

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

**О.Ю. Кичкирук
А.В. Шляніна
Н.В. Кусяк**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

**Житомир
2022**

УДК 543 (075.8)

ББК 24.4

А 64

*Рекомендовано до друку вченою радою
Житомирського державного університету імені Івана Франка
(протокол № ____ від _____ 2022 р.)*

Рецензенти:

Старостенко О.М. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу термостійких полімерів і нанокомпозитів, старший дослідник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Кусяк А.П. - кандидат хімічних наук, науковий співробітник Інституту хімії поверхні НАН України.

Денисюк Р.О. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка

Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В.

А64 Аналітична хімія: навчальний посібник / Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2022. – 242 с.

Навчальний посібник містить теоретичне обґрунтування основних понять методів якісного та кількісного аналізу навчальної дисципліни «Аналітична хімія». Викладений матеріал відповідає діючим навчальним програмам з аналітичної хімії для добувачів освіти природничих, фармацевтичних, медичних факультетів вищих закладів освіти I-III рівнів акредитації та може бути використаний учасниками світового процесу інших закладів освіти для підготовки до лабораторних занять, поточної роботи, поточного та підсумкового контролю.

УДК 543 (075.8)
ББК 24.4

© Кичкирук О. Ю., 2022

© Шляніна А. В., 2022

© Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2022

ЗМІСТ

Вступ.....	8
 Частина перша. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	
Розділ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ	9
1.1. Методи якісного аналізу.....	9
1.2. Хімічні методи аналізу.....	10
1.3. Рівноваги у гомогенних системах.....	17
1.3.1. Гідроліз солей.....	18
1.3.2. Буферні розчини.....	22
1.3.3. Амфотерні гідроксиди.....	24
1.3.4. Окисно-відновні реакції.....	25
1.3.5. Комплексні (координаційні) сполуки.....	28
1.4. Рівноваги у гетерогенних системах.....	33
Завдання для самостійної роботи.....	36
 Розділ 2. АНАЛІЗ КАТІОНІВ	 38
2.1. Катіони I аналітичної групи.....	41
2.2. Катіони II аналітичної групи.....	44
2.3. Катіони III аналітичної групи.....	47
2.4. Катіони IV аналітичної групи.....	50
2.5. Катіони V аналітичної групи.....	53
2.6. Катіони VI аналітичної групи.....	57
Завдання для самостійної роботи.....	61
 Розділ 3. АНАЛІЗ АНІОНІВ	 63
3.1. Аніони I аналітичної групи	65
3.2. Аніони II аналітичної групи.....	71
3.3. Аніони III аналітичної групи.....	75
3.4. Аніони органічних кислот.....	77
Завдання для самостійної роботи.....	80
 Розділ 4. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ.....	 82
4.1. Якісний аналіз речовини невідомого складу.....	82
4.2. Аналіз вмісту домішок у лікарських препаратах.....	84
Завдання для самостійної роботи.....	87

Частина друга. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Розділ 5. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ	89
5.1. Методи кількісного аналізу.....	89
5.2. Робота з ваговимірювальними приладами.....	89
5.2.1. Технохімічні (технічні, тарні) терези.....	90
5.2.2. Аналітичні терези.....	93
5.2.3. Електронні ваги.....	96
Завдання для самостійної роботи.....	98
Розділ 6. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ	99
6.1. Гравіметричний метод.....	99
Завдання для самостійної роботи.....	104
Розділ 7. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ (ОБ'ЄМНИЙ) МЕТОД АНАЛІЗУ.....	106
7.1. Сутність титриметричного аналізу.....	106
7.2. Робота з вимірювальним посудом.....	108
7.3. Розчини.....	112
7.3.1. Способи приготування розчинів в об'ємному аналізі.....	115
7.4. Способи титрування.....	122
7.5. Методи титрування.....	126
Завдання для самостійної роботи.....	130
Розділ 8. МЕТОДИ ОБ'ЄМНОГО АНАЛІЗУ	131
8.1. Методи нейтралізації (кисотно-основного титрування)....	131
8.1.1. Ацидиметрія.....	143
8.1.2. Алкаліметрія.....	147
Завдання для самостійної роботи.....	152
8.2. Методи редоксиметрії (окисно-відновного титрування)....	153
8.2.1. Перманганатометрія.....	156
Завдання для самостійної роботи.....	160
8.2.2. Йодометрія.....	162
Завдання для самостійної роботи.....	166
8.3. Методи осадження.....	168
8.3.1. Аргентометрія (метод Мора).....	170
Завдання для самостійної роботи.....	173
8.3.2. Тіоціанатометрія (метод Фольгарда).....	174
8.3.3. Метод Фаянса-Ходакова.....	177

	Завдання для самостійної роботи.....	178
8.4.	Методи комплексиметрії.....	180
8.4.1.	Комплексонометрія (метод трилонометрії).....	181
	Завдання для самостійної роботи.....	185

Частина третя. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Розділ 9.	ФІЗИЧНІ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.....	187
9.1.	Оптичні методи аналізу.....	189
9.1.1.	Рефрактометрія.....	190
	Завдання для самостійної роботи.....	196
9.1.2.	Фотоколориметрія.....	197
9.1.3.	Фотоелектроколориметрія.....	199
	Завдання для самостійної роботи.....	205
9.2.	Електрохімічні (ЕХМА) методи аналізу.....	207
9.2.1.	Потенціометрія.....	207
9.2.2.	Електрогравіметрія.....	214
	Завдання для самостійної роботи.....	216
9.3.	Хроматографія.....	217
9.3.1.	Іонообмінна хроматографія.....	222
	Завдання для самостійної роботи.....	224
	Основні терміни	226
	Додатки.....	228
	Список рекомендованої літератури.....	239

ВСТУП

Аналітична хімія – наука про методи визначення хімічного складу речовин та їх сумішей, яка має важливе наукове і практичне значення, забезпечує різні галузі виробництва та промисловості, служить основою розробки нових технологічних процесів. Методи аналітичної хімії широко використовуються у медицині, фармації, сільському господарстві, металургії, геології, екології. Більшість основних законів хімії були відкриті за допомогою методів цієї науки. Практичною задачею аналітичної хімії є встановлення хімічного складу (якісного та кількісного) речовин або їх сумішей. Основними її розділами є якісний і кількісний аналіз.

Мета вивчення дисципліни – набуття професійних компетентностей з теоретичних основ якісного та кількісного методів аналізу, оволодіння технікою виконання основних аналітичних операцій, вибір раціональних методів аналізу вмісту досліджуваних речовин відомого та невідомого складу.

Теоретичний матеріал посібника викладений у трьох частинах, в обсязі, необхідному для виконання лабораторного практикуму. У першій частині описано теоретичні основи якісного аналізу, стан речовин у водних розчинах (дисоціація, гідроліз, колоїди), закономірності процесів, що використовуються (добуток розчинності, окисно-відновні реакції), аналіз катіонів та аніонів.

У другій частині розкрито теоретичні основи кількісного аналізу. Сутність та застосування найбільш поширених методів об'ємного аналізу (алкаліметрія, ацидиметрія, аргентометрія, тіоціанатометрія, перманганатометрія, йодометрія, комплексонометрія) викладена за алгоритмом характеристики методу. Наведені приклади розв'язку задач встановлення вмісту речовин у досліджуваних зразках.

Третя частина присвячена інструментальним методам аналізу (рефрактометрія, фотоелектроколориметрія, потенціометрія, електрогравіметрія, хроматографія), за допомогою яких здійснюється якісний та кількісний аналіз речовин.

Кожна лікарська субстанція (вихідна фармакологічно активна речовина для приготування лікарського засобу), лікарська форма (порошки, таблетки, драже, гранули, капсули, розчини, супозиторії та ін.) і лікарський препарат (ЛП) не можуть бути допущені для використання, якщо на них не розроблені відповідні методики аналізу як для фармакологічно активних речовин, так і для допоміжних речовин, наповнювачів, розчинників та ін.

Після вивчення дисципліни студенти повинні застосовувати знання у практичних ситуаціях, інтерпретувати експериментально отримані дані та співвідносити їх з відповідними теоретичними основами; обирати оптимальні методи та способи розв'язування складних задач, відшукуючи шляхи вирішення проблемних ситуацій у професійній діяльності.

Частина перша. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Розділ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

1.1. МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Якісний аналіз – це сукупність методів *ідентифікації* (виявлення) атомів, іонів або молекул, що містяться у досліджуваному зразку. Мета якісного аналізу – виявити, які елементи, іони, атоми, атомні групи, молекули або хімічні сполуки містяться у досліджуваній речовині.

Кількісний аналіз – це сукупність методів визначення кількісного вмісту речовин і їх складових частин у досліджуваному зразку. Мета кількісного аналізу – визначити кількісні співвідношення між складовими частинами речовин.

Види якісного аналізу за складом досліджуваної системи:

- *Елементний аналіз* – визначення хімічних елементів і їх співвідношення.
- *Функціональний аналіз* – виявлення і визначення різних функціональних груп (аміногрупа $-\text{NH}_2$, нітрогрупа $-\text{NO}_2$ та ін.).
- *Молекулярний аналіз* – визначення молекулярного складу аналізованої речовини.
- *Фазовий аналіз* – виявлення різних фаз (твердих, рідких, газоподібних), що входять в аналізовану систему.

Методи якісного аналізу:

- *Інструментальні (фізичні і фізико – хімічні);*
- *Біологічні;*
- *Хімічні.*

Будь-який метод аналізу використовує певний *аналітичний сигнал* – сигнал, який несе інформацію про елементарні об'єкти і може бути носієм як якісної так і кількісної інформації (утворення чи розчинення осаду, випромінювання чи поглинання енергії тощо).

Фізичні і фізико-хімічні методи називають *інструментальними*, тому що для одержання видимого аналітичного сигналу використовують прилади, які перетворюють певну фізичну властивість досліджуваного зразка в сигнал, переважно електричний, який можна зареєструвати вимірними приладами.

Фізичні методи ґрунтуються на спостереженні різних фізичних властивостей досліджуваної речовини. Так, спектральні методи засновані на

дослідженні спектрів поглинання або випромінювання речовини, яку аналізують. Ці методи в основному не потребують виконання хімічної реакції. До фізичних методів відносять також *рентгеноспектральний, радіометричний* та ін.

Фізико-хімічні методи ґрунтуються на вимірюванні певних фізичних властивостей речовин у процесі хімічної реакції. До таких методів відносять *спектрофотометрію, полярографію, хроматографію* та ін.

Біологічні методи засновані на біохімічних процесах та взаємодії речовини з живими організмами (мікроорганізмами, бактеріями, пліснявими грибами, безхребетними та хребетними тваринами та ін.) як аналітичними індикаторами.

Хімічні методи ґрунтуються на виконанні аналітичних хімічних реакцій (якісних, ідентифікації), яких супроводжує видимий *аналітичний сигнал (ефект)*:

- утворення або розчинення осаду;
- утворення кристалів характерної форми;
- зміна забарвлення;
- виділення газу тощо.

Фармацевтичний аналіз – сукупність методів, які дозволяють оцінити параметри якості біологічно активних речовин на всіх етапах існування ліків – від розробки та виробництва до реалізації.

Фармакопейні методи аналізу – методи контролю якості лікарських засобів, які описані у Фармакопейних статтях або включені в Державну Фармакопею України (ДФУ) – збірник обов’язкових загальнодержавних стандартів і положень, які нормують якість лікарських засобів. Фармакопейні методи аналізу включають інструментальні, хімічні і біологічні методи.

1.2. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Обладнання і техніка хімічних методів аналізу

Хімічний метод якісного аналізу потребує набору лабораторного посуду (пробірки місткістю 5-10 см³, скляні палички, піпетки, хімічні стакани, колби, годинникові скельця, промивальниці тощо), хімічних реактивів, приладів та допоміжного приладдя.

Речовини та розчини нагрівають і випарюють у термостійких хімічних пробірках, стаканах, порцелянових чашках, тиглях, використовуючи лабораторні нагрівальні прилади: водяну баню, спиртівку, газовий пальник, електричну плитку (*рис. 1*).



Рис. 1. Обладнання і посуд для нагрівання і випарювання:

1— водяна баня; 2— спиртівка; 3— газовий пальник; 4 — електрична плитка з хімічним стаканом; 5- тигель з кришкою; 6 - випарювальна чашка

Тверді осаді відокремлюють від розчину центрифугуванням за допомогою електричної *центрифуги* (рис.2). Центрифужну пробірку після виконання в ній реакції осадження вміщують у гніздо центрифуги. Рівень розчину в ній має бути на 6-8 мм нижче краю пробірки. У протилежне гніздо центрифуги для рівноваги ставлять другу пробірку з водою, яка за масою має бути такою самою, що й пробірка з осадом. Тривалість центрифугування кристалічних осадів становить 1-2 хв, аморфних 2-3 хв. Після центрифугування прозорий розчин (*центрифугат*) відбирають капілярною піпеткою або обережно зливають в іншу пробірку.



Рис. 2. Центрифуга (1) і ротор (2) для центрифужних пробірок (3)

Під час виконання аналітичних реакцій особливу увагу слід звертати на чистоту лабораторного посуду. Забруднення посуду хімічними речовинами може призвести до помилки при встановленні складу досліджуваної проби. Зазвичай посуд миють водопровідною водою, користуючись йоржиком. Значно забруднений посуд миють розчинами кислот, лугів, а також хромовою сумішшю (розчин $K_2Cr_2O_7$ в концентрованому розчині H_2SO_4). Вимитий посуд кілька разів споліскують спочатку водопровідною, потім дистильованою водою.

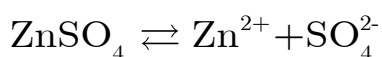
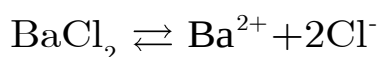
Особливості реакцій ідентифікації

Хімічні методи аналізу є класичними і найбільш розробленими методами, які продовжують розвиватися. Вони точні, прості у виконанні, не вимагають

спеціальної апаратури, але мають невелику межу чутливості. Для ідентифікації досліджуваних речовин і їх сумішей використовують різні типи хімічних реакцій, найбільш поширеними з яких є реакції осадження (табл. 1).

Аналіз речовин неорганічної природи виконують переважно у водних розчинах електролітів, у яких виявляють дисоційовані іони: *катіони* (позитивно заряджені іони) і *аніони* (негативно заряджені іони). Суть якісної реакції – реакція між дисоційованими іонами.

Так, в розчині солі барій хлориду можна виявити катіони Ba^{2+} і Cl^- –аніони; у розчині солі цинк сульфату – катіони Zn^{2+} і SO_4^{2-} –аніони:



Катіони і аніони розчину солі можна ідентифікувати незалежно від того, до складу якої дисоційованої сполуки вони належать.

Типи аналітичних реакцій

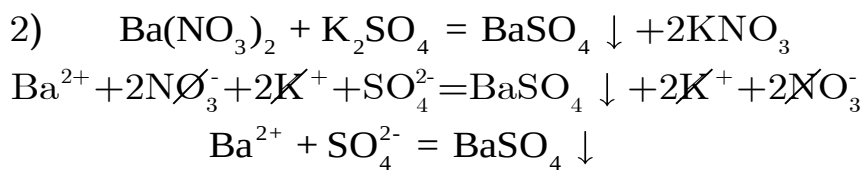
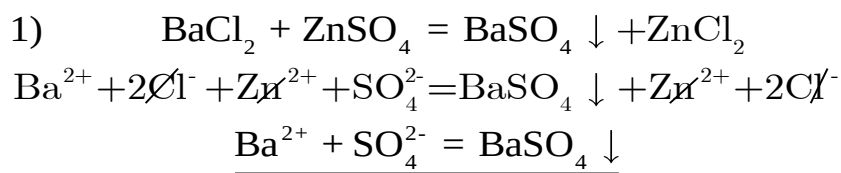
Таблиця 1.

№/№	Тип реакції	Приклад
1.	Осадження	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$
2.	Нейтралізації	$\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
3.	Газоутворення	$2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$
4.	Окиснення – відновлення	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$
5.	Комплексоутворення	$2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow$
6.	Мікрокристалоскопічна	Голчасті кристали гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.	Пірохімічна	Іони K^+ забарвлюють газове полум'я у фіолетовий колір
8.	Екстракційна (ґрунтується на різній розчинності речовин у двох різних розчинниках, які не змішуються між собою)	Йод екстрагується хлороформом і забарвлює його у малиновий колір

Наприклад, якісними реакціями можна ідентифікувати:

- катіон K^+ у розчинах сполук: KCl , KNO_3 , KOH , K_2SO_4 , KI , KBr та ін.;
- аніон SO_4^{2-} у розчинах сполук: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , H_2SO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 тощо.

Таким чином, осад барій сульфату може утворитись при взаємодії Ba^{2+} і SO_4^{2-} – іонів, які містяться у різних сполуках:



Способи виконання аналітичних реакцій

Досліджувану речовину аналізують різними способами в залежності від її агрегатного стану (твердий, рідкий, газоподібний).

«Сухий» спосіб - виконання реакцій між речовинами у твердому стані. Такі реакції носять допоміжний характер, їх використовують у попередніх випробуваннях.

Існують різні види «сухого» способу виконання реакцій ідентифікації.

- *Метод розтирання* досліджуваної проби і сухого реактиву здійснюють обережно склянню паличкою на фарфорових пластинках, папері (табл. 2).

- *Пірохімічні реакції* виконують сплавлянням, нагріванням у полум'ї газового пальника:

- *забарвлення полум'я* спостерігають внесенням у газове полум'я платинової дротинки з петлею, на якій міститься сіль (табл.3);

- *утворення «перлів»* відбувається сплавленням суміші бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) і проби у склоподібну кольорову масу.

Виявлення іонів методом розтирання

Таблиця 2.

Йони	Реактиви	Продукти реакції	Забарвлення
Fe^{3+}	NH_4SCN	$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$	Червоне
Cd^{2+}	Na_2S	CdS	Жовте
Hg^{2+}	KI	HgI_2	Оранжеве
Ba^{2+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	BaCrO_4	Жовте
Br^-	AgNO_3	AgBr	Жовте
I^-	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	HgI_2	Оранжеве

«Мокрий» спосіб – виконання реакцій між речовинами у розчинах. Існують різні види «мокрого» способу виконання реакцій ідентифікації.

- *Пробірковий аналіз* виконують у пробірках, використовуючи невеликі кількості досліджуваного розчину і реагенту. Піпетка (мікролопатка), якою вносять реактив у пробірку не повинна торкатись її стінок (рис.3 а).

- *Краплинний аналіз* виконують на поверхні скляної, фарфорової або пластикової крапельної пластинки, папері (рис.3 б, в) змішуванням однієї краплі реагенту з однією краплею досліджуваного розчину.

- *Мікрокристалоскопічний аналіз* використовують з метою спостереження кристалів особливої форми і кольору під мікроскопом. Для цього краплину досліджуваного розчину і реактиву наносять на предметне скло, скляною паличкою з'єднують їх і розглядають форму кристалів під мікроскопом (рис.3 г).

Пірохімічні реакції

Таблиця 3.

Елемент	Забарвлення полум'я	Елемент	Забарвлення полум'я
Li	Червоне	Ba	Жовто-зелене
Na	Жовте	Cu	Зелене
K	Фіолетове	Bi	Зелене
Ca	Цегляно-червоне	Pb	Блакитне
Sr	Цегляно--червоне	As	Блакитне
Sb	Блакитне	B	Зелене

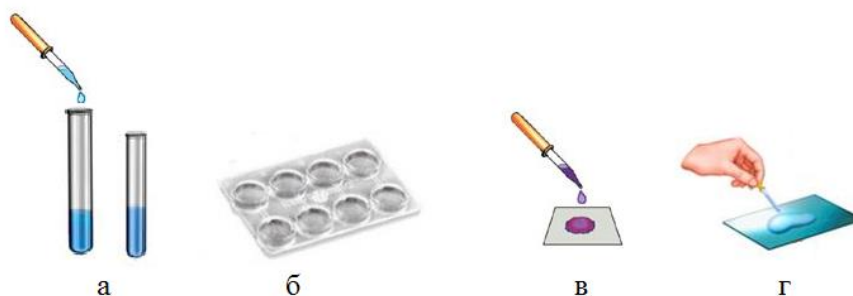


Рис.3. Способи виконання аналітичних реакцій:

а - у пробірках; б - на крапельній пластинці; в - на фільтрувальному папері;
г – на предметному склі

Вимоги до аналітичних реакцій

1. Швидкість протікання
2. Незворотність
3. Чутливість
4. Специфічність.

Важливою характеристикою якісних реакцій є їх **чутливість**. Кількісно чутливість реакції характеризується відкриваним мінімумом і граничним

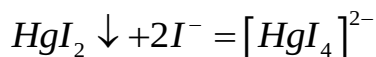
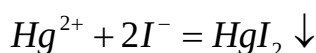
розбавлянням; ці два показники взаємопов'язані. Для визначення чутливості реакції її багаторазово виконують з поступовим зменшенням концентрації досліджуваної речовини до отримання невідтворюваних результатів.

Відкритий мінімум - найменша кількість речовини або йонів, яку можна виявити за допомогою тієї чи іншої реакції за певних умов. Чутливість аналітичної реакції не можна характеризувати лише абсолютною кількістю речовини, оскільки має значення і концентрація речовини у розчині. Найменшу концентрацію речовини, за якої певна реакція ще дає позитивний результат, називають *мінімальною (граничною) концентрацією*.

Аналітичні реакції потребують дотримання певних *умов їх виконання*, основними з яких є:

1. концентрація реагуючих речовин;
2. рН середовища;
3. температура.

Для багатьох якісних реакцій має значення кількість доданого реактиву. Здебільшого реактив додають у надлишку, але не надто великому, щоб утворений осад не розчинився. Наприклад, у процесі виявлення іонів Hg^{2+} калій йодидом спочатку утворюється оранжево - червоний осад, який у надлишку реактиву розчиняється з утворенням комплексної сполуки.



Досліджувану речовину беруть для аналізу у різній кількості за масою (кристалічну) та об'ємом (рідку). Для аналітичних визначень з малою кількістю речовини дослідження виконують під мікроскопом у капілярному посуді за допомогою мікроманіпуляторів. Сучасні інструментальні методи дозволяють виконати аналіз дуже малої кількості досліджуваної проби (табл.4).

Методи аналізу за кількістю досліджуваної проби Таблиця 4.

№	Назва методу ІUPAC (традиційна)	Маса (г)	Об'єм (см ³)
1.	Грам- (макро-) метод	1 - 10	10 -100
2.	Сантіграм- (напівмікро-) метод	0,05- 0,5	1-10
3.	Міліграм- (мікро-) метод	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹
4.	Мікрограм- (ультрамікро-) метод	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁶	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴
5.	Нанограм- (субмікро-) метод	10 ⁻¹² -10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁶
6.	Пікограм- (субультрамікро-) метод	<10 ⁻¹²	

В лабораторній практиці найбільш поширеним є сантиграм- (напівмікро-) метод аналізу. Для якісного аналізу використовують хімічні реактиви: групові, вибіркові та специфічні (табл. 5), які називають так за типом самої реакції ідентифікації.

Фармакопейні хімічні реакції – специфічні реакції, які використовуються у фармації і включені до ДФУ або зазначені в окремих фармакопейних статтях.

У досліджуваному розчині, як правило, присутній не один, а декілька видів іонів, причому, багато іонів дають подібні реакції і перешкоджають визначенню один одного. Тому не можна проводити реакції у довільній послідовності, а їх потрібно комбінувати таким чином, щоб при відкритті яких-небудь іонів, всі іони, які перешкоджають виявленню, були видалені. Розрізняють два види якісного аналізу суміші речовин: дробний і систематичний.

Види хімічних реактивів якісного аналізу

Таблиця 5.

№	Хімічний реактив	Дія хімічного реактиву	Приклад
1.	Груповий	Реагує з іонами всієї аналітичної групи	BaCl ₂ – груповий реактив аніонів I аналітичної групи
2.	Вибірковий (селективний)	Реагує з іонами різних аналітичних груп	NaOH, KI, Na ₂ S реагують з іонами різних аналітичних груп
3.	Специфічний	Реагує з характерним аналітичним сигналом тільки з одним іоном	Йод з крохмалем утворює сполуку синього кольору

Дробний аналіз – виявлення іонів *специфічними* реактивами при умові відсутності інших йонів, що заважають їх виявленню.

Систематичний аналіз суміші – виявлення іонів реактивами: *груповими, вибірковими і специфічними*. При цьому іони розділяють за допомогою *групових* реагентів. Аналіз катіонів виконують систематичним методом, а аніонів – дробним.

Аналітична група іонів – група іонів, яка з певним груповим реактивом дає подібні аналітичні реакції. Аналітичні класифікації катіонів базуються на хімічних властивостях їхніх сполук та пов'язані з розташуванням елементів у періодичній системі Д.І. Менделєєва, будовою та фізико-хімічними властивостями.

1.3. РІВНОВАГИ У ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ

У хімічному аналізі дослідження складу речовини проводять у *гомогенних системах* - розчинах.

Розчин – це гомогенна система двох або більше компонентів: розчиненої речовини і розчинника.

Електроліти – речовини, розчини і розплави яких здатні розпадатись на іони і проводити електричний струм.

Ступінь електролітичної дисоціації (α) —це відношення кількості молекул електроліту, що розпався на іони (n), до загальної кількості молекул цього електроліту (N), введеного в розчин:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

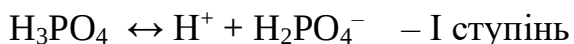
Ступінь дисоціації виражають у частках одиниці або у відсотках ($0 < \alpha < 1$ або $0 < \alpha < 100\%$). Ступінь дисоціації залежить від концентрації електроліту і температури. Залежно від ступеня дисоціації всі електроліти поділяють на сильні, середні та слабкі. Чим більше дисоційована речовина в розчині, тим активніше вона в хімічних реакціях.

Сильні електроліти дисоціюють у розчинах не дуже концентрованих практично повністю; для них $\alpha \approx 1$ (або 100%). До таких електролітів відносяться розчинні солі, сильні кислоти (HCl, HI, HBr, HNO₃, H₂SO₄), луги (NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH)₂).

