають 1 краплину 2 н розчину хлоридної кислоти і пропускають в нього гідроген сульфід. Якщо при дії груповими реактивами на V і IV групи осадів не утворилось, розчин аналізують на катіони III групи.

Відкриття аніонів

Розпочинають, виходячи з даних, отриманих у попередніх дослідженнях. Виявивши катіони, необхідно проаналізувати, які аніони утворюють із знайденими катіонами розчинні солі. Тим самим коло можливих аніонів значно звужується. Наприклад, якщо встановлено наявність у розчині плюмбум(II)-іона, в цьому розчині не може бути аніонів SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , які з плюмбум-катіонами утворюють важкорозчинні солі.

Наступним кроком в роботі є встановлення, до яких груп належать наявні в розчині аніони, що виконується за допомогою групових реактивів так, як це описано вище. Після цього встановлюють, які саме з аніонів встановленої групи є в розчині так, як описано при аналізі аніонів.

Протокол результатів аналізу сухої речовини

Речовина 1.

- 1) Забарвлення речовини: _____
- 2) Речовина розчиняється
у воді _____
у кислотах _____
- 3) Розчин має рН _____, отже середовище _____
- 4) Дія _____ в середовищі _____ показує, що до складу речовини можуть входити катіони ____ групи. Дія _____ в середовищі _____ засвідчує наявність у речовині аніонів ____ групи.
- 5) Відкриття катіонів ____ групи та аніонів ____ групи виконувалось за допомогою характерних реакцій:

Іон	Реактив	Спостереження	Висновок
			Досліджувана сполука має формулу _____ та назву

Речовина 2.

- 1) Забарвлення речовини: _____
- 2) Речовина розчиняється
у воді _____
в кислотах _____
- 3) Розчин має рН _____, отже середовище _____
- 4) Дія _____ в середовищі _____ показує, що до складу речовини можуть входити катіони ____ групи.

Дія _____ в середовищі _____ засвідчує наявність у речовині аніонів _____ групи.

5 Відкриття катіонів _____ групи та аніонів _____ групи виконувалось за допомогою характерних реакцій

Іон	Реактив	Спостереження	Висновок
			Досліджувана сполука має формулу _____ та назву _____

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 11

Підсумкова модульна контрольна робота № 2. «Окисно-відновні процеси та процеси комплексоутворення»

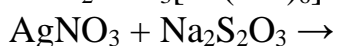
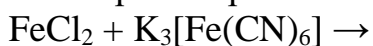
Теоретичні питання

- Правила підбору коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях методом напів-реакцій
- Використання рівняння Нернста для розрахунків потенціалів окисно-відновних пар
- Вплив різних факторів на величину окисно-відновного потенціалу
- Залежність напряму окисно-відновної реакції від стандартного окисно-відновного потенціалу.
- Використання окисно-відновних реакцій для виявлення аніонів.
- Характеристика важливих окисників і відновників, їх властивості під час проходження окисно-відновних процесів.

Практичні завдання

1. Вказати координаційне число центрального атома, заряд комплексного іону сполуках. Дати їм назви $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

2. Завершити рівняння реакції утворення комплексних сполук:



3. В приведених комплексних сполуках вказати заряди внутрішньої і зовнішньої сфери. Дати назви сполукам $K[Ag(CN)_2]$, $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$

4. Записати вираз для константи дисоціації комплексних сполук:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$, магній тетрагідроксоцинкат(II);.

5. Написати формули таких комплексних сполук: калій гексахлороплатинат(IV); тетраамінокобальт(II) хлорид

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ ПРАВИЛА ТА ПОРЯДОК ЗВАЖУВАННЯ НА АНАЛІТИЧНИХ ТЕРЕЗАХ

1. Приступаючи до зважування, необхідно мати при собі лабораторний журнал і ручку для запису результатів зважування.
2. Зважування завжди слід розпочинати з перевірки зрівноваження терезів. Якщо терези не зрівноважені, необхідно звернутися до викладача або лаборанта. Самостійне настроювання аналітичних терезів **забороняється!**
3. Вмикати терези слід при закритих бокових шторках. Вмикати чи вимикати терези (відкривати або закривати аретир) завжди треба плавним і повільним поворотом ручки. *Предмет для зважування і різноважки встановлюють на шальки тільки при вимкнених терезах (при закритому аретирі).* Предмет для зважування треба ставити на ліву шальку, а різноважки - на праву, починаючи з найбільшої за масою з наступним зменшенням їх маси. Різноважки більшої маси розташовують у центрі шальок. Гирі слід брати тільки пінцетом. На аналітичних терезах рівноваги досягають, використовуючи міліграмові різноважки, якими управляють ручками - лімбами гирьового механізму.
4. Масу зваженого предмета визначають як суму мас різноважок від більшої до меншої, а також значень шкали лімбів і оптичної шкали. Тільки після запису маси зваженого предмета шальки терезів розвантажують.
Зважування слід виконувати у такій послідовності:
5. Терези вмикають і через 10-20 с за положенням нульової позначки шкали перевіряють стан зрівноваження. Якщо нульова позначка шкали не співпадає з відліковою рисою, то її положення корегують ручкою встановлення нуля. Терези вимикають.
6. Предмет, який зважують, встановлюють на ліву шальку терезів. На праву шальку встановлюють різноважки, сумарна маса яких орієнтовно близька до маси предмета.
7. Терези вмикають для з'ясування, яка шалька переважає. Підбір різноважок на шальці повинен бути таким, щоб їх сумарна маса не перевищувала масу предмета на 1 г. Для більш швидкого виконання цієї операції предмет зважують на технічних терезах.
8. Коли досягають правильного набору різноважок на шальці, зрівноваження терезів продовжують здійснювати за допомогою механізму підбору міліграмових різноважок. Під час роботи з різноважками не забувають вимикати терези.
9. Зважування буде виконаним, якщо терези зрівноважені в межах шкали відліку міліграмів.
10. Результат зважування реєструють у лабораторному журналі і вимикають терези.

ПРАВИЛА ВИКОНАННЯ РОЗРАХУНКІВ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ВИМІРЮВАНЬ

Значущі цифри та правила заокруглення

Експериментальні дані та результати розрахунків у хімічному аналізі прийнято виражати лише *значущими цифрами*. Значущими називають усі достовірно відомі цифри плюс перша з недостовірних. Тому результати слід заокруглювати до першої недостовірної цифри.

При оцінці недостовірності результатів вимірювань необхідно враховувати реальні можливості методу чи методики. Як статистичний критерій може виступати, наприклад, стандартне відхилення або довірчий інтервал. У випадку відсутності таких відомостей, недостовірність приймають рівною ± 1 в останній значущій цифрі.

Якщо за першою недостовірною цифрою слідує цифра 5, то результат заокруглюють до найближчого парного числа. Наприклад, число 10,245 слід заокруглити до 10,24, а число 10,255 — до 10,26.

Рекомендується заокруглювати кінцевий результат після виконання всіх арифметичних дій.

Нулі, що стоять на початку числа, завжди не значущі і лише вказують на місце коми в десятковому дробі. Наприклад, число 0,0002 містить лише одну значущу цифру. Нулі, що стоять між цифрами, завжди значущі. Наприклад, у числі 0,306 є три значущі цифри.

Нулі в кінці числа можуть бути значущими та не значущими. Наприклад, у числі 4000,0 п'ять значущих цифр. Нулі в кінці цілого числа можуть означати значущу цифру, а можуть вказувати на порядок величини. Наприклад, у числі 70 значущих цифр може бути одна (7) або дві (7 та 0). У таких випадках з метою запобігання невизначеності слід представити число у *нормальному вигляді*, тобто у вигляді добутку числа, яке містить лише значущі цифри, на 10^n , де n – так званий *порядок* числа. Наприклад, якщо в числі 600 одна значуща цифра, то його слід записати як $6 \cdot 10^2$, якщо три — $6,00 \cdot 10^2$.

Надалі нулі в кінці числа вважаємо значущими, а *порядок* числа вказуватимемо, використовуючи його нормальний вигляд.

Додавання і віднімання. Значимість суми або різниці визначається значимістю числа з *найменшою кількістю десяткових знаків*. Так, при додаванні чисел 28,3; 5,1 та 0,46 значимість суми визначається недостовірністю числа 5,1, тому її значення 33,88 слід заокруглити до десятих: 33,9.

Числа, які містять степені, перетворюють, зводячи показники степенів доданків *до найбільшого*. Наприклад, при додаванні чисел $6,0 \cdot 10^{-2}$ і $2,5 \cdot 10^{-3}$ їх потрібно звести до чисел одного (другого) порядку, тобто представити як $6,0 \cdot 10^{-2}$ і $0,25 \cdot 10^{-2}$. Найменшу кількість десяткових знаків (один) має перший доданок. Тому в результаті ($6,25 \cdot 10^{-2}$) слід залишити один десятковий знак: $6,2 \cdot 10^{-2}$.

Множення та ділення. Для оцінки значимості добутку (або частки) зазвичай користуються таким правилом: *кількість значущих цифр* у добутку чисел (або частці) визначається їх кількістю у числі з *найменшою 7 кількістю значущих цифр*. Наприклад: $2,56 / 2,3 = 1,1130. \approx 1,1$; $0,004 / 2,34 = 0,01709... \approx 0,02$; $2,4$

Піднесення до степеня. При піднесенні числа до степеня відносна недостовірність результату збільшується у число разів рівне показнику степеня. Наприклад, при піднесенні до квадрату вона подвоюється, до кубу – потроюється. Кількість значущих цифр при піднесенні до квадрату не збільшується. Наприклад: $1,22 = 1,44 \approx 1,4$.

Отримання квадратного кореня. Відносна недостовірність результату отримання кореня вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого виразу, тому в деяких випадках після отримання кореня кількість значущих цифр збільшується. Наприклад, $2,00 = 1,414$. В отриманому результаті недостовірним є третій знак після коми (відносна недостовірність числа 2,00 становить $1 \cdot 10^{-2}$, а результату – $1 \cdot 10^{-2}/2 \approx 0,005$). Значущих десяткових знаків у результаті на один більше, ніж у підкореновому виразі.

Логарифмування. При логарифмуванні кількість значущих цифр у дробовій частині мантиси (кількість *значущих десяткових знаків*) дорівнює кількості *значущих цифр* у не степеневій частині числа, що стоїть під знаком логарифма. Наприклад, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$ (один значущий десятковий знак), $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$ (два значущі десяткові знаки), $\lg 3,13 \cdot 10^{-2} = -1,504$. Абсолютна недостовірність логарифма приблизно в 2,5 рази менша відносної недостовірності числа під логарифмом. Наприклад, якщо логарифм відомий з точністю $1 \cdot 10^{-2}$, то відносна похибка величини під знаком логарифма не менша, ніж $2,5 \cdot 10^{-2}$. При розрахунку антилогарифмів у не степеневій частині результату *залишають стільки значущих цифр*, скільки *значущих десяткових знаків* було у виразі під знаком антилогарифма (у *показнику степеня*). При цьому кількість значущих цифр зазвичай зменшується. Наприклад, $\text{antlg} 10,23 = 10^{10,23} = 1,698... \cdot 10^{10} \approx 1,7 \cdot 10^{10}$; $\text{antlg} (-5,7) = 10^{-5,7} = 1,995... \cdot 10^{-6} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ (*Примітка*: жирним шрифтом виділено значущі цифри).

Під час проведення хімічного аналізу не обмежуються одиничним визначенням, а виконують, як правило, декілька паралельних визначень для одного й того ж зразка за однакових умов. Середній результат паралельних визначень називається результатом аналізу і позначається *x* або *c*. Відхилення результату аналітичного визначення від істинного значення (μ) вимірюваної величини називається похибкою визначення.

За характером та походженням похибки поділяють на три групи:

1) **промахи** - це грубі похибки, які значно змінюють результат аналізу. Причиною промахів є порушення методики аналізу, некомпетентність аналітика та недбалість у роботі. Промахи практично не можливо виправити;

2) **випадкові похибки** - невизначені за знаком і величиною і практично не передбачені. Ці похибки можуть бути компенсовані додатковим числом паралельних визначень. Випадкові похибки впливають на **відтворюваність** аналітичного визначення. Відтворюваність характеризує ступінь наближення

результатів одиничних визначень або ж відхилення окремих результатів відносно середнього арифметичного. Відтворюваність встановлюють за допомогою статистичної обробки результатів визначень;

3) **систематичні похибки** - постійні за знаком і приблизно однакові за величиною. Ці похибки можуть бути передбачені і попереджені за допомогою порівняння результатів аналізу кількома різними методами, використання стандартних зразків (еталонів).

Для встановлення похибки визначення (вимірювання) розраховують абсолютну і відносну похибку визначення (вимірювання).

Абсолютна похибка Δ визначається як різниця між справжнім результатом x (дає викладач) та одержаним значенням y : $\Delta = x_{\text{спр}} - y_{\text{знайд}}$.

Відносна похибка розраховується як відношення абсолютної похибки до справжнього значення: $\alpha, \% = \frac{\Delta}{x_{\text{спр}}} \cdot 100\%$

Відносна похибка не має знака.

ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Титриметричні методи аналізу базуються на титруванні, тобто приливанні порціями певного об'єму чи маси стандартного розчину (розчину з точно відомою концентрацією), необхідного для проведення реакції з невідомою кількістю досліджуваної речовини. Термін "титрування" походить від слова "титр". Титром називають масу речовини в 1 мл розчину. Як правило, титрування проводять за допомогою бюреток. Якщо об'єм і концентрація стандартного (робочого) розчину відомі, можна за хімічною реакцією розрахувати кількість речовини, яку визначають.

Залежно від типу реакції, яка відбувається при титруванні, розрізняють такі титриметричні методи:

а) кислотно-основного титрування (нейтралізації); б) окиснення-відновлення; в) осадження; г) комплексоутворення.

Для проведення розрахунків у титриметричному аналізі використовують такі рівняння:

1. *Маса речовини* в розчині (в г): $m = C_{\text{екв}} \cdot V \cdot M_{\text{екв}}$, де $C_{\text{екв}}$ - концентрація розчину, моль екв/л, V - об'єм розчину, л, $M_{\text{екв}}$ - молярна маса еквівалента розчиненої речовини.

2. *Закон еквівалентів*. Добуток концентрації (в моль еквівалентах/л) та об'єму для двох речовин, що реагують, є однаковим $C_{\text{екв}1} \cdot V_1 = C_{\text{екв}2} \cdot V_2$. Із закону еквівалентів концентрацію досліджуваної речовини можна розраховувати за формулою $C_{\text{екв}2} = \frac{C_{\text{екв}1} \cdot V_1}{V_2}$

Алгоритм характеристики методу титриметричного аналізу

1. Основне рівняння методу (взаємодія між робочим розчином і досліджуваною речовиною)

2. Умови титрування (температура, середовище).
3. Способи титрування (пряме, зворотнє, непряме).
4. Титрант, його хімічна формула, назва. Молярна маса еквівалента. Методика приготування його розчину.
5. Вихідна речовина, хімічна формула, назва, молярна маса еквівалента. Методика приготування розчину вихідної речовини. Розрахунок концентрації.
6. Стандартизація титранту. Рівняння реакцій, розрахунок концентрації.
7. Індикатор методу, його назва, класифікація. Фіксування кінця титрування. Можливі рівняння реакцій.
8. Приклади аналізу досліджуваної речовини. Хімічні рівняння реакцій, формули для розрахунку концентрації, маси, масової частки досліджуваної речовини.

Методи кислотно-основного титрування (нейтралізації)

АЛКАЛІМЕТРІЯ

В основі методу кислотно-основного титрування лежить реакція взаємодії кислот і основ (реакція нейтралізації). Залежно від сили кислот і основ можливі такі випадки:

- а) взаємодія сильних кислот з лугами;
- б) взаємодія слабких кислот з лугами;
- в) взаємодія слабких основ із сильними кислотами;
- г) взаємодія слабких основ із слабкими кислотами.

Останній випадок кислотно–основної взаємодії характеризується відсутністю скачка на кривій титрування: в процесі титрування рН розчину змінюється поступово (в системі постійно створюється буферний розчин), індикатор змінює своє забарвлення не різко, тому такий вид взаємодії на практиці не використовується.

Робочі розчини. В методі нейтралізації робочими розчинами є розчини сильних кислот (ацидометрія) і лугів (алкаліметрія). Найчастіше використовуються розчини хлоридної кислоти та натрій гідроксиду. Концентрації робочих розчинів у методі нейтралізації, як правило становлять 0,1 моль еkv./л (розчини є децинормальними). Цими методами можна визначати кількісний вміст кислот, основ, кислих і основних солей, солей, що гідролізують. Використовують рН-індикатори згідно з кривими титрування.

Лабораторне заняття № 12
Тема. Приготування робочого розчину КОН
та вихідної речовини $H_2C_2O_4$

Мета і завдання

1. Самостійна робота з теми «Хімічний посуд та способи приготування розчинів»
2. Приготувати робочий розчин алкаліметрії методом приблизної наважки
3. Приготувати розчин вихідної речовини оксалатної кислоти методом точної наважки
4. Розрахувати концентрацію розчину вихідної речовини

Опрацювати контрольні питання

1. Який мірний посуд відноситься до точного та неточного вимірювального посуду
2. Яким способом готують розчини NaOH, HCl, оксалатної кислоти і бури
3. На чому проводять зважування кристалічних речовин під час приготування розчинів за точною і за приблизною наважкою
4. Що таке титр, одиниці вимірювання титру.
5. Що таке молярна концентрація еквівалента. Одиниці її вимірювання
6. Робочі розчини методу нейтралізації. Способи їх приготування.
7. Які сполуки називають вихідними речовинами методу нейтралізації. Для чого їх використовують. Вимоги до вихідних речовин.
8. Яким способом готують розчини з вихідних речовин. Методи приготування і формули для розрахунку концентрації
9. Формули для розрахунку концентрації розчинів, приготовлених за точною наважкою
10. У якому посуді проводять титрування
11. Яким мірним посудом відміряють об'єми робочого і досліджуваного розчинів під час титрування
12. Замалювати в робочому журналі такий хімічний посуд: мірна колба, мірний стакан ємністю 250 мл, мірний стакан ємністю 50 мл, мірний циліндр, колба конічна (Ерленмеєра), скляна лійка, бюретка, пробірка, годинникове скло.

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Приготування 100 мл 0,1 н розчину КОН. Для приготування 100 мл 0,1 н розчину необхідно зважити $m = 0,1 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль-екв/л} \cdot 56 \text{ г/моль-екв} = 0,56 \text{ г}$ КОН.

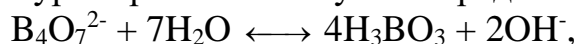
Робочий розчин КОН не можна приготувати шляхом безпосереднього розчинення точної наважки КОН (сполука не відповідає вимогам, поставленим до вихідних речовин), його концентрацію встановлюють додатково, тому наважку КОН беруть на технічних терезах, а розчин готують у мірному циліндрі.

Приготування розчину КОН. На технічних терезах у стаканчику місткістю 50 мл зважте приблизно 0,5 – 0,7 г КОН, долийте близько півстаканчика дистилляту і розмішуйте паличкою до повного розчинення луку. Розчин переллїть в мірний циліндр місткістю 100 мл, ополосніть стаканчик дистиллятом і приєднайте цю воду до розчину в циліндрі. Доведіть об'єм розчину в циліндрі до 100 мл і перенесіть у попередньо підготовлену склянку.

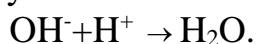
Маса порожнього стаканчика, г (m_1)	
Маса стаканчика з КОН, г (m_2)	
Маса наважки КОН, г ($m_2 - m_1$)	

В методах нейтралізації для стандартизації робочих розчинів як вихідні речовини використовують оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в алкаліметрії) та буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – натрій тетраборат (в ацидиметрії). Ці речовини відповідають вимогам, поставленим до вихідних речовин.

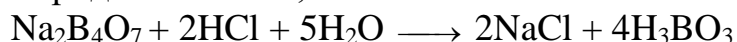
Внаслідок гідролізу бури її розчин має лужне середовище:



завдяки чому його можна титрувати кислотами згідно рівняння:



У молекулярному вигляді рівняння реакції, що відбувається при взаємодії розчинів бури та хлоридної кислоти, можна записати так:



Як видно з приведеного рівняння реакції, молярна маса еквівалента бури дорівнює: $\frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 381,22 = 190,61 \text{ г/моль екв}$.

Реакцію, що відбувається при взаємодії розчину оксалатної кислоти та натрій гідроксиду, можна записати так: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Як видно з приведеного рівняння реакції, молярна маса еквівалента оксалатної кислоти дорівнює: $\frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 126 = 63 \text{ г/мольекв}$.

Приготування 100 мл 0,1 н розчину вихідної речовини оксалатної кислоти. Для приготування 250 мл 0,1 н розчину оксалатної кислоти необхідно зважити

$$m = 0,1 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль-екв/л} \cdot 63 \text{ г/моль-екв} = 0,63 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Приготування розчину оксалатної кислоти. Для цього стаканчик зважте спочатку на технічних, а потім на аналітичних терезах. Запишіть у робочий зошит результати зважування. Зваживши стаканчик, насипте в нього 0,6 – 0,8 г

оксалатної кислоти і зважте стаканчик з оксалатною кислотою спочатку на технічних терезах, а потім точніше - на аналітичних. При зважуванні на аналітичних терезах сіль в стаканчик не досипайте і не відсипайте з нього.

До наважки оксалатної кислоти додайте приблизно половину стаканчика дистилляту і розмішуйте чистою паличкою до повного розчинення солі. Одержаний розчин кількісно перенесіть у мірну колбу місткістю 100 мл. Для цього у попередньо вимиту і ополіснуту дистиллятом мірну колбу вставте лійку, обережно, щоб не впала краплина розчину з палички, перенесіть її в лійку і, торкаючись носиком стаканчика палички, переливайте розчин із стаканчика в мірну колбу. Паличку перенесіть у стаканчик, ополосніть її та стаканчик і так само перенесіть промивні води у мірну колбу. Ополіскування стаканчика проведіть двічі. Розчин доведіть у колбі до мітки (за нижнім меніском), обережно краплинами доливаючи дистиллят. Закривши колбу пробкою, перемішайте розчин і перенесіть його в підготовлену склянку, попередньо прополоскавши її 5-10 мл одержаного розчину оксалатної кислоти. Розрахуйте концентрацію (моль екв/л) стандартного розчину оксалатної кислоти за рівнянням:

$$C_{\text{екв}} = \frac{m_{\text{кислоти}}}{V_{\text{заг}} \cdot M_{\text{екв.кислоти}}} =$$

Розраховану концентрацію робочого розчину оксалатної кислоти запишіть на етикетці склянки. Результати зважувань і розрахунків запишіть у таблицю:

Приблизна маса стаканчика на технічних терезах, г	Точна маса стаканчика на аналітичних терезах, г m_1	Приблизна маса стаканчика з кислотою на технічних терезах, г	Точна маса стаканчика з кислотою на аналітичн. терезах, г m_2	Точна маса кислоти, г $m_2 - m_1$	Точна $C_{\text{екв}}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, моль екв/л

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 13

Тема. Визначення маси оцтової кислоти в розчині

Мета і завдання

1. Співбесіда з теми «Встановлення концентрації розчину лугу та контрольне визначення маси оцтової кислоти»
2. Методом титрування встановити точну концентрацію робочого розчину КОН і розрахувати його концентрацію за законом еквівалентів
3. Приготувати розчин контрольного зразку оцтової кислоти

4. Провести титрування розчину оцтової кислоти розчином лугу в присутності індикатора фенолфталеїну
5. Розрахувати масу оцтової кислоти у виданому розчині і визначити помилку аналізу

Опрацювати контрольні питання

1. Закон еквівалентів, використання його за результатами титрування. Навести математичний вираз закону еквівалентів.

2. Яку роль грає розчин бури в титриметричному аналізі? Який індикатор використовують під час титрування бури кислотою? Який зовнішній ефект при цьому відбувається у кінці титрування?

3. Який мірний посуд використовують для титрування?

4. Назвати основні кислотно-основні індикатори. Вказати їх показник рТ. Визначити в якому середовищі змінюють своє забарвлення фенолфталеїн та лакмус.

5. Формули, за якими розраховують концентрацію лугу та кислоти за результатами титрування.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахувати масу натрій гідроксиду в 250 мл 0,5 М розчину.

2. Яка маса сульфатної кислоти міститься в 150 мл 0,2 н розчину?

3. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента і титр 0,1 М розчину H_2SO_4 .

4. Розрахувати титр 0,01 н розчину H_2SO_4 .

5. Яку наважку NaOH необхідно взяти, щоб на титрування її витрачалось 22,00 мл розчину HCl ($T_{HCl/NaOH} = 0,003514$ г/мл)?

6. Який об'єм хлоридної кислоти витратиться на титрування 15 мл 0,045 н розчину барій гідроксиду?

7. 0,1 М розчин CH_3COOH відтитрований 0,1 М розчином NaOH на 90%. Розрахувати рН одержаної суміші.

8. На аналітичних терезах зважили 0,1844 г медичного препарату, що містить кристалогідрат оксалатної кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, розчинили у воді і провели титрування 0,1012 М робочим розчином натрій гідроксиду. На титрування було витрачено 21,02 мл робочого розчину. Визначити масову частку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ у препараті.

9. Який з приведених нижче індикаторів краще всього взяти для титрування 0,1 н розчину CH_3COOH 0,1 н розчином натрій гідроксиду?

1)-тимолфталеїн, рТ=9.8 2)-фенолфталеїн, рТ=9 3)-лакмус, рТ=7

4) -метиловий оранжевий, рТ=4 5)-метиловий червоний, рТ=5,5

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Встановлення концентрації розчину КОН. Для цього в колби Ерленмеєра внесіть піпеткою Мора по 10 мл розчину оксалатної кислоти, додайте по 2-4 краплини розчину фенолфталеїну і титруйте з бюретки розчином КОН до появи блідо рожевого забарвлення.

Одержавши три близьких значення об'єму КОН, що пішов на титрування $H_2C_2O_4$, розрахуйте концентрацію розчину КОН за рівнянням:

$$C_{KOH} = \frac{C_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH(сер)}} =$$

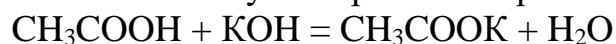
Розраховану концентрацію КОН запишіть на етикетці відповідної склянки.

№ досліду	Аліквота $H_2C_2O_4$, мл	Об'єм КОН, мл	Середній об'єм КОН, мл	$C_{екв}$ КОН, моль екв/л
1 титрування				
2 титрування				
3 титрування				
4 титрування				

Контрольний аналіз. Визначення маси оцтової кислоти

Розчин контрольної задачі отримайте в мірну колбу на 100 мл, доведіть дистильованою водою до мітки і перемішайте. Відберіть піпеткою Мора 10 мл цього розчину, перенесіть у конічну колбу для титрування, потім додайте 2-3 краплини фенолфталеїну і титруйте робочим розчином калій гідроксиду до появи блідо рожевого забарвлення розчину, яке не зникає з часом. [!] **Дайте відповідь, чому?**

Реакція між оцтовою кислотою і лугом протікає за рівнянням:



З рівняння видно, що молярні маси еквівалентів реагуючих речовин дорівнюють молярним масам цих речовин.

Відмітьте об'єм лугу, що пішов на титрування і запишіть у таблицю. Проведіть титрування ще двічі, розрахуйте середнє значення об'єму лугу і масу оцтової кислоти в 100 мл розчину за формулою

$$m_{CH_3COOH} = \frac{C_{еквKOH} \cdot V_{KOH} \cdot M_{еквCH_3COOH} \cdot V_{р-нуCH_3COOH}}{A_{CH_3COOH}} =$$

_____ , 2

$C_{еквKOH}$ - молярна концентрація еквівалента КОН, моль екв/л

V_{KOH} - середній об'єм розчину КОН, який витратили на титрування, мл

$M_{\text{еквCH}_3\text{COOH}}$ - молярна маса еквівалента оцтової кислоти, г/моль екв

$V_{\text{р-нуCH}_3\text{COOH}}$ - об'єм розчину кислоти в колбі, 0,1 л

$A_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ - аліквотний об'єм оцтової кислоти, що взяли для титрування, мл

У викладача чи лаборанта отримайте справжній результат маси оцтової кислоти у контрольному зразку, розрахуйте абсолютну і відносну похибки аналізу.

Справжній результат _____

$\Delta =$ _____

$\alpha, \% =$ _____

Результати титрування і розрахунків занесіть до таблиці:

№ досліду	Аліквота CH_3COOH , мл	Об'єм КОН, мл	Середній об'єм КОН, мл	Маса оцтової кислоти, г	Δ	$\alpha, \%$
1 титрування						
2 титрування						
3 титрування						

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 14

Тема. Визначення масової частки натрій гідрокарбонату і натрій карбонату у суміші

Мета і завдання

1. Ознайомитись з відео за посиланням
https://www.youtube.com/watch?v=lKN7MY7NP_E

2. Визначити масові частки натрій гідрокарбонату і натрій карбонату в суміші.

Опрацювати контрольні питання

1. Написати хімічні реакції, які відбуваються в певні послідовності під час титрування суміші солей натрій гідрокарбонату і натрій карбонату.

2. Основні характеристики та властивості кислотно-основних індикаторів. Константа дисоціації, роказник титрування, інтервал переходу метилового оранжевого, метилового червоного, лакмусу, фенолфталеїну.