Слабкі електроліти дисоціюють в розчині у незначному ступені; для них $\alpha < 0.03$ (3%). З підвищенням концентрації ступінь дисоціації зменшується. Серед них – більшість органічних кислот і основ, мінеральні кислоти H₂CO₃, H₂S, HCN, HNO₂ та інші; NH₄OH; вода; малорозчинні солі. Під час дисоціації слабкі електроліти частково розпадаються на іони, у їхніх розчинах співіснують молекули і іони розчиненої речовини.

Електроліти середньої сили займають проміжне положення. Їх ступінь дисоціації дорівнює $0,03 < \alpha < 3$ ($3\% < \alpha < 30\%$). Такими електролітами є H₃PO₄, H₂SO₃, H₂C₂O₄, Mg(OH)₂.

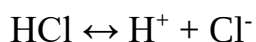
Дисоціюють **слабкі та електроліти середньої сили** ступінчасто:



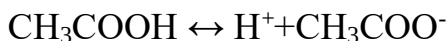
Сила електроліту визначається константою дисоціації K_d (K_i –іонізації). Чим більше величина K_d , тим сильніший електроліт і навпаки. Значення величин констант дисоціації кислот і основ наводять у довідникових таблицях.

У багатоосновних кислот і багатокислотних основ не одна константа дисоціації, а відповідно їх основності і кислотності: $K_1 > K_2 > K_3$

Наприклад, процес дисоціації молекул хлоридної і оцтової кислот характеризується константами іонізації:



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = 1 \cdot 10^7$$



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

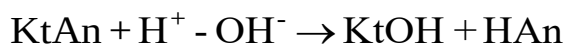
Велике значення константи іонізації хлоридної кислоти свідчить про те, що в розчинах вона є сильним електролітом, а ацетатна кислота в розчинах знаходиться переважно в молекулярній формі і мало розпадається на іони.

Методами аналітичної хімії аналізують речовини відомого і невідомого складу. Наприклад, аналіз фізіологічного розчину NaCl (0,9%) хімічними методами передбачає виконання аналітичних реакцій на катіон Na^+ і Cl^- аніон. Дослідження речовини невідомого складу хімічними методами ускладнює завдання, вимагає більше часу, врахування процесів гідролізу, окиснення-відновлення, комплексоутворення, які можуть супроводжувати хід аналізу і допомогти зробити відповідні висновки про склад аналізованої проби.

1.3.1. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

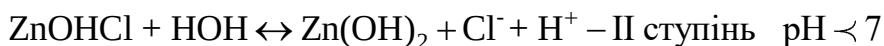
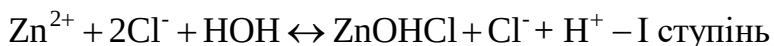
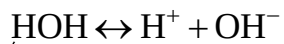
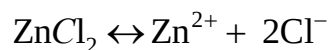
Гідроліз («розкладання водою») – взаємодія речовини з водою обмінного характеру. Гідролізувати можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, естери, жири тощо. В аналітичній хімії найчастіше доводиться мати справу з гідролізом солей.

Гідроліз солей – оборотний процес взаємодії між іонами солі і молекулами H_2O , в результаті якої утворюється малодисоційована сполука - *слабка кислота, слабка основа*.



Припущення, що розчини середніх солей повинні мати нейтральну реакцію середовища (рН) виявляється справедливим тільки у відношенні солей, утворених кислотами і основами однакової сили. Всі розчини середніх солей, хоча і не містять H^+ і OH^- - іонів, мають різні значення рН.

Наприклад, рН розчину ZnCl_2 має слабо – кислотне середовище внаслідок гідролізу солі за катіоном:



Чим більше або менше значення рН, тим слабша кислота або основа в складі солі і більший ступінь її гідролізу (рис. 4). Перед початком ідентифікації іонів у досліджуваному зразку вимірюють величину рН його розчину приладом рН-метром (іономером) або універсальним індикаторним папірцем. Значення величини рН розчину дає можливість зробити попередні висновки про присутність у ньому тих чи інших іонів. Катіони слабких основ і аніони слабких кислот, які присутні у досліджуваному зразку, можуть вступати у хімічну взаємодію з молекулами води з утворенням слабого або малорозчинного електроліту. Залежно від природи іонів, що взаємодіють з молекулами води у розчині можуть накопичуватись іони H^+ або OH^- , тому в розчині може створюватись кислотне або лужне середовище. В аналізі суміші катіонів IV групи використовують здатність утворених в результаті дії групового реагенту гідроксоаніонів $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ та $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ до гідролізу; їх відокремлюють від інших у вигляді осадів відповідних гідроксидів.

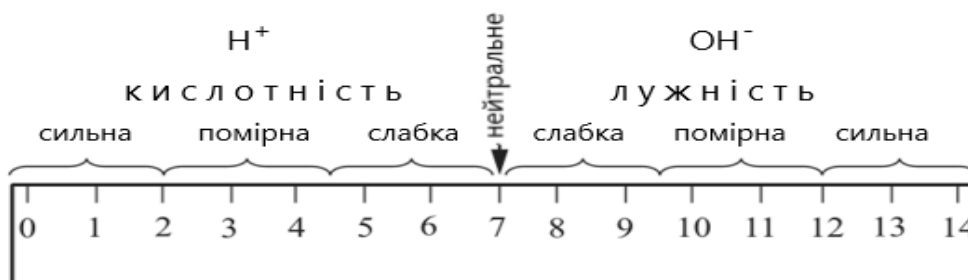


Рис. 4. Шкала рН

Реакція гідролізу солей за багатозарядним іоном відбувається ступенево: для двозарядних катіонів і аніонів у два ступеня; для трьохзарядних – у три (табл.6). Ймовірність перебігу гідролізу за II і III ступенем набагато менша, ніж за першим, коли утворюються кислі і основні солі. За третім ступенем гідроліз практично не відбувається.

Небажаним наслідком гідролізу є помутніння розчинів, лікарських засобів. Для пригнічення гідролізу до таких розчинів додають реактиви – стабілізатори.

Фактори, що впливають на гідроліз

- **Температура.** При нагріванні помітно зростає ступінь дисоціації води, зростає концентрація іонів H^+ і OH^- і гідроліз посилюється. Послабити гідроліз можна, навпаки, охолодженням розчину.

- **Концентрація солі.** Ступінь гідролізу (h - відношення кількості речовини, що гідролізувала, до загальної кількості речовини) збільшується зі зменшенням концентрації розчину, в розбавлених розчинах гідроліз проходить більш повно. При збільшенні концентрації розчину гідроліз послаблюється

$$h_{гидр} = C_{гидр} / C_{заг} \cdot 100\%$$

- **pH розчину.** Гідроліз можна посилити або послабити регулюванням pH розчину, оскільки в результаті гідролізу в розчині утворюються вільні іони H^+ або OH^- .

Біологічна роль і застосування гідролізу

- Для процесу травлення, обміну речовин живих організмів.
- Для підтримання в організмі кисло-лужної рівноваги.
- Для виробництва мила, крохмалю, амінокислот, глюкози, полімерів тощо.
- Для якісного аналізу солей.

Залежність pH розчину солі від її складу

Таблиця 6.

№\№	Склад солі $Kt^+ - ? An^- - ?$	Реакція гідролізу	pH розчину
1	Катіон сильної основи, аніон слабкої кислоти	Гідроліз за аніоном $Na_2S + H^+ - OH^- \rightleftharpoons NaHS + Na^+ + OH^-$ – I ступінь $NaHS + H^+ - OH^- \rightleftharpoons H_2S + Na^+ + OH^-$ – II ступінь	pH > 7
2	Катіон слабкої основи, аніон сильної кислоти	Гідроліз за катіоном $Al(NO_3)_3 + H^+ - OH^- \rightleftharpoons AlOH(NO_3)_2 + NO_3^- + H^+$ – I ст. $AlOH(NO_3)_2 + H^+ - OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_2NO_3 + NO_3^- + H^+$ – II ст. $Al(OH)_2NO_3 + H^+ - OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + NO_3^- + H^+$ – III ст.	pH < 7
3	Катіон слабкої основи, аніон слабкої кислоти	Гідроліз за катіоном і аніоном $Pb(CH_3COO)_2 + H^+ - OH^- \rightarrow PbOHCH_3COO + CH_3COOH$ – I ст. $PbOHCH_3COO + H^+ - OH^- \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow + CH_3COOH$ – II ст.	pH ≈ 7
4	Катіон сильної основи, аніон сильної кислоти	Гідроліз не відбувається $Na_2SO_4 + H^+ - OH^- \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{2-} + H^+ + OH^-$	pH ≈ 7

Обчислення рН розчинів солей, що гідролізують

I тип. *Солі слабкої кислоти і сильної основи* (гідроліз за аніоном):

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_k + \frac{1}{2}\lg C_c,$$

де pK – величина, що дорівнює від'ємному логарифму значення величини константи дисоціації слабого електроліту, що утворюється в результаті гідролізу (див. довідники).

$$pK = -\lg K_d$$

II тип. *Солі слабкої основи і сильної кислоти* (гідроліз за катіоном):

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_o - \frac{1}{2}\lg C_c$$

Існують кілька варіантів II типу солей:

Середні солі багатоосновних кислот (наприклад, Na_2CO_3 , K_2S , Na_2SiO_3). рН розраховують аналогічно як для розчинів солей одноосновних кислот, використовуючи *останню (найменшу)* константу дисоціації. *Кислі солі* багатоосновних кислот (наприклад, NaH_2PO_4). рН розчину такої солі дорівнює половині суми показників першої і другої константи дисоціації фосфатної кислоти:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}.$$

III тип. *Солі слабкої основи і слабкої кислоти* (гідроліз за катіоном і аніоном):

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{\text{кислоти}} - \frac{1}{2}pK_{\text{основи}}$$

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Вказати приблизну величину ($pH > 7$, $pH \approx 7$, $pH < 7$) рН водних розчинів солей: Na_3PO_4 , $AgNO_3$, NH_4F , $NaCl$

Розв'язок: Кислотність середовища буде залежати від того, якому типу гідролізу підлягає сіль.

- Na_3PO_4 – сіль утворена катіоном сильної основи та аніоном слабкої кислоти і підлягає гідролізу за аніоном, тому в ході гідролізу протони будуть зв'язуватись в слабку кислоту і накопичуватимуться гідроксид-іони; рН середовища – лужне, $pH > 7$.

- $Zn(NO_3)_2$ – сіль утворена катіоном слабкої основи та аніоном сильної кислоти. Тип гідролізу – за катіоном, тому в ході гідролізу OH^- -групи будуть зв'язуватись Zn^{2+} -катіонами в слабку основу (осад), а накопичуватимуться протони, що обумовлюють кислотне середовище, $pH < 7$.

- При гідролізі солі NH_4F , що утворена катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти, зв'язуються і H^+ , і OH^- -групи (утворюватимуться NH_4OH та HF - слабкі електроліти) тому середовище буде приблизно нейтральне, $\text{pH} \approx 7$.

- Солі типу NaCl – утворені катіоном сильної основи і аніоном сильної кислоти не гідролізують. Але оскільки сила катіону і аніону приблизно однакова, тому і pH таких солей приблизно нейтральне $\text{pH} \approx 7$.

Задача 2. Розрахувати pH 0,01 М розчину амоній ціаніду. $\text{pK}(\text{HCN}) = 9,3$; $\text{pK}(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,8$.

Розв'язок. Амоній ціанід – сіль, що утворена катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти, яка гідролізується одночасно за однозарядним катіоном і однозарядним аніоном. Середовище залежить від сили слабого електроліту, що утворюється під час гідролізу.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 7 + \frac{9,3}{2} - \frac{4,8}{2} = 9,2$$

1.3.2. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

Для створення і підтримання сталого значення pH реакційного середовища в хімічних і біологічних системах використовують буферні розчини (суміші).

Буферний розчин – це суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти (*кислотний буферний розчин*), слабкої основи і солі цієї основи (*основний буферний розчин*) або суміш розчинів солей багатоосновних кислот різного ступеню заміщення. Величина pH буферного розчину залежить від складу і концентрації її компонентів.

Компоненти буферної суміші можуть взаємодіяти з H^+ -іонами кислоти і OH^- -іонами лугу, внаслідок чого pH буферного розчину зберігається сталим при додаванні невеликої кількості сильної кислоти або сильної основи. Наприклад, якщо до амонійної буферної суміші, pH розчину якої $\approx 8,7$, прилити невелику кількість розчину HCl або розчину KOH , то pH буферного розчину не зміниться внаслідок нейтралізації кислоти чи лугу одним із компонентів буферної системи (*табл. 7*).

Здатність буферного розчину підтримувати практично сталим pH не безмежна, межа її залежить від концентрації компонентів суміші. Якщо до 1 дм^3 0,1 М амонійної суміші додати більше ніж 0,1 моль KOH або HCl , то pH різко зміниться через те, що в буферній суміші не вистачить іонів H^+ або OH^- для зв'язування. Всяка буферна суміш володіє певною *буферною ємністю* – властивістю зберігати сталою величину pH .

Буферна ємність – певна кількість сильної кислоти або лугу певної концентрації (моль/ дм^3 або моль-екв/ дм^3), яку можна додати до буферного

розчину, щоб величин рН його змінилась не більше ніж на одиницю. Максимальна буферна ємність спостерігається у розчинах, які містять рівні концентрації слабкої кислоти (або основи) і її солі. Буферна ємність розчину тим більша, чим більша концентрація компонентів буферної суміші. По мірі додавання до буферного розчину сильної кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН поступово зменшується, тому що зменшується буферна ємність.

Види буферних розчинів і їх дія

Таблиця 7.

№	Буферний розчин	рН	Дія кислоти/ лугу	Нейтралізація буферним розчином кислоти/лугу
1.	Амонійний $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	8,4-10,3	HCl	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
			NaOH	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCl}$
2.	Ацетатний $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	3,7-5,6	HCl	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$
			NaOH	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
3.	Фосфатний $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	5,9-8,0	HCl	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl}$
			NaOH	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Формула для обчислень рН кислотних буферних розчинів:

$$pH = pK_{\kappa} + \lg \frac{C_{\kappa}}{C_c}$$

Формула для обчислень рН основних буферних розчинів:

$$pH = 14 - pK_o + \lg \frac{C_o}{C_c}$$

Біологічна роль і застосування буферних розчинів

- Для якісного і кількісного аналізу, коли необхідно підтримати сталі значення рН середовища.
- Буферні системи регулюють життєдіяльність організмів, де необхідне постійне значення рН крові, лімфи. Наприклад, рН крові людини підтримується буферною системою на рівні 7,4 і найважливішу роль при цьому відіграють: білкова, гемоглобінова, гідрогенарбонатна, фосфатна буферні системи. Порушення метаболізму приводить до зниження рН крові (*ацидоз*) або підвищення рН крові (*алкалоз*). Для корекції кислотно–основної рівноваги при ацидозах внутрівеноно вводять 4 % розчин натрій гідрогенкарбонату, при алкалозах – 5 % розчин аскорбінової кислоти.

1.3.3. АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ

До амфотерних відносять сполуки (*амфоліти*), які у розчинах поведуть себе як кислоти і як основи. Такими є гідроксиди деяких металів - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ та інші. Якщо у розчині амфоліту присутній більш сильний донор протонів (кислота), то він веде себе як основа (акцептор протонів) і навпаки, в присутності більш сильного акцептора протонів (основи) амфоліт віддає свої протони як кислота.

Із підвищенням ступеня окиснення елемента основні властивості його сполук послаблюються, а кислотні посилюються. Наприклад, сполуки Cr^{2+} мають основні властивості; Cr^{3+} – амфотерні; Cr^{6+} – кислотні.

Сила основ і сила кислот залежить від величини константи дисоціації. Якщо для амфотерного гідроксиду величина константи дисоціації за кислотним типом більша, ніж за основним типом ($K_k > K_o$), то для даного гідроксиду переважають кислотні властивості і, навпаки. Наприклад, у $\text{Al}(\text{OH})_3$ кислотний тип іонізації виявляється виразніше, ніж основний.

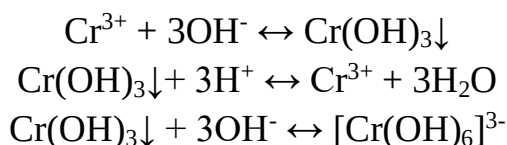
$\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$ – основний тип дисоціації

$$K_o = \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3}{[\text{Al}(\text{OH})_3]} = 8 \cdot 10^{-25}$$

$\text{H}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \leftrightarrow 3\text{H}^+ + [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ – кислотний тип дисоціації

$$K_k = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}}{[\text{H}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]]} = 4 \cdot 10^{-13}$$

В ході аналізу суміші катіонів доводиться стикатись з явищем амфотерності. Цю особливість потрібно враховувати при виявленні катіонів IV аналітичної групи (за кислотно – основною класифікацією): Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{As}(\text{III}, \text{V})$. Так, при дії групового реактиву – розчину NaOH на катіони цієї групи утворюються осаді гідроксидів, які мають амфотерні властивості. Для осадження катіонів реактив потрібно приливати невеликими порціями, тому що утворені осаді розчиняються як в розчинах кислот, так і у надлишку розчину лугу.



Катіони інших аналітичних груп при взаємодії з лугами утворюють осаді гідроксидів, які нерозчинні в надлишку розчину лугу. Таким чином, явище амфотерності можна використати і для розділення катіонів. Наприклад, якщо досліджувана суміш містить катіони Al^{3+} і Fe^{3+} , то розчином лугу їх осаджують у вигляді гідроксидів, а додаванням надлишку лугу переводять амфотерний

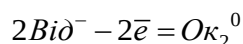
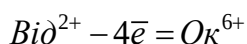
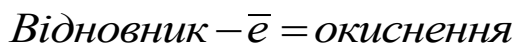
гідроксид алюмінію у розчин. При цьому $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не розчиняється і залишається в осаді.

1.3.4. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Окисно-відновні реакції – це хімічні реакції, в яких ступінь окиснення елементів реагуючих речовин і продуктів реакції змінюється. Окисно-відновні властивості притаманні речовинам, атоми яких можуть мати різні ступені окиснення (табл. 8). При взаємодії окисника з відновником відбувається перерозподіл електронів, що веде до зміни ступенів окиснення відповідних атомів, молекул або іонів.

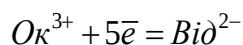
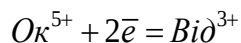
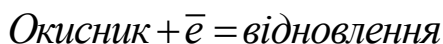
Відновники (*reductant, red*) – речовини, що містять у своєму складі атоми, здатні віддавати електрони і підвищувати свій ступінь окиснення і в ході хімічної реакції окиснюються.

Окиснення – процес *віддачі* електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента.



Окисники (*oxidant, ox*) – речовини, до складу яких входять атоми, здатні приєднувати електрони і знижувати свій ступінь окиснення і в ході хімічної реакції відновлюватись.

Відновлення – процес *приєднання* електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента.



Редокс-амфотерні – речовини, які містять у своєму складі елементи з проміжним ступенем окиснення. Вони можуть бути як окисниками (при дії більш активного, ніж вони, відновника), так і відновниками (при дії більш енергійного, ніж вони, окисника). Наприклад, MnO_2 може окиснюватись до MnO_4^- і відновлюватись до Mn^{2+} .

Сполуки, в яких елемент знаходиться у вищому ступені окислення, виявляють лише окисні властивості (віддані всі валентні електрони). Сполуки, в яких елемент знаходиться у нижчому ступені окиснення, виявляють лише відновні властивості (немає вільних орбіталей валентного рівня). Сполуки, в

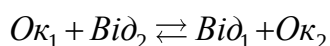
яких елемент знаходиться у проміжному ступені окиснення, виявляють окисно-відновну двоїстість.

Найважливіші окисники і відновники

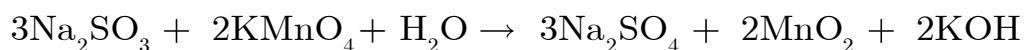
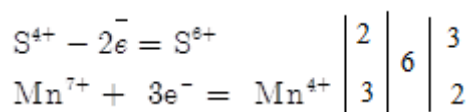
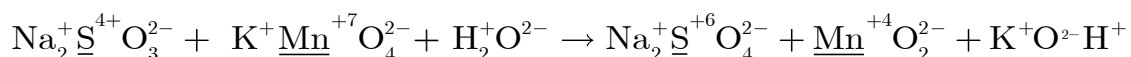
Таблиця 8.

Окисники	F ₂ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , PbO ₂ , KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ CrO ₄ , KBrO ₃ , KClO ₃ , KIO ₃ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , ICl, IBr, NaClO, NaBrO, CaOCl ₂ , H ₂ O ₂ , HNO ₃ , NaNO ₂ , H ₂ SO ₄ конц., MgO ₂ , Na ₂ O ₂ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ та ін.
Відновники	Zn, Fe, Mg, Al, лужні і лужноземельні метали; Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ ; S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , H ₂ O ₂ , C ₂ O ₄ ²⁻ та ін.
Редокс-амфотерні	H ₂ O ₂ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , MnO ₂ та ін.

В окисно-відновних реакціях електрони не можуть існувати в розчинах у вільному стані. Щоб будь-який відновник виявив свої властивості, необхідна присутність окисника. Отже, в окисно-відновній реакції беруть участь дві окисно-відновні системи, які позначають: Ок₁/Від₁ і Ок₂/Від₂. Речовина 1 в окисненій формі взаємодіє з речовиною 2 у відновленій формі з утворенням відновленої форми речовини 1 і речовини 2 в окисненій формі. Загальна кількість електронів, що віддає відновник, дорівнює загальній кількості електронів, що приєднує окисник.



Для хімічної реакції між Na₂SO₃ (відновником) і KMnO₄ (окисником) окисно-відновними системами є: MnO₄⁻/Mn²⁺ і SO₄²⁻/SO₃²⁻.



Кількісною характеристикою окисної чи відновної властивості різних речовин є окисно-відновний потенціал (*E*), який характеризує прагнення цього окисника приєднувати електрони, а відновника — їх віддавати. Величина окисно-відновного потенціалу системи іонів залежить від співвідношення концентрації окисненої і відновленої форм та рН середовища.

Стандартний окисно-відновний потенціал (*E*⁰) — потенціал окисно-відновної системи, коли концентрації окисненої і відновленої форм дорівнюють 1 моль/дм³ або є однаковими.

▪ Чим більше окисно-відновний потенціал даної редокс-пари, тим більш сильним окисником є окисна форма.

▪ Чим меншим є окисно-відновний потенціал тим більш сильним відновником є відновна форма цієї редокс-пари.

Порівняння величин стандартних електродних потенціалів можна використати для передбачення напрямку окисно-відновної реакції. Користуючись величинами стандартних окисно-відновних потенціалів (E^0), значення яких наведені в довідкових таблицях, можна визначити напрямок окисно-відновної реакції. Головною умовою їх перебігу є додатне значення електрорушійної сили (ЕРС) окисно-відновної реакції. Для її обчислення від величини E^0 окисника віднімають величину E^0 відновника: $ЕРС = E^0_{\text{окисн.}} - E^0_{\text{відновн.}}$

Рівняння Нернста:

$$E_{\text{ок/від}} = E^0_{\text{ок/від}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ok]^a}{[Bид]^b}, \text{ де}$$

n – число електронів, що приймають участь у процесі окиснення або відновлення; E^0 (φ^0) – стандартний редокс- потенціал; $[Ok]$ – концентрація окисненої форми елемента; $[Від]$ – концентрація відновленої форми того ж елемента.

Для хімічної реакції: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ окисно-відновний потенціал обчислюється:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \cdot [H^+]^8$$

Виявити наявні речовини, що мають окисно-відновні властивості можна за допомогою хімічних реактивів, що мають також окисно-відновні властивості (табл. 9).

Ідентифікація окисників і відновників

Таблиця 9.

Досліджувана речовина	Хімічний реактив	Хімічна реакція, аналітичний сигнал
Окисник	KI (відновник)	$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$ Виділяється бурий йод, який: - з крохмалем синіє; - забарвлює шар хлороформу у малиновий колір
Відновник	$KMnO_4 (+H_2SO_4)$ або I_2 (окисник)	$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$ Знебарвлюється розчин калій перманганату або йоду

Фактори, що впливають на протікання окисно-відновних реакцій:

1. рН реакційного середовища;
2. температура;
3. концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції;
4. наявності каталізатора;
5. тиск (для газоподібних речовин).

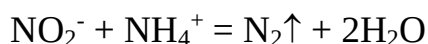
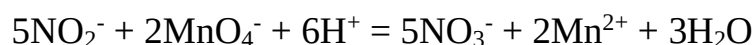
В ході якісного аналізу перевіряють окисно-відновні властивості досліджуваної речовини за допомогою хімічних реактивів, які мають окисно-відновні властивості (табл. 9). Наявність або відсутність аналітичного сигналу допомагає зробити відповідні висновки про склад аналізованої проби.

Біологічна роль і застосування окисно-відновних реакцій

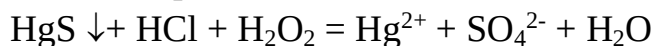
- Для дихання, обміну речовин, енергії, горіння, синтезу, фотосинтезу, технологічних процесів тощо.

- Для ідентифікації окисників і відновників.

- Для видалення окисників і відновників, що заважають аналізу. Наприклад, для усунення нітритів, їх окиснюють до нітратів або відновлюють до газу азоту:



- Для осадження іонів або розчинення осадів:



- Для кількісного аналізу окисників і відновників (методи оксередометрії).

1.3.5. КОМПЛЕКСНІ (КООРДИНАЦІЙНІ) СПОЛУКИ

В аналітичній хімії реакції комплексоутворення широко використовуються як в якісному аналізі, так і в кількісному. Головною ознакою комплексних сполук є координація, тобто приєднання до центрального атома більшого числа інших частинок, ніж це впливає з його звичайної валентності.

Комплексними називають сполуки, що утворюють у твердому стані кристалічні ґратки, вузли яких містять комплексні іони, які зберігаються і в розчині.

Будова комплексної сполуки *калій гексаціаноферату (II)* - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – внутрішня координаційна сфера (комплексний іон - аніон);
- K^+ – зовнішня координаційна сфера;
- Fe^{2+} – комплексоутворювач (центральный атом);
- CN^- – ліганд (аденд);
- 6 – координаційне число.

Внутрішня координаційна сфера (комплексний іон) – центральний атом комплексу та координовані групи іонів і молекул, які мають властивості, відмінні від властивостей складових частин. Записують її у квадратні дужки. Заряд внутрішньої координаційної сфери визначається сумою зарядів комплексоутворювача й усіх лігандів. Якщо ліганди є нейтральними молекулами, заряд внутрішньої координаційної сфери збігається із зарядом комплексоутворювача. Якщо внутрішня координаційна сфера має негативний заряд, комплекс виявляє аніонний характер, якщо позитивний – катіонний, якщо нейтральний – комплекс є неелектролітом.

Зовнішня координаційна сфера – іони комплексу, які не входять у внутрішню координаційну сферу і може бути катіоном і або аніоном.

Комплексоутворювач (центральний атом) – атом чи іон, який приєднує до себе аніони або нейтральні молекули; він займає центральне місце, утворюючи комплексний іон. Комплексоутворювачами можуть бути практично всі елементи Періодичної системи. Лужні та лужноземельні метали та їх катіони утворюють нестійкі комплекси.

Аденди (ліганди) – іони або молекули, які зв'язані з комплексоутворювачем донорно-акцепторним зв'язком. Ліганди є донорами електронних пар, а комплексоутворювачі надають вакантну орбіталь. Лігандами можуть бути нейтральні молекули або аніони кислот. Вони розміщуються навколо центрального іона по-різному, залежно від величини його координаційного числа.

Координаційне число – число місць у просторі, яке може надавати комплексоутворювач для приєднання лігандів. Воно відповідає числу хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами і залежить від природи комплексоутворювача і характеру лігандів. Для більшості комплексних сполук координаційне число дорівнює 4 або 6.

КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

1. *За зарядом комплексного іону [...]:*

- катіонні – $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{Cl}_3$;
- аніонні – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$;
- нейтральні – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{CrO}_4)]^0$.

2. *За ступенем дисоціації в розчині:*

- електроліти – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{Cl}^-$;
- неелектроліти – $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]^0$.

3. *За кислотно-основним властивостям:*

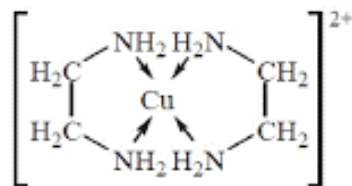
- кислоти - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ - $\text{pH} < 7$;
- основи - $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - $\text{pH} > 7$;

- солі - $K_3[Fe(CN)_6]$.
4. За природою лігандів:
- аацидокомплекси - $K_2[HgI_4]$;
 - гідроксокомплекси - $K_3[Al(OH)_6]$;
 - аміакати - $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;
 - аквакомплекси - $[Al(H_2O)_2]Cl_3$;
 - змішані - $K_2[PtCl_2Br_2]$ – полігалогенід.
5. За типом зв'язку між комплексоутворювачем і лігандом:
- циклічні (хелатні);
 - внутрішньокомплексні (хлорофіл, гемоглобін).
6. За типом утворення:
- приєднання: $2HCl + PtCl_4 = H_2[PtCl_6]$;
 - включення: $ZnCl_2 + 6NH_3 = [Zn(NH_3)_6]Cl_2$.
7. За кількістю центральних атомів:
- одноядерні;
 - багатоядерні.

Окремою групою комплексних сполук є хелати і внутрішньокомплексні сполуки, це комплексні сполуки з органічними лігандами. Органічні реактиви, взаємодіючи з неорганічними іонами, утворюють комплекси за рахунок електровалентних зв'язків солетворних груп ($—COOH$, $—OH$, $\equiv C—SH$) і координаційних зв'язків з групами ($=N—OH$, NH_2 , $=CO$, $=C=S$) органічної сполуки.

У цих випадках молекули реактиву приєднуються до центрального іона-металу кількома зв'язками, створюючи конфігурацію, подібну до клішні раку, тому такі комплекси називаються клішнеподібними, або хелатними.

Хелатами називають циклічні комплексні сполуки, утворені катіоном металу з ди- або полідентантними (тобто такими, що займають два і більше координаційних місць) лігандами. Найпростішим прикладом таких сполук є комплекс іонів купруму(II) з етилендіаміном:



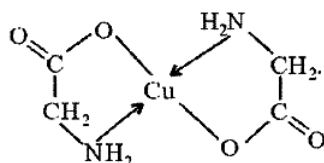
Головною відмінністю їх від нециклічних сполук є порівняно високі стійкості. Серед хелатів найміцнішими є комплекси з п'яти- чи шестичленними циклами. Більшість хелатів характеризуються інтенсивним забарвленням, завдяки чому широко використовується аналітичній хімії.

Внутрішньокмплєксними називаються сполуки – неелектроліти, в яких іон металу зв'язаний головним і додатковим валентностями зв'язками з однією і тією самою молекулою ліганду. При цьому утворюється один або кілька циклів. Утворення циклів збільшує стійкість комплексів.

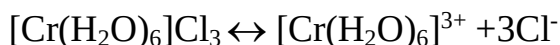
Класичним прикладом внутрішньокмплєксної сполуки є сіль купруму(II) з амінооцтовою кислотою (гліцином) $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$

У цій сполуці купрум проявляє координаційне число 4. Сполука неелектроліт.

Внутрішньокмплєксні сполуки важливі для аналізу, оскільки вони малорозчинні у воді, мають яскраве забарвлення і слабо дисоціюють.

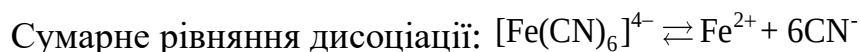
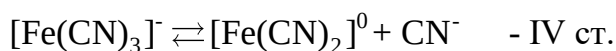


У водних розчинах комплексні сполуки (крім електронейтральних) дисоціюють як сильні електроліти на іони зовнішньої і внутрішньої координаційної сфери. Така дисоціація називається *первинною*:



В ході якісного аналізу наведених вище комплексних сполук можна ідентифікувати тільки Cl^- – аніон і катіон K^+ .

Під час вторинної дисоціації відбувається руйнування цілісності внутрішньої координаційної сфери і поступовий вихід у розчин дисоційованих молекул (іонів) лігандів. Вторинна дисоціація відбувається ступінчасто. Кількість ступенів зумовлена координаційним числом лігандів. Чим стійкіша комплексна сполука, тим складніше відбувається процес вторинної дисоціації, який характеризується константою стійкості.



Вторинна дисоціація характеризується константою дисоціації або константою нестійкості комплексного іону:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Чим менша величина $K_{\text{нест.}}$, тим більш стійким є комплексний іон і навпаки, чим більше величина $K_{\text{нест.}}$, тим менш стійким є комплекс.

Номенклатура комплексних сполук

1. У дисоційованих комплексних сполуках спочатку називають катіон, потім аніон.

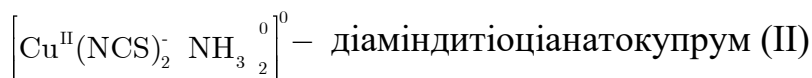
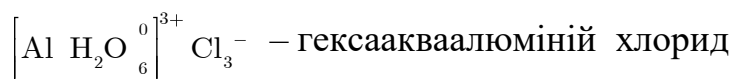
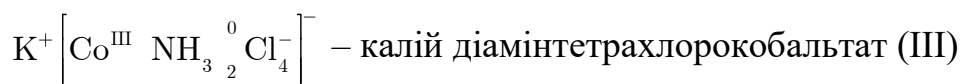
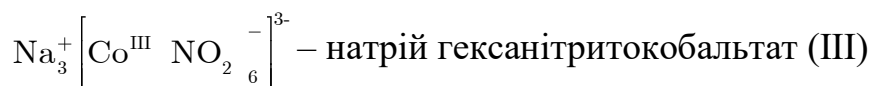
2. Назву комплексного іону (електронеутральної сполуки) починають з лігандів:

- за алфавітом (українським), вказуючи координаційне число (2- ди; 3- три; 4- тетра; 5- пента; 6- гекса);
- із закінченням на «о»: (OH^- – гідроксо- ; O^{2-} – оксо- ; H^+ – гідридо- ; CN^- – ціано-; NO_2^- – нітро-; Cl^- – хлоро-; $C_2O_4^{2-}$ – оксалато-);
- нейтральні молекули лігандів зберігають свою назву крім води (H_2O - аква).

3. Далі називають комплексоутворювач (центральний атом), вказуючи ступінь його окиснення римськими цифрами у круглих дужках відразу за назвою.

4. Назви аніонних комплексів закінчуються на «ат».

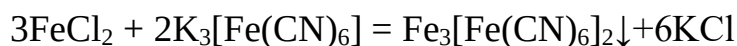
Приклади назв комплексних сполук:



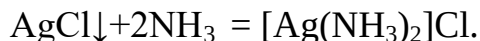
Застосування комплексних сполук в аналітичній хімії

1. В практиці якісного аналізу комплексні сполуки використовують у якості реагентів для відкриття окремих іонів:





2. Для розчинення осадів. Якщо на важкорозчинні сполуки металів подіяти амоній гідроксидом, вони переходять у розчин у вигляді аміакатів: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, наприклад:

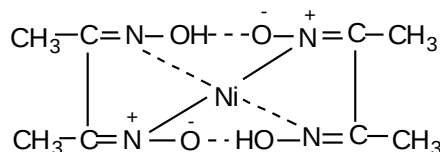


3. Для маскуваннiя іонів, що заважають проведенню аналізу. Наприклад, для маскуваннiя іонів Fe^{3+} , що заважають виявленню іонів Co^{2+} і Ni^{2+} дією NH_4OH використовують натрій оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ або амоній флуорид NH_4F , які утворюють стійкі безбарвні комплексні іони $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ або $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

4. Для кількісного визначення іонів металів гравіметричним і комплексонометричним методом.

У титриметричному аналізі використовують здатність іонів металів утворювати дуже міцні хелати з амінополікрбоновими кислотами – комплексонами. Це розчинні у воді безбарвні сполуки, відомі для багатьох металів. Наприклад, при визначенні твердості води ктворюються комплексні сполуки кальцію(II) і магнію(II) з трилоном Б.

При гравіметричному визначенні іонів ніколу(II) використовують реакцію утворення внутрішньокмплесної червоної, нерозчинної у воді сполуки з диметилдіоксимом.



1.4. РІВНОВАГИ У ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Гетерогенними називаються неоднорідні системи, які складаються з насиченого розчину, який стикається з осадом. Розчин і осад - дві фази гетерогенної системи, які розділені поверхнею розподілу.

У практиці якісного аналізу мають справу с дробним осадженням, коли з суміші іонів з однаковою молярною концентрацією в першу чергу випадає в осад найменш розчинна з утворених у хімічній реакції сполук, потім наступний за розчинністю осад і т. д. Осаджується в першу чергу та малорозчинна сполука, для якої раніше (тобто за менших молярних концентрацій іонів) досягається добуток активності.

Добуток активності, K_s^0 (добуток розчинності, ДР) малорозчинного електроліту – це величина, яка дорівнює добутку рівноважних концентрацій

іонів даного електроліту в його насиченому розчині, взятих в ступенях, що дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам.

Правило добутку розчинності (В. Нернст, 1889): Добуток концентрацій малорозчинної сполуки в її насиченому розчині при постійній температурі є величина стала.

Для сполуки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $K_S^0 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = [\text{3Ca}^{2+}]^3[\text{2PO}_4^{3-}]^2 = 2 \cdot 10^{-29}$

Добуток розчинності дозволяє визначити умови утворення насичених, ненасичених та пересичених розчинів. Так, для розчину BaSO_4 , якщо:

$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] < K_S^\circ$ - ненасичений розчин

$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_S^\circ$ - насичений розчин

$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > K_S^\circ$ – пересичений розчин

З ненасиченого і насиченого розчину осад не буде утворюватись, він утвориться якщо іонний добуток буде більше за добуток розчинності (розчин пересичений). Будь-який іон можна вважати практично осадженим, якщо його концентрація в розчині стає менш ніж 10^{-6} моль/дм³ (або моль/л).

Для порівняння розчинності малорозчинних електролітів однотипного складу порівнюють відповідні значення K_S° . Якщо електроліти не однотипні, то для визначення послідовності осадження або розчинення необхідно порівнювати не величини K_S° , а відповідні значення розчинності (S) цих осадів.

Молярною розчинністю речовини (S) називають число моль розчиненої речовини, яка міститься в 1 дм³ (л) його насиченого розчину (моль/дм³ або моль/л):

$$S = \frac{m}{M \cdot V},$$

де m – маса речовини (г), M - молярна маса речовини (г/моль), V – об'єм розчину (дм³ або л).

Розчинність може також вимірюватись в г/дм³ або г/л – масова розчинність S_m . Зв'язок між молярною розчинністю та масовою виражається наступним чином

$$S_m = M \cdot S$$

УМОВИ УТВОРЕННЯ ОСАДІВ

1. У першу чергу осадження залежить від *концентрації іонів* у розчині. Осад малорозчинного електроліту утворюється лише тоді, коли добуток концентрацій його іонів перевищить величину його добутку активності (при сталій температурі).

2. *Розчинність* малорозчинних сполук є також важливою умовою процесу осадження. Величина розчинності (S) виражається в моль/дм³. При

однакових умовах осадження іонів буде повнішим, чим менш розчинна сполука, у вигляді якої осаджується той чи інший іон. Наприклад, Ba^{2+} - іон можна осаджувати у вигляді декількох сполук з відповідними значеннями добутків активності:

$$K_s^\circ (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s^\circ (\text{BaCrO}_4) = 2,4 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s^\circ (\text{BaCO}_3) = 8,0 \cdot 10^{-9}$$

$$K_s^\circ (\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Таким чином, для осадження іону барію краще використовувати сульфат-іони, тому що барій сульфат є найменш розчинною сполукою, а найбільш розчинною є барій оксалат.

3. Розчинність малорозчинних сполук зменшується під час додавання до їх розчинів сильних електролітів з *однойменним іоном*. Якщо до ненасиченого розчину барій сульфату додати сульфатну кислоту або розчинний сульфат (з одноіменним сульфат-іоном), то іонний добуток спочатку досягне значення добутку активності, а потім його перевищить і утвориться осад.

4. *Повнота осадження* має важливе значення в аналізі; у розчині не повинні залишатись іони, які осаджуються. Осадження буде повним, якщо до розчину додано осаджувача в достатній кількості, не менше ніж необхідно за рівнянням реакції.

5. *pH розчинів.*

- Чим більше значення pH розчину, тим більш повним буде осадження гідроксидів.

- Зменшенням pH розчину досягають більш повного осадження малорозчинних кислот і їх солей.

- Солі сильних кислот осаджуються незалежно від значення pH розчину.

6. *Дробне (фракційне послідовне) осадження* іонів з суміші відбувається в тій послідовності, в якій досягаються добутки активності малорозчинних електролітів, що утворюються під дією того чи іншого реактиву. Якщо до суміші іонів додавати одразу надлишок реактиву утворюється суміш осадів, якщо додавати краплями - осади утворюються послідовно, в порядку що залежить від константи розчинності.

Наприклад, при осадженні суміші галогенідів розчином аргентум нітрату будуть відбуватись хімічні реакції:



Виходячи з умови утворення осадів, в першу чергу випадатиме осад AgI (з найменшою величиною K_s^0), потім – AgBr і далі – AgCl . Послідовність розчинення суміші цих осадів буде зворотною.

7. *Техніка осадження.* Під час швидкого додавання розчину осаджувача утворюються *аморфні осад*. «Аморфний» означає, що осад складається з великої кількості слабо зв'язаних між собою дрібних часточок з великою загальною поверхнею. *Кристалічні осад* утворюються під час повільного додавання реагенту до розчину осаджуваного іону.

УМОВИ РОЗЧИНЕННЯ ОСАДІВ

1. Розчинність малорозчинних сполук збільшується під час додавання до їх розчинів електrolітів, що не містять одноіменного іону. Таке явище називається *сольовим ефектом*. Наприклад, якщо до розчину BaSO_4 додати KNO_3 або NaNO_3 , розчинність малорозчинної сполуки зростає. Це відбувається через збільшення загальної концентрації іонів у розчині, отже і збільшення сил міжіонної взаємодії.

2. *pH середовища.* Щоб розчинити будь-який осад, потрібно зменшити концентрацію одного з іонів у насиченому розчині даного електrolіту за рахунок зв'язування його в менш розчинну, малодисоційовану або газоподібну сполуку.

3. Часто процес розчинення є процесом ендотермічним, тому при *підвищенні температури* розчинення осадів прискорюється.

4. *Комплексоутворення* сприяє розчиненню осадів, якщо додавати великий надлишок осаджувача.

Завдання для самостійної роботи.

1. Дайте назву комплексним сполукам, напишіть рівняння первинної та вторинної дисоціації, вираз сумарної константи нестійкості:

- 1) $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$;
- 2) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$;
- 3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;
- 4) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- 5) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NCS})_4]$.

2. Напишіть рівняння дисоціації та математичний вираз константи дисоціації наданої речовини. Знайдіть у довіднику константу її дисоціації за кожним ступенем:

- 1) ацетатна кислота;

- 2) сульфідна кислота;
- 3) магній гідроксид;
- 4) алюміній гідроксид;
- 5) натрій гідроксид;
- 6) сульфатна кислота.

3. Напишіть реакції гідролізу розчинів солей та вкажіть величину їх pH:

- 1) 1 M K_2SO_3 ;
- 2) 0,3 M $MgCl_2$;
- 3) 0,5 M NH_4NO_3 ;
- 4) 0,08 M CH_3COONa ;
- 5) 0,05 M $(NH_4)_2S$.

4. Обчисліть pH розчинів:

- 1) 0,1 M $MgSO_4$;
- 2) 0,05 M HCl ;
- 3) 1 M K_2CO_3 ;
- 4) 0,08 M NH_4OH ;
- 5) 0,04 M CH_3COOH ;
- 6) 0,09 M $NaOH$.

Розділ 2. АНАЛІЗ КАТІОНІВ

У зв'язку з тим, що специфічних реакцій на окремі катіони мало і присутність одних катіонів заважає визначенню інших, якісний аналіз катіонів виконують за допомогою *систематичного методу аналізу*. Для цього катіони розподілені на аналітичні групи в залежності від дії групових реактивів. Якщо у досліджуваному зразку міститься невелика кількість катіонів, які не заважають виявленню кожного з них, або усунення їх заважаючого взаємного впливу є нескладним, застосовують *дрібний аналіз*.

Методи класифікації катіонів на аналітичні групи

В основу класифікації катіонів покладено віношення катіонів до окремих реагентів, зокрема у розчинності сполук, що ними утворені. Найбільш поширені сульфідна, кислотно-основна і амоніачно-фосфатна класифікації катіонів.

- *Сульфідна (сірководнева)* – вважається класичною, ґрунтується на використанні властивостей різних сполук елементів – сульфідів, карбонатів, хлоридів, аміакатів, полісульфідів тощо (*табл. 10*). Недоліками методу є те, що сірководень – отруйний газ, який має неприємний запах, тому робота з H_2S потребує наявності вентиляційних шаф або спеціально обладнаного приміщення та для одержання газоподібного H_2S потрібна спеціальна апаратура.

- *Кислотно-основна* – ґрунтується на різній розчинності у воді хлоридів, сульфатів, гідроксидів металів (*табл. 11*). Це безсірководневий метод аналізу передбачає використання хлоридної, сульфатної кислот, розчинів лугу $NaOH$ та аміаку NH_4OH як групових реагентів.

- *Амоніачно-фосфатна* – ґрунтується на різній розчинності фосфатів у воді, слабких і сильних кислотах, лугах і водному розчині аміаку (*табл. 12*). Груповими реагентами використовують амоній $(NH_4)_2HPO_4$ або натрій гідрофосфат Na_2HPO_4 в присутності аміаку, хлоридну кислоту HCl .

- *Карбонатна* – ґрунтується на різній розчинності у воді карбонатів металів.

При вивченні властивостей іонів і характерних реакцій слід звертати увагу на умови їх виконання (рН розчинів, температура, концентрація іона, відношення осаду до кислот, основ, тобто його розчинність.) Тому при аналізі катіонів аналітичних груп особлива увага звертається на здатність осадів розчинятись в кислотах і лугах, а також в аміаку. Ці властивості осадів використовують для вибору оптимальних умов проведення характерної реакції.

Розподіл катіонів на аналітичні групи за сульфідною класифікацією Таблиця 10.

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

Розподіл катіонів на аналітичні групи за кислотно-основною класифікацією Таблиця 11.

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Відсутній	Відсутні
II	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди, не розчинні у воді (Pb^{2+} осаджується не повністю)
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (Pb^{2+})	H_2SO_4	Сульфати не розчинні у воді. (Ca^{2+} осаджується за наявності $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+}	NaOH (надлишок)	Гідроксиди <i>розчинні</i> у надлишку розчину NaOH з утворенням комплексних сполук: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, AsO_3^{3-} , $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ та ін.
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}	NaOH	Гідроксиди <i>не розчинні</i> у надлишку розчину NaOH
VI	Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (надлишок)	В надлишку амоніаку осаді гідроксидів розчиняються з утворенням іонів $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Розподіл катіонів на аналітичні групи за амоніачно-фосфатною класифікацією

Таблиця 12.

Група	Катіони	Груповий реактив	Групова характеристика
I	$\text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$	Немає	Усі сполуки розчинні у воді
II	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Осади розчиняються в ацетатній кислоті (крім $\text{AlPO}_4, \text{CrPO}_4, \text{FePO}_4, \text{BiPO}_4$)
III	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	В надлишку NH_3 осади фосфатів розчиняються з утворенням комплексних іонів $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
IV	$\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	HNO_3 (при кип'ятінні)	Утворюються осади $\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{H}_3\text{SbO}_4, \text{H}_3\text{AsO}_4$
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	Хлориди, не розчинні у воді і розведених кислотах

Алгоритм характеристики іона (катіона/аніона)

1. Належність до аналітичної групи.
2. Колір кристалічної речовини, колір у розчині. Ступінь окиснення.
3. Груповий реагент, хімізм його дії.
4. Формула і сила гідроксиду катіона / кислоти аніона.
5. Розчинність солей у воді.
6. Здатність солей до гідролізу і комплексоутворення.
7. Окисно-відновні властивості.
8. Реакції ідентифікації (хімізм; аналітичний сигнал).
9. Застосування сполук у медицині.

Характеристика катіона K^+ (зразок відповіді)

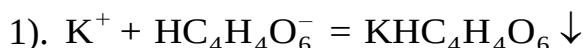
1. Належить до I аналітичної групи.
2. Кристали білого кольору, безбарвний у розчині. Ступінь окиснення +1.
3. Груповий реагент відсутній.
4. Формула гідроксиду — KOH (сильна основа — луг).
5. Розчинними є практично всі солі K^+ : хлориди, сульфати, нітрати, карбонати....
6. Розчинні у воді солі K^+ не гідролізують за катіоном, тому що KOH є сильним електролітом:



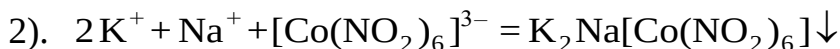
Катіон K^+ не є комплексоутворювачем.

7. Окисно-відновні властивості не виявляє.

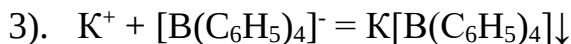
8. Реакції ідентифікації:



білий осад, розчинний у кислотах і під час нагрівання



жовтий осад, розчинний у кислотах



білий кристалічний нерозчинний у воді осад.

4). йони K^+ забарвлюють газове полум'я у фіолетовий колір.

9. KCl – постачальник K^+ при хворобах серця.

АНАЛІЗ КАТІОНІВ ЗА КИСЛОТНО-ОСНОВНОЮ КЛАСИФІКАЦІЄЮ

2.1. КАТІОНИ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До першої аналітичної групи відносяться катіони лужних металів: K^+ , Na^+ , Li^+ і комплексний іон NH_4^+ .

- Груповий реактив відсутній (всі солі розчинні).
- Гідратовані іони K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ – безбарвні.
- Солі амонію мають характерний запах.
- KOH , $NaOH$, $LiOH$ – сильні основи, NH_4OH – слабка основа.
- Гідролізують за катіоном у розчині лише солі амонію.
- Окисно-відновні властивості не виявляють.
- Комплексоутворення (як комплексоутворювач) не характерне.

Біологічна роль

- Натрій і калій – макроелементи.
- K^+ є основним внутрішньоклітинним, а Na^+ позаклітинним іоном, калій є антагоністом натрію.
- Натрій і калій беруть участь у забезпеченні осмотичного тиску в клітинах, підтримують кислотно-основну рівновагу (рН) в організмі.
- Калій бере участь у роботі м'язів, судин, залоз і внутрішніх органів; особлива його роль в роботі серця, передачі нервового збудження.
- В організмі людини нітроген входить до складу амінокислот, вітамінів, поліпептидів.
- Дефіцит літію призводить до психічних розладів.

Лікарські засоби (назва і дія відповідно ДФУ):

- 0,45-0,6% *p*-ни NaCl – гіпотонічні розчини для приготування розчинів місцевих анестетиків для зменшення їх всмоктування у кров.

- 0,9% *p*-н NaCl – фізіологічний ізотонічний розчин.

- 2-5% *p*-ни NaCl застосовують для промивання шлунку при отруєнні солями срібла.

- 3-10% *p*-ни NaCl – гіпертонічні розчини регулюють водний і мінеральний обміни, кислотно-лужну рівновагу, моторну і секреторну функції шлунково-кишкового тракту, видільну функцію нирок; мають антитоксичну дію.

- NaCl входить до складу плазмозамінних розчинів (розчини: *Рінгера* лактатний, *Дарроу*, *Хартмана*, «*Дисоль*», «*Ацесоль*», «*Ізосоль*», «*Трисоль*», *Поліглюкін*, *Рефортан*, *Гекодез*, *Гековен*, *Гекотон*, *Гелофузин*, *Реосорбілакт*).

- *Метамізол натрію* (*Анальгін*) – знеболювальний засіб.

- *Регідрон* (*Ре-соль*, *Іоніка*, *Гастроліт*) – для пероральної регідратації при діарейі та зневодненні.

- Na_2SO_4 (*глауберова сіль*) – послаблюючий ЛЗ.