3. Поняття про кінцеву точку титрування і точку еквівалентності. Способи фіксування кінцевої точки титрування в методах кислотно-основного титрування.

4. Розрахунки молярної маси еквівалента в методах кислотно-основної взаємодії.

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Титрування натрій карбонату в суміші з натрій гідрокарбонатом.

Отримайте розчин задачі, що містить суміш солей в мірній колбі на 100 мл. Дистильованою водою розведіть до позначки і ретельно перемішайте. У три колби Ерленмеєра внесіть піпеткою Мора по 20 мл приготовленого розчину, додайте по 1-2 краплини фенолфталеїну і повільно титруйте з бюретки розчином хлоридної кислоти до знебарвлення розчину. Запишіть об'єм кислоти у робочий журнал із позначкою V_1 . Це та кислота, що витрачена на титрування натрій карбонату за першим ступенем.

Титрування натрій гідрокарбонату.

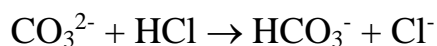
До знебарвленого розчину в конічній колбі додайте 1-2 краплі метилоранжу і, не доливаючи розчин кислоти в бюретку титруйте розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого кольору індикатора в помаранчевий. Запишіть загальний об'єм кислоти, витрачений на титрування V_2 . Це той об'єм, який витрачений на титрування натрій карбонату за двома ступенями і натрій гідрокарбонату

Титрування проводять тричі.

№ досліду	Аліквота контрольної задачі, мл	Об'єм HCl, мл	
		V_1	V_2
1 титрування			
2 титрування			
3 титрування			
Середнє значення			

Розрахунки.

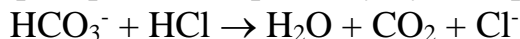
Знебарвлення фенолфталеїну вказує, що всі карбонати з розчину було переведено у гідрокарбонати:



Таким чином, вміст карбонатів можна обчислити за формулою:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_1(\text{HCl}) \cdot C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100\% \cdot V_{\text{колби}} / A =$$

Зміна забарвлення метилоранжу з жовтого до червоного, вказує, що всі гідрокарбонати з розчину було переведено у вугільну кислоту:



Оскільки розчин містив гідрокарбонати, які були там з самого початку, і ті гідрокарбонати, що утворилися внаслідок нейтралізації карбонатів, тому вміст гідрокарбонатів у розчині задачі обчислюється так

$$w(\text{NaHCO}_3) = (V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})) \cdot C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{NaHCO}_3) \cdot 100\% \cdot V_{\text{колби}} / A =$$

Результати розрахунків занесіть до таблиці:

Масова частка солі в суміші, %		Δ	α , %
$w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$			
$w(\text{NaHCO}_3)$			

Підпис викладача

Лабораторне заняття №15

Підсумкова модульна контрольна робота №3. «Методи кислотно-основного титрування»

Кожен варіант контрольної роботи містить два теоретичних завдання, три розрахункові задачі та два завдання експериментального характеру. Теоретичне питання вимагає від студента повної відповіді з прикладами і рівняннями всіх можливих хімічних реакцій. Оцінюється кожне у 10 балів. Розрахункові задачі оцінюються у 20 балів кожна. За кожну правильну відповідь експериментального завдання студент отримує 10 балів.

Контрольна робота вважається виконаною, якщо студент отримав не менше 61% від максимально можливих балів.

Теоретичні питання

1. Класифікація методів титриметричного аналізу.
2. Посуд, в якому готують розчини. Навести приклади точного та приблизного вимірювального посуду.
3. Способи вираження концентрації розчинів: молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента, титр. Навести формули для обчислення. Одиниці вимірювання
4. Спосіб вираження молярної концентрації розчину через відомий титр. Навести формулу для розрахунку.

5. Спосіб вираження молярної концентрації розчину через масу речовини. Навести формулу для розрахунку.
6. Масова частка речовини у розчині. Навести формулу. Одиниці вимірювання
7. Вихідні речовини, вимоги до них. Як готують розчини з вихідних речовин?
8. Способи приготування титрованих розчинів: за точною наважкою, з фіксаналу. Які ваги і мірний посуд використовують для *зважування* речовин та в якому мірному посуді *готують* розчин?
9. Розчини з встановленим титром, способи їх приготування: за приблизною наважкою. Які ваги та мірний посуд використовують для *зважування* речовин та в якому мірному посуді *готують* розчин?
10. Закон еквівалентів, використання його за результатами титрування. Навести математичний вираз закону еквівалентів.
11. Що є робочим розчином при визначенні маси лугу у розчині? Який індикатор для цього використовують?
12. Який мірний посуд використовують для титрування?
13. Назвати основні кислотно-основні індикатори. Вказати їх показник рТ. Визначити в якому середовищі змінюють своє забарвлення фенолфталеїн та лакмус.
14. Правило вибору індикаторів.
15. Титрування кислотами і основами. Типи кривих титрування.
16. Кислотна і H^+ - помилки титрування методу нейтралізації.
17. Основна і OH^- - помилки титрування методу нейтралізації
18. Іонна теорія індикаторів.
19. Хромофорна теорія індикаторів.

Практичне завдання

1. Побудувати криву титрування 100 мл досліджуваного розчину.
2. Розрахувати помилку титрування.

Алгоритм побудови кривої титрування

- а) розрахувати рН того розчину, який титрують (досліджуваного розчину)*
- б) розрахувати рН досліджуваного розчину до точки еквівалентності в який додано 10; 50; 90; 99; 99,9 мл титранта*
- в) розрахувати рН розчину в точці еквівалентності*
- г) розрахувати рН розчину, який титрують після точки еквівалентності (додано 100,1; 101; 110 мл титранта)*
- д) визначити межі рН початку і кінця скачка титрування*
- е) визначити який індикатор краще підходить для даного титрування*
- ж) визначити помилку титрування за умовою задачі*

Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрії)

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ

[!] Як розраховують молярні маси еквівалентів окисників і відновників? В перманганометрії робочим розчином є розчин KMnO_4 . Функцію індикатора виконує сам перманганат-аніон, надлишок якого надає розчинові малиново-червоного забарвлення. KMnO_4 на світлі поступово розкладається, тому не може слугувати вихідною речовиною. Як вихідна речовина в перманганометрії найчастіше використовується оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Метод, як правило, використовується для визначення відновників шляхом прямого титрування.

Лабораторне заняття № 16

Тема. *Приготування робочого розчину калій перманганату і розчину вихідної речовини оксалатної кислоти*

Мета і завдання

1. Опитування з теми «Окисно-відновні процеси. Молярні маси окисників і відновників».
2. Приготувати робочий розчин перманганометрії методом розведення
3. Приготувати розчин вихідної речовини оксалатної кислоти та розрахувати його концентрацію

Опрацювати контрольні питання

1. Молярна маса еквівалента окисників і відновників. Написання окисно-відновних напів-реакцій.
2. Процеси окиснення і відновлення. Поняття про окисника і відновника
3. Робочі розчини перманганометрії, способи їх приготування і встановлення титру.
4. Вихідні речовини перманганометрії, способи їх приготування. Молярна маса еквівалента, основні реакції
5. Молярна маса еквівалента калій перманганату у різних середовищах.
6. Робочі розчини перманганометрії, способи їх приготування і встановлення титру
7. Описати хімічні процеси, які відбуваються під час титрування методом перманганометрії:
 - а) взаємодія калій перманганату з вихідною речовиною у кислому середовищі
 - б) взаємодія калій перманганату з калій йодидом у кислому середовищі
 - в) взаємодія калій перманганату з ферум(II) сульфатом у кислому середовищі
 - г) взаємодія калій перманганату з калій нітритом у кислому середовищі

Розрахувати молярні маси еквівалентів для таких речовин в окисно-відновному титруванні. Написати іонно-електронні рівняння

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ як окисника в кислому середовищі;
2. I^- при окисненні до I_2 ;
3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в реакції з I_2 ;

4. NH_4NO_2 при окисненні в перманганатометрії
5. K_2CrO_4 як окисника в кислому середовищі
6. HNO_3 при відновленні до NO ;
7. H_2O_2 в реакції із KI
8. H_2O_2 в реакції KMnO_4 .
9. KMnO_4 при відновленні у кислому середовищі хлорид –іонами
10. KMnO_4 при відновленні у нейтральному середовищі хлорид –іонами

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Приготування 100 мл 0,05 н робочого розчину калій перманганату. Молярна маса еквівалента калій перманганату становитиме $1/5$ молярної маси.

[!] Попередньо розрахуйте, який об'єм 1 н розчину калій перманганату необхідно відміряти для приготування 100 мл 0,05 н розчину:

Мірним циліндром відміряйте необхідний об'єм 1 н розчину калій перманганату, перенесіть в циліндр ємністю 100 мл і доведіть дистильованою водою до позначки. Одержаний розчин перенесіть в попередньо підготовлену склянку.

Приготування 100 мл 0,05 н розчину оксалатної кислоти. Молярна маса еквівалента оксалатної кислоти становитиме $1/2$ молярної маси.

[!] Попередньо розрахуйте яку наважку оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необхідно взяти для приготування 100 мл 0,05 н розчину.

На аналітичних терезах в стаканчику на 50 мл зважте розраховану наважку оксалатної кислоти, розчиніть її, доливши приблизно половину стаканчика дистильованої води, розчин кількісно перенесіть у мірну колбу місткістю 100 мл, доведіть його об'єм до мітки дистиліагом, вміст колби добре перемішайте і перенесіть розчин у відповідну склянку, попередньо ополіснучи її 5-10 мл одержаного розчину оксалатної кислоти.

Концентрацію розчину обраховують за формулою:

$$C_{\text{екв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} = \frac{m_{\text{кислоти}}}{V \cdot M_{\text{екв}(кислоти)}} =$$

Результати зважувань і розрахунків заносять до таблиці:

	Зважування на технічних вагах	Зважування на аналітичних вагах	Маса оксалатної кислоти, г $m_1 - m_2$	$C_{H_2C_2O_4}$ МОЛЬЕКВ/Л
Маса порожнього стаканчика, г m_1				
Маса стаканчика з кислотою, г m_2				

Підпис викладача

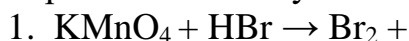
Лабораторне заняття № 17
Тема. Стандартизація розчину $KMnO_4$ та
визначення маси нітрит-аніонів у розчині

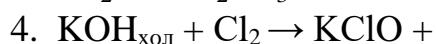
Мета і завдання

1. Опитування «Встановлення концентрації калій перманганату і маси нітрит-аніонів у розчині»
2. Методом титрування оксалатної кислоти встановити точну концентрацію калій перманганату
3. Приготувати контрольний розчин калій нітриту
4. Визначити масу нітрит-аніонів у розчині методом зворотнього титрування

Опрацювати контрольні питання

1. Умови проведення реакцій у перманганатометрії, температура, середовище, індикатори
2. Розрахунки за результатами титрування: концентрації розчину, титру, титру за досліджуваною речовиною, маси і масової частки
3. Хід аналіз на визначення маси і масової частки нітрит-іонів у розчині. Мірний посуд, умови титрування, порядок титрування, розрахунки.
4. Способи підбору коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях: метод електронного балансу і метод напівреакцій.





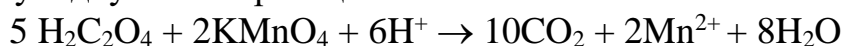
[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Калій перманганат повільно окиснює органічні речовини, розчинені у воді, концентрація його розчину поступово змінюється, тому її визначати рекомендується безпосередньо перед виконанням аналізу.

Встановлення концентрації розчину KMnO_4 . В три колби Ерленмеєра на 100 мл піпеткою відміряйте по 10 мл розчину оксалатної кислоти, додайте в кожну з них по 10 мл 2 н розчину H_2SO_4 (відміряйте циліндром), нагрійте вміст колб на електричній плитці приблизно до 70°C і титруйте гарячі розчини розчином калій перманганату до появи слабкого малинового забарвлення. У колбі при цьому відбувається реакція:



[!] Слід мати на увазі, що при нагріванні до 100°C оксалатна кислота розкладається, тому не можна допускати, щоб розчини закипіли!

Розрахуйте середнє значення об'єму розчину калій перманганату, що пішов на титрування оксалатної кислоти, розрахуйте концентрацію калій перманганату і запишіть її на етикетці склянки.

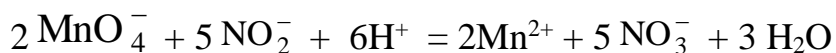
$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{сер KMnO}_4}} =$$

Результати визначення і розрахунки занесіть до таблиці:

№ досліду	Аліквота розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мл	Об'єм розчину KMnO_4 , мл	Середній об'єм KMnO_4 , мл	Концентрація KMnO_4 , моль екв/л
1 титрування				
2 титрування				
3 титрування				

Контрольний аналіз. Визначення маси нітрит-аніонів у розчині

Визначення базується на окисненні нітрит-аніонів аніонами перманганату в кислому середовищі за таким іонним рівнянням:



В кислому середовищі нітрیتی розкладаються: $2 \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, тому при прямому титруванні нітритів у кислому середовищі можливі їх втрати внаслідок розкладання. Щоб цього уникнути, визначення проводять або шляхом зворотного титрування, додаючи до визначуваної проби зразу надлишок розчину калій перманганату і титруючи останній робочим розчином оксалатної кислоти, або зміною послідовності додавання реактивів. Даний аналіз проводять другим способом: в колбу для титрування вносять розчин калій перманганату, підкислюють його розчином сульфатної кислоти і титрують розчином контрольної проби.

Молярна маса еквівалента натрій нітриту становитиме $1/2$ молярної маси.

У мірну колбу вмістом 100 мл отримайте контрольний розчин солі нітриту і доведіть об'єм колби до мітки дистиліатом. Розчин перемішайте і перенесіть в попередньо підготовлену склянку.

Для титрування відберіть аліквоту (10 мл) робочого розчину калій перманганату, додайте до нього 10 мл 2 н розчину H_2SO_4 (відміряють циліндром), суміш нагрійте на електричній плитці до $40-50^\circ\text{C}$ і повільно титруйте її розчином контрольного зразка до зникнення забарвлення калій перманганату. Масову частку нітрит-аніона вирахуйте за рівнянням:

$$m_{(\text{NO}_2^-)} = \frac{C_{(\text{KMnO}_4)} \cdot V_{(\text{KMnO}_4)} \cdot M_{\text{екв}(\text{NO}_2^-)} \cdot V_{(\text{NaNO}_2)_{\text{заг.}}}}{V_{(\text{NaNO}_2)_{\text{сер.}}}} =$$

де: $V_{(\text{NaNO}_2)_{\text{сер.}}}$ – середній об'єм розчину визначуваного зразка, що пішов на титрування 10 мл розчину калій перманганату; $V_{(\text{NaNO}_2)_{\text{заг.}}}$ - об'єм контрольного розчину, 100 мл

Перевіривши у викладача правильність одержаного результату, розраховують абсолютну та відносну похибки визначення.

Справжній результат _____

$\Delta =$ _____

$\alpha, \% =$ _____

Результати аналізу і розрахунків занесіть до таблиці:

№ досліду	Об'єм розчину KMnO_4 , мл	Об'єм розчину NaNO_2 , мл	Середній об'єм NaNO_2 , мл	$m_{(\text{NO}_2^-)}$, г	Δ	α , %
1 титрування						
2 титрування						
3 титрування						

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 18

Тема. Приготування робочого розчину натрій тіосульфату та розчину вихідної речовини калій дихромату

Мета і завдання

- Опитування «Приготування розчинів натрій тіосульфату та калій дихромату»**
- Методом точної наважки приготувати розчин вихідної речовини
- Методом приблизної наважки приготувати розчин робочого розчину
- Розрахувати концентрацію калій дихромату

Опрацювати контрольні питання

- Умови проведення реакцій у іодометрії
- Розрахунки за результатами титрування: концентрації розчину, титру, титру за досліджуваною речовиною, маси і масової частки
- Розрахунки молярної маси еквіваленту калій дихромату, йодиду, йоду у окисно-відновних реакціях.
- Мірний посуд, умови приготування робочих розчинів та вихідних речовин у фодометрії, розрахунки.

[!] Заповнити пропуски

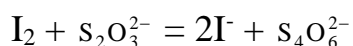
Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Приготування 100 мл 0,02 н робочого розчину натрій тіосульфату

При титруванні йоду тіосульфатом як індикатор використовують крохмаль. Реакція йоду з крохмалем є дуже чутливою, тому достатньою є концентрація робочого розчину 0,02 моль екв/л.

Взаємодія йоду з тіосульфат-аніонами відбувається за такою схемою:



Тіосульфат-аніон в цій реакції втрачає 1 електрон, тому молярна маса еквівалента натрій тіосульфату дорівнює його молекулярній масі

[!] Потрібно розрахувати наважку солі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, необхідну для приготування 100 мл 0,02 н розчину:

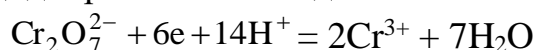
$$m_{\text{солі}} = C_{(Na_2S_2O_3)} \cdot V_{(Na_2S_2O_3)} \cdot M_{\text{екв.}(Na_2S_2O_3)} = \underline{\hspace{10cm}}$$

На технічних терезах у стаканчику зважте розраховану масу солі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, розчиніть її дистильованою водою, розчин перенесіть у мірний циліндр і доведіть його об'єм дистилатом до 100 мл. Одержаний розчин перемішайте і перенесіть у підготовлену склянку.

Маса порожнього стаканчика, г (m_1)	
Маса стаканчика з $Na_2S_2O_3$, г (m_2)	
Маса солі $Na_2S_2O_3$, г ($m_2 - m_1$)	

Приготування 100 мл 0,02 н розчину вихідної речовини калій дихромату

У кислому середовищі дихромат-аніон відновлюється за рівнянням:



Оскільки дихромат-аніон приєднує при цьому 6 електронів, молярна маса еквівалента калій дихромату становитиме $1/6 M(K_2Cr_2O_7)$.

[!] Для приготування 100 мл 0,02 н розчину калій дихромату потрібно розрахувати наважку солі за формулою:

$$m_{\text{солі}} = C_{(K_2Cr_2O_7)} \cdot V_{(K_2Cr_2O_7)} \cdot M_{\text{екв.}(K_2Cr_2O_7)} = \underline{\hspace{10cm}}$$

На аналітичних терезах в стаканчику місткістю 50 мл зважте наважку $K_2Cr_2O_7$ з точністю до 0,0001 г, розчиніть її доливанням дистильованої води, розчин кількісно перенесіть у мірну колбу місткістю 100 мл і доведіть об'єм розчину до мітки дистилатом. Розчин добре перемішайте і перенесіть у підготовлений посуд, попередньо ополіснучи приготовленим розчином. За величиною наважки вирахуйте концентрацію розчину.

$$C_{\text{екв.}}(K_2Cr_2O_7) = \underline{\hspace{10cm}}$$

Маса стаканчика на технічних терезах, г	Маса стаканчика на аналітичних терезах, г m_1	Маса стаканчика з сіллю на технічних терезах, г	Маса стаканчика з сіллю на аналітичних терезах, г m_2	Маса калій дихромату, г $m_2 - m_1$	$C_{K_2Cr_2O_7}$ мольекв/л

Розраховану концентрацію розчину запишіть на етикетці склянки.

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 19

Тема. Стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату та іодометричне визначення Cu^{2+} в солях

Мета і завдання

1. Опитування «Стандартизація розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом»
2. Встановити точну концентрацію натрій тіосульфату.
3. Приготувати контрольний розчин солі мідного купоросу
4. Розрахувати масову частку купрум(II) сульфату в суміші

Опрацювати контрольні питання

1. Суть методу іодометричного титрування. Робочі розчини та способи їх приготування.
2. Способи титрування в іодометрії. Пряме титрування і непряме титрування методом заміщення. Роль натрій йодиду в іодометрії.
3. Молярні маси еквівалентів калій дихромату, йоду, натрій тіосульфату, купрум(II) сульфату.
4. Способи фіксації кінцевої точки титрування в методах окисно-відновного титрування. Класифікація індикаторів: специфічні індикатори і окисно-відновні індикатори. Навести приклади.
5. Характеристики окисно-відновних індикаторів. Окисно-відновний потенціал та реакції які при цьому відбуваються.

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Як відомо, калій дихромат може безпосередньо реагувати з натрій тіосульфатом, однак ця реакція відбувається нестехіометрично, тому пряме титрування дихромат-аніонів тіосульфатом не використовується. Для цього використовується непряме титрування (метод заміщення). При цьому відбувається реакція: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Іод, що виділився в еквівалентній кількості до дихромату, титрують стандартним розчином натрій тіосульфату за схемою: $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Як індикатор застосовують свіжовиготовлений 1%-вий розчин крохмалю: при взаємодії крохмалю з іодом утворюється сполука синього кольору.

Хід роботи

У колбу для титрування внесіть по 10 мл 5 %-ного розчину NaI та 2 н розчину сульфатної кислоти (відмірюйте мірним циліндром)*. Додайте аліквотний об'єм (10 мл) стандартного розчину калій дихромату (відміряйте піпеткою Мора) і через 2-3 хв титруйте робочим розчином натрій тіосульфату до переходу забарвлення в світло-жовте (солом'яне). Після цього додайте 1-2 краплини розчину крохмалю і продовжуйте титрувати до знебарвлення розчину. (Майте на увазі, що в процесі титрування утворюються Cr³⁺-катіони, тому розчин в кінці титрування стане не безбарвним, а матиме слабе зеленувате забарвлення).

[!] Одержавши не менше 3 близьких даних титрування, розраховують $V_{\text{сер}}$ та концентрацію розчину тіосульфату:

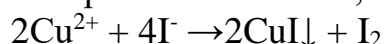
$$C_{\text{екв Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} =$$

№ досліду	Аліквота розчину K ₂ Cr ₂ O ₇ , мл	Об'єм розчину Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Середній об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Концентрація Na ₂ S ₂ O ₃ , моль екв/л
1 титрування				
2 титрування				
3 титрування				

* Якщо при змішуванні розчинів NaI та H₂SO₄ виділився іод (розчин побурів), до нього перед додаванням калій дихромату додають краплинами розчин калій тіосульфату до знебарвлення.

Контрольний аналіз Іодометричне визначення Cu²⁺ в солях

Стандартний окисно-відновний потенціал пари Cu²⁺/Cu⁺ становить +0,16 В, тоді як для пари I₂/2I⁻ він дорівнює +0,62 В. Якщо виходити з величин стандартних потенціалів, можна зробити висновок, що реакція



повинна проходити справа наліво. Насправді вона відбувається в напрямку зліва направо. Пояснюється це тим, що Cu⁺-катіон утворює важкорозчинну сполуку CuI (ДР=1·10⁻¹²). Внаслідок малої активності Cu⁺ в розчині, співвідношення Cu²⁺/Cu⁺ стає великим, що призводить до помітного зростання рівноважного потенціалу пари Cu²⁺/Cu⁺ (за рівнянням Нернста).

Молярна маса еквівалента Cu²⁺ дорівнює атомній масі Cu. Якщо для аналізу взято мідний купорос CuSO₄·5H₂O, то правильно розрахуйте молярну масу еквівалента цієї солі.

Хід роботи

[!] Для приготування 100 мл 0,02 н розчину мідного купоросу необхідно взяти:

$$m_{\text{солі}} = C_{(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \cdot V_{(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \cdot M_{\text{екв}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \underline{\hspace{10em}}$$

На аналітичних терезах в стаканчику зважте розраховану наважку зразка досліджуваної речовини, розчиніть його додаванням дистильованої води, розчин кількісно перенесіть в мірну колбу місткістю 100 мл, додайте 10 мл 2 н розчину H_2SO_4 (для попередження гідролізу) і доведіть його об'єм до мітки дистиліатом. З одержаного розчину піпеткою відбиріть 10 мл в колбу для титрування, додайте 10 мл розчину KI (відмірюйте циліндром) і через 2-3 хв титруйте робочим розчином тіосульфату. Одержавши з декількох значень (не менше трьох) середнє, розрахуйте масову частку іонів Cu^{2+} в зразку солі за рівнянням:

$$W_{(Cu^{2+})}, \% = \frac{C_{(Na_2S_2O_3)} \cdot V_{(Na_2S_2O_3)} \cdot M_{екв(Cu^{2+})} \cdot V_{заг.}}{m_{солі} \cdot A} \cdot 100\% =$$

= _____

Отримавши справжній результат контрольного аналізу у викладача чи лаборанта, вирахуйте абсолютну та відносні похибку визначення.

Справжній результат _____

$\Delta =$ _____

$\alpha, \% =$ _____

Результати контрольного аналізу занесіть до таблиці:

№ досліду	Аліквота розчину солі Cu^{2+} , мл	Об'єм розчину $Na_2S_2O_3$, мл	Середній об'єм $Na_2S_2O_3$, мл	$W_{(Cu^{2+})}, \%$	Δ	$\alpha, \%$
1 титрування						
2 титрування						
3 титрування						

Підпис викладача

Методи осадового титрування і комплексоутворення

Методи осадження основані на використанні реакцій, продуктами яких є малорозчинні сполуки.

Ці методи застосовують досить рідко, оскільки осади часто утворюються досить повільно, особливо біля точки еквівалентності; осади здатні адсорбувати іони, які є у розчині, і тому наприкінці титрування неможливо побачити різкої зміни кольору індикатора.

На даний час найбільше використання одержали методи, в яких утворюються малорозчинні солі аргентуму - *аргентометрія*: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX} \downarrow$
солі димеркурію - *меркурометрія*: $\text{Hg}_2^{2+} + \text{X}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{X}_2 \downarrow$

Методи, в яких використовують як робочий розчин калій роданід (KSCN) або амоній роданід (NH_4SCN) - *роданометрія*: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow$.

АРГЕНТОМЕТРІЯ

Визначають цим методом вміст галогенід-іонів. Робочий розчин – 0,02-0,05 н розчин аргентум нітрату AgNO_3 . В продажу цієї солі з класифікацією "х.ч." немає, тому робочий розчин готують за приблизною наважкою. Зберігають розчин в темних склянках. Точну концентрацію розчину аргентум нітрату встановлюють за розчином вихідної речовини натрій хлориду. Як індикатори, в аргентометрії використовують розчин калій хромату K_2CrO_4 (метод Мора) або речовини, здатні адсорбуватися на утвореному осаді (адсорбційні індикатори) у методі Фаянса.

Лабораторне заняття № 20

Тема. *Визначення маси хлорид-іонів методом Мора*

Мета і завдання

1. Самостійна робота з теми «Встановлення концентрації і маси хлорид іонів методом Мора»
2. Приготувати розчин вихідної речовини аргентометрії за точною наважкою
3. Встановити концентрацію робочого розчину аргентум нітрату за розчином вихідної речовини
4. Провести контрольне визначення на вміст хлорид-іонів методом Мора

Опрацювати контрольні питання

1. Робочий розчин аргентометрії. Приготування і стандартизація за натрій хлоридом.
2. Індикатори аргентометрії. Фіксування кінцевої точки титрування.
3. Визначення галогенід-іонів методом Мора. Хімізм та розрахунки.
4. Визначення галогенід-іонів методом Фаянса. Хімізм та розрахунки.
5. Суть методу роданометрії. Встановлення точки еквівалентності методом Фольгарда.

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Приготування 100 мл 0,02 н розчину вихідної речовини NaCl.

[!] Розрахуйте наважку солі для приготування 100 мл 0,02 н розчину натрій хлориду:

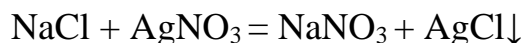
$$m_{NaCl} =$$

На аналітичних терезах в стаканчику зважте розраховану наважку солі, розчиніть її, доливши дистилляту, розчин кількісно перенесіть у мірну колбу місткістю 100 мл і доведіть об'єм розчину в ній до мітки. Добре перемішавши розчин, ополосніть ним підготовлену склянку і перелийте в неї приготовлений розчин вихідної речовини. Розрахуйте концентрацію одержаного розчину з точністю до 0,0002 г і запишіть її на етикетці склянки.

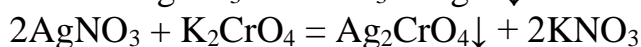
Маса стаканчика на технічних терезах, г	Маса стаканчика на аналітичних терезах, г m_1	Маса стаканчика з NaCl на технічних терезах, г	Маса стаканчика з NaCl на аналітичних терезах, г m_2	Маса NaCl, г $m_2 - m_1$	C_{NaCl} мольекв/л

Встановлення концентрації розчину $AgNO_3$. В три колби Ерленмеєра на 100 мл піпеткою відміряйте по 5 мл стандартного розчину NaCl, додайте в кожен з них по 3 краплини індикатору K_2CrO_4 і титруйте жовтий розчин робочим розчином $AgNO_3$ до появи *цегляного* забарвлення. У колбі при цьому відбуваються реакції:

до точки еквівалентності



після точки еквівалентності



Проведіть титрування тричі. Розрахуйте середнє значення об'єму розчину аргентум нітрату, що пішов на титрування натрій хлориду, розрахуйте концентрацію робочого розчину і запишіть її на етикетці склянки.

$$C_{AgNO_3} = \frac{C_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{V_{сер AgNO_3}} = \underline{\hspace{10cm}}$$

Результати визначення і розрахунки занесіть до таблиці:

№ досліду	Аліквота розчину NaCl, мл	Об'єм розчину AgNO ₃ , мл	Середній об'єм AgNO ₃ , мл	Концентрація AgNO ₃ , моль екв/л
1 титрування				
2 титрування				
3 титрування				

Контрольний аналіз. Визначення маси хлорид-аніонів у розчині

У мірну колбу вмістом 100 мл отримайте контрольний розчин солі хлориду і доведіть об'єм колби до мітки дистиллятом. Розчин перемішайте.