- NaHCO_3 – антацидний засіб, застосовують при гіперацидному гастриті.

- NaI – при захворюваннях щитоподібної залози, очей, дихальних шляхів.

- NaNO_2 – судинорозширюючий засіб; при отруєнні ціанідами; для лікування хвороб бронхів.

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – протизапальний засіб зовнішнього застосування.

- *Натрію нуклеїнат* чинить регенеруючу та імуностимулюючу дію.

- *Натрію кальцію едетат* (*Тетацин-кальцій*) – засіб при отруєнні важкими металами та їх солями.

- *Натрію алендронат* (*Фосамакс*, *Алендрос*) – засоби для лікування остеопорозу, підвищують мінеральну щільність кісткової тканини, знижують ризик переломів.

- *Натрію кромоглікат* – протиалергійний засіб.

- *Натрію бензоат* – відхаркувальний засіб резорбтивної дії.

- *Натрію оксибутират* – засіб для неінгаляційного наркозу тривалої дії, є потужним антигіпоксантом та нейропротектором.

- *Натрію пікосульфат* – послаблювальний засіб.

- *Натрію йодогіппурат*, *натрію пертехнетат* – діагностичні радіофармацевтичні препарати для дослідження роботи нирок та кровообігу різних органів.

- Препарати калію призначають при гіпокаліємії, аритмії, передозуванні серцевими глікозидами, як сечогінні засоби.

- *Калію аспарагінат* (*Аспаркам*, *Панангін*) – антиаритмічний засіб (нормалізує порушений ритм серцевих скорочень).

- *Калію оротат* має анаболічну дію.

- CH_3COOK – діуретичний засіб.

- KCl є компонентом препаратів для пероральної регідратації при діареї та зневодненні (*Регідрон, Ре-соль, Іоніка, Гастроліт*).

- KI (*Йодомарин*) порушує вивільнення синтезованих гормонів щитовидної залози; чинить резорбтивну відхаркувальну дію на бронхи і бронхіальні залози; має місцеву розсмоктувальну дію при катаракті, в комплексному лікуванні сифілісу.

- *Калію глюконат (ритмокор)* – антиаритмічний засіб.

- $KMnO_4$ – антисептичний і дезінфікуючий засіб.

- KBr – заспокійливий засіб, входить до складу *Пертусин, Адоніс-бром*.

- $KClO_4$ (*калію перхлорат*) – антитиреоїдний засіб (порушує поглинання щитовидною залозою йоду, необхідного для синтезу гормонів).

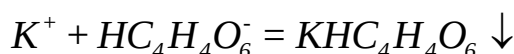
- NH_4Cl – відхаркувальний та сечогінний засіб.

- 10% р-н NH_4OH (нашатирний спирт) подразнює нервові закінчення, рефлекторно збуджує дихальний центр, при нанесенні на шкіру чинить подразнювальну та антимікробну дію. Входить до складу *Нашатирно-анісових крапель, Грудного еліксиру та Грудних крапель від кашлю*.

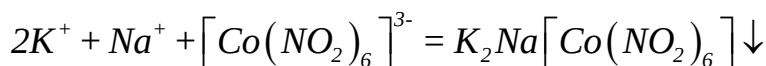
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КАТІОНІВ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіон КАЛІЮ (K^+)

1. * *Винна кислота* ($H_2C_4H_4O_6$) з іонами калію утворює білий кристалічний осад, розчинний у розчинах кислот і лугів. (Реакції заважає катіон NH_4^+ , який осаджується також винною кислотою з утворенням білого осаду.)

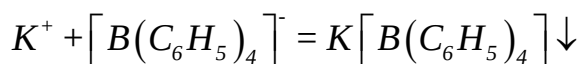


2. **Натрій гексанітрокобальтат (III)* ($Na_3[Co(NO_2)_6]$) з іонами калію утворює жовтий кристалічний осад, розчинний у розчинах кислот і нерозчинний у розчинах лугів. (Заважає катіон NH_4^+ , який також реагує з $Na_3[Co(NO_2)_6]$ з утворенням жовтого осаду.)



3. **Пірохімічна реакція*. Солі калію забарвлюють газове полум'я у фіолетовий колір.

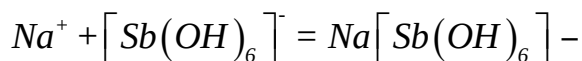
4. **Натрій тетрафенілборат* ($Na[B(C_6H_5)_4]$) з іонами калію утворює білий кристалічний осад, нерозчинний у розчинах кислот і лугів.



* – фармакопейні реакції (ДФУ)

Катіон НАТРІЮ (Na^+)

1. ***Калій гексагідроксостибіат (V) ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$)** з іонами натрію утворює білий кристалічний осад, розчинний у гарячій воді. (Заважає NH_4^+).



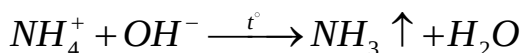
2. ***Метоксифенілацетатна кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$)** з іонами натрію утворює білий кристалічний осад, розчинний у гарячій воді і розчині амоніаку. (Заважають іони K^+ і NH_4^+).



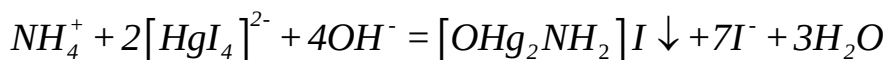
3. ***Пірохімічна реакція.** Солі натрію забарвлюють газове полум'я у жовтий колір.

Катіон АМОНІЮ (NH_4^+)

1. ***Розчин луку (NaOH , KOH)** з іонами амонію при нагріванні виділяє газуватий амоніак, який визначають за запахом і забарвленням червоного лакмусового папірця у синій колір.



2. ***Реактив Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$)** з іонами амонію утворює бурий аморфний осад, розчинний у надлишку солі амонію.



2.2. КАТІОНИ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До II аналітичної групи належать катіони: р-елемента Pb^{2+} і d-елементів: Ag^+ і (I), Hg_2^{2+} .

- Груповий реактив - 2М розчин HCl (Pb^{2+} осаджується не повністю).

$$K_s^0 \text{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s^0 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 1,3 \cdot 10^{-18}$$

$$K_s^0 \text{PbCl}_2 = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

- Гідратовані іони Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} – безбарвні.

- $\text{Pb}(\text{OH})_2$ слабка основа; AgOH і $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ не існує.

- Гідролізують за катіоном у розчині лише солі Pb^{2+} .

- Pb^{2+} проявляє амфотерні властивості.

- Окисно-відновні властивості виявляють: $\text{Pb}^{2+(4+)}$, $\text{Hg}_2^{2+(+)}$, $\text{Ag}^{+(0)}$

- Комплексоутворення характерне для всіх катіонів II групи.

- Катіони II аналітичної групи утворюють нерозчинні у воді галогеніди, сульфати, сульфіді, хромати, фосфати, арсеніти, арсенати, гідроксиди та карбонати.

Біологічна роль катіонів II аналітичної групи мало вивчена.

- Аргентум, плюмбум, меркурій – мікроелементи.
- Аргентум накопичується в печінці, нирках, кістковій тканині, залозах внутрішньої секреції.
- В малих дозах сполуки меркурію впливають на процес кровотворення.
- Іони плюмбуму входять до складу трубчастих кісток.
- Сполуки Pb^{2+} і ртуті токсичні!

Лікарські засоби.

- $AgNO_3$ – антисептичний засіб, чинить протизапальну, в'язучу та припікаючу дії. Застосовують при лікуванні інфекційно-запальних захворюваннях шкіри та порожнин організму; у великих концентраціях - для видалення папілом, бородавок та мозолів.

- Препарати колоїдного срібла – Протаргол і Коларгол (містять 8% та 70% срібла відповідно) мають антибактеріальну дію.

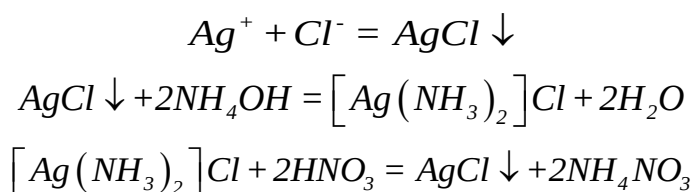
- Срібла сульфадіазин (Дермазин, Аргедин, Сульфаргін), срібла сульфатіазол (Аргосульфам) – сульфаніламідні препарати для місцевого застосування в дерматології для профілактики і лікування ранових інфекцій шкіри та опіків.

- $Pb(CH_3COO)_2$ (0,25%; 0,5% розчини) – в'язучий засіб зовнішнього застосування; входить до складу пасту Теймурової.

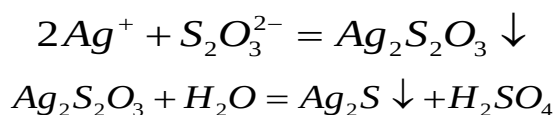
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіон АРГЕНТУМУ (Ag^+)

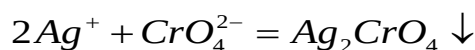
1. *Хлоридна кислота (HCl) з іонами аргентуму утворює білий сирний осад, розчинний у надлишку розчину амоніаку. Якщо до розчиненого осаду додати розчин HNO_3 спостерігається знову утворення білого осаду.



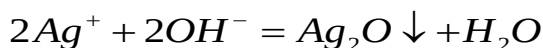
2. Натрій тіосульфат ($Na_2S_2O_3$) з іонами аргентуму утворює білий осад, який миттєво жовтіє, буріє і чорніє.



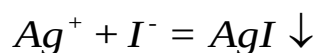
3. **Калій хромат (K_2CrO_4)** з іонами аргентуму утворює *цегляно-червоний осад*, розчинний у розчині HNO_3 і розчині амоніаку.



4. **Розчин лугу ($NaOH$, KOH)** з іонами аргентуму утворює *осад бурого кольору*, розчинний у розчині HNO_3 і розчині амоніаку.

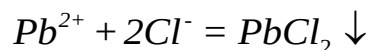


5. **Калій йодид (KI)** з іонами аргентуму утворює *осад жовтого кольору*, розчинний у розчині $Na_2S_2O_3$.

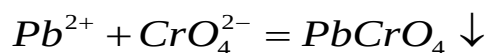


Катіон ПЛЮМБУМУ (Pb^{2+})

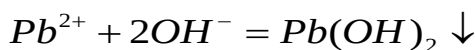
1. **Хлоридна кислота (HCl)** з іонами плюмбуму утворює *білий осад*, розчинний при нагріванні.



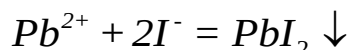
2. **Калій хромат (K_2CrO_4)** з іонами плюмбуму утворює *жовтий осад*, розчинний у розчині HNO_3 і розчині лугу.



3. **Розчин лугу ($NaOH$, KOH)** з іонами плюмбуму утворює *осад білого кольору*, розчинний у розчині HNO_3 і надлишку розчину лугу.

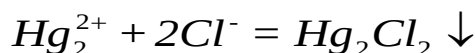


4. **Калій йодид (KI)** з іонами плюмбуму утворює *осад жовтого кольору*, який в присутності CH_3COOH при нагріванні розчиняється і при охолодженні утворюється знову у вигляді «золотого дощичку».

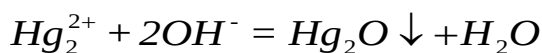


Катіон ДИМЕРКУРІЮ (Hg_2^{2+})

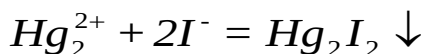
1. **Хлоридна кислота (HCl)** з димеркурій (I) іонами утворює *білий осад*.



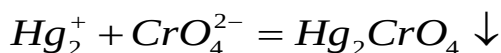
2. Розчин лузу (NaOH, KOH) з димеркурій (I) іонами утворює чорний осад.



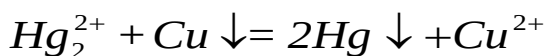
3. Калій йодид (KI) з димеркурій (I) іонами утворює осад зеленого кольору.



4. Калій хромат (K₂CrO₄) з димеркурій (I) іонами утворює червоний осад.



5. На мідній пластині іони Hg(I) відновлюються до металічної ртуті у вигляді темно - сірої плями.



2.3. КАТІОНИ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До ІІІ аналітичної групи відносяться катіони лужноземельних металів Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺.

- Груповий реактив - 1М розчин H₂SO₄ (Ca²⁺ осаджується не повністю).
 $K_s^0 CaSO_4 = 9,1 \cdot 10^{-6}$ $K_s^0 BaSO_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ $K_s^0 SrSO_4 = 3,2 \cdot 10^{-7}$
- Гідратовані іони Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ – безбарвні.
- Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ – сильні основи.
- Розчини солей не гідролізують за катіоном.
- Окисно-відновні властивості не виявляють.
- Комплексоутворення не характерне.
- Катіони ІІІ аналітичної групи утворюють нерозчинні у воді сульфати, карбонати, фосфати.

Біологічна роль

- Кальцій – макроелемент, який в організмі людини складає 1,5%, є головним компонентом кісткової тканини і зубів, куди він входить у вигляді солей CaCO₃ та Ca₃(PO₄)₂.
- Іони кальцію беруть участь у скороченні м'язів, регулюванні роботи серця, згортанні крові; гальмують збудження ЦНС, впливають на кислотно-основний стан біологічних рідин, функцію ендокринних залоз.

- Іони кальцію знаходяться в біологічному антагонізмі з іонами калію, натрію і магнію.

- Стронцій – мікроелемент, відіграє важливу роль у процесах утворення кісток, тому концентрується головним чином у кістках, частково замінює кальцій.

- Радіонуклід ^{90}Sr викликає променеву хворобу, злоякісні пухлини кісток!

- Барій у великих дозах токсичний!

- Барій – мікроелемент, який у малих дозах стимулює діяльність кісткового мозку.

- Кількісне визначення барію може бути діагностичним тестом і прогнозом при лікуванні лейкозів, при яких вміст барію в плазмі крові та еритроцитах збільшується.

Лікарські засоби

- CaCl_2 , кальцію глюконат, кальцію лактат – протиалергійні та протизапальні засоби; беруть участь у формуванні кісткової тканини, процесах згортання крові, передачі нервових збуджень.

- CaCO_3 (крейда осаждена) – антацидний, адсорбуючий засіб, входить до складу препаратів лінійки Кальцемін (Кальцемін Адванс, Кальцемін Сільвер), Кальцій-Д3 Нікомед (Кальцій-Д3 Нікомед комфорт, Кальцій-Д3 Нікомед форте, Кальцій-Д3 Нікомед остеофорте).

- CaSO_4 – для виготовлення гіпсових пов'язок.

- Кальцію гліцерофосфат поповнює дефіцит кальцію і стимулює анаболічні процеси; при неврастенії, перевтомі, дистрофії, рахіті.

- Пентацин (кальцію тринатрію пентетат) – антидот, зв'язує плутоній, радіоактивний ітрій, цезій, цинк, свинець.

- Кальцію пантотенат (вітамін B5) впливає на проведення нервового імпульсу, активує всі види обміну речовин.

- Кальцію пангамат (вітамін B15) поліпшує ліпідний обмін, підвищує засвоєння кисню тканинами.

- Кальцію добезилат – судинозвужувальний засіб, чинить помірну антигеморагічну (кровоспинну) дію.

- Кальцію глутамінат – антиоксидантний засіб, застосовують в комплексному лікуванні атеросклерозу.

- Бівалос (стронцію ранелат) стимулює утворення кісткової тканини.

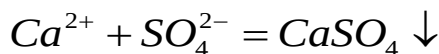
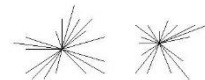
- SrCl_2 (стронцію-89 хлорид) чинить протипухлинну остеотропну дію; застосовують при паліативному лікуванні болей у кістках.

- BaSO_4 (Адсорбар) – ентеросорбент, сприяє виведенню радіонуклідів; для ретгеноскопії.

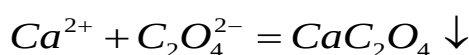
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіон КАЛЬЦІЮ (Ca^{2+})

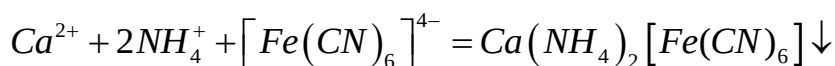
1. **Сульфатна кислота** (H_2SO_4) з іонами кальцію (в присутності $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) утворює білий осад з кристалами голчастої форми, які спостерігають під мікроскопом.



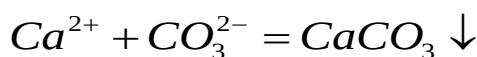
2. ***Амоній оксалат** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ з іонами кальцію утворює білий кристалічний осад, розчинний у розчинах HCl , HNO_3 .



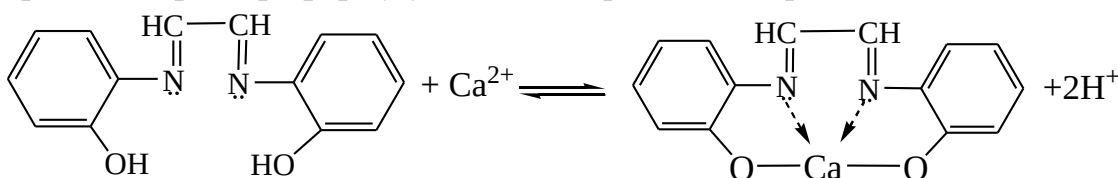
3. ***Калій гексаціаноферат (II)** $(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ з іонами кальцію утворює білий кристалічний осад, розчинний у розчинах HCl , HNO_3 .



4. **Натрій карбонат** (Na_2CO_3) з іонами кальцію утворює білий кристалічний осад, розчинний у розчинах HCl , HNO_3 .



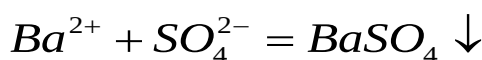
5. ***Гліоксальгідроксіаніл** з іонами кальцію утворює комплексну сполуку, яка забарвлює шар хлороформу у темно - червоний колір.



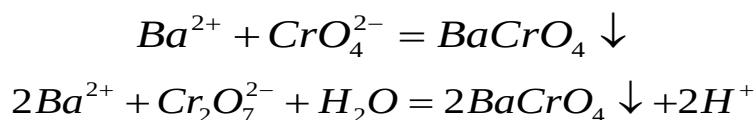
6. ***Пірохімічна реакція.** Солі кальцію забарвлюють газове полум'я у цегляно – червоний колір.

Катіон БАРІЮ (Ba^{2+})

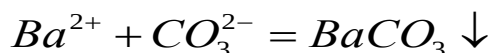
1. ***Сульфатна кислота** (H_2SO_4) з іонами барію утворює білий осад, який не розчиняється у розчинах кислот і лугів.



2. Калій хромат (K_2CrO_4), калій дихромат ($K_2Cr_2O_7$) з іонами барію утворюють *жовті осад*, які розчиняються у розчинах HCl , HNO_3 .



3. Натрій карбонат (Na_2CO_3) з іонами барію утворює *білий кристалічний осад*, розчинний у розчинах HCl , HNO_3 .



4. *Пірохімічна реакція. Солі барію забарвлюють газове полум'я у *жовто-зелений колір*.

2.4. КАТІОНИ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До IV аналітичної групи відносяться катіони р-елементів: Al^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$ і d-елементів Zn^{2+} і Cr^{3+} .

- Груповий реактив – 6М розчин KOH або $NaOH$ (в присутності 3 % розчину H_2O_2) утворює осад *амфотерних* гідроксидів, розчинних у надлишку групового реактиву.

- Гідратовані іони: Al^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$, Zn^{2+} - безбарвні; Cr^{3+} - зелені.
- Розчини всіх солей гідролізують за катіоном.
- Окисно-відновні властивості виявляють Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$, $Cr^{3+(6+),(2+)}$.
- Комплексоутворення характерне.
- Катіони IV аналітичної групи утворюють нерозчинні у воді карбонати, сульфід, фосфати.

Біологічна роль

- Цинк – мікроелемент, який впливає на ріст і розвиток, процеси розмноження, бере участь у дихальній діяльності, є незамінним металокомпонентом багатьох ферментних систем, є складовою частиною інсуліну.

- Цинк впливає на мінеральний обмін: при додаванні його в їжу збільшується виділення фосфору з організму і зменшується виділення кальцію.

- Рівень цинку в плазмі крові є індикатором при оцінці відновлення працездатності. З віком вміст цинку в тканинах важливих органах різко зменшується, знижуючи їх активність. Прийом мінімальних доз препаратів Цинку стимулює роботу залоз внутрішньої секреції й поліпшує обмінні процеси в організмі.

- Алюміній – мікроелемент, який концентрується у сироватці крові, легенях, печінці, нирках; входить також до структури оболонок нервових клітин головного мозку людини.

- Хром – мікроелемент, який позитивно впливає на процеси кровотворення, а також на ферментні системи, є складовою частиною травного ферменту трипсину, бере участь у процесах обміну глюкози.

- Арсен – мікроелемент, який бере участь у біохімічних процесах, позитивно впливає на процеси кровотворення, бере участь у синтезі гемоглобіну, окисно-відновних процесах.

- *Сполуки арсену, стануму, хрому (цинку у великій концентрації) токсичні!*

Лікарські засоби

- ZnO – в'яжучий та підсушувальний засіб, входить до складу дерматологічних форм (цинкова паста, дитяча присипка, *паста Теймурова, Деситин, Судокрем, крем-спрей від попілостей Холіку*,

- $ZnSO_4$ (0,1-0,25% розчин) – очні краплі при кон'юнктивітах.

- $ZnSO_4$ (0,5-1% розчин) – блювотний засіб.

- $ZnCl_2$ – в'яжучий, припікаючий та антисептичний засіб при виразках, свищах.

- Цинк входить до складу біологічних добавок: «Цинкіт» – для підвищення опору організму до інфекційних захворювань, «Цинктерал» – для лікування алопеції (облисіння) та вугревих висипань.

- Цинк ундециленат (Цинкундан, Мікосептин) – комбінована протигрибкова мазь.

- $Zn(CH_3COO)_2$ (Зинерит) – протимікробний засіб для лікування вугрового висипу.

- $Al(OH)_3$ (Альмагель, Маалокс, Гастал, Секрепат форте) та $AlPO_4$ (Фосфалюгель) – антацидні та адсорбувальні засоби; застосовують при печії, виразковій хворобі шлунку, харчових отруєннях.

- $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (галуни палені) – антисептична, в'яжуча, підсушувальна дія, застосовують при пітливісті.

- Алюмінію мефенамат входить до складу гепатопротекторних засобів Антраль та Ліолів.

- Хром – важливий компонент ЛЗ для лікування діабету; входить до складу багатьох полівітамінних комплексів у вигляді хрому піколінату (Активал), хрому амінохелатного комплексу (Вітрум кідз, Менопейс), хрому (III) (Вітам), хрому хлориду (Вітрум, Вітрум Юніор, Вітрум пренатал, Мультитабс, Теравіт прегна).

- Арсенікум альбум – гомеопатичний засіб антисептичної, заспокійливої, антибактеріальної, знеболюючої, протиалергійної, тонізуючої дії.

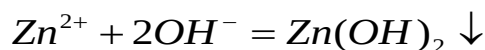
- As_2O_3 – у дерматології при місцевому застосуванні чинить некротизуючу дію патологічно змінених тканин, стимулює процеси кровотворення; в стоматології – для руйнування пульпи зуба.

- *Осарсол* (3-ацетаміно-4-оксифенілмиш'якова кислота) містить 27% миш'яку; застосовують як трихомонацидний та амебоцидний засіб (супозиторії *Осарбон*).
- 1% р-н Na_3AsO_4 – при неврозах, анемії, виснаженні, лейкозі, псоріазі.

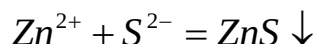
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіон ЦИНКУ (Zn^{2+})

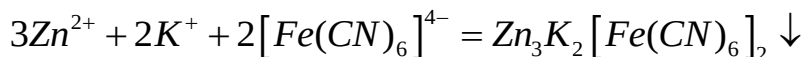
1. **Розчин лугу (NaOH, KOH)** з іонами цинку утворює *аморфний осад білого кольору*, який розчиняється у надлишку розчину лугу і розчинах кислот.



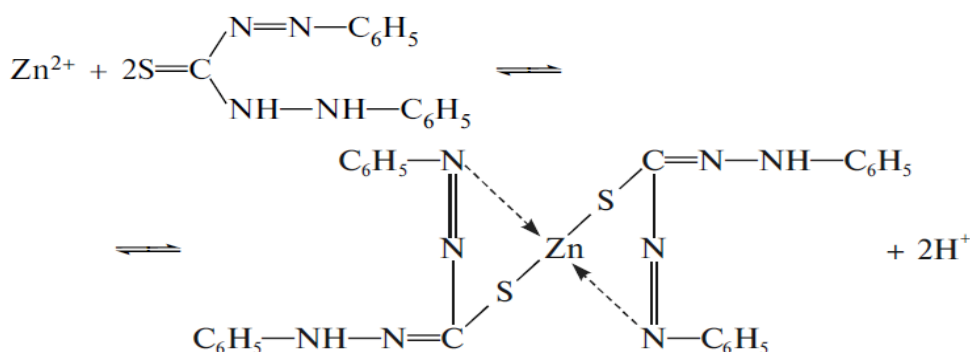
2. ***Натрій сульфід (Na_2S)** з іонами цинку утворює *білий аморфний осад*, розчинний в HCl , HNO_3 .



3. ***Калій гексаціаноферат (II) ($\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$)** з іонами цинку утворює *білий осад*.

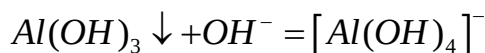
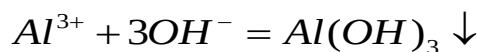


4. **Дитизон** з іонами цинку утворює комплексну сполуку, що забарвлює шар хлороформу у яскраво-червоний колір.

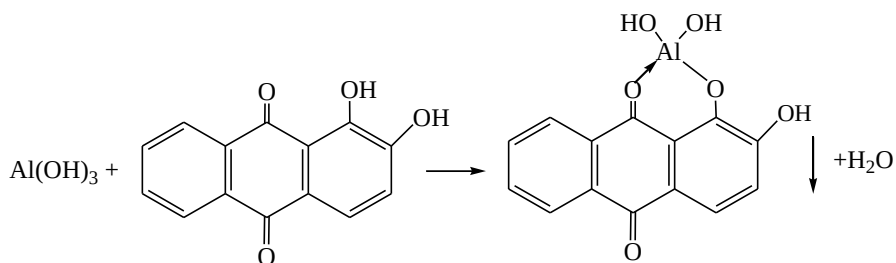


Катіон АЛЮМІНІЮ (Al^{3+})

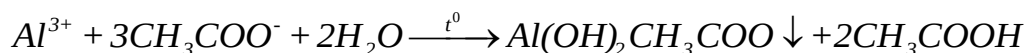
1. **Розчин лугу (NaOH, KOH)** з іонами алюмінію утворює *аморфний осад білого кольору*, який розчиняється у надлишку розчину лугу і розчинах кислот.



2. **Алізарин** з алюміній гідроксидом утворює сполуку *червоного кольору*.

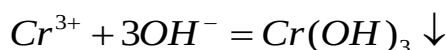


3. Натрій ацетат (CH_3COONa) при нагріванні з іонами алюмінію утворює осад білого кольору основної солі.

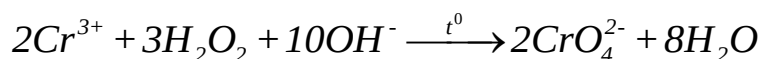


Катіон ХРОМУ (Cr^{3+})

1. Розчин лугу (NaOH , KOH) з іонами хрому (III) утворює *зелений аморфний осад*, який розчиняється у мінеральних кислотах і надлишку розчину лугу.



2. Розчин гідроген пероксиду (H_2O_2) в присутності розчину надлишку лугу з іонами хрому (III) утворює при нагріванні розчин *жовтого кольору*.



2.5. КАТІОНИ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До V аналітичної групи належать катіони: s-елемент Mg^{2+} , p-елемент Bi^{3+} , та d-елементи Fe^{2+} і Fe^{3+} , Mn^{2+} .

- Груповий реактив – 6М розчин KOH (NaOH) утворює осад гідроксидів, нерозчинних у надлишку групового реактиву.

- Гідратовані іони: Mg^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} – безбарвні; Fe^{2+} – зелені; Fe^{3+} – жовто-бурого кольору.

- Розчини всіх солей гідролізують за катіоном.

- Окисно-відновні властивості виявляють: $\text{Bi}^{3+(5+)}$, $\text{Mn}^{2+(3+),(4+),(6+),(7+)}$, $\text{Fe}^{2+(3+),(6+)}$.

- Комплексоутворення характерне.

- Катіони V аналітичної групи утворюють нерозчинні у воді карбонати, сульфіді, фосфати.

Біологічна роль

- Ферум – мікроелемент, бере участь у окисно - відновних процесах, входить до складу гемоглобіну і його дефіцит в організмі призводить до розвитку анемії.

- Магній – макроелемент, міститься в організмі людини на 50% в кістках, 49% в м'яких тканинах, 1% в міжклітинній рідині. Бере участь в багатьох біохімічних процесах, є необхідним для нормального функціонування м'язової та нервової систем.

- Магній входить до складу молекули хлорофілу.

- Іони магнію є антагоністами іонів кальцію.

- Манган – мікроелемент, який бере активну участь в окисно-відновних процесах; зв'язаний з ферментами, гормонами, вітамінами (В, Е) і, завдяки цьому, впливає на різні функції організму: жировий, білковий, вуглеводний обміни; ріст і розвиток, репродуктивну функцію.

- Манган проявляє ліпотропний ефект, знижуючи відкладення жиру в організмі.

- Солі Мангану сприяють засвоєнню фосфору і кальцію. Встановлено, що зі зниженням вмісту мангану в організмі, порушується процес окостеніння.

- Манган бере участь у засвоєнні йоду та синтезі гормонів щитоподібної залози, його дефіцит в організмі спричиняє виникнення ендемічного зобу, а також порушує фосфорно-кальцієвий обмін, що призводить до виникнення рахіту.

- *Сполуки бісмуту токсичні, пригнічують ферменти, які мають аміногрупу -NH₂.*

Лікарські засоби

- *Препарати Fe стимулюють синтез гемоглобіну:*

- *FeSO₄ (Тардиферон, Актиферрин, Фенюльс, Фероплект, Фенотек, Сорбіфер дурулес);*

- *FeCl₂ (Гемофер); заліза глюконат (Тотема, Ферронал);*

- *заліза фумарат (Хеферол. Гемсинерал, Феронат);*

- *заліза лактат (Гемостимулін);*

- *Fe(OH)₃ полімальтозний комплекс (Феринжект, Мальтофер, Ферсінол);*

- *Fe(OH)₃ сахарозний комплекс (Суфер, Венофер); заліза сорбітоловий комплекс (Фербітол).*

- *FeCl₃ · 6H₂O – кровоспинний засіб.*

- *Розчинні сполуки Mg:*

• *MgSO₄ залежно від дози при ін'єкційному застосуванні седативний, снодійний, протисудомний, спазмолітичний. гіпотензивний засіб (20; 25% р-н); при пероральному введенні жовчогінний і послаблювальний засіб (порошок 10,0; 20,0; 50,0);*

• *MgS₂O₃ – седативний та нормалізуючий білково-ліпідний обмін засіб;*

• *магнію аспарагінат (Аспаркам, Панангін) та магнію оротат (Магнерот) – при недостатності магнію та комплексного лікування тахікардії та ішемічної хвороби серця;*

• *магнію лактат* (Магне В6, Магвіт, Магнікум, Магнефар) - для поповнення дефіциту магнію в комбінації з мінералами та вітамінами.

- *Нерозчинні сполуки Mg застосовують в якості антацидних засобів при печії:*

• *MgCO₃* (Ренні, Реммакс);

• *MgO* (палена магнезія) (Алтацид);

• *Mg(OH)₂* (Альмагель, Маалокс, Гастал);

• *2MgO·3SiO₂·xH₂O* - магнію трисилікат (*Секрепат форте*).

- *MgCl₂ · 6H₂O* (*Бішофіт*) - природний мінерал з лікувальними властивостями при запальних захворюваннях опорно-рухового апарату, шкіри.

- 0,01–0,1% *розчин KMnO₄* - в урології та гінекології для полоскань і спринцювань, для промивання шлунку при отруєннях.

- 0,1–0,5% *розчин KMnO₄* - для промивання ран.

- 2,5–4% *розчин KMnO₄* - при опіках першого ступеня.

- Сполуки *Mn* входять до складу полівітамінів; виявляють протівірусну, протипухлинну, антимікробну дію, а також активують ферментативні системи:

- *MnSO₄* (*Активал, Вітакан, Вітам, Вітрум, Вітрум пренатал*);

- *манган цитрат* (*Вітрум Кідз*).

- *MnCl₂* – протизапальний засіб, антиоксидант у косметичних виробках.

- *BiNO₃(OH)₂, BiONO₃ і BiOOH*, (*Вікаір, Вікалін*) - має в'язучий, антацидний, адсорбуючий, протизапальний, протимікробний, обволікаючий ефекти. Внутрішньо застосовують для комплексного лікування виразкової хвороби шлунку на дванадцятипалої кишки; зовнішньо - при запальних захворюваннях шкіри і слизових оболонок.

- *Вісмуту цитрат колоїдний* (*Віс-нол, Де-нол, Гастро-норм*) чинить гастропротекторну та антихелікобактерну дії.

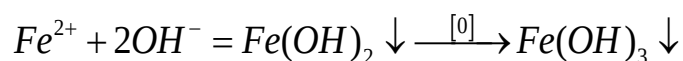
- *Бісмоверол і Бійохінол* – протисифілітичні засоби, мають протизапальну та розсмоктувальну дії.

- *Вісмуту субгалат* (*Проктозол, Проктозан*) – супозиторії для лікування тріщин прямої кишки.

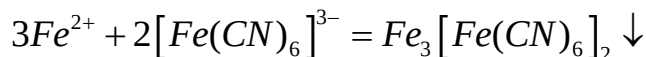
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіон ФЕРУМУ-II (Fe²⁺)

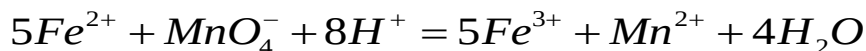
1. Розчин лугу (NaOH, KOH) з іонами феруму (II) утворює *зелений аморфний осад*, який *буріє* внаслідок окиснення до ферум гідроксиду (III); осад розчиняється у мінеральних кислотах.



2. *Калій гексаціаноферат (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) з іонами феруму (II) утворює синій осад «турнбулевої сині», не розчинний у розчинах кислот і лугів.

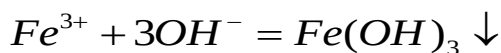


3. Калій перманганат ($KMnO_4$) в присутності розчину H_2SO_4 знебарвлюються іонами феруму (II) (на відміну від Fe^{3+}).

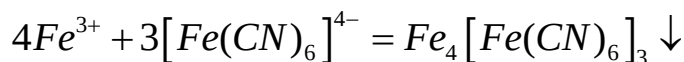


Катіон ФЕРУМУ-III (Fe^{3+})

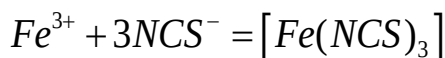
1. Розчин луку ($NaOH$, KOH) з іонами феруму (III) утворює бурий осад, розчинний у розчинах кислот.



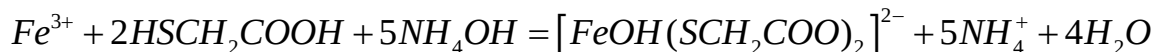
2. *Калій гексаціаноферат (II) ($K_4[Fe(CN)_6]$) з іонами феруму (III) утворює синій осад «берлинської блакиті».



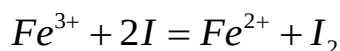
3. *Амоній тіоціанат (NH_4NCS) з іонами феруму (III) утворює розчин криваво-червоного кольору.



4. *Тіогліколева кислота ($HSCH_2COOH$) з іонами феруму (III) утворює сполуку червоного кольору.

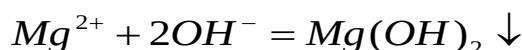


5. Калій йодид (KI) окиснюється іонами феруму (III) до вільного йоду бурого кольору, який з крохмалем синіє.

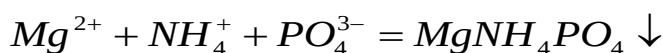


Катіон МАГНІЮ (Mg^{2+})

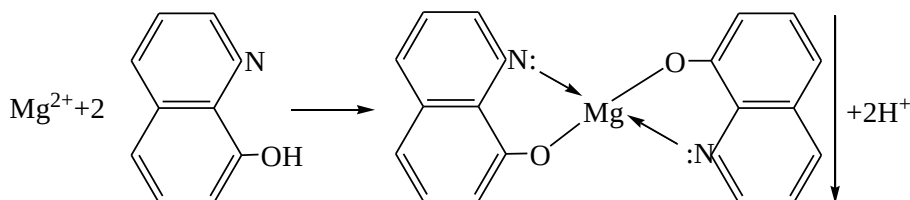
1. Розчин луку ($NaOH$, KOH) з іонами магнію утворює білий аморфний осад, розчинний у розчинах кислот.



2. ***Натрій гідрогенфосфат (Na₂HPO₄)** в присутності розчину аміаку і солей амонію з іонами магнію утворює *білий осад* з кристалами характерної форми, які спостерігають під мікроскопом.

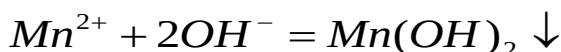


3. ***8 – гідроксихінолін** з іонами магнію утворює *жовто – зелений кристалічний осад*.

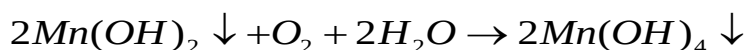


Катіон МАНГАНУ-II (Mn²⁺)

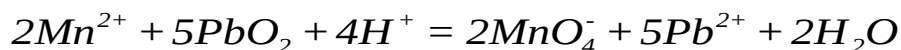
1. **Розчин лугу (NaOH, KOH)** з іонами мангану утворює *білий аморфний осад*, розчинний у розчинах кислот.



Осад гідроксиду швидко окиснюється киснем повітря і *буріє*.



2. **Окисники (PbO₂, S₂O₈²⁻)** в кислотному середовищі окиснюють безбарвні іони мангану до перманат – іонів *малинового кольору*.



2.6. КАТІОНИ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До VI аналітичної групи належать катіони d-елементів: Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

- Груповий реактив – концентрований розчин NH₄OH. У невеликій кількості NH₄OH утворює з катіонами VI групи осаді гідроксидів, розчинні у надлишку NH₄OH з утворенням комплексних сполук.

- Гідратовані іони: Cu²⁺ – блакитні; Co²⁺ – рожеві; Ni²⁺ – зелені; Hg²⁺ та Cd²⁺ – безбарвні.

- Всі катіони утворюють нерозчинні у воді гідроксиди, крім меркурію ($\text{Hg}(\text{OH})_2$ не існує).
- Розчини солей гідролізують за катіоном (крім Hg^{2+}).
- Окисно-відновні властивості виявляють $\text{Cu}^{2+(+)}$, $\text{Hg}^{2+(+)}$, $\text{Co}^{2+(3+)}$, $\text{Ni}^{2+(4+)}$
- Комплексоутворення характерне.
- Катіони VI аналітичної групи утворюють нерозчинні у воді карбонати, сульфід, гідроксиди, фосфати.

Біологічна роль

- Купрум – мікроелемент, який зв'язаний з ферментами, вітамінами, гормонами; позитивно впливає на ріст і розвиток організму, на синтез гемоглобіну, володіє інсуліноподібною дією; затримує в організмі кальцій і фосфор, впливаючи на водний і мінеральний обмін.
- При нестачі купруму розвивається анемія, спостерігається патологічний ріст кісток, захворювання шкіри. В жіночому організмі іони Cu більше, ніж у чоловічому; у дитячому організмі його міститься у 3 рази більше, ніж у дорослому, що визначається більшою інтенсивністю процесу метаболізму.
- Кобальт – мікроелемент, який бере участь у синтезі гормонів щитоподібної залози, активує ферменти, утворює ціанкобаламін – вітамін B_{12} .
- Кадмій – мікроелемент, який є інгібітором більшості ферментів; є антагоністом цинку.
- Нікол – мікроелемент, який активує ряд ферментів, впливає на обмін вуглеводів, регенерацію білків.
- *Надлишок ніколу призводить до розвитку злоякісних пухлин!*
- *Сполуки кадмію і меркурію токсичні!*

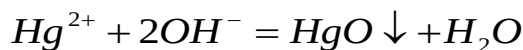
Лікарські засоби

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Солкодерм) – препарат для лікування доброякісних утворень на шкірі, видалення бородавок, мозолів.
- CuSO_4 – антисептичний, припікаючий, блювотний засіб; антидот при отруєнні білим фосфором.
- HgCl_2 (сулема) – сильний антисептик з широким спектром антибактеріальної та побічної дії.
- HgO – антисептик, застосовують при блефаритах, кератитах, кон'юнктивітах.
- Солі *фенілмеркурію* – антимікробні консерванти в офтальмологічних препаратах та косметичці (бактерицидна дія в парентеральних і очних краплях – 0,001–0,002%, бактерицидна і сперміцидна дії у вагінальних супозиторіях і желе – 0,02%).
- CoSO_4 (Коамід) – при анемії.
- CoCl_2 стимулює пологову діяльність; ціанкобаламін - вітамін B_{12} .

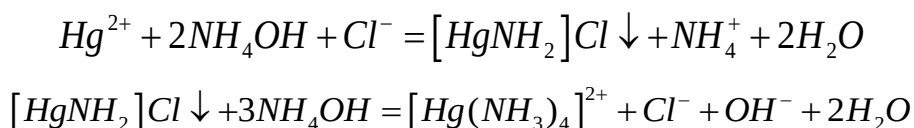
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіон МЕРКУРІЮ-II (Hg^{2+})

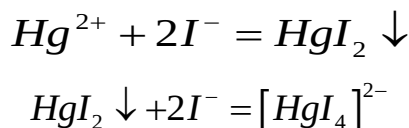
1. *Розчин лузу (NaOH , KOH) з іонами ртуті утворює жовтий осад, розчинний у розчинах кислот.



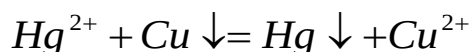
2. Розчин амоніаку (NH_4OH) у невеликій кількості з іонами ртуті утворює білий осад, розчинний у надлишку розчину NH_4OH .



3. *Калій йодид (KI) з іонами ртуті утворює оранжево – червоний осад, розчинний у надлишку реактиву.

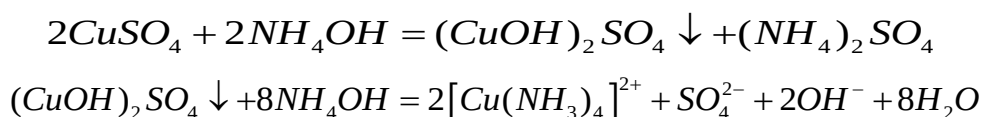


4. *На мідній пластині іони ртуті відновлюються до металічної ртуті у вигляді темно - сірої плями.



Катіон КУПРУМУ-II (Cu^{2+})

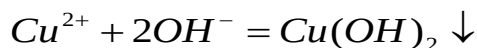
1. Розчин амоніаку (NH_4OH) у невеликій кількості з іонами купруму утворює зеленуватий осад, розчинний у надлишку розчину NH_4OH з утворенням розчину волошкового кольору.



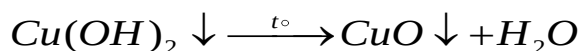
При додаванні до розчину солі купруму надлишку реактиву утворюється така сама комплексна сполука волошкового кольору.



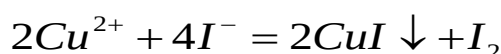
2. Розчин лузу (NaOH, KOH) з іонами купруму утворює *блакитний осад*, розчинний у розчинах кислот.



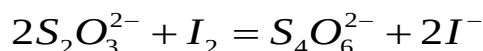
При нагріванні блакитний осад розкладається з утворенням *чорного осаду*.



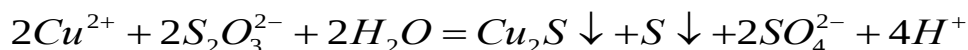
3. Калій йодид (KI) з іонами купруму (II) утворює *осад білого кольору* і окиснюється до вільного *йоду бурого кольору*, який з крохмалем *синіє*.



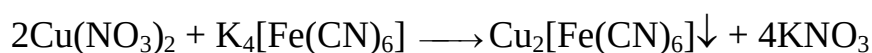
Білий осад можна спостерігати знебарвленням йоду розчином натрій тіосульфату.



4. Натрій тіосульфат (Na₂S₂O₃) у кислому середовищі при нагріванні з іонами купруму утворює *осад чорного кольору*.



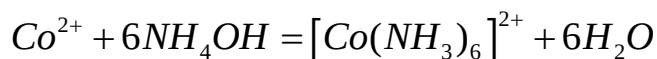
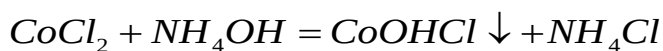
5. Калій гексаціаноферат (III) (K₄[Fe(CN)₆]) осаджує Cu²⁺ у вигляді червоно-бурого осаду, який не розчиняється в розбавлених кислотах, але розчиняється у NH₄OH.



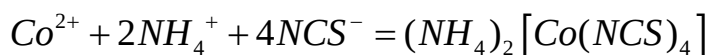
6. *Пірохімічна реакція. Солі Купруму забарвлюють полум'я у зелений колір.

Катіон КОБАЛЬТУ (Co²⁺)

1. Розчин амоніаку (NH₃·H₂O) у невеликій кількості з іонами кобальту утворює *синій осад*, розчинний у надлишку розчину NH₄OH з утворенням розчину *оранжевого кольору*.

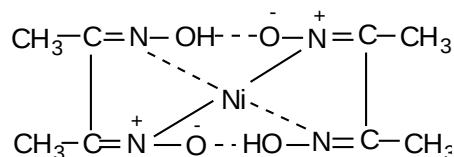


2. Розчин амоній тіоціанату (NH₄NCS) з іонами кобальту утворює сполуку *синього кольору*.



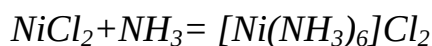
Катіон НИКОЛУ (Ni^{2+})

1. Диметилдіоксим (реактив Чугасва) з катіонами Ni^{2+} утворює внутрішньокмплєксну сполуку яскраво-червоного кольору.



Сполука не розчиняється у воді, вона є стійкою до дії аміаку, проте розкладається в сильних кислотах і лугах.

2. Розчин амоніаку ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) утворює стійкі комплексні сполуки синього кольору



Завдання для самостійної роботи.

I. Дати відповіді на питання.

1. У чому сутність дробного і систематичного ходу аналізу?
2. Що означає гранична (мінімальна) концентрація та її зв'язок з відкриваним мінімумом?
3. Що означає термін аналітична група катіонів. З якою метою це поняття введено в практику якісного хімічного аналізу?
4. Яких умов слід дотримуватись при виявленні іонів амонію за допомогою лугів?
5. Яких умов слід дотримуватись при виявленні іонів Mg^{2+} у вигляді MgNH_4PO_4 ? Напишіть рівняння реакції.
6. Гідроксиди яких катіонів II аналітичної групи мають амфотерні властивості? Доведіть це відповідними реакціями.
7. Яким реактивом можна виявити барій у присутності стронцію?
8. Які сполуки будуть в осаді і в розчині, якщо на суміш нітратів катіонів усіх груп подіяти надлишком розчину аміаку? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
9. Які сполуки утворюються при дії надлишку лугу на суміш нітратів катіонів усіх груп? Складіть рівняння реакцій для катіонів, що будуть у розчині.

10. Вкажіть до яких груп катіонів відносяться Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , K^+ , NH_4^+ за аміачно-фосфатною класифікацією і які для них групові реактиви?

II. Запропонувати хід систематичного аналізу розчинів, які містять катіони:

1. Ba^{2+} , Al^{3+} , Na^+ ;
2. Zn^{2+} , K^+ , Mg^{2+} ;
3. Ag^+ , Hg^{2+} , Na^+ ;
4. Fe^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ ;
5. Cu^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ;
6. NH_4^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} ;
7. Hg_2^{2+} , K^+ , NH_4^+ .

Розділ 3. АНАЛІЗ АНІОНІВ

На відміну від катіонів, аніони у більшості випадків не заважають один одному і можуть бути виявлені в окремих порціях розчину *дробним шляхом* у будь-якій послідовності. Розділяють аніони лише тоді, коли виявленню одного з них заважає інший.

При виявленні більшості аніонів використовуються багато тих аналітичних реакцій, що застосовують і для ідентифікації катіонів. Розходження полягає в послідовності додавання реагентів. Якщо при виявленні катіону до досліджуваного розчину додають розчин реагенту, що містить той чи інший аніон, то при відкритті аніонів, навпаки, до досліджуваного розчину, що містить аніон, який виявляють, як правило, додають розчин реагенту, що містить відповідний катіон. При цьому аналітична реакція і продукти її залишаються однаковими.

В Державну Фармакопею України включені загальні реакції тотожності для цілої групи аніонів: *ацетат-, бензоат-, бромід-, йодид-, карбонат-, лактат-, гідрогенкарбонат, нітрат-, саліцилат-, силікат-, сульфат-, сульфід-, хлорид-, тартрат-, фосфат-, цитрат-іони.*

Єдиного принципу поділу аніонів на групи немає. У більшості випадків класифікація аніонів ґрунтується на різній розчинності солей Барію і Аргентуму відповідних аніонів. Групові реактиви застосовують для виявлення аніонів групи (табл. 13).

До *першої* аналітичної групи належать аніони, солі Барію яких погано розчиняються у воді. Реакції виконують у нейтральному і слаболужному середовищі.

До *другої* групи належать аніони, солі Аргентуму яких погано розчиняються у воді й розбавленій нітратній кислоті.

Третя група містить аніони, які не утворюють важкорозчинних солей з іонами Ba^{2+} і Ag^+ .

Сила кислоти визначається величиною K_i , здатністю дисоціювати у розчині.

Сильними кислотами є: H_2SO_4 (на I-ому ступені дисоціації), HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , HBrO_3 , HMnO_4 .

Достатньо сильними кислотами є:

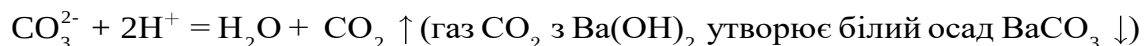
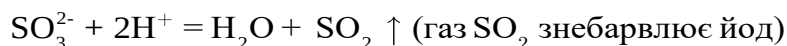
- тіосульфатна $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 - K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$ (є нестійкою);
- іодновата $\text{HIO}_3 - K_1 = 1,7 \cdot 10^{-1}$;
- хроматна $\text{H}_2\text{CrO}_4 - K_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$.

Всі інші – слабкі кислоти різної сили.

Група	Аніони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , F^-	BaCl_2	Осади барієвих солей мають різну розчинність у кислотах: BaSO_4 не розчинний у сильних (мінеральних) кислотах; BaSO_3 , BaC_2O_4 , BaF_2 не розчинні в ацетатній кислоті; інші солі у кислотах розчинні добре
2	Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	AgNO_3 (у присутності HNO_3)	Солі аргентуму не розчинні у воді та нітратній кислоті
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Відсутній	Відсутні

Група аніонів нестійких кислот

При підкисленні розчинів солей, утворених аніонами нестійких кислот, відбуваються хімічні реакції:



За окисно-відновними властивостями виділяють групи аніонів (табл. 14.)

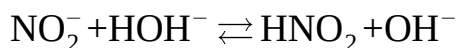
Класифікація аніонів за окисно-відновними властивостями Таблиця 14.

Група	Аніони	Груповий реагент
Окисники	BrO_3^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, MnO_4^- , AsO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-	розчин KI у сульфатнокислотному середовищі
Відновники	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	розчин I₂ в KI
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, AsO_3^{3-} , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^-	розчин KMnO₄ у сульфатнокислому середовищі
Індиферентні	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , CH_3COO^- та ін.	відсутній

Характеристика аніона NO_2^- (зразок відповіді)

1. Належить до III аналітичної групи.