Для титрування відберіть аліквоту (5 мл) досліджуваного розчину, додайте до нього 3 краплини індикатора калій хромату і титруйте робочим розчином до появи цегляного забарвлення аргентум хромату. Масу хлорид-аніона вирахуйте за формулою:

$$m_{(Cl^-)} = \frac{C_{(AgNO_3)} \cdot V_{(AgNO_3)сер} \cdot M_{екв(Cl^-)} \cdot V_{(NaCl)заг.}}{V_{(Cl^-)}} =$$

Перевіряючи у викладача правильність одержаного результату, розраховують абсолютну та відносну похибки визначення.

Справжній результат _____

$\Delta =$ _____

$\alpha, \% =$ _____

Результати аналізу і розрахунків занесіть до таблиці:

№ досліду	Аліквота розчину NaCl, мл	Об'єм розчину AgNO ₃ , мл	Середній об'єм AgNO ₃ , мл	$m_{(Cl^-)}$ Г	Δ	$\alpha, \%$
1 титрування						
1 титрування						
1 титрування						

Підпис викладача

КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ

Комплексонометричні методи основані на взаємодії амінополікарбонових кислот (комплексонів) з катіонами металів з утворенням міцних безбарвних комплексів. Кінець титрування в комплексонометрії встановлюють за допомогою так званих металоіндикаторів — органічних реактивів, які утворюють з катіонами металів забарвлені комплекси. Серед комплексонів частіше використовують комплексон III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) або, як його ще називають, трилон Б – динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти.

Лабораторне заняття № 21

Тема. Визначення загальної твердості води методом трилонометрії

Мета і завдання

1. [!] Самостійна робота з теми «Комплексонометричне визначення твердості води»
2. Приготувати робочий розчин трилону Б методом точної наважки, з фіксацією або розведенням з більш концентрованого розчину.
3. Визначити сумарний вміст іонів кальцію(II) і магнію(II) та визначити загальну твердість досліджуваної води.

Опрацювати контрольні питання

1. Методи комплексонометричного титрування. Їх класифікація та хімічні реакції цих методів.
2. Робочі розчини методу меркуриметрії. Спосіб їх приготування та встановлення точної концентрації.
3. Індикатори меркуриметричного титрування. Кінцева точка титрування. Розрахунки за результатами титрування.
4. Комплексонометрія (трилонометрія). Робочі розчини та досліджувані іони цього методу.
5. Реакції, які відбуваються між робочим розчином та досліджуваними іонами комплексонометрії. Характеристика сполук – продуктів цієї взаємодії.
6. Характеристика метал-індикаторів. Реакції, які відбуваються між індикатором та досліджуваними іонами. Характеристика сполук - продуктів цієї реакції.
7. Кінцева точка титрування та точка еквівалентності методу комплексонометрії. Зовнішні ефекти, які спостерігаються при визначенні твердості води трилонометричним методом.
8. Твердість води, чим вона обумовлена, одиниці вимірювання твердості води. Формула для розрахунку твердості води у титриметрії.

Задачі.

1. Розрахуйте масову частку NaCl в розчині, якщо на титрування 20,88 мл цього розчину витрачено 20,76 мл 0,09830 н розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Обґрунтуйте вибір індикатору.

2. Наважку 5,0000 г технічної кухонної солі розчинили в воді, розчин довели в мірній колбі до 1000 мл. На титрування 20,00 см³ одержаного розчину витратили 27,88 мл 0,05 н розчину AgNO₃. Скільки NaCl (в %) міститься в зразку технічної солі? Який метод аналізу був застосований?

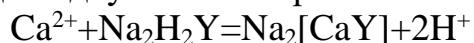
3. Скільки г KCl міститься в 250,00 мл розчину, якщо на титрування 25,00 мл його витрачено 34,00 мл 0,1050 н розчину AgNO₃? Який метод аналізу був застосований?

4. Для комплексонометричного аналізу препарату основного бісмут(III) нітрату приготували 200 мл розчину, в якому розчинили 0,1100 г препарату. На титрування цього розчину витратили 7,55 мл розчину EDTA з титром за Bi₂O₃ 0,01165 г/мл. Розрахуйте масу і масову частку (%) основного бісмут нітрату в вихідному препараті.

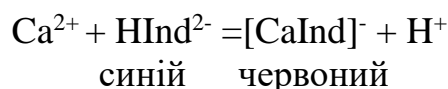
5. При комплексонометричному визначенні цинку в присутності індикатора еріохрома чорного Т на титрування 20,00 мл досліджуваного розчину витратили 15,00 мл 0,0250 н розчину EDTA. Визначте масу цинку в досліджуваному розчині.

Загальна твердість води зумовлена сумарним вмістом солей Кальцію та Магнію, який визначають трилонометрично. Метод оснований на титруванні проби води розчином двозаміщеної натрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б, комплексон III) у лужному середовищі (pH=10) з металохромним індикатором – еріохромом чорним Т (ЕХЧ).

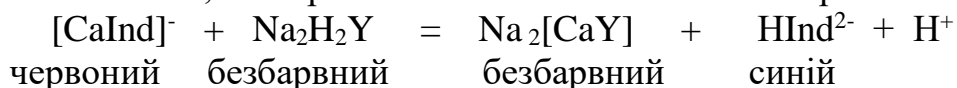
Трилон Б утворює з іонами кальцію і магнію в лужному середовищі безбарвні міцні комплексні сполуки. В усіх випадках реакція між трилоном Б і катіонами металів проходить у співвідношенні: 1 моль комплексону завжди реагує з 1 моль металу у випадку всіх дво- і тривалентних металів. Наприклад з іонами кальцію, взаємодія відбувається за рівнянням:



Ці ж катіони з багатьма органічними реактивами, як, наприклад, мурексид, еріохром чорний Т, метилтимоловий синій, кислотний хром синій та ін., утворюють забарвлені комплексні сполуки, проте стійкість їх менша, ніж комплексів з трилоном Б. Наприклад, з іонами кальцію і магнію утворюються комплекси винно-червоного кольору і взаємодія відбувається за рівнянням:



Під час титрування забарвлені комплекси іонів металів з ЕХЧ руйнуються і утворюються стійкіші, безбарвні комплекси іонів металів з трилоном Б.



Оскільки при pH=10 іони індикатора HInd²⁻ мають синє забарвлення, в точці еквівалентності спостерігається зміна забарвлення з винно-червоного на синє.

Твердість води вимірюється числом мілімоль еквівалентів катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в 1 л води.

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Приготування 100 мл 0,02 н робочого розчину комплексону.

Трилон Б кристалізується у вигляді двохводного кристалогідрату $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ця речовина є достатньо стійкою, тому робочий розчин трилону Б може бути приготовлений розчиненням точної наважки солі в певному об'ємі води. Для титрування розбавлених розчинів солей металів доцільно використовувати 0,02 н розчин трилону Б. Молярні маси еквівалентів трилону Б, а також іонів металів дорівнюють відповідно половині молярних мас трилону Б і катіонів. Молярна маса трилону Б дорівнює 372,2 г/моль.

[!] Розрахуйте молярну масу еквівалента трилону Б і наважку солі його двохводного кристалогідрату для приготування 100 мл 0,02 н розчину:

$$m_{\text{Тр.Б}} =$$

На аналітичних терезах в стаканчику зважте розраховану наважку трилону Б, розчиніть її, доливши дистилляту, розчин кількісно перенесіть у мірну колбу місткістю 100 мл і доведіть об'єм розчину в ній до мітки. Добре перемішавши розчин, ополосніть ним підготовлену склянку і перелийте в неї приготовлений розчин трилону Б. Розрахуйте концентрацію одержаного робочого розчину з точністю до 0,00002 г і запишіть її на етикетці склянки.

$$C_{\text{Тр.Б}} =$$

Маса стаканчика на аналітичних терезах, г	Маса стаканчика з трилоном Б на аналітичних терезах, г	Маса трилону Б, г	$C_{\text{трилону Б}}$ моль екв/л

[!] Розрахуйте об'єм 0,1 н розчину комплексону III, який потрібно взяти для приготування 500 мл 0,02 н розчину, необхідного для визначення твердості природної води.

Визначення твердості води. В колбу Ерленмеєра місткістю 300 мл мірним циліндром відміряйте 100 мл досліджуваної води, додайте 15 мл аміачної буферної суміші та 10-20 мг твердої суміші еріохрому чорного Т з натрій хлоридом (індикаторна суміш у співвідношенні 1:100) і титруйте робочим розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного на синє.

Твердість води розрахуйте за рівнянням (у ммоль екв/л)

$$\text{Тв.води} = \frac{C_{\text{екв Тр.Б}} \cdot V_{\text{Тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \underline{\hspace{10cm}}$$

Результати титрування запишіть до таблиці

Об'єм трилону Б, мл	Твердість води, ммоль екв/л	Характеристика води

Підпис викладача

Лабораторне заняття № 22

Підсумкова модульна контрольна робота № 4 «Методи окисно-відновного, осадового титрування та комплексометрії»

Контрольна робота вважається виконаною, якщо студент отримав не менше 61% від максимально можливих балів.

Робота виконується у електронній оболонці «TEST.EXE»

Теоретичні питання

1. Класифікація методів редоксиметрії.
2. Рівняння Нернста, його використання для розрахунків в редоксиметрії.
3. Редокспотенціал і його залежність від різних факторів.
4. Молярна маса еквівалента окисників і відновників.
4. Способи фіксування точки еквівалентності в редоксиметрії. Індикатори титрування: зворотні і незворотні.
5. Перманганатометрія, вихідні речовини, робочі розчини, застосування. Способи титрування в перманганатометрії: пряме і непряме. Приклади
6. Іодометрія, вихідні речовини, робочі розчини, застосування.
7. Поняття про цериметрію, ванадатометрію, хроматометрію.
8. Робочі розчини методу аргентометрії. Способи їх приготування і встановлення їх точної концентрації. Хімічні реакції, які лежать у основі методів осадження: меркуриметрія і аргентометрія.

9. Метод Мора. Робочі розчини, досліджувані розчини. Індикатор методу Мора. Формули для розрахунку концентрації досліджуваних іонів у розчині. Переваги та недоліки методу Мора.

10. Метод Фаянса. Індикатори методу. Робочі розчини методу. Які іони можна визначати методом Фаянса?

11. Роданометрія. Робочі розчини методу. Індикатори у роданометрії. Формули для розрахунків.

12. Пряме визначення катіонів аргентуму методом Фольгарда. Робочі розчини, індикатори, формули для розрахунків.

13. Непряме визначення аніонів методом Фольгарда. Робочі розчини, індикатори. Формули для розрахунків.

14. Меркурометричне титрування. Робочі та досліджувані розчини. Формули для розрахунків. Індикатори методу меркурометрії. Спосіб приготування робочого розчину меркурометрії. Мірний посуд. Формула для розрахунку концентрації робочого розчину.

15. Методи комплексометричного титрування. Їх класифікація та хімічні реакції цих методів.

16. Комплексонометрія (трилонометрія). Робочі розчини та досліджувані іони цього методу. Реакції, які відбуваються між робочим розчином та досліджуваними іонами комплексонометрії. Характеристика сполук – продуктів цієї взаємодії.

17. Характеристика метал-індикаторів. Реакції, які відбуваються між індикатором та досліджуваними іонами. Характеристика сполук - продуктів цієї реакції.

18. Кінцева точка титрування та точка еквівалентності методу комплексонометрії. Зовнішні ефекти, які спостерігаються при визначенні твердості води трилонометричним методом.

19. Твердість води, чим вона обумовлена, одиниці вимірювання твердості води. Формули для розрахунку твердості води визначеної методом комплексонометрії.

Практичні завдання

Розрахувати молярні маси еквівалентів для таких речовин в окисно-відновному титруванні.

1. KMnO_4 як окисника в кислому та лужному середовищі;
2. I^- при окисненні до I_2 ;
3. H_2O_2 в реакції з K_2CrO_4
4. KBrO_3 в реакції відновлення до Br^-

Написати рівняння окисно-відновних реакцій і підібрати коефіцієнти методом напів-реакцій

1. $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 +$
2. $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 +$
3. $\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 +$
4. $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 +$
5. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 +$

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Гравіметричний аналіз полягає у знаходженні маси речовини, яку визначають, шляхом зважування. При цьому її можна розрахувати за масою осаду, який промили і висушили, або за різницею мас до і після прожарювання (леткі речовини). В першому випадку до певної кількості речовини, яку визначають, додають надлишок осаджувача, осад відділяють фільтруванням, промивають і зважують.

Знаючи масу посуду, в якому зважують осад, розраховують масу осаду і, знаючи хімічну формулу осаду, масу речовини, що визначають.

Якщо утворюються стійкі до нагрівання осад, їх прожарюють у муфельних печах при температурі 600-1000 °С.

В деяких випадках прожарювання не потрібне, тому проводиться висушування сполук. Для цього використовують сушильні шафи. Останні допускають висушування сполук в скляному посуді. *Наприклад*, при визначенні маси кристалізаційної води в кристалогідратах, в бюкс на технічних терезах вносять 1,0 – 1,2 г кристалогідрату, встановлюють точну масу бюкса з сіллю на аналітичних терезах і вміщують бюкс в сушильну шафу. Висушування солі проводять впродовж 1,5 год у відкритому бюксі, кришку якого ставлять на ребро на бюкс. Після цього бюкс закривають кришкою, вміщують в ексікатор, охолоджують і зважують на аналітичних терезах. Зваживши бюкс з сіллю, його знову ставлять на 1 год в сушильну шафу після чого зважують. Висушування проводять до сталої маси бюкса з сіллю. Після висушування проводять розрахунки. За різницею мас солі у бюксі до і після висушування розраховують масу кристалізаційної води у кристалогідраті.

Лабораторне заняття № 23

Тема. Гравіметричне визначення барію в солях. Осадження барій сульфату

Мета і завдання

1. Довести фарфорові тиглі до сталої маси
2. Осадити іони Ba^{2+} у вигляді дрібнокристалічного осаду $BaSO_4$
3. Залишити осад барій сульфату для старіння
4. Навчитися користуватися аналітичними вагами

Опрацювати контрольні питання

1. Поняття про насичені і перенасичені розчини. Зв'язок добутку розчинності малорозчинних сполук та їх розчинності.

2. У чому суть гравіметричного аналізу?

3. Які форми осадів використовують в гравіметрії? Чим відрізняються аморфні і кристалічні осад?

4. Правила осадження кристалічних осадів.

5. Правила осадження аморфних осадів.
6. Вимоги до осаджуваної форми осаду.
7. Що таке маскування? Для чого його використовують?
8. Яку кількість осаджувача як правило необхідно додавати для повного осадження іонів?
9. Що таке солевий ефект? Поясніть це поняття для малорозчинної сполуки CdS.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахувати DP_{CaCO_3} , якщо в 1 л насиченого розчину при $25^{\circ}C$ міститься $6,93 \cdot 10^{-3}$ г цієї солі.
2. Розчинність аргентум фосфату при $20^{\circ}C$ дорівнює $2,0 \cdot 10^{-3}$ г/л. Розрахувати DP при тій же температурі.
3. Скільки г $BaCrO_4$ міститься в 200 мл насиченого розчину цієї солі, якщо $DP_{BaCrO_4} = 2,4 \cdot 10^{-10}$?
4. Визначити молярну концентрацію насиченого розчину $Co(OH)_2$ $DP_{Co(OH)_2} = 1,6 \cdot 10^{-18}$

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Добрим осаджувачем для барій-катіонів є сульфат-аніони. Барій сульфат дуже мало розчиняється в воді і кислотах, сполука має визначений склад, стійка до нагрівання. Отже, $BaSO_4$ є і ваговою формою. Осадження краще проводити з слабокислих розчинів, що дозволяє одержати крупніші кристали. Як правило, розчини підкислюють хлоридною кислотою.

Необхідно пам'ятати, що осад $BaSO_4$ є дуже дрібнокристалічним, його кристали проходять крізь пори фільтра. Щоб збільшити зернистість осаду, фільтрування проводять не раніше, ніж через 18-24 год. після осадження.

Добрим осаджувачем для барій-катіонів є сульфат-аніони. Барій сульфат дуже мало розчиняється в воді і кислотах, сполука має визначений склад, стійка до нагрівання. Отже, $BaSO_4$ є і ваговою формою. Осадження краще проводити з слабокислих розчинів, що дозволяє одержати крупніші кристали. Як правило, розчини підкислюють хлоридною кислотою.

Необхідно пам'ятати, що осад $BaSO_4$ є дуже дрібнокристалічним, його кристали проходять крізь пори фільтра. Щоб збільшити зернистість осаду, фільтрування проводять не раніше, ніж через 18-24 год. після осадження.

Хід аналізу

В стакан місткістю 200-300 мл внесіть контрольний розчин, що містить до 0,1 г Ba^{2+} і додайте 2 -3 мл 2 н розчину HCl та 100 мл дистильованої води. В другий стакан місткістю 50 мл додайте близько 30 мл дистилляту і 3-5 мл 2 н розчину H_2SO_4 . Обидва розчини нагрійте до кипіння, після чого до гарячого розчину солі Ba^{2+} при постійному перемішуванні, краплинами, спочатку дуже повільно, додайте гарячий розчин H_2SO_4 (осаджувач). Щоб попередити налипання осаду до стінок стакана, при перемішуванні не слід торкатись паличкою його стінок. У процесі осадження $BaSO_4$ швидкість доливання розчину H_2SO_4 збільшуйте. Після повного додавання розчину осаджувача, не виймаючи палички, стакан накрийте листом паперу з прізвиськом виконавця і залишіть його до наступного заняття.

Осадивши $BaSO_4$, доведіть до сталої маси тиглі. Для цього фарфорові тиглі промийте концентрованою нітратною кислотою, потім - водою, ополосніть дистиллятом і висушіть у термостаті. Висушені тиглі за допомогою тигельних щипців поставте у розігріту до $600-800^{\circ}C$ муфельну піч і грійте 1 годину. Після цього розжарені тиглі переставте в ексикатор і перенесіть його у вагову кімнату, де протягом 15-20 хвилин відбувається охолодження тиглів. Слід пам'ятати, що якщо в ексикатор поставити гарячий тигель і зразу ж закрити ексикатор кришкою, то через 2-3 секунди повітря, яке розширилось від нагрівання, підніме кришку, що може призвести до скидання її з ексикатора і псування. Щоб цьому запобігти, кришку притримуйте руками і час від часу, зсовуючи її вбік на якусь частку секунди, випускайте повітря. **(Увага! Речовина, яка осушує повітря в ексикаторі, легко поглинає вологу, тому тримати тривалий час ексикатор відкритим недопустимо).** При перенесенні ексикатора його слід брати двома руками, притримуючи одночасно корпус і кришку ексикатора.

Після охолодження тигля перенесіть його за допомогою щипців з ексикатора на шальку терезів і зважте, спочатку на технічних, а потім на аналітичних терезах.

Після охолодження тигля перенесіть його за допомогою щипців з ексикатора на шальку терезів і зважте, спочатку на технічних, а потім на аналітичних терезах

№ зважування	1	2	3	4
Маса тигля, г				

Записавши масу тигля, знову його прожарте 10-15 хвилин в муфельній печі і після охолодження в ексикаторі знову зважте. Якщо результати двох зважувань відрізняються більше, ніж на 0,0002 г, прожарювання і зважування слід повторити. Прожаривши і довівши до сталої маси тигель, залишіть його в ексикаторі, доки не буде підготовлений до прожарювання осад.

Лабораторне заняття № 24.

Тема. Гравіметричне визначення барію в солях. Фільтрування та прожарювання осаду.

Мета і завдання

1. Самостійна робота з теми «Правила осадження осадів»

2. Перевірити повноту осадження барій сульфату
3. Провести фільтрування, промивання осаду
4. Висушити осад на лійці в сушильній шафі
5. Прожарити осад в муфельній печі до сталої маси

Опрацювати контрольні питання

1. Що таке кристалогідрати? Як визначають масу кристалізаційної води в кристалогідраті?

2. Що таке беззольні фільтри? Їх класифікація та властивості.

3. Причини забруднення осадів. Як проводять переосадження.

4. Що таке окклюдія? Як її усунути під час осадження?

5. Як впливає рН на розчинність малорозчинних гідроксидів?

6. Основні етапи фільтрування і правила перенесення осаду на фільтр.

Що таке декантація?

7. Які рідини використовують для промивання осадів. Як перевірити повноту промивання.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Після видалення кристалізаційної води з 1,25 г кристалогідрату натрій карбонату маса сухого залишку виявилась рівною 0,463 г. Знайти формулу кристалогідрату.

2. Розрахувати масову частку кристалізаційної води в залізному купоросі.

3. Яка маса барій гідроксиду міститься в його кристалогідраті -октагідраті, масою 6,3 г.

4. Розрахувати приблизне співвідношення мас води і безводної солі в кристалогідраті $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Хід роботи

Після дозрівання осаду під розчином *перевірте повноту осадження Ba^{2+}* . Для цього, не змішуючи рідину з осадом, по стінці стакана приллить 2-3 краплини осаджувача і спостерігайте, чи не з'явиться осад. Якщо осаду більш не утворилось, приступайте до *фільтрування*. Для цього складіть вчетверо паперовий фільтр типу "синя стрічка", розправте його в сухій лійці, щільно притискуючи фільтр до її стінок, і змочіть водою. Фільтр з лійкою помістіть у кільце штатива і підставте під неї чистий стакан чи колбу. Не збовтуючи рідину в стакані, переллїть за допомогою палички рідину на фільтр, а осад у стакані промийте декантацією 2-3 рази, додаючи по 15-20 мл дистильованої води, підкисленої HCl (2-4 мл 2 н HCl на 200 мл дистилляту) і обережно зливаючи промивні води на фільтр. Після останньої декантації кількісно перенесіть осад на фільтр. Виконується ця операція так: розмішавши осад з невеликою кількістю промивної води, обережно, за допомогою палички

переллїть суспензію на фільтр. Осад, що залишився в стакані, змийте за допомогою промивачки промивною водою, нахиливши стакан над лійкою. Якщо не вдається змити зі стінок стакана весь осад, зніміть його вологим шматочком беззольного фільтра. Другим шматочком фільтра зніміть осад з палички і обидва шматочки вмістіть у лійку.

Кількісно перенесіть осад на фільтр і продовжуйте його **промивання**. Для видалення Cl^- промивайте осад холодним дистиллятом. Для цього струмінь води з промивачки направте на край фільтра, щоб осад перемістився на самий його низ. Долийте стільки дистилляту, щоб рівень рідини над осадом не доходив на 2-4 мм до краю фільтра. Після стікання рідини промивання повторіть 3-4 рази і перевірте його повноту, для чого під лійку підставте пробірку, відберіть у неї 3-4 краплини промивної води, перевірте в ній наявність Cl^- (реакцією з $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) і, при потребі, промивайте осад далі.

Після закінчення промивання лійку з осадом накрийте листом паперу з прізвищем виконавця, обтисніть його навколо лійки і поставте її в сушильну шафу, де **висушіть при температурі 90-100°C** впродовж 20 - 30 хвилин. Висушений фільтр вийміть з лійки, загнувши його краї, щоб з усіх боків осад був оточений фільтрувальним папером, і вставте у доведений до сталої маси тигель. Тигель з осадом поставте в муфельну піч, де при температурі 600-800°C протягом 45-60 хвилин відбувається **прожарювання осаду**.

Після цього за допомогою муфельних щипців дістаньте тиглі з осадом, помістіть їх в ексікатор, закрийте щільно кришку ексікатора і залиште до повного охолодження на 15-20 хв.

Лабораторне заняття № 25.

Тема. Гравіметричне визначення барію в солях. Зважування осаду та розрахунки

Мета і завдання

1. Провести зважування тиглів із осадом
2. Прожарити осад в муфельній печі до сталої маси
3. Розрахувати масу барію у контрольному зразку і визначити помилку аналізу

Опрацювати контрольні питання

1. Що таке гравіметричний фактор (фактор перерахунку, або аналітичний множник) і для чого він застосовується у ваговому аналізі?
2. Вимоги до гравіметричної форми осаду.
3. Як розрахувати абсолютну похибку аналізу?
4. Як розрахувати відносну похибку аналізу?
5. Для чого використовують бюкси і тиглі? Чи можна важити гарячий посуд? Чому?
6. Скільки разів потрібно зважувати бюкси або тиглі з осадом після їх висушування або прожарювання?
7. Для чого використовують ексікатор?

Задачі для самостійного розв'язування

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Методи аналізу, які базуються на вимірюванні фізичних властивостей речовини, пов'язаних з концентрацією, називаються фізичними. Досить близькими до них є методи, основані на вимірюванні тих змін фізичних властивостей, які відбуваються внаслідок хімічних реакцій. Ці методи аналізу називаються фізико-хімічними. Оскільки різкої межі між обома видами методів аналізу провести не можна, їх об'єднують в одну групу фізико-хімічних методів аналізу.

Серед фізико-хімічних методів аналізу провідне місце займають оптичні: емісійна та абсорбційна спектроскопія, турбідиметрія, нефелометрія і ін.

Найбільше поширення мають фотометричні методи аналізу.

Спектрофотометричний аналіз

В спектрі електромагнітного випромінювання виділяють декілька областей: ультрафіолетову, видиму, інфрачервону та інші. Кожна з них характеризується певним значенням довжин хвиль випромінюваного світла або частоти.

Поглинання світла в ультрафіолетовій та видимій частинах спектра має однакову природу і пов'язане з числом та розташуванням електронів у молекулах чи іонах, які це світло поглинають, а, отже, і з концентрацією. Закономірності такого поглинання і використовує спектрофотометрія.

Якщо пропускати світло крізь скляний чи інший прозорий посуд, заповнений забарвленим розчином, частина світла відбиватиметься стінками посуду, частина поглинатиметься розчином, частина проходитиме крізь шар рідини (рис.1):

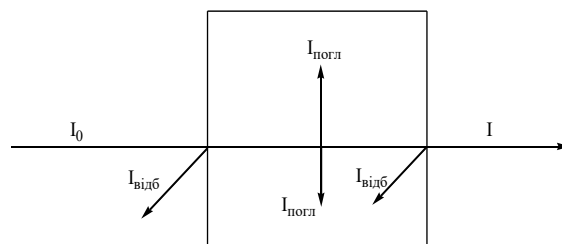


Рис.1. Схема проходження світла через забарвлений розчин

Отже, інтенсивність світла при проходженні через розчин можна розкласти на такі складові:

$$I_0 = I + I_{\text{відб.}} + I_{\text{погл.}},$$

де I - інтенсивність світла, що пройшло крізь розчин;

$I_{\text{відб.}}$ - інтенсивність світла, відбитого стінками посуду;

$I_{\text{погл.}}$ - інтенсивність світла, поглинутого розчином.

При вимірюванні поглинання світла використовують однаковий посуд, так звані *кювети* із спеціального чи кварцового скла, для яких інтенсивність відбивання світла є невеликою і постійною. Отже, зменшення інтенсивності світла відбувається, головним чином, через поглинання світлової енергії забарвленим розчином.

Інтенсивність вхідного світла I_0 та того, що пройшло крізь забарвлений розчин I , можуть бути визначеними експериментально. Залежність між інтенсивностями вхідного та пройденого крізь шар забарвленого розчину світлового потоку виражається законом *Ламберта*. Згідно з цим законом однорідні шари однієї і тієї ж речовини однакової товщини поглинають одну і ту ж частину світла, що на них падає (при однаковій концентрації забарвленої речовини).

Закон *Бугера-Ламберта* пов'язує зменшення інтенсивності світла з концентрацією речовини і товщиною шару розчину, крізь який проходить світло.

Математично закон *Бугера-Ламберта* можна виразити таким рівнянням:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}, \quad \text{де}$$

ε - стала величина, так званий молярний коефіцієнт поглинання, що є індивідуальною характеристикою речовини; л/моль·см

C - концентрація забарвленої речовини у розчині; моль/л

l - товщина шару забарвленої речовини, крізь який проходить світло; см.

Частку світла, що пройшло крізь забарвлений розчин, називають коефіцієнтом пропускання і позначають літерою T . Отже:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}$$

Від'ємний логарифм коефіцієнта пропускання називають *оптичною густиною*. Позначають її латинською літерою D . $D = \varepsilon \cdot C \cdot l$

При концентрації розчину в 1 моль/л і товщині шару рідини 1 см $D = \varepsilon$. Отже, молярний коефіцієнт поглинання - це оптична густина одномолярного розчину речовини, яка поглинає світло, при товщині шару 1 см.

Спектр поглинання речовини в газоподібному стані має лінійчату будову. Проте у молекул ці лінії мають більш розширений характер, ніж у атомів. Внаслідок сильного впливу сусідніх молекул при переході від газоподібного до конденсованого стану спектральні лінії дуже розширюються і переходять в смуги,

Більшість сполук, які використовуються в спектрофотометричному аналізі, характеризуються досить широкими смугами поглинання. У графічному вигляді спектр поглинання розчинених речовин має вигляд досить складної кривої лінії. Якщо у молекулі речовини є лише одна система, яка поглинає світло, графік має вигляд кривої Гауса (кривої нормального розподілу ймовірності). Отже, ця крива є симетричною по відношенню до D_{\max} , якщо на осі абсцис відкласти частоту ν . Оскільки у фотометричному аналізі найчастіше використовують довжину хвилі світла ($\nu = c/\lambda$), спектральна крива при цьому є несиметричною, вона більш розтягнута у бік короткохвильової частини спектра. Загальний вид спектра поглинання можна проілюструвати на прикладі калій перманганату, спектр розчину якого зображено на рисунку.