2. Кристали білого кольору, безбарвний у розчині. Ступінь окиснення –1.
3. Груповий реагент відсутній.
4. Формула нітритної кислоти – HNO_2 (слабка).
5. Розчинними є практично всі солі нітритів.
6. Солі нітритів гідролізують за аніоном, тому що HNO_2 є слабким електролітом:



Нітрит-аніон може входити до складу комплексних сполук як ліганд.

7. Виявляє властивості окисника і відновника.

8. Реакції ідентифікації:

- 1) з дифеніламіном при $\text{pH} < 7$ – сполука синього кольору
- 2) з антипірином при $\text{pH} < 7$ – сполука смарагдового кольору
- 3) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
знебарвлення розчину KMnO_4
- 4) $2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- \rightarrow 2\text{HNO}_2 \uparrow \rightarrow \text{NO} \uparrow + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
газ (NO_2) бурого кольору

9. Сполуки нітрит-аніонів використовують при стенокардії.

3.1. АНІОНИ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

- До I аналітичної групи належать аніони: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BO_2^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , BrO_3^- , IO_3^- .

- Для аніонів I групи характерні кислоти: H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 - $[\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_3BO_3 ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, HBO_2), H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , HF , HBrO_3 , HIO_3 . Сильними кислотами є: H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, решта - слабкі або середньої сили.

- Груповий реактив I аналітичної групи - розчин BaCl_2 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) утворює з аніонами цієї групи осад, які розчинні у мінеральних кислотах (за винятком BaSO_4).

- Груповий реактив II аналітичної групи - розчин AgNO_3 утворює з аніонами I групи осад, які розчиняються у розчині нітратної кислоти.

- Гідратовані іони: CrO_4^{2-} – жовті; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – жовтогарячі; решта – безбарвні.
- Розчини солей слабких кислот гідролізують за аніоном.
- Відновні властивості виявляють: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , F^- .
- Окисні властивості виявляють: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} .
- Комплексоутворення характерне (аніони - ліганди).

Біологічна роль:

- Фосфор – макроелемент, який є складовою частиною кісток і зубів.

- Ортофосфатна кислота H_3PO_4 та її солі утворюють буферні системи, які регулюють рН у тканинах, бере участь у обміні білків, жирів, вуглеводів.
- При нестачі фосфатів у крові розвивається рахіт.
- CaC_2O_4 – оксалатні камені, які відкладаються у нирках і сечовому міхурі.

Лікарські засоби:

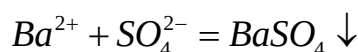
- BaSO_4 (*Адсорбар*) – ентеросорбент, має здатність адсорбувати радіонукліди стронцію та барію.
- CuSO_4 – антисептичний, припікаючий, блювотний засіб; антидот при отруєнні білим фосфором.
- ZnSO_4 (0,1-0,25% розчин) – очні краплі при кон'юнктивітах.
- ZnSO_4 (0,5-1% розчин) – блювотний ЛЗ.
- FeSO_4 (*Тардиферон, Актиферрин, Фенюльс, Фероплект, Фенотек, Сорбіфер дурулес*) – протианемічний засіб для лікування залізодефіцитної анемії.
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (*галуни палені*) – мають антисептичну, в'язучу, кровоспинну, протизапальну, підсушувальну дію, застосовують при пітливості.
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – послаблюючий засіб; протиотрута солям Ва і Рb.
- MgSO_4 – залежно від дози:
 - при ін'єкційному застосуванні – седативний, снодійний, протисудомний, спазмолітичний. гіпотензивний засіб (20; 25% р-н);
 - при пероральному введенні: жовчогінний і послаблювальний засіб (порошок 10,0; 20,0; 50,0).
- CaSO_4 – для виготовлення гіпсових пов'язок.
- BaSO_4 – для рентгеноскопії травного каналу.
- 30% розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – при тяжких алергійних захворюваннях, отруєннях Cl_2 , сполуками As, Hg, Pb, HCN та CN^- .
- 60% розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – для лікування корости.
- MgS_2O_3 – при гіпертонії, атеросклерозі .
- Na_2SO_3 – стабілізатор процесів окиснення.
- Na_3PO_4 – для лікування захворювань системи крові, лейкозах.
- AlPO_4 (*Фосфалюгель*) – антацидний та адсорбувальний засіб; застосовують при печії, виразковій хворобі шлунку, харчових отруєннях.
- *Кальцію гліцерофосфат* – поповнює дефіцит кальцію і стимулює анаболічні процеси; застосовують при неврастенії, перевтомі, дистрофії.
- *АТФ-ЛОНГ* – впливає на метаболічні процеси у міокарді, має антиішемічну, мембраностабілізуючу дію, антиаритмічний ефект.
- CaCO_3 – антацидний, адсорбуючий засіб; входить до складу препаратів лінійки *Кальцемін, Кальцій-ДЗ Нікомед*.
- $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – антацидний, проносний засіб.
- NaHCO_3 – антацидний засіб при виразці шлунку; для промивання, полоскання, інгаляцій.

- H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$ (бура) – антисептичний і дезінфікуючий ЛЗ.
- NaF – для профілактики і лікування карієсу зубів, остеопорозу.
- $CaSiO_3$ – компонент присипок і мазей.
- $KBrO_3$ – для лікування псоріазу (Псорилом).

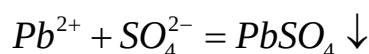
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ АНІОНІВ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

СУЛЬФАТ-аніон (SO_4^{2-})

1. ***Барій хлорид** ($BaCl_2$) з сульфат-іонами утворює білий осад, нерозчинний у розчинах кислот і лугів.

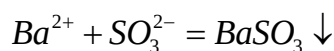


2. **Плюмбум ацетат** ($Pb(CH_3COOH)_2$) з сульфат-іонами утворює білий осад, розчинний при нагріванні і в розчинах лугів.

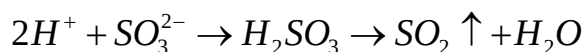


СУЛЬФІТ-аніон (SO_3^{2-})

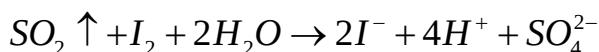
1. **Барій хлорид** ($BaCl_2$) з сульфит-іонами утворює білий осад, розчинний у розчинах кислот.



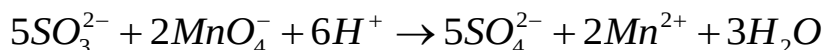
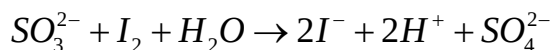
2. ***Хлоридна кислота** (HCl) з сульфит-іонами утворює нестійку сульфітну кислоту, яка розкладається з виділенням газу - SO_2 .



Газ SO_2 виявляють за запахом і знебарвленням розчину йоду або $KMnO_4$.

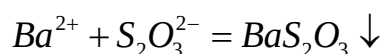


3. **Окисники** (I_2 , $KMnO_4$) в присутності розчину H_2SO_4 знебарвлюються сульфит – іонами і окиснюють їх до сульфатів.

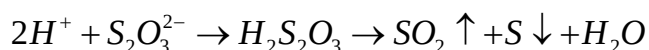


ТІОСУЛЬФАТ-аніон ($S_2O_3^{2-}$)

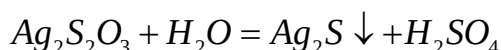
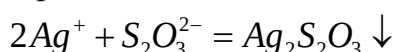
1. Барій хлорид (BaCl_2) з тіосульфат-іонами утворює білий осад, розчинний у кислотах.



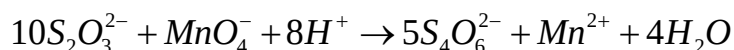
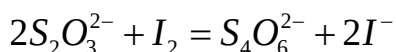
2. *Хлоридна кислота (HCl) з тіосульфат-іонами утворює нестійку тіосульфатну кислоту, що розкладається з виділенням газу - SO_2 , який знебарвлює бурий розчин йоду (або KMnO_4 в присутності H_2SO_4) та виділяється сірка у вигляді жовтого осаду.



3.*Аргентум нитрат (AgNO_3) з тіосульфат-іонами утворює білий осад, який миттєво жовтіє, буріє і чорніє:

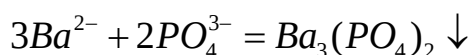


4. Окисники (I_2 , KMnO_4) в присутності розчину H_2SO_4 знебарвлюються тіосульфат-іонами.

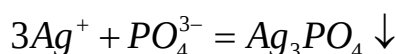


ОРТОФОСФАТ-аніон (PO_4^{3-})

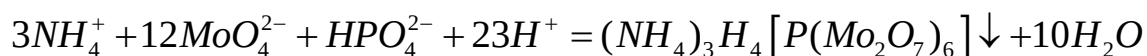
1. Барій хлорид (BaCl_2) з ортофосфат-іонами утворює білий осад, розчинний у розчинах мінеральних кислот.



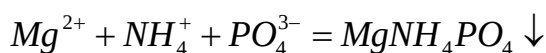
2. *Аргентум нитрат (AgNO_3) з ортофосфат-іонами утворює жовтий осад, розчинний у розчині HNO_3 і амоніаку.



3. *Амоній молібдат ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) з ортофосфат-іонами утворює жовтий кристалічний осад, розчинний у розчині амоніаку.

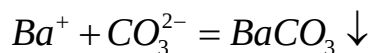


4. *Магnezіальна суміш (MgSO_4 в присутності NH_4OH і NH_4Cl) з ортофосфат-іонами утворює білий осад з кристалами характерної форми, які спостерігають під мікроскопом.



КАРБОНАТ-аніон (CO_3^{2-})

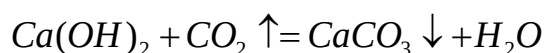
1. **Барій хлорид ($BaCl_2$)** з карбонат-іонами утворює *білий осад*, розчинний у розчинах мінеральних кислот.



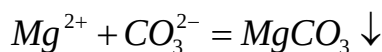
2. ***Хлоридна кислота (HCl)** з карбонат-іонами утворює нестійку карбонатну кислоту, яка розкладається з виділенням *вуглекислого газу* - CO_2 .



При пропусканні газу CO_2 через вапняну воду утворюється білий осад.



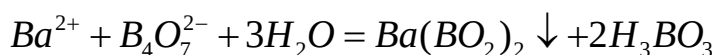
3. ***Магній сульфат ($MgSO_4$)** з карбонат-іонами утворює *білий осад*, розчинний у розчинах кислот. Гідрокарбонати утворюють подібний осад лише при кип'ятінні.



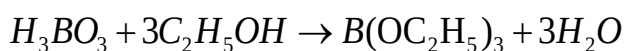
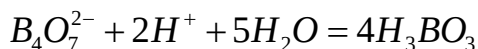
4. ***Фенолфталеїн** з карбонат-іонами утворює *яскраво-рожевий розчин*; із *гідрокарбонат-іонами* - *блідорозжевий*. Фенолфталеїн утворює рожеве забарвлення з усіма речовинами, водні розчини яких мають $pH > 7$.

ТЕТРАБОРАТ-аніон ($B_4O_7^{2-}$)

1. **Барій хлорид ($BaCl_2$)** з тетраборат-іонами утворює *білий осад*, розчинний у розчинах кислот.

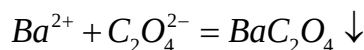


2. ***Сульфатна кислота (H_2SO_4)** з тетраборат-іонами і *етиловим спиртом (C_2H_5OH)* утворює *борноетиловий етер*, який *горить зеленим полум'ям*.

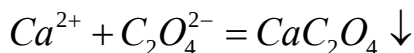


ОКСАЛАТ-аніон ($C_2O_4^{2-}$)

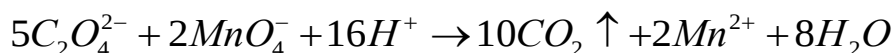
1. Барій хлорид (BaCl₂) з оксалат-іонами утворює *білий осад*, розчинний у розчинах кислот.



2. Кальцій хлорид (CaCl₂) з оксалат-іонами утворює *білий осад*, розчинний у мінеральних кислотах і не розчинний у розчині ацетатної кислоти.

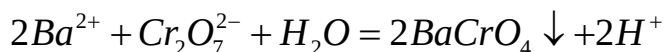
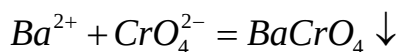


3. Окисники (I₂, KMnO₄) в присутності розчину H₂SO₄ *знебарвлюються* оксалат-іонами при нагріванні.

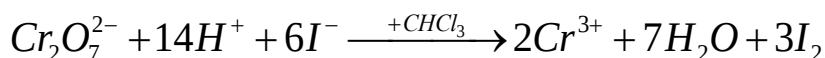


ХРОМАТ- та ДИХРОМАТ-аніони (CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻)

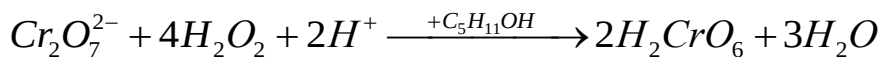
1. Барій хлорид (BaCl₂) з хромат- і дихромат-іонами утворює *жовтий осад*, розчинний у розчинах кислот.



2. Калій йодид (KI) в кислотному середовищі окиснюється дихромат-іонами до вільного *йоду*, який з крохмалем *синіє* і забарвлює *шар хлороформу* у *малиновий колір*.

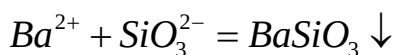


3. Гідроген пероксид (H₂O₂) у кислотному середовищі утворює пероксихроматну кислоту *синього кольору*, яку екстрагують аміловим спиртом (хлороформом).



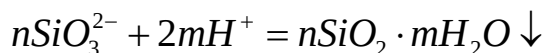
СИЛІКАТ-аніон (SiO₃²⁻)

1. Барій хлорид (BaCl₂) з силікат-іонами утворює *білий осад*, розчинний у кислотах з утворенням драглистого осаду.

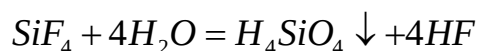
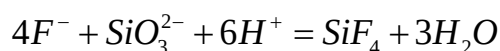


2. Розбавлені кислоти виділяють з концентрованих розчинів силікатів *драглистий осад*, який внаслідок повільного додавання мінеральної кислоти

повністю застигає і не виливається із пробірки. Під час швидкого додавання мінеральних кислот до розбавлених розчинів силікатів утворюється *колоїдний розчин* і осад не випадає тривалий час:



3. *Натрій флуорид (HF) з силікат-іонами у кислотному середовищі утворює силіцій флуорид, який гідролізує з утворенням силікатної кислоти:



3.2. АНІОНИ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До II аналітичної групи належать аніони: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NCS^- , CN^- .

- Для аніонів II групи характерні кислоти: HCl , HBr , HI , H_2S , HNCS , HCN . Сильними кислотами є: HCl , HBr , HI , HNCS ; слабкими – H_2S , HCN .

- Груповий реактив на II групу аніонів – розчин AgNO_3 утворює осад, що нерозчинний у нітратній кислоті.

- Гідратовані іони всі безбарвні.
- Розчини солей гідролізують за аніоном - S^{2-} , CN^- .
- Відновні властивості виявляють всі аніони.
- Комплексоутворення характерне (аніони - ліганди).

Біологічна роль

- Хлор, сульфур – макроелементи; бром, йод – мікроелементи.
- Хлориди містяться в позаклітинних рідинах (плазмі, крові, лімфі) і регулюють осмотичний тиск, водно-сольовий обмін.

- HCl входить до складу шлункового соку ($\omega \approx 0,5\%$).

- Найбільше йоду в щитовидній залозі, він бере участь у синтезі тироксину та інших гормонів щитовидної залози.

- Бром посилює процеси гальмування кори головного мозку. Найбільша його концентрація у нирках, гіпофізі, щитовидній залозі, м'язах і кістках. Бром є антагоністом йоду і тим самим захищає організм від гіперфункції щитовидної залози, яка синтезує гормон тироксин. Надлишок тироксину призводить до перезбудження нервової системи та деяких інших шкідливих наслідків для всього організму. Разом з тим, бром активує діяльність надниркових залоз.

- Сульфур входить до складу білків, амінокислот.

Лікарські засоби

- NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 є складовими компонентами плазмозамінних розчинів (Трисоль, Ацесоль, Дисоль, Ізосоль, *p*-н Рінгера, *p*-н Хартмана, Сорбілакт, Реосорбілакт. Неогемодез, Глікостерил).

- HCl – для підвищення кислотності шлункового соку, при диспепсії.

- 0,45-0,6% *p*-ни NaCl – гіпотонічні розчини для приготування розчинів місцевих анестетиків.

- 0,9% *p*-н NaCl – фізіологічний ізотонічний розчин.

- 2-5% *p*-ни NaCl – для промивання шлунку при отруєнні солями срібла.

- 3-10% *p*-ни NaCl – гіпертонічні розчини для лікування легеневих, шлункових та кишкових кровотеч, зневоднення організму, лікуванні гнійних ран (місцево).

- NH_4Cl – сечогінний, відхаркувальний ЛЗ.

- CaCl_2 – протиалергійний ЛЗ.

- ZnCl_2 - в'язучий, припікаючий та антисептичний засіб при виразках, свищах.

- Хлоровмісні препарати - потужні антисептичні та дезинфікуючі засоби: Хлорамін Б містить 25-29% активного хлору; Моналазон динатрій (Пантоцид) містить більше 50% активного хлору; Хлоргексидин (Гексикон, Трахисан, Септиклін, Бепантен, Цитеал, Рятівник).

- KBr , NaBr – седативні засоби в складі препаратів Адоніс-бром, мікстура Павлова.

- Бромкамфора має заспокійливу дію на ЦНС, покращує серцеву діяльність.

- Бромізовал та бромазепам – седативні та снодійні засоби.

- Бромкриптин – гормональний засіб, зменшує секрецію пролактину.

- Бромгексину гідрохлорид – відхаркувальний та муколітичний засіб.

- 5% спиртовий розчин йоду, розчин Люголя, йоддицерин – антисептичні засоби.

- KI чинить відхаркувальну дію, очні краплі.

- NaI – при захворюваннях щитовидної залози, очей, дихальних шляхів.

- Йодомарин, Мікрійод, Йодовітал, Антиструмін, Йодтирокс – для профілактики і лікування захворювань щитовидної залози.

- Йодоформ, Повідон-йодин, Йодопірон, Бетадин, Вокадин – антисептичні, дезинфікуючі засоби для лікування шкіри, гнійних ран.

- Йобенгуан (^{123}I) – діагностичний радіофармацевтичний препарат для діагностики пухлин, стану симпатичної нервової системи, роботи серця.

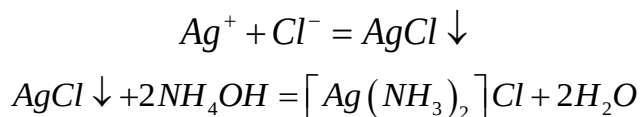
- Натрію йодогіпурат – діагностичний радіофармацевтичний препарат для дослідження нирок.

- Сірка осаджена застосовується в дерматології у вигляді мазей 5-10%, примочок для лікування захворювань шкіри (себореї, псоріазу).

РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ АНІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

ХЛОРИД-аніон (Cl⁻)

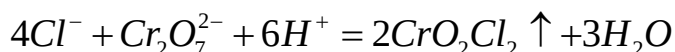
1. **Аргентум нітрат (AgNO₃) з хлорид-іонами утворює білий сирний осад, розчинний у надлишку розчину амоніаку.*



Якщо до розчиненого осаду додати розчин HNO₃, то спостерігається знову утворення білого сирного осаду.

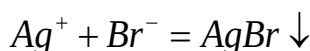


2. *Калій дихромат (K₂Cr₂O₇) з хлорид-іонами утворює газувату сполуку, яка забарвлює фільтрувальний папір, змочений дифенілкарбазидом, у червоно – фіолетовий колір.*

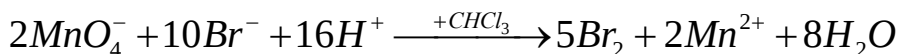


БРОМІД-аніон (Br⁻)

1. **Аргентум нітрат (AgNO₃) з бромід-іонами утворює блідо-жовтий осад.*

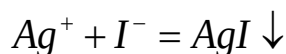


2. **Окисники (KMnO₄) в присутності розчину H₂SO₄ окиснюють бромід-іони до бромі, який забарвлює шар хлороформу у жовтий колір .*

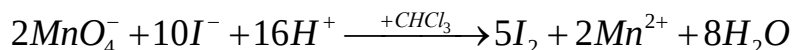


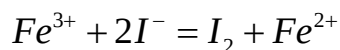
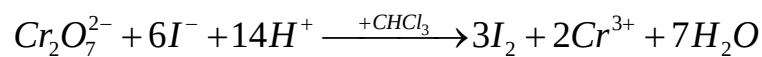
ЙОДИД-аніон (I⁻)

1. *Аргентум нітрат (AgNO₃) з йодид-іонами утворює жовтий осад.*



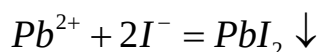
2. **Окисники (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, FeCl₃, KNO₂) окиснюють йодид-іони до йоду, який забарвлює шар хлороформу у червоно-фіолетовий колір.*





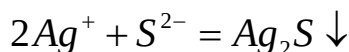
Якщо реакцію виконати на фільтрувальному папері, йод ідентифікують крохмалем, який *синіє*.

3. Плюмбум нітрат ($Pb(NO_3)_2$) з йодид-іонами утворює *жовтий осад*. При нагріванні осад розчиняється і утворюється знову при охолодженні у вигляді «золотистого дощичку».

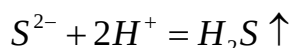


СУЛЬФІД-аніон (S^{2-})

1. Аргентум нітрат ($AgNO_3$) з сульфід-іонами утворює *чорний осад*.

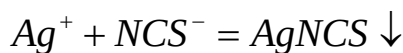


2. *Мінеральні кислоти (HCl , H_2SO_4) розкладають солі сульфідів з утворенням газу сірководню з характерним *запахом тухлих яєць*.

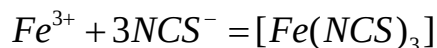


ТІОЦІАНАТ-аніон (NCS^-)

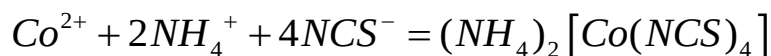
1. Аргентум нітрат ($AgNO_3$) з тіоціанат-іонами утворює *білий осад*.



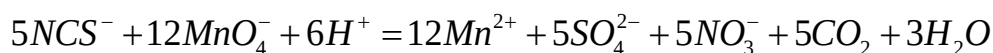
2. Ферум (III) хлорид ($FeCl_3$) з тіоціанат-іонами утворює *розчин криваво – червоного кольору*.



3. Кобальт (II) нітрат ($Co(NO_3)_2$) тіоціанат -іонами утворює сполуку *синього кольору*.



4. Калій перманганат ($KMnO_4$) в присутності розчину H_2SO_4 знебарвлюється тіоціанат-іонами.



3.3. АНІОНИ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Загальна характеристика групи

До III аналітичної групи належать аніони: NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- .

- Аніонам III аналітичної групи характерні кислоти: HNO_2 , HNO_3 , CH_3COOH , HMnO_4 , HClO_3 . Сильними кислотами є: HNO_3 , HMnO_4 , HClO_3 ; слабкими - CH_3COOH , HNO_2 .

- Груповий реактив відсутній.
- Гідратовані аніони MnO_4^- - малинові, решта – безбарвні.
- Розчини солей гідролізують за аніоном: NO_2^- , CH_3COO^- .
- Відновні властивості виявляють: NO_2^- , ClO_3^- .
- Окисні властивості виявляють: NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- .
- Комплексоутворення характерне (аніони - ліганди).

Біологічна роль

- Нітроген входить до складу білків, вітамінів, гормонів, нуклеїнових кислот.
- *Нітрити токсичні*, спричиняють перетворення гемоглобіну крові на метгемоглобін.

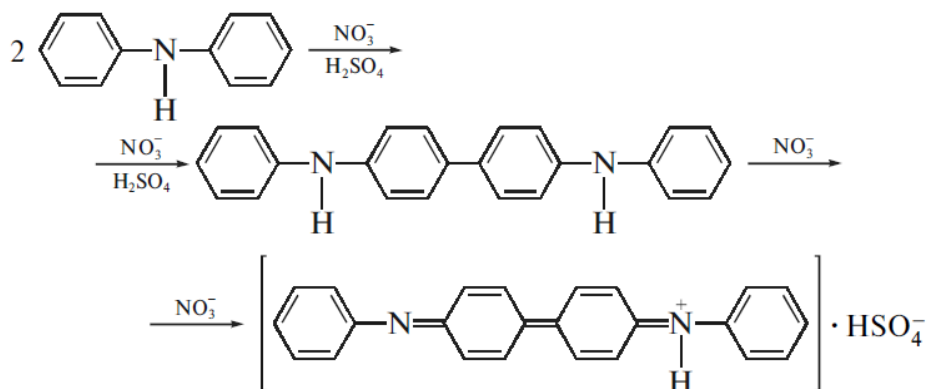
Лікарські засоби

- NaNO_2 – при стенокардії, спазмі судин мозку; антидот при отруєнні ціанідами.
- *Нітратовмісні препарати (нітрогліцерин, ізосорбиду динітрат, ізосорбиду мононітрат)* – кардіологічні препарати для лікування і усунення нападу стенокардії.
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Солкодерм*) – препарат для лікування доброякісних утворень на шкірі, видалення бородавок, мозолів.
- AgNO_3 – антисептичний засіб, чинить протизапальну, в'яжучу та припікаючу дії; застосовують при лікуванні інфекційно - запальних захворюваннях шкіри та порожнин організму; у великих концентраціях - для видалення папілом, бородавок та мозолів.
- $\text{BiNO}_3(\text{OH})_2$, BiONO_3 і BiOOH , (*Вікаїр, Вікалін*) - має в'яжучий, антацидний, адсорбуючий, протизапальний, протимікробний, обволікаючий ефекти.
- *Міконазолу нітрат* – противітамінний засіб.
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – для лікування хвороби Вільсона.
- *Ципротерону ацетат* – антиандрогенний засіб стероїдної структури.
- *Кортизону ацетат* – застосовують при хронічній наднирковій недостатності.
- CH_3COOK – діуретичний засіб.
- KMnO_4 – антисептичний і дезінфікуючий засіб.

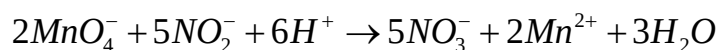
РЕАКЦІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ АНІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

НІТРИТ-аніон (NO_2^-)

1. ***Дифеніламін** ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$) з нітрит-іонами утворює сполуку *синього кольору*. (Заважають інші окисники, які теж утворюють з дифеніламіном синє забарвлення.)



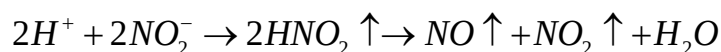
2. **Калій перманганат** (KMnO_4 , I_2) відновлюються нітрит-іонами і знебарвлюються.



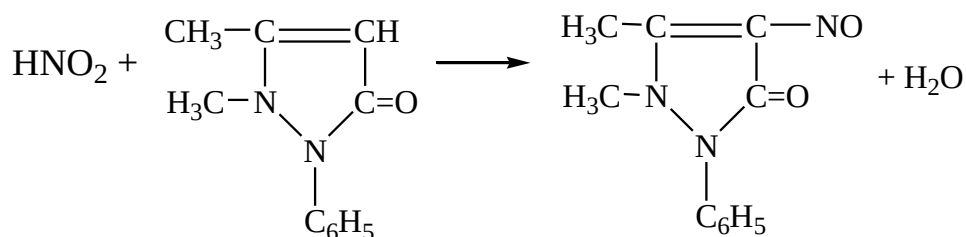
3. **Калій йодид** (KI) окиснюється нітрит-іонами до йоду, який забарвлює шар хлороформу у червоно – фіолетовий колір.



4. ***Мінеральна кислота** (H_2SO_4 , HCl) з нітрит-іонами утворює *нестійку нітритну кислоту*, яка розкладається з виділенням бурого газу NO_2 .



5. ***Антипірин** з нітрит-іонами в присутності розбавленого розчину HCl утворює сполуку *смарагдово - зеленого кольору*.

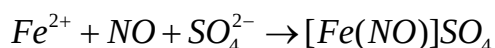
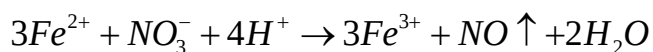


НІТРАТ-аніон (NO_3^-)

1. ***Дифеніламін ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$)** з нітрат-іонами утворює сполуку *синього кольору*. (Аналогічно нітрит-іонам)

2. **Нітробензен ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)** з нітрат-іонами забарвлює органічний шар у *фіолетовий колір*. (Хімізм реакції остаточно не встановлений).

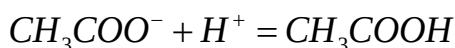
3. **Ферум (II) сульфат (FeSO_4)** в присутності концентрованого розчину H_2SO_4 утворює буре кільце на межі розподілу рідин різної густини.



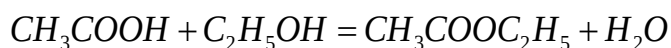
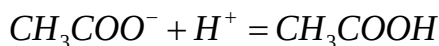
✓ Нітрат-іони не знебарвлюють розчини KMnO_4 і йоду (на відміну від нітрит-іонів).

АЦЕТАТ-аніон (CH_3COO^-)

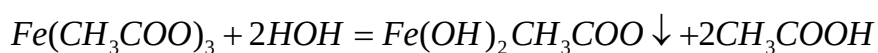
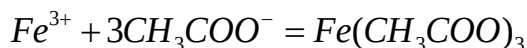
1. **Сульфатна кислота (H_2SO_4)** з ацетат-іонами утворює *ацетатну кислоту* з характерним *кислим запахом*.



2. ***Концентрована сульфатна кислота (H_2SO_4) і етиловий спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)** з ацетат-іонами утворюють *етилацетат* з *фруктовим запахом*.



3. ***Ферум (III) хлорид (FeCl_3)** з ацетат-іонами утворює *сіль*, яка при нагріванні внаслідок гідролізу утворює *осад червоно – бурого кольору*.



3.4. АНІОНИ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Органічні кислоти беруть участь в обміні вуглеводів, білків і жирів, підтримують кислотно-лужну рівновагу, активізують секреторну діяльність

слинних залоз, збільшують відділення жовчі, шлункового і панкреатичного соків, надають антисептичну дію.

Лікарські засоби

- *Саліцилова кислота* – антисептичний, протигрибковий, подразнювальний та кератолітичний препарат. Входить до складу мозольної рідини і мозольного пластиря *Саліпод*, присипки *Гальманін* (при пітливості ніг), лініменту *Камфоцин* (при ревматизмі, артриті), вушних крапель *Отинум*.

- *Натрію саліцилат* має анальгезивні, жарознижувальні та протизапальні властивості.

- *Ацетилсаліцилова кислота (Аспірин)* чинить протизапальну, жарознижувальну, та знеболювальну дію, широко застосовується при гарячкових станах, головному болю, невралгіях і як протиревматичний препарат.

- *Оксафенамід (пара-оксифенілсалициламід)* – жовчогінний засіб, підсилює утворення та виділення жовчі, виявляє спазмолітичну дію та усуває вираженість спазмів жовчовивідних шляхів, має здатність знижувати вміст холестерину у крові.

- *Метилсаліцилат* – знеболювальний та протизапальний засіб для втирання при ревматизмі, артриті, ексудативному плевриті.

- *Фенілсаліцилат* – антисептичний засіб.

- *Натрію парааміносаліцилат (ПАСК), Бенаск* – протитуберкульозні препарати.

- *Натрію цитрат* – антиоксидант, консервант крові; для лікування циститу, послаблюючий ЛЗ, регулятор кислотності Е 331.

- *Кальцію цитрат* – при гіпокальціємії, консервант Е 333.

- *Натрію бензоат* – відхаркувальний ЛЗ, для дослідження антитоксичної функції печінки, консервант Е 211.

- *Калію бензоат* застосовують як альтернативу натрію бензоату, коли є бажаним низький вміст натрію.

- *Бензилбензоат* – розчинник для в/м ін'єкцій (0,01–46,0%); протипедикульозний засіб.

- *Бензокаїн (анестезин)* – місцевоанестезувальний засіб для усунення чутливості при гастралгіях, прорізуванні зубів (*Дентол, Бебідент*), тріщинах прямої кишки (*супозиторії Анестезол, Гемопрокт*).

- *Винна кислота* – проносний ЛЗ, антиоксидант, регулятор кислотності Е 334.

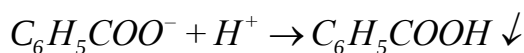
БЕНЗОАТ-аніон ($C_6H_5COO^-$)



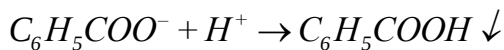
1. ***Ферум (III) хлорид ($FeCl_3$)** з бензоат-іонами утворює сполуку жовто-рожевого кольору.



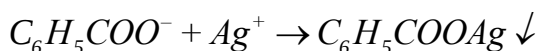
2. ***Концентрована сульфатна кислота (H₂SO₄)** з кристалами бензоату при нагріванні утворює бензойну кислоту C₆H₅COOH, що сублімує і осаджується на внутрішніх стінках пробірки у вигляді білого нальоту.



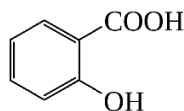
3. ***Мінеральні кислоти** із бензоат-іонами утворюють осад бензойної кислоти.



4. **Аргентум нітрат (AgNO₃)** із бензоат-іонами утворюють білий осад.



САЛІЦИЛАТ–аніон (C₆H₄(OH)COO⁻)



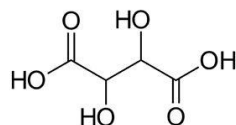
– Саліцилова

кислота

1. **Ферум хлорид (FeCl₃)** з саліцилат-іонами утворює сполуки *синьо* – *фіолетового* або *червоно-фіолетового кольору*. При додаванні ацетатної кислоти забарвлення зберігається, при дії хлоридної кислоти – зникає, утворюється білий осад саліцилової кислоти.

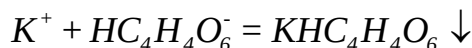
2. ***Мінеральні кислоти** із саліцилат-іонами утворюють білий осад саліцилової кислоти.

ТАРТРАТ–аніон (C₄H₄O₆²⁻)



– Винна кислота

1. ***Калій хлорид (KCl)** з гідрогентартратом (сіллю винної кислоти) при охолодженні і потиранні скляною паличкою утворює білий осад, розчинний у розчинах кислот і лугів.

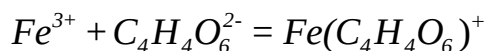
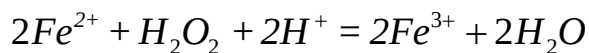


2. ***Резорцин** у присутності **концентрованої сульфатної кислоти (H₂SO₄)** з тартрат - іонами утворює сполуку вишнево-червоного кольору.

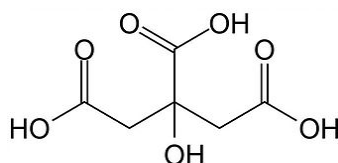
Резорцин у присутності **концентрованої сульфатної кислоти (H₂SO₄)**, калій бромід (**KBr**) з тартрат-іонами при нагріванні утворює сполуку синього кольору, яка при охолодженні змінює колір на червоний.

3. **Ферум(II) сульфат (FeSO₄)** у присутності **гідроген пероксиду (H₂O₂)** з тартрат-іонами утворює сполуку з нестійким жовтим забарвленням, що з часом

зникає. Після додавання розбавленого розчину NaOH з'являється інтенсивне синє забарвлення.

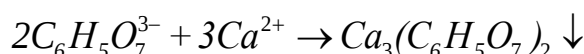


ЦИТРАТ -аніон ($C_6H_5O_7^{3-}$)

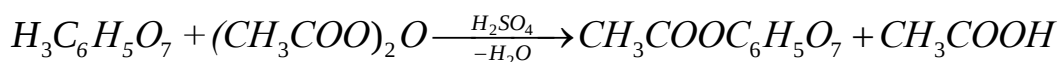


– Лимонна кислота

1. *Кальцій хлорид ($CaCl_2$) при кип'ятінні з цитрат-іонами утворює білий осад кальцій цитрату, розчинний у кислотах.



2. *Ацетатний ангідрид ($(CH_3COO)_2O$) при нагріванні в присутності концентрованої сульфатної кислоти - H_2SO_4 з цитрат-іонами утворює сполуку червоного кольору.



3. Калій перманганат ($KMnO_4$) в присутності концентрованої сульфатної кислоти (H_2SO_4) знебарвлюється цитрат-іонами. При взаємодії продуктів реакції з натрій нітропрусидом у амоніачному середовищі утворюється сполука синьо-фіолетового кольору.

Завдання для самостійної роботи.

I. Дати відповіді на питання.

1. Які хіміко-аналітичні властивості покладено в основу класифікації аніонів на аналітичні групи?
2. Які аніони першої аналітичної групи відносяться: а) до окисників; б) до відновників?
3. Які аніони усіх аналітичних груп одночасно є окисниками і відновниками?
4. Назвіть органічні реагенти, що використовують для виявлення аніонів.
5. Які аніони першої аналітичної групи знебарвлюють розчин $KMnO_4$, підкислений сульфатною кислотою; знебарвлюють розчин йоду?
6. Чи можна виявити нітрат-іони у присутності нітрит-іонів?
7. Які типи реакцій використовують у якісному аналізі аніонів?
8. Яка сума коефіцієнтів у реакції відкриття SO_3^{2-} за допомогою калій перманганату?

9. За допомогою якого реактиву можна відкрити Br^- і Cl^- у суміші ?
10. Які аніони першої аналітичної групи виділяють вільний йод із калій йодиду у кислому середовищі?

II. Запропонувати хід аналізу розчинів, які містять аніони:

1. Cl^- , CO_3^{2-} , NO_2^- ;
2. SO_4^{2-} , Br^- , CH_3COO^- ;
3. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , Cl^- ;
4. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$, NO_3^- ;
5. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, I^- ;
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, SO_4^{2-} , Cl^- ;
7. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, NO_3^- .

Розділ 4. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ

4.1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ НЕВІДОМОГО СКЛАДУ

Попередні спостереження

Забарвлення. Якщо досліджувана речовина безбарвна (кристали білого кольору), це свідчить про відсутність у пробі забарвлених катіонів і аніонів (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- та ін.)

Форма кристалів. Форма кристалів однорідної структури свідчить про присутність однієї певної речовини в досліджуваному зразку; наявність різних кристалів за формою та кольором у пробі характерне для суміші речовин.

Запах. Наявність чи відсутність характерного запаху дає можливість зробити попередні висновки про можливу присутність/відсутність іонів: NH_4^+ , CH_3COO^- , S^{2-} та ін.

Реакції «сухим» методом. Виконання реакцій розтирання та пірохімічних дає можливість виявити іони: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} та ін.

Нагрівання речовини. Досліджувану речовину нагрівають у пробірці і індикаторним папірцем випробовують рН середовища парів. Кислотне середовище вказує на присутність солей сильних кислот, лужне – солей амонію.

Розчинність речовини. Кристалічну сіль при потребі подрібнюють у ступці і перевіряють розчинність її у воді при кімнатних умовах і нагріванні. Якщо речовина нерозчинна у воді, перевіряють її розчинність у розбавлених і концентрованих розчинах лугів і кислот. При розчиненні у кислоті можливе виділення газів, які визначають за запахом.

рН середовища. Універсальним індикаторним папірцем перевіряють рН досліджуваного розчину. Якщо:

- $\text{pH} < 7$ – речовина містить катіони слабких основ (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} ...) і аніони сильних кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ...); можлива наявність кислих солей;
- $\text{pH} > 7$ – речовина містить катіони сильних основ (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} ...) і аніони слабких кислот (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CH_3COO^- ...); можлива наявність основних солей;
- $\text{pH} \approx 7$ – речовина містить катіони і аніони, які утворені основами і кислотами однакової сили.

Досліджуваний розчин ділять на три частини: першу використовують для виявлення катіонів, другу – для виявлення аніонів, третю – для перевірки досліджень. Після виявлення аналітичної групи катіонів (аніонів) в окремих порціях досліджуваного розчину послідовно виявляють катіони (аніони) цієї групи характерними реакціями. Для кожної якісної реакції відбирають невелику кількість (2-3 краплини) досліджуваного розчину у чисту пробірку і додають хімічний реактив у певному співвідношенні, дотримуючись умов

виконання реакції (рН, t^0 С, с), техніки безпеки і фіксуючи всі спостереження в журнал. Якщо реакція не відбулась з характерним для іона аналітичним сигналом, це свідчить про його відсутність. Виконують всі можливі реакції ідентифікації на виявлений іон.

Виявлення катіонів

I аналітична група. До 3-4 крапель досліджуваного розчину додати 2-3 краплі розчину Na_2CO_3 , розчин нагріти. Якщо осад не утвориться, то у розчині можуть бути присутні катіони лише I групи (карбонати катіонів усіх інших груп нерозчинні у воді).

II аналітична група. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додати 2-3 краплі 2М розчину HCl . Утворення осаду свідчить про наявність катіонів II групи.

III аналітична група. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додати 2-3 краплі 1М розчину H_2SO_4 і нагріти. Утворення осаду свідчить про наявність катіонів III групи.

IV аналітична група. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додати 1-2 краплі розчину NaOH . Якщо утворився осад, додати надлишок розчину лугу. Розчинення осаду свідчить про наявність катіонів IV групи. В окремій пробі виявляють катіони IV групи характерними реакціями. Якщо при дії надлишку лугу осад не розчиняється, це вказує на наявність катіонів V або VI групи.

V аналітична група. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додати 1-2 краплі розчину NH_4OH , а потім його надлишок. Якщо при дії надлишку розчину амоніаку осад не розчиняється, то це вказує на наявність катіонів V групи.

VI аналітична група. Якщо в попередніх дослідженнях з розчином амоніаку утворився осад, розчинний у надлишку реактиву – наявні катіони VI аналітичної групи; їх виявляють характерними реакціями.

При умові аналізу розчинної у воді солі (солей) виключають із подальшого пошуку аніони, які утворюють з виявленим катіоном (катіонами) нерозчинну сполуку.

Виявлення аніонів

I аналітична група. До 2-3 крапель нейтрального або слабколужного досліджуваного розчину додати 2 краплі розчину BaCl_2 . Утворення осаду свідчить про присутність аніонів I групи.

II аналітична група. До 2 крапель досліджуваного розчину додати 2-3 краплі розчину AgNO_3 (в присутності HNO_3). Утворення осаду вказує на наявність аніонів II групи.

III аналітична група. Якщо при випробуванні на аніони I та II груп осади не утворюються, можлива присутність аніонів III групи, які виявляють характерними для них реакціями.

Висновок аналізу

За результатами виявлених у досліджуваному зразку катіонів і аніонів роблять висновок. Якщо досліджувана сіль складається з одного катіона і одного аніона виводять хімічну формулу речовини. Наприклад, якщо виявлено у пробі катіон Mg^{2+} і аніон Cl^- , роблять висновок про те, що ідентифіковано сіль MgCl_2 . Якщо у досліджуваній пробі виявлено більше іонів, їх переліковують. Загальний висновок аналізу не повинен суперечити поточним висновкам всього ходу якісного аналізу.

4.2. АНАЛІЗ ВМІСТУ ДОМІШОК У ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТАХ

Випробування на граничний вміст домішок (ДФУ)

Якість лікарських засобів у значній мірі залежить від *ступеня їх чистоти*. Важливим завданням фармацевтичного аналізу є встановлення чистоти препарату, тому що наявність домішок впливає на його фізико-хімічні властивості, дозування, фармакологічний ефект, а у випадку забруднення отруйними домішками робить препарат небезпечним для здоров'я і життя людини. Тому згідно з *Державною Фармакопеєю України (ДФУ)* та методами контролю якості лікарських засобів, обов'язковими є випробування на наявність домішок і встановлення їх кількості.

Домішки – це сторонні речовини, які потрапляють у лікарський засіб і відрізняються від діючої субстанції як хімічним складом, так і відсутністю основної фармакологічної дії. Як правило, майже усі лікарські речовини містять ті чи інші домішки, поява яких є закономірною.

Одним із джерел забруднення є те, що при синтезі лікарських субстанцій можуть використовуватись недостатньо очищені вихідні речовини і реагенти. Крім того, у процесі виробництва використовується апаратура, виготовлена з відповідного матеріалу, фільтри з певними фільтрувальними матеріалами, різні розчинники, кислоти, луги, залишки яких можуть потрапити у лікарський засіб. Не дотримання правильних умов зберігання препарату призводить до

порушення його доброякісності за рахунок гідролітичного розкладання (у вологому повітрі), окиснення (на світлі) та ін.

Допустима домішка – така, яка не впливає і не змінює дію лікарського препарату.

Недопустима домішка – отруйна або така, яка в значній мірі змінює фармакологічний ефект препарату.

При встановленні граничного вмісту певної домішки треба враховувати і шлях введення лікарського засобу в організм (для зовнішнього застосування, для перорального або парентерального введення).

При виконанні аналізу на доброякісність лікарської субстанції, необхідно встановити не тільки наявність тієї чи іншої домішки, а й визначити, чи не перевищує її кількість допустимий нормативними документами граничний вміст. Для визначення допустимих домішок у препаратах і приблизної концентрації їх кількості препарати порівнюють з еталонами, що містять певну кількість цієї домішки. *Еталонні розчини використовують тільки тоді, коли досліджувана домішка є допустимою.* Якщо визначають вміст домішок хлоридів, то готують еталонний розчин А калій хлориду. Для визначення вмісту домішок сульфатів готують еталонний розчин А калій сульфату. Залежно від допустимого граничного вмісту домішок у препараті готують відповідні еталонні розчини Б розбавлянням еталонного розчину А.

Кількісний вміст домішки у лікарському засобі найчастіше виражають у спеціальних одиницях – *ppm* (part pro million) – одна частина на мільйон частин. Наприклад, 5 ppm Са означає, що 1 см³ розчину містить 5×10^{-6} г (5 мкг) домішки Са.

Методика визначення граничного вмісту домішок у лікарських препаратах

1. Приготувати еталонний розчин А з вмістом певної домішки.
2. Якщо граничний вміст домішок у препараті менше ніж в еталонному розчині А, потрібно приготувати еталонний розчин Б розбавлянням еталонного розчину А (безпосередньо перед використанням).
3. Приготувати розчин лікарського препарату.
4. У дві однакові пробірки наливають однакові кількості еталонного розчину і розчину лікарського препарату.
5. Одночасно в обидві пробірки добавляють в однакових кількостях реактив, яким визначають наявність домішок. Пробірки струшують і залишають на 1—5 хв.

6. Пробірки розглядають на чорному фоні в напрямі, перпендикулярному до осі пробірок. *Опалесценція (каламутність) випробовуваного розчину не повинна перевищувати опалесценцію еталона (рис. 5).*

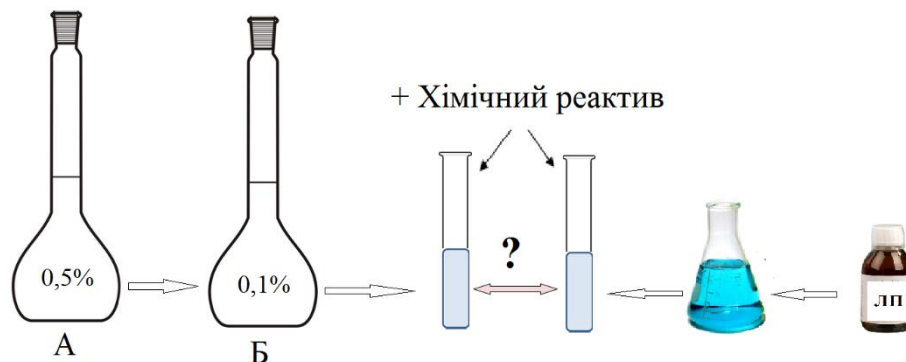


Рис. 5. Схема аналізу вмісту допустимих домішок у ЛП

Загальні рекомендації до якісних досліджень

1. Вода й усі реактиви не повинні містити іонів, на вміст яких виконують випробування.

2. Порівняльні випробування, якщо немає інших рекомендацій, виконують з використанням *однакових пробірок* із безбарвного прозорого нейтрального скла із плоскою основою і внутрішнім діаметром 16 мм, беручи для аналізу однакові об'єми рідин.

3. Наважки для приготування еталонних розчинів зважують з точністю до 0,001 г.

4. Еталонні розчини готують безпосередньо перед використанням.

5. Спостереження каламуті та опалесценції розчину здійснюють у світлі, яке проходить крізь розчин на темному фоні, а забарвлення розчину – у відбитому світлі на білому фоні.

6. Добавляння реактивів до випробовуваного та еталонного розчинів проводять одночасно, в однакових кількостях і в однаковій послідовності.

7. У випадках, якщо у відповідній фармакопейній статті зазначено, що у розчині даної концентрації не повинно бути виявлено тієї чи іншої домішки, тобто вона є **недопустимою**, то випробування виконують таким чином (рис. 6):

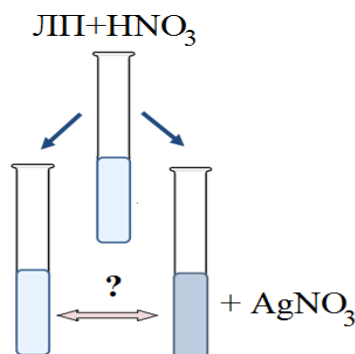


Рис. 6. Схема аналізу вмісту недопустимої домішки хлоридів у ЛП

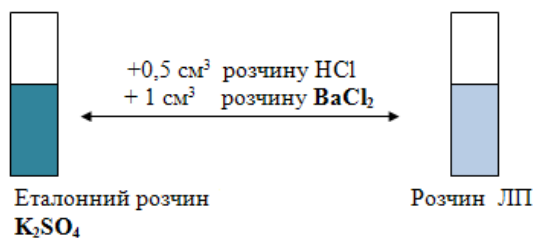
До 10 см³ випробовуваного розчину додають усі наведені для кожної реакції реактиви відповідно з методикою, крім основного реактиву, який відкриває дану домішку (наприклад, при визначенні хлоридів додають лише нітратну кислоту). Після чого одержаний розчин розділяють на дві однакові частини, і до однієї з них додають основний реактив (у даному випадку – розчин аргентум нітрату), а до другої частини – не додають його. Потім обидва розчини порівнюють між собою; між ними не повинно бути помітної різниці.

Завдання для самостійної роботи.

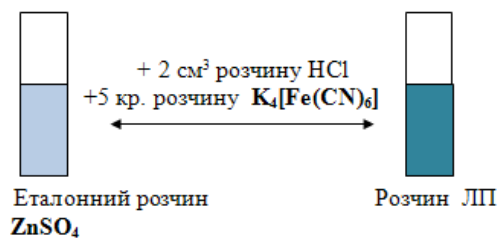
1. Запропонувати хід аналізу речовин відомого складу:
 - 1) $\text{MgSO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$;
 - 2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{MnCl}_2$;
 - 3) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{KBr}$;
 - 4) $\text{AlCl}_3 + \text{CaCl}_2$;
 - 5) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{NaNO}_2$.
2. Який висновок про склад сухої солі можна зробити, якщо зразок повністю розчиняється у воді?
3. Як проводять підбір розчинника для кристалічного зразку досліджуваної речовини?
4. Який попередній висновок про склад сухої солі можна зробити, якщо її зразок не має забарвлення?
5. Який попередній висновок про склад сухої солі можна зробити, якщо її водний розчин має лужне середовище?
6. Який попередній висновок про склад сухої солі можна зробити, якщо її водний розчин має нейтральне середовище?
7. Який попередній висновок про склад сухої солі можна зробити, якщо її зразок має синє забарвлення?
8. Чому в аналізі невідомої речовини виявлення катіонів проводять перед виявленням аніонів?
9. Описати хід аналізу ЛП на вміст у них домішок (ДФУ):
 - 1) ЛП – NaCl , домішка – SO_4^{2-} ;
 - 2) ЛП – KBr , домішка – PO_4^{3-} ;
 - 3) ЛП – NaHCO_3 , домішка – NH_4^+ .

10. Який висновок можна зробити щодо вмісту домішок у наведених прикладах (рис. 7)?