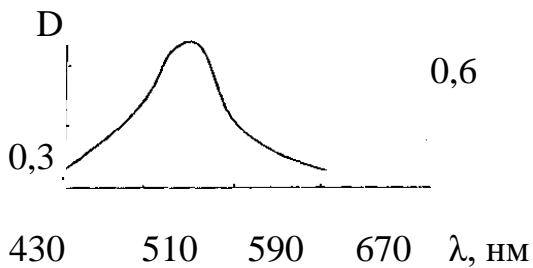


Рис. Спектр поглинання водного розчину KMnO_4 .

У більшості випадків спектр поглинання характеризується наявністю в ньому декількох смуг і його графічне зображення має вигляд достатньо складної кривої лінії.

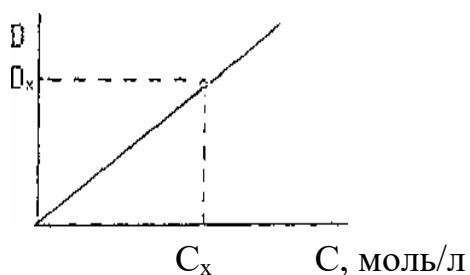
Зазвичай в сучасних приладах вимірювання інтенсивності світла проводиться за допомогою фотоелементів. У цих випадках вимірюється безпосередньо оптична густина розчинів.

Розрахунок концентрації розчину можна виконувати такими прийомами:

а) метод порівняння. Якщо для двох розчинів однієї речовини оптична густина при фотометруванні їх в однакових кюветах становитиме $D_0 = \epsilon I C_0$ та $D_1 = \epsilon I C_1$, то молярний коефіцієнт складатиме $\epsilon = D_0 / I C_0$ та $\epsilon = D_1 / I C_1$.

Отже, $D_0 / C_0 = D_1 / C_1$, що дозволяє вирахувати концентрацію досліджуваного розчину.

б) метод градуювального (калібрувального) графіка. Оскільки оптична густина лінійно залежить від концентрації забарвленої сполуки, то, виміривши оптичну густину декількох розчинів різної концентрації, будують графік у координатах $D - C$, за допомогою якого знаходять концентрацію досліджуваного розчину за калібрувальним графіком.



Калібрувальний графік

Лабораторне заняття № 26

Тема. Фотометричне визначення ферум(III) у вигляді сульфосаліцилату

Мета і завдання

1. Ознайомитися із роботою фотоколориметра КФК-2
2. Ознайомитися з методикою побудови калібрувального графіку
3. Побудувати спектр поглинання
4. Побудувати калібрувальний графік
5. Методом калібрувального графіку визначити масу ферум(III) іонів у розчині

Опрацювати контрольні питання

1. Які прилади використовують у спектрофотометрії, фотоколориметрії? Будова та принцип роботи спектрофотометра і фотоелектроколориметра.
2. Калібрувальна крива та калібрувальний графік фотометричних методів, їх побудова. Визначення концентрації досліджуваної речовини фотоколориметричним способом.
3. Основні оптичні властивості розчинів забарвлених сполук.
4. Забарвлення розчину. Криві світлопоглинання.
5. Молярний коефіцієнт поглинання. Чутливість колориметричних реакцій.
6. Яка функція світлофільтрів у фотоелектроколориметрах?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу нікелю з α -бензоїлдіоксидом при довжині хвилі 406 нм дорівнює 12000. Визначити мінімальну концентрацію нікелю (в мкг/мл), яка може бути визначена фотометричним методом при оптичній густині фотоколориметру 0,020.
2. Для визначення купруму(II) з наважки 0,325г після розчинення і обробки аміаком було одержано 250 мл забарвленого розчину, оптична густина якого в кюветі з товщиною шару 2см була 0,254. Визначте вміст купруму(II), якщо молярний коефіцієнт поглинання купрум (II) аміаку дорівнює 423.
3. Розрахувати молярний коефіцієнт поглинання купруму(II), якщо оптична густина розчину, який містить 0,24 мг цих іонів в 250 мл, при товщині шару кювети 2см дорівнює 0,14.

Рекомендована література

1. Мураєва О. О. Конспект лекцій з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води», Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015, 64 с.
2. <https://www.youtube.com/watch?v=8yXwYHh5Rxg>
3. <https://www.youtube.com/watch?v=8yXwYHh5Rxg>
4. Методичні вказівки до лабораторної роботи №2 з курсу „Інструментальні методи аналізу”, Тернопіль:ТНТУ, 2017. <https://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/21383/1/%D0%9C%D0%B5%D1%82%20%D0%A4%D0%95%D0%9A%2017%D0%B2.pdf>

Фотометрія - один з фізико-хімічних методів аналізу, який чи не найширше використовується у сучасній аналітичній практиці. Перелік сполук, які можна визначати фотометрично, практично безмежний. Все ж найбільше використання має фотометрія видимої області спектра.

Виконання фотометричного аналізу складається з двох етапів: переведення компонента, який визначають, в сполуку, що поглинає електромагнітні коливання, та безпосереднього вимірювання світлопоглинання. Методи аналізу є достатньо простими, вони досить чутливі, результати їх надійно відтворюються. Методи універсальні і придатні для визначення практично всіх хімічних елементів

Сульфосалицилатна (2-окси-5-сульфобензенова) кислота залежно від рН

середовища утворює з катіоном Fe^{3+} комплексні сполуки різного складу: при $\text{pH}=1,8-2,5$ утворюється червоно-фіолетовий комплекс складу $\text{Fe}^{3+}:\text{R}=1:1$, при $\text{pH}=4-8$ – червоно-бурий комплекс складу $\text{Fe}^{3+}:\text{R}=1:2$, а при $\text{pH}=8-11$ – жовто-бурий комплекс з молярним співвідношенням $\text{Fe}^{3+}:\text{R}=1:3$. В даній роботі ферум(III) визначатиметься у вигляді червоно-бурого комплексу.

[!] Заповнити пропуски

Прилади	Реактиви	Посуд

Хід роботи

Приготування розчинів. У мірні колби ємністю 25 мл внесіть відповідно 1, 2, 3, 4, 5 мл робочого розчину солі Fe^{3+} (з вмістом 10^{-3} моль/л). В кожну колбу додайте по 1 мл розчину сульфосаліцилатної кислоти і по 5 мл буферного розчину з $\text{pH}=5$ (відміряють циліндром).

Доведіть об'єм розчинів у колбах до мітки дистильованою водою. Перемішайте одержані забарвлені сполуки в колбах і фотометруйте розчини на лабораторному фотоелектроколометрі КФК-2 в кюветах з $l = 1,0$ см.

[!] Пронумеруйте колби і розрахуйте концентрацію іонів феруму (III) у розчинах, враховуючи розведення робочого розчину.

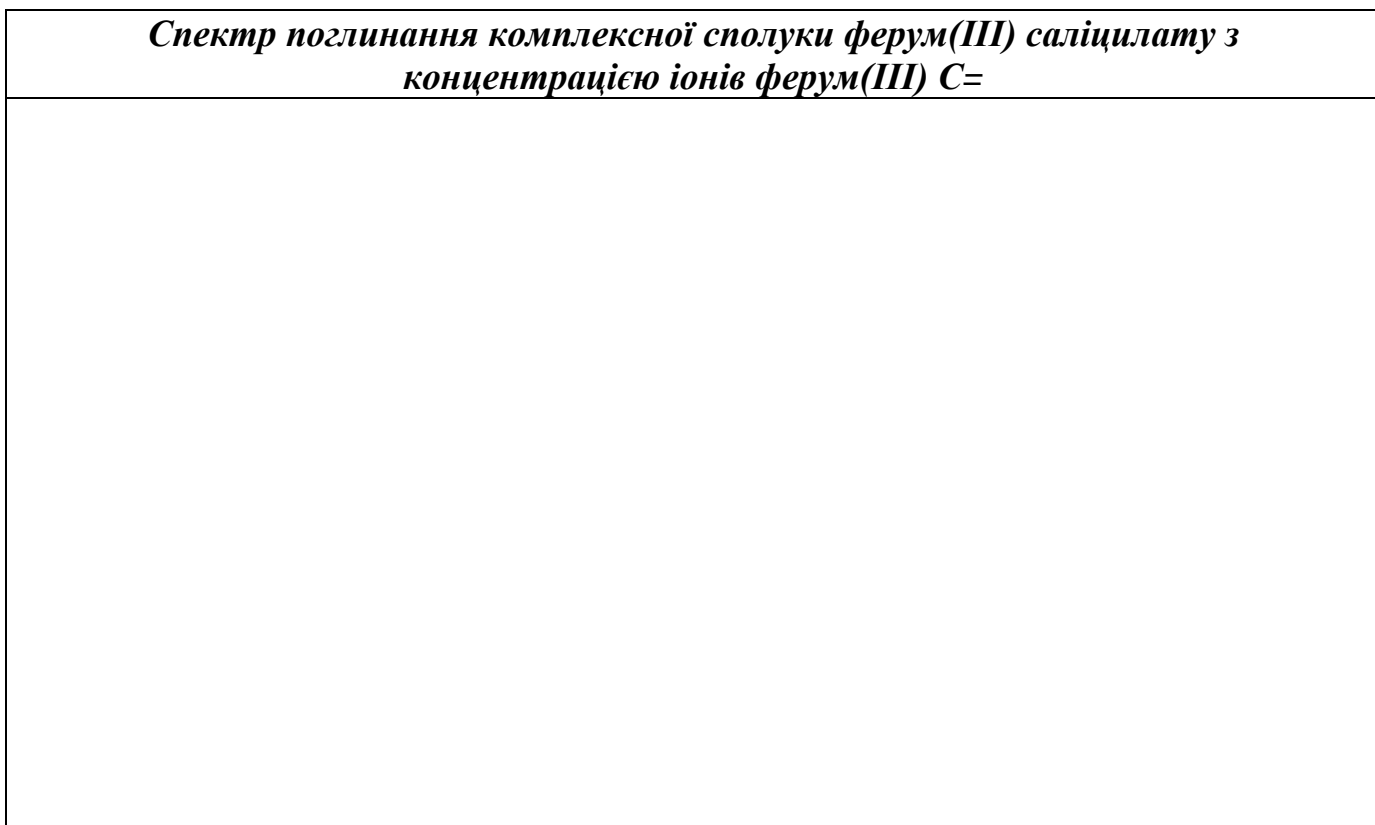
Підготовка приладу до роботи. Ввімкніть прилад в електромережу (крім електровилки, ввімкніть тумблер "сеть" на верхній панелі приладу зліва) і прогрійте його впродовж 15 хв. Потім приступайте до фотометрування розчинів. Для цього в одну добре вимиту скляну кювету налейте до позначки дистилат, а в другу – забарвлений розчин. Поверхню кювет добре витріть фільтрувальним папером, відкрийте кришку кюветної камери (на передній панелі приладу) і тримаючи кювети за неробочі грані, встановіть їх у гнізда фотометра таким чином, щоб навпроти світлового вікна стояла кювета з дистилатом. Закрийте кюветну камеру кришкою і встановіть прилад на нуль ручками "чувствительность", "установка 100 грубо" і "точно". Встановивши прилад на нуль, переставте кювети повертанням ручки (на передній панелі приладу під кюветною камерою) і запишіть показання приладу по нижній шкалі.

Вибір світлофільтра. Для вибору світлофільтра в кювету налейте розчин з середньою концентрацією комплексу і виміряйте його оптичну густину при світлофільтрах $\lambda_{\text{ef}} = 400, 440, 490, 540, 590$ і 670 нм. Зміна світлофільтра здійснюється повертанням ручки на передній панелі приладу. Слід мати на увазі, що при зміні світлофільтра кожен раз необхідно повторювати настройку приладу по дистилату на "нуль". Для зручності користувачів позиції

перемикача “чувствительность” помічені одним кольором з відповідними довжинами хвиль світла. Виміряйте оптичну густину комплексу при різних довжинах хвиль світла і дані внесіть до таблиці:

λ , нм						
D						

На основі одержаних даних на міліметровому папері побудуйте графік залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі світла в координатах **D — λ** «Спектр поглинання комплексної сполуки ферум(III) саліцилату з концентрацією $C_3 =$ »



Побудова калібрувального графіка. Встановивши, при якій довжині хвилі оптична густина розчину комплексу найбільша, виміряйте оптичну густину при цій довжині хвилі підготовлених розчинів у мірних колбах. Одержані дані запишіть у таблицю.

C_{компл.} моль/л					
D					

У випадку використання дистилляту як розчину порівняння градуювальний графік має вигляд прямої лінії, що проходить через початок координат.

З одержаних даних на міліметровому папері побудуйте графік в координатах D (оптична густина) – C (концентрація комплексу) «Калібрувальний графік фотометричного визначення $Fe(III)$ у вигляді сульфосаліцилатного комплексу при $\lambda_{\max} = \dots$ ».

Калібрувальний графік фотометричного визначення $Fe(III)$ у вигляді сульфосаліцилатного комплексу при $\lambda_{\max} = \dots$

Контрольний аналіз. Фотометричне визначення маси $Fe(III)$ в розчині

У мірну колбу місткістю 25 мл внесіть отримайте контрольний розчин, що містить іони $Fe(III)$, 0,5 мл розчину сульфосаліцилатної кислоти, 5 мл буферного розчину з $pH = 5$. Доведіть об'єм розчину в колбі до мітки дистиллятом. Добре перемішайте розчин, налейте його до позначки в кювету з $l = 1$ см і виміряйте оптичну густина при тому світлофільтрі, при якому було побудовано градуювальний графік. Нанесіть на графік значення оптичної густини і з графіка визначте концентрацію розчину. Масу феруму в розчині (у г) розрахуйте за формулою: $m_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} \cdot V_{Fe^{3+}} \cdot M_{Fe^{3+}} =$

де: $C_{Fe^{3+}}$ – концентрація комплексу, визначена за допомогою градуювального графіка; $V_{Fe^{3+}}$ – об'єм колби з розчином комплексу, л; $M_{Fe^{3+}}$ – молярна маса Fe^{3+} .

Маса феруму _____

Перевірте результат у викладача чи лаборанта, розрахуйте абсолютну та відносну похибки визначення.

Справжній результат _____

$\Delta =$ _____

$\alpha, \% =$ _____

Результати контрольного аналізу внесіть до таблиці:

D	$C_{Fe^{3+}}$, моль/ л	$m_{Fe^{3+}}$, г	Δ	$\alpha, \%$

Підпис викладача

Лабораторне заняття №27

Підсумкова модульна контрольна робота №5 «Загальні положення гравіметричного аналізу»

Кожен варіант контрольної роботи містить одне теоретичне завдання, дві розрахункові задачі та десять тестових завдань з одним варіантом правильної відповіді. Теоретичне питання вимагає від студента повної відповіді з прикладами і рівняннями всіх можливих хімічних реакцій. Оцінюється у 10 балів. Розрахункові задачі оцінюються у 20 балів кожна. За кожну правильну відповідь до тесту студент отримує 5 балів.

Контрольна робота вважається виконаною, якщо студент отримав не менше 61% від максимально можливих балів.

Теоретичні питання

1. Поняття про метод гравіметричного визначення речовини.
2. Класифікація гравіметричних методів: методи осадження, відгонки, виділення, термогравіметричні методи.
3. Методи відгонки: прямі і непрямі.
4. Метод осадження: основні операції методу.
5. Осаджувана і гравіметрична форма. Вимоги до них.
6. Повнота осадження. Вплив різних факторів на повноту осадження.
7. Умови утворення осадів. Вимоги до осадів у гравіметричному аналізі
8. Причини забруднення осадів. Їх очищення.
9. Розрахунки у гравіметричному аналізі, гравіметричний фактор. Точність гравіметричного методу.
10. Обладнання в гравіметричному аналізі. Аналітичні вимірювальні

прилади, терези.

11. Помилки в гравіметричному аналізі.

Задачі

1. Вивести найпростішу формулу сполуки, що містить 24,95 % Fe, 46,47 % Cr, 28,5 % O.

2. Визначити емпіричну формулу мінералу, що містить Cu, Sb, S, якщо внаслідок аналізу із наважки мінералу було одержано 0,2386 г CuO, 0,1538 г Sb₂O₄ та 0,9336 г BaSO₄. Вміст інших компонентів у мінералі становить 9,11 %.

3. Вивести найпростішу формулу мінералу в складі якого міститься 0,1465 г Al₂O₃, 0,0258 г H₂O, 0,1608 г CaO та 0,5169 г SiO₂

4. Наважку вологого ґрунту масою 2,3567 г помістили в бюкс, висушили в муфельній печі при 120 °С. Після висушування маса ґрунту склала 2,2567 г. Розрахувати масу гігроскопічної води у досліджуваному зразку.

5. 2,5 г вапняку CaCO₃ нагріли, виділивши при цьому певний об'єм CO₂. Розрахувати об'єм вуглекислого газу, що при цьому виділився.

6. Скільки молекул води в молекулі кристалогідрату кальцій хлориді, якщо з його наважки масою 1,0000 г одержали 0,2560 г CaO?

7. Розрахуйте масову частку NaCl в технічному натрій хлориді, якщо з наважки солі 0,3000 г одержали осад AgCl

8. Із наважки чавунних стружок 2,8484 г після відповідної обробки було одержано 0,0824 г прожареного осаду силіцій діоксиду. Знайти масову частку силіцію в чавуні.

Питання до екзамену з аналітичної хімії

Якісний аналіз

1. Застосування закону діючих мас до оборотних процесів. Константа хімічної рівноваги її фізичний зміст.
2. Теорія слабких електролітів. Ступінь електролітичної дисоціації.
3. Зв'язок ступеня дисоціації з концентрацією розчину. Закон розведення Оствальда.
4. Розкрити поняття про іонний добуток води. Що таке водневий показник, який його фізичний зміст.
5. Рівноваги у розчинах сильних електролітів. Поняття про активність. Фізичний зміст коефіцієнта активності.
6. Рівноваги у розчинах сильних електролітів. Причини виникнення іонної сили розчину. Зв'язок між коефіцієнтом активності та іонною силою розчину
7. Поняття про буферні розчини та їх властивості. Класифікація буферних розчинів, рН буферних розчинів, буферна ємність.
8. Амфотерність гідроксидів. В чому вона проявляється. Довести амфотерність гідроксидів катіонів III аналітичної групи. Писати рівняння взаємодії амфотерних гідроксидів з КОН і з НСІ
9. Поняття про гідроліз. Константа і ступінь гідролізу солей різних типів. Їх фізичний зміст.
10. Рівноваги у гетерогенних системах. Добуток розчинності. Його фізичний зміст.
11. Ненасичені, насичені та перенасичені розчини. З яких розчинів випадає осад. Зв'язок добутку розчинності і іонного добутку для цих розчинів.
12. Вплив електролітів на розчинність осадів. Поняття про солевий ефект.
13. Суть теорії розчинення важкорозчинних сполук. Навести приклади розчинення малорозчинних основ і кислот.
14. Дробне осадження. Правила осадження із суміші. Навести приклади.
15. Що таке хелати. Яка їх будова. Навести приклади їх використання.
16. Будова, класифікація та номенклатура комплексних сполук. Приклади використання в якісному аналізі.
17. Дія групових реактивів на розчини катіонів II-V аналітичних груп. Рівняння реакцій катіонів з груповим реагентом, їх зовнішній ефект.
18. Дія групових реактивів на розчини ініонів II-III аналітичних груп. Рівняння реакцій, їх зовнішній ефект.
19. Мікрокристалоскопічні реакції катіонів I і II аналітичних груп.
20. Реакції забарвлення полум'я катіонів I-II аналітичних груп.
21. Забарвлення деяких катіонів металів у розчині.

Кількісний аналіз.

22. Хімічний посуд, що використовується в титриметричному та гравіметричному аналізах. Його призначення.
23. Способи вираження концентрації розчинів. Поняття про масову частку,

молярну концентрацію речовини, молярну концентрацію еквівалента. Одиниці вимірювання та формули для розрахунку.

24. Похибки кількісного аналізу: абсолютні, відносні, систематичні, випадкові. Методи усунення систематичних похибок.
25. Індикаторні помилки. Причини виникнення і способи їх визначення.
26. Кислотно-основне титрування. Точка еквівалентності і кінцева точка титрування.
27. Поняття про робочі розчини методів нейтралізації, способи їх приготування.
28. Індикатори методу кислотно-основного титрування. Їх класифікація і основні характеристики (рТ, рК, інтервал переходу). Забарвлення рН-індикаторів у різних середовищах.
29. Теорії індикаторів методів кислотно-основного титрування.
30. Типи кривих титрування методу нейтралізації. Скачок титрування. Точка еквівалентності
31. Рівняння Нернста та вплив рН, реакцій осадження і комплексоутворення на величину окисно-відновного потенціалу.
32. Розрахунки потенціалів окисно-відновних пар з використанням рівняння Нернста.
33. Класифікація індикаторів в редоксиметрії: окисно-відновні, специфічні. Зовнішні та внутрішні індикатори, оборотні та необоротні. Безіндикаторне титрування. Навести приклади
34. Перманганатометрія. Робочі розчини, вихідні речовини. Використання.
35. Іодометрія. Робочі розчини. Вихідні речовини. Індикатори.
36. Аргентометрія. Робочі розчини, їх приготування. Встановлення точки еквівалентності методом Мора, Фаянса.
37. Меркурометрія. Робочі розчини, їх приготування. Індикатори методу, їх дія.
38. Визначення концентрації галогенідів методом меркурометрії.
39. Комплексометрія. Метал-індикатори. Умови виконання і практика використання.
40. Визначення твердості води комплексометричним титруванням.
41. Суть гравіметричного аналізу. Основні методи та операції гравіметричного аналізу. Переваги і недоліки методу. Розрахунки в гравіметричному аналізі.
42. Форма осадження і гравіметрична форми осадів.
43. Класифікація осаджувачів в гравіметричному аналізі. Вимоги до осаджувача.

Список рекомендованої літератури

Основна

1. Кичкирук О.Ю. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: курс лекцій, Житомир: Вид-во ЖДУ ім.І. Франка, 2018, 160 с.
2. Онищенко Ю.К., Онищенко Т.О., Кичкирук О.Ю., Кусяк Н.В. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії: навчальний посібник, Житомир: Вид-во ЖДУ ім.І. Франка, 2014, 221 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз: навч.посіб, К.: ЦУЛ, 2002, 540 с.
4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз: навч.посіб, К.: ЦУЛ, 2002, 540 с.
5. Федущак Н. К., Калібабчук В. О. Аналітична хімія, Вінниця: Нова книга, 2012, 640 с.
6. Циганок Л.П., Бубель Т.О., Вишнікін А.Б., Вашкевич О.Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу, Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014, 252 с.

Додаткова

1. Жаровський Ф.Г. Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія : підручник, К.: Вища школа, 1982, 360 с.
2. Василега М.Д. Окислювально-відновні реакції: підручник К., 1974, 200 с.
3. Яцимирський В.К. Павленко В.О., Савченко І.О., Сиромятніков В.Г. Хімія, К., Ірпінь: Перун, 2010, 432 с.

ДОДАТКИ

ПРАВИЛО ЗНАХОДЖЕННЯ ЛОГАРИФМА ЧИСЛА

Перш за все число C записують у вигляді добутку $A \cdot 10^N$, де A – число у вигляді десяткового дробу з комою після першої значущої цифри, а N – ціле число, яке вказує на скільки цифр необхідно перенести кому у числі C .

Якщо кому переносять вліво, то N – число позитивне; якщо кому переносять вправо, то N – число негативне.

Наприклад, число 31,5 записують як $3,15 \cdot 10^1$. Далі, користуючись таблицею логарифмів знаходять логарифм A . Логарифм числа 10^N дорівнює N .

У результаті, логарифм числа $C = N + \lg A$.

Наприклад:

Число C	$\lg C$	Форма запису числа C
14,3	$1 + \lg 1,43 = 1,165$	$1,43 \cdot 10^1$
143	$2 + \lg 1,43 = 2,16$	$1,43 \cdot 10^2$
0,295	$-1 + \lg 2,95 = -0,53$	$2,95 \cdot 10^{-1}$
0,00295	$-3 + \lg 2,95 = -2,531$	$2,95 \cdot 10^{-3}$
2,95	$0 + \lg 2,95 = 0,47$	$2,95 \cdot 10^0$

ПРАВИЛО ВЗНАХОДЖЕННЯ $\lg A$ ПО ТАБЛИЦІ

Число A	У таблиці число		$\lg A$
	по вертикалі	по горизонталі	
1,43	14	3	0,155
2,95	29	5	0,469
7,7	77	0	0,886

ПРАВИЛО ВЗНАХОДЖЕННЯ ЧИСЛА ПО ЙОГО ЛОГАРИФМУ

Припустимо, маємо ціле число у вигляді десяткового дробу C , яке записане у вигляді 10^a . $C = 10^a$

Відомо, що $\lg = a$, $C = \text{antilg } a$.

Щоб розрахувати C , знаходять антилогарифм показника ступеня. Для цього a записують у вигляді $m + c$ (мантиса + характеристика), тоді $C = \text{antilg } m \cdot 10^c$, де a – від’ємне число, $m + c$ записують так, щоб m було позитивним, а C – негативним.

Наприклад,

a	$m + c$	c
4,30	0,30 + 4	$2,0 \cdot 10^4$
0,50	0,50 + 0	$3,15 \cdot 1 = 3,15$
-0,50	0,50 - 1	$3,15 \cdot 10^{-1}$
-4,30	0,70 - 5	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Антилогарифм m визначають по таблиці логарифмів, підбираючи число, логарифм якого дорівнює m .

$$\begin{aligned} \text{pH} = 4,3 & \quad \text{тоді } [\text{H}^+] = 10^{-4,3} \\ \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg x & \\ \lg x = -4,3 & \quad x = -\text{antilg } 4,3 \end{aligned}$$

Анион	Катион																			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	M	M	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	N	N	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P		P	P	H	M	P	M		P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P		-	H	P	P	H	M	-	M	M	M
S ²⁻	P	P	P	P	P	-	-	-	-	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	-	-	M	-	H	M	P	H	-	-	M	-	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	M	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	M	H	H	H	H	H	M	H	H	-	-	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	M	-	-	H	-	-	H	H	M	-	-	H	-	-
SiO ₃ ²⁻	P	P	P	-	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-	H	-	-
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	P	P

		Групи елементів								
P	R	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
									H	He
I	1	H 1.0079 Гідроген							H Гідроген 1.0079	He 4.00260 Гелій
II	2	Li 6.9410 Літій	Be 9.01218 Берилій	B 10.8110 Бор	C 12.01115 Карбон	N 14.0067 Нітроген	O 15.9994 Оксиген	F 18.99840 Флюор	Ne 20.1790 Неон	Ar 39.948 Аргон
III	3	Na 22.9898 Натрій	Mg 24.3050 Магній	Al 26.98154 Алюміній	Si 28.0855 Силіцій	P 30.97376 Фосфор	S 32.060 Сулфур	Cl 35.453 Хлор	Ar 39.948 Аргон	
IV	4	K 39.0983 Калій	Ca 40.080 Кальцій	Sc 44.9559 Скандій	Ti 47.880 Титан	V 50.9414 Ванадій	Cr 51.996 Хром	Mn 54.9380 Манган	Fe 55.847 Ферум	Co 58.9332 Кобальт
	5	Cu 63.546 Купрум	Zn 65.38 Цинк	Ga 69.72 Галій	Ge 72.59 Германій	As 74.9216 Арсен	Se 78.96 Селен	Br 79.904 Бром		Kr 83.80 Криптон
	6	Rb 85.4678 Рубідій	Sr 87.62 Стронцій	Y 88.9059 Ітрій	Zr 91.224 Цирконій	Nb 92.9064 Ніобій	Mo 95.94 Молібден	Tc 98.9062 Технецій	Ru 101.07 Рутеній	Rh 102.9055 Родій
V	7	Ag 107.868 Аргентум	Cd 112.40 Кадмій	In 114.82 Індій	Sn 118.69 Станум	Sb 121.75 Стибій	Te 127.80 Телур	I 126.9045 Іод		Xe 131.30 Ксенон
	8	Cs 132.9054 Цезій	Ba 137.34 Барій	La 138.9055 Лантан	Hf 178.49 Гафній	Ta 180.9479 Тантал	W 183.85 Вольфрам	Re 186.207 Реній	Os 190.2 Осмій	Ir 192.22 Ірідій
VI	9	Au 196.9665 Аурум	Hg 200.59 Меркурій	Tl 204.37 Талій	Pb 207.2 Плюмбум	Bi 208.9804 Бісмут	Po 209 Полоній	At 210 Астат		Rn 222 Радон
VII	10	Fr 223 Францій	Ra 226.0254 Радій	Ac 227.0278 Актиній	Ku 261 Куріум	Ns 260 Нуніментій				

s
p
d
f

EL
XX

XXXXXXXXXX

Символ

Порядковий номер

Назва елемента

Відносна атомна маса