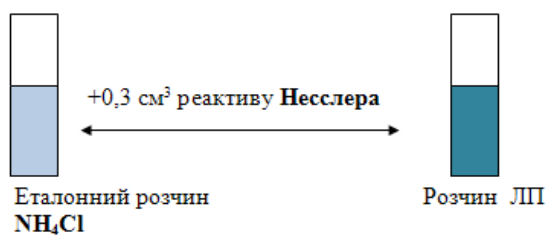
1. Визначення домішок SO_4^{2-} у лікарських препаратах



2. Визначення домішок Zn^{2+} у лікарських препаратах



3. Визначення домішок NH_4^+ у лікарських препаратах



4. Визначення домішок Cl^- у лікарських препаратах

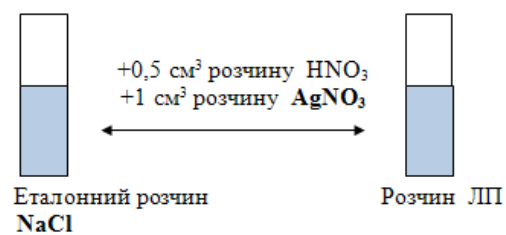


Рис. 7. Приклади визначення домішок у ЛП

Частина друга. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Розділ 5. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

5.1. МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Кількісний аналіз — це сукупність методів визначення вмісту речовин і їх складових частин у досліджуваному зразку. Методи кількісного аналізу поділяють на *інструментальні (фізичні і фізико-хімічні)* та *хімічні*. Чітких меж між хімічними і фізико-хімічними, фізико-хімічними і фізичними методами немає.

Фізичні методи дослідження ґрунтуються на вивченні фізичних властивостей речовин; до них належать *спектральний, люмінесцентний, рентгеноструктурний* та ін.

Хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях; до них належать *гравіметричний, титриметричний і газовий* методи.

Фізико-хімічні методи аналізу передбачають використання хімічних реакцій, перебіг яких супроводжується зміною фізичних властивостей аналізованої системи. Серед них *електрохімічні, оптичні та хроматографічні* методи.

Нині все ширшого застосування набувають фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, що характеризуються високою точністю, чутливістю, відтворюваністю та швидкістю отримання результатів, хоча класичні методи хімічного аналізу не втратили свого значення і їх і далі використовують у практиці різних лабораторій.

5.2. РОБОТА З ВАГОВИМІРЮВАЛЬНИМИ ПРИЛАДАМИ

Одними з головних операцій кількісного аналізу є зважування і відважування.

Терези — це ваговимірний прилад, призначений для визначення вагової маси речовини способом порівняння її з еталонами мас (з умовно прийнятими одиницями — гирями). У роботі з терезами розрізняють два різних процеси — *зважування і відважування*.

При *зважуванні предмета* його поміщають на ліву шальку аретованих (закритих) терезів, а на праву (для правші) виставляють важки до моменту стану рівноваги між шальками.

При *відважуванні (взятті наважки)* речовини на ліву шальку аретованих терезів ставлять важки, які відповідають масі наважки, а на праву (для правші)

у тару насипають речовину до моменту стану рівноваги між шальками. *Наважка* – це невелика, відважена на терезах маса речовини.

Ваги – ваговимірювальний прилад, який має одну шальку (платформу) для зважування або відважування речовини, маса якої відображається на електронному екрані або на шкалі циферблату ваг.

Метрологічні вимоги до терезів і ваг:

- *точність* – відсутність розбіжностей між результатами зважувань та реальною масою речовини;
- *сталість показань* – властивість приладу показувати однакові результати при багаторазових визначеннях маси одного об'єкта, виконаних в однакових умовах;
- *чутливість* – властивість приладу виходити зі стану рівноваги із-за незначної зміни маси його навантаження;
- *стійкість* – властивість приладу, при виведенні його із положення рівноваги, самостійно повертатися до початкового стану.

5.2.1. ТЕХНОХІМІЧНІ (ТЕХНІЧНІ, ТАРНІ) ТЕРЕЗИ

Технохімічні терези належать до механічних, настільних. Їх називають *тарними*, тому що відважуванню завжди передую операція *тарування* – зрівноваження маси тари за допомогою тарувального матеріалу. Так, перед відважуванням речовини в бюксі (годинниковому склі) на обидві шальки поміщають однакові за масою бюкси (годинникові скельця).

Будова (рис. 8). Терези складаються з *підставки* (11), яка знизу має три *опорні ніжки* (16). Дві з них – рухомі, розташовані по краях підставки спереду і їх висота може регулюватися та фіксуватися за допомогою *гайок* (17), третя ніжка розміщена в центрі позаду.

На *підставці* закріплена *колонка* (18) за допомогою двох *болтів* (15, 13). Головка одного з них (13) виконана у вигляді гострого конусу і служить нерухомим вказівником вертикальності для *виска* (12), який прикріплений на нитці. Терези установлюють на горизонтальній поверхні стола чи на міцній підставці так, щоб вістря виска співпадало з вістрям нерухомого *вказівника виска* (13) шляхом регулювання *гайок* на *опорних ніжках*.

В центрі рівноплечого *коромисла* (1), виготовленого із алюмінієвого сплаву, міститься *опорна призма* (2), а на кінцях – *вантажоприйомні призми* (3). Вістря опорної призми обернене вниз, вантажоприйомних призм угору. Сталеві призми спираються на *подушки* (20), виготовлені із загартованої сталі. *Кронштейн* (5) забезпечує горизонтальне положення коромисла.

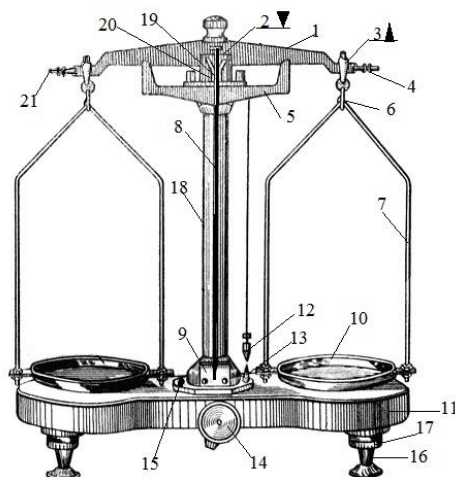


Рис. 8 . Технохімічні терези:

- 1 – рівноплече коромисло; 2 – опорна призма; 3 – вантажоприйомні призми; 4 балансувальні гайки; 5 – кронштейн; 6 – сережки; 7- дужки; 8 – стрілка; 9 – шкала; 10 – шальки; 11 – підставка; 12 – висок; 13 – вказівник виска; 14 – ручка аретира; 15 – болт; 16 – опорні ніжки; 17 – гайки; 18 – колонка; 19 – аретир; 20 – подушки; 21 - гвинти.

На вантажоприйомних призмах коромисла підвішені *сережки* (6), до них підвішені гачки для навішування *дужок* (7), на яких розміщені знімні пластмасові *шальки* (10). Знизу шальки позначені цифрами 1 і 2, які повинні знаходитись відповідно номерів пліч коромисла з позначками цифр 1 і 2.

Для запобігання зносу призм усередині колонки терезів міститься стрижень - механізм *аретира* (19), *ручка* (14) управління якого винесена на передню поверхню підставки. Поворотом ручки аретира за годинниковою стрілкою в крайнє праве положення, терези набувають робочого стану і шальки піднімаються над підставкою. Поворотом ручки аретира в крайнє ліве положення терези вимикають (*аретують*), при цьому шальки опускаються на підставку. Аретир повинен бути відрегульований так, щоб відокремлення призм від подушок відбувалось плавно.

Внизу колонки, на її основі, закріплена *шкала* (9), відповідно якої за допомогою *стрілки* (8) перевіряють рівновагу терезів. Якщо у робочому стані стрілка плавно і рівномірно відхиляється в обидві сторони, після чого зупиняється у вертикальному положенні на позначці «0» шкали, це свідчить про встановлення рівноваги терезів. Якщо рівноваги немає, її регулюють прокручуванням *балансиальних гайок* (4), які закріплені на *гвинтах* (21), розміщених на кінцях коромисла зліва і справа.

Для зважування користуються набором важків (*рис. 9*), до якого входять:

- *грамові важки*: 100 г (1 шт.); 50 г (1 шт.); 20 г (2 шт.); 10 г (1 шт.); 5 г (1 шт.); 2 г (2 шт.); 1 г (1 шт.);

▪ *міліграмові важки*: 500 мг (1 шт.); 200 мг (2 шт.); 100 мг (1 шт.); 50 мг (1 шт.); 20 мг (2 шт.); 10 мг (1 шт.).



Рис. 9. Набір важків

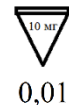
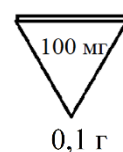
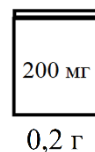
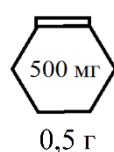


Рис. 10. Міліграмові важки

Загальні правила роботи з важками

1. Для попередження від пилу і корозії важки зберігають у закритому футлярі (коробці).
2. Важки потрібно тримати в чистоті, періодично мити в теплій мильній воді або в органічних розчинниках (спирті) і витирати насухо м'якою тканиною.
3. Важки потрібно брати за верхню частину спеціальним пінцетом з набору важків.
4. Футляр з важками розміщують праворуч від терезів (для правші).
5. Ставити важки потрібно на середину шальки.
6. При зважуванні підбирають важки, маса яких близька до маси предмету, починаючи з більшої маси.
7. Після зважування з терезів спочатку знімають важки і поміщають їх у футляр, а потім знімають речовину.
8. Масу зваженого предмету визначають за сумою всіх важків, розміщених на шальці терезів при досягненні рівноваги шальок.
9. Підрахунок маси роблять двічі – за кількістю важків на шальці і за вільними гніздами у наборі.

Задача 1. Обчислити масу бюкса, якщо під час рівноваги на шальці терезів були розміщені важки масою: 10 г, 2 г, 5 г, 500 мг, 20 мг, 10 мг.

Обчислення: $10 \text{ г} + 2 \text{ г} + 5 \text{ г} = 17 \text{ г}$; $500 \text{ мг} + 20 \text{ мг} + 10 \text{ мг} = 530 \text{ мг}$

Відповідь: $m \text{ бюкса} = 17,53 \text{ г}$

Задача 2. Які важки необхідно помістити на шальку терезів для відважування речовини масою 24,97 г ?

Відповідь: необхідно помістити важки масою 24 г, 970 мг:

$24 \text{ г} = 20 \text{ г} + 2 \text{ г} + 2 \text{ г}$;

$$970 \text{ мг} = 500 \text{ мг} + 200 \text{ мг} + 200 \text{ мг} + 50 \text{ мг} + 20 \text{ мг}.$$

Правила зважування на технохімічних терезах

1. Протерти шальки терезів спиртово - ефірною сумішшю.
2. Перевірити рівновагу терезів за стрілкою і виском.
3. На ліву шальку терезів поставити предмет, який потрібно зважити.

Предмети, які зважують, повинні мати кімнатну температуру.

4. На праву шальку поставити за допомогою пінцету важки, маса яких є близькою до маси предмета.

✓ Щоразу перед тим, як класти інший важок, терези потрібно аретувати (закривати)!

Важки ставити в порядку зменшення їх маси від більшого до меншого. Якщо наступний важок масою 1 г виявиться зовеликим, то використати міліграмові важки до встановлення рівноваги терезів. Масу предмета підрахувати за масою важків.

5. Після встановлення рівноваги терезів, їх аретувати та підрахувати масу предмета за масою важків, розміщених на шальці.

6. Зняти з шальок важки і зважуваний предмет, протерти шальки.

Правила відважування на технохімічних терезах

1. Протерти шальки терезів спиртово-ефірною сумішшю.
2. Перевірити рівновагу терезів за стрілкою і виском.
3. Старувати терези (бюкс — бюксом, папір — папером) або зважити тару для взяття наважки речовини.

4. На лівій шальці залишити тарований бюкс (годинникове скло, папір) або важки, маса яких є сумарною масою тари і наважки.

5. Наважку речовини насипати в тару (скло, бюкс), розміщену на правій шальці, до встановлення рівноваги терезів.

✓ Щоразу перед тим, як додати або відібрати наважку речовини, терези потрібно аретувати!

6. Терези аретувати, звільнити шальки і протерти спиртово – ефірною сумішшю.

Усі зважування в одній роботі слід виконувати на одних і тих самих терезах і користуватися одним і тим самим набором важків!

5.2.2. АНАЛІТИЧНІ ТЕРЕЗИ

Аналітичні терези – найбільш поширений клас терезів точного зважування з максимальним навантаженням 200 г.

Будова (рис. 11). Аналітичні терези (ТЛР- 200) мають вигляд закритого корпусу зі скляною вітриною, скляними дверцятами (5), які запобігають впливу зовнішніх факторів на точність зважування. Терези складаються з *основи* (10), яка спирається на *ніжки* (1), що мають гвинти для юстування (настроювання) приладу. Точність встановлення терезів, їх горизонтальний рівень перевіряють за допомогою *ватерпаса* (2) - бульбашкового індикатора рівня. Бульбашка повітря в індикаторі повинна зайняти центральне положення (2).

Основою аналітичних терезів як і технохімічних та ручних терезів є *коромисло*, що коливається на *подушці* навколо ребра своєї *опорної призми*. На рівних відстанях від опорного ребра розміщені призми, на яких підвішені *шальки* терезів (4). Більшість аналітичних терезів мають *демпфери* (6) – пристрій у вигляді алюмінієвих циліндрів, які зменшують розмах (амплітуду) механічних коливань шалюк. Кожний демпфер має зовнішній і внутрішній циліндри.

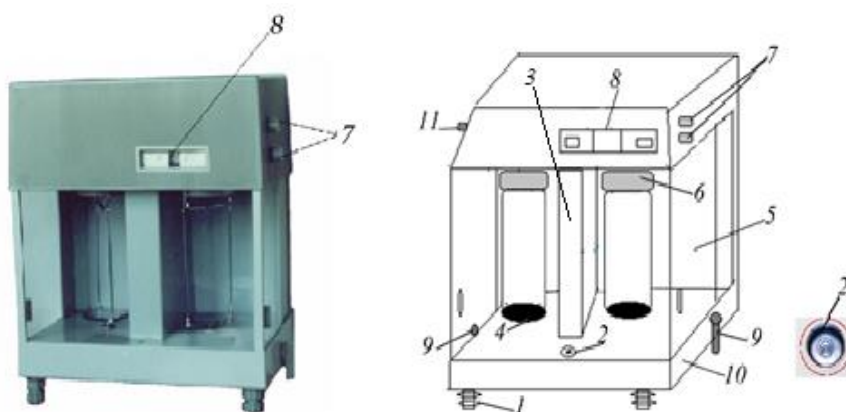


Рис. 11. Аналітичні терези ТЛР-200:

1- опорні ніжки з гайками; 2 – ватерпас; 3 – колонка; 4 – шальки; 5 – скляні дверці;
6 – демпфери; 7 – ручки (диски) лімба; 8 – вейтограф; 9 – ручка аретира; 10 – основа;
11 – ручка –коректор

Терези забезпечені *аретиром*, який піднімає вгору коромисло і шальки та виводить призми із дотику з відповідними подушками, зупиняє коливання терезів та звільняє призми від навантаження. Аретир приводиться в дію за допомогою *ручки* (9), поворотом якої вмикається освітлювальна шкала - *вейтограф* (8), яка підсвічується електролампю. На шкалі вейтографа відмічається положення рівноваги навантаження терезів. Якщо терези не навантажені, «0» на шкалі повинен зайняти центральне положення. Це положення досягається обертанням в той чи інший бік *ручкою встановлення «0» - коректором* (11).

Для зважування на аналітичних терезах використовують набір гир масою від 1 до 100 г, які розміщені у спеціальному футлярі, вистеленому усередині оксамитом. Кожні важки мають пінцет з кістяними або пластмасовими наконечниками. Міліграмових пластинок у наборі важків немає, вони вмонтовані на планку правого плеча коромисла терезів. Процедура накладання міліграмових важків механізована. Для навантаження маси менше 1г, використовують спеціальний механізм, який забезпечує установлення на праве плече коромисла каліброваних важків - *рейтерів* у вигляді кілець із металевого дроту певної маси. Масу кілець можна варіювати у межах від 0 до 990 мг з кроком 10 мг за допомогою градуйованого механізму - *лімба*, *дві ручки (7а і 7б)* якого розміщені на зовнішній поверхні корпусу терезів. Ручками лімба навішують кільця на праве плече коромисла і, при цьому цифри, відповідні масі з'являються на *табло вейтографа* (рис. 12).

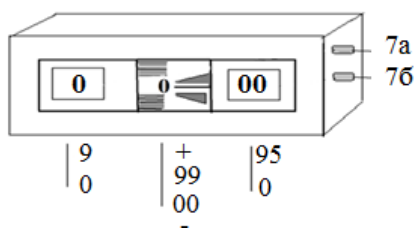


Рис. 12. Табло вейтографа

Прокручуванням *ручки лімба 7 а* (рис. 12) навішуються кільця важків масою до 900 мг, які відповідають зображенню цифр від «0» до «9» у першому віконці табло. Так, якщо необхідно виставити важки масою 400 або 900 мг, ручкою лімба (*7а*) виставляють відповідні цифри 4 або 9.

У другому віконці – *шкала вейтографа* від 0 до 10 мг, яка проектується на екран за допомогою підсвічування оптичним пристроєм. Нижня частина вертикальної рухливої шкали вейтографа починається знаком «-», після якого на шкалі позначені цифри від «00» до «99»; закінчується шкала знаком «+». Записують показання маси, коли на вейтографі висвічуються цифри, які знаходяться у центральному положенні між двома зображеними поряд трикутниками. Для коректування цього положення використовують *ручку лімба 7 б* (рис. 12), плавним обертанням якої регулюють зміщення показника рухливої шкали і навішують кільця важків масою від 0 до 0,95 мг, що автоматично відображаються цифрами на шкалі від «00» до «95» у третьому віконці табло.

Правила зважування на аналітичних терезах (ТЛР – 200)

1. Увімкнути освітлювач у мережу. Повільно повертаючи ручки аретира до упору, перевірити рівновагу терезів («0») за вертикальною шкалою на екрані, закрити аретир.

2. Попередньо зважений на техно-хімічних терезах предмет або наважку речовини в посуді (скельці, бюксі) поставити на ліву шальку терезів.

3. На праву шальку виставити граміві важки, що відповідають масі предмета в грамах. Дверцята закрити.

4. Повертаючи верхню ручку лімба, встановити масу важків від 100 до 900 мг.

5. Відкрити аретир. Якщо маса важків відповідає масі предмета, то за шкалою екрана записати показник тисячних і десятитисячних часток грама.

6. Записати результат зважування за масою важків на шальці (г) і масою рейтерів – за цифрами на екрані вейтографа (мг). Маса предмета становить: маса важків (г) + маса (мг) на екрані.

Наприклад, на шальці знаходяться важки масою 20 г і 1 г; на екрані (мг) — 645,80 мг (рис.13):

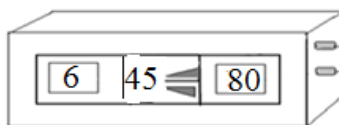


Рис.13. Показники маси (мг) на вейтографі

Отже, маса предмета дорівнює $m = 21,64580$ г.

7. Закрити аретир, вимкнути терези, зняти важки і предмет з шальок.

Правила відважування на аналітичних терезах

1. Перевірити рівновагу терезів.
2. На ліву шальку поставити тару для речовини.
3. На праву шальку терезів виставити граміві важки, на лімбі — міліграмові, маса яких є сумарною масою тари і наважки речовини.
4. У тару насипати речовину, доки на екрані не встановиться рівновага з певними значеннями кількості міліграмів. При додаванні речовини терези постійно аретувати!

Для того, щоб процес точного відважування речовини на аналітичних терезах не займав багато часу, рекомендовано попередньо відважити речовину у тарі на тарних терезах (електронних вагах); на аналітичних терезах лише уточнити масу.

5.2.3. ЕЛЕКТРОННІ ВАГИ

Лабораторні електронні ваги є вимірювальним приладом високої точності, що містять у собі чутливі електронні схеми і вироби точної механіки.

Будова (рис.14). Електронні ваги складаються з *корпуса (1)*, на верхній панелі якого міститься *вантажоприйомна платформа з кришкою - шалька (2)*. Рівень встановлення ваг регулюється за *ватерпасом (3)* прокручуванням гайок на ніжках (6). На передній панелі є *рідкокристалічний індикатор (4)*, який висвічує параметри вимірювання та *клавіатура (5)*. У паспорті кожної моделі ваг є інструкція використання кнопок на клавіатурі: для переведення ваг з режиму очікування в робочий режим і навпаки, тарування ваг, ініціювання передачі даних на принтер та комп'ютер тощо. Шалька електронних ваг може бути захищена скляним екраном.

Принцип дії ваг полягає в обчисленні значень маси на основі результатів вимірювання електричних сигналів, що виникають під час навантаження платформи ваг. У роботі з електронними вагами відпадає потреба у використанні важків. Зважування відбувається досить просто: предмет, що зважують, кладуть на шальку ваг і через декілька секунд на електронному табло з'являються цифри, які відповідають його масі. Час стабілізації показників ваг – не більше 3-5 с.

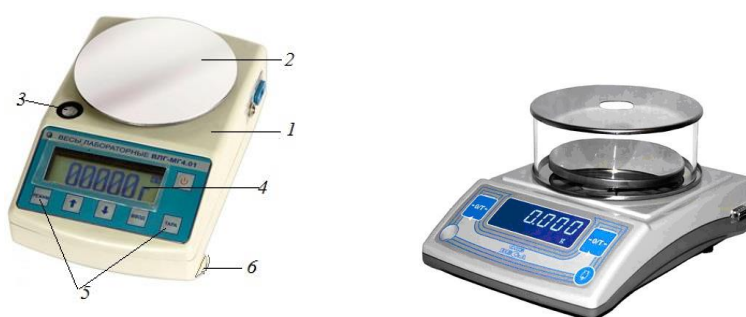


Рис. 14. Електронні ваги:

1- корпус; 2 – шалька; 3 – ватерпас; 4 - рідкокристалічний індикатор; 5– клавіатура; 6– ніжки.

Правила зважування на електронних вагах

1. Ввімкнути ваги в електричну мережу.
2. Після появи на табло цифр «0,00...» і звукового сигналу розташовувати речовину повільно, без поштовхів у центрі шальки.
3. Зчитувати покази з цифрового індикатора ваг лише після загорання індикатора стабільності показника маси.
4. Зняти речовину, вимкнути ваги із електричної мережі.

Правила відважування на електронних вагах

1. Ввімкнути ваги в електричну мережу.
2. Після появи на табло цифр «0,00..» і звукового сигналу розташовувати тару у центрі шальки, записати її масу або обнулити показчик ваг, натиснувши кнопку «Т» (тара).
3. Акуратно помістити в тару речовину і, якщо маса її не відповідає необхідній, тару знімають з шальки і додають (відбирають) речовину до появи потрібного результату на циферблаті ваг.
4. Записати показники маси з цифрового індикатора, зняти тару з речовиною, вимкнути ваги.

Завдання для самостійної роботи.

1. Які гирки (г, мг) необхідно використати для відважування речовини масою:
 - 1) 25,74 г;
 - 2) 5,08 г;
 - 3) 42,93 г;
 - 4) 61,86 г;
 - 5) 17,23 г?
2. Яка маса зважуваного предмета, якщо в стані рівноваги терезів на шальці були важки масою:
 - 1) 5 г, 100 мг, 20 мг, 10 г, 200 мг;
 - 2) 20г, 50 мг, 100 мг, 2 г, 2 г, 500 мг;
 - 3) 50 г, 1 г, 500 мг, 10 мг, 200 мг, 50 мг;
 - 4) 2 г, 5 г, 100 мг, 10 г, 50 мг, 20 мг;
 - 5) 10 мг, 20 мг, 5 г, 1 г?
3. Обчислити масу відваженої кристалічної солі, якщо:
маса порожнього бюкса на технічних терезах = 10, 04 г;
маса порожнього бюкса на аналітичних терезах = 10,03750 г;
маса бюкса з речовиною на технічних терезах = 13, 63 г;
маса бюкса з речовиною на аналітичних терезах = 13, 62840 г.

Розділ 6. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

6.1. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД

Гравіметричним методом називають метод кількісного аналізу, що ґрунтується на точному визначенні маси речовини або її складових частин, виділених у вигляді сполуки певного складу (*gravitas* – вага). Метод ґрунтується на законі збереження маси речовини і рекомендований ДФУ для кількісного аналізу лікарських препаратів, визначення вмісту вологи у лікарській рослинній сировині та субстанціях.

Існують різні методи гравіметричного аналізу:

1. електрогравіметрія;
2. термогравіметрія;
3. виділення;
4. відгонки;
5. осадження.

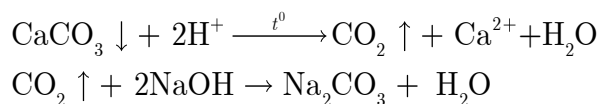
Методом **електрогравіметрії** вміст досліджуваного компонента визначають за приростом маси електрода в результаті електролізу.

Методом **термогравіметрії** визначають зміну маси зразка в залежності від температури при нагріванні в активному середовищі або вакуумі, внаслідок чого з речовиною відбуваються термічні перетворення (зневоднення, плавлення, розклад тощо). Для термогравіметрії використовують *дериватографи* - прилади для автоматичної реєстрації перебігу фізико хімічних перетворень у речовині зі зростанням температури.

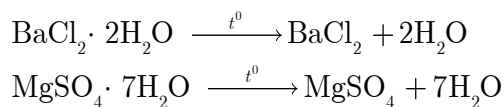
У методах **виділення** досліджувану речовину або компонент суміші кількісно виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах. Наприклад, для встановлення якості лікарських препаратів, зважену на аналітичних терезах наважку ЛП прожарюють у тиглі і після охолодження встановлюють масу золи.

Методами **відгонки** визначають тільки леткі сполуки або такі, що перетворюються на леткі в ході аналізу. Наприклад, вміст кристалізаційної води в солях та вміст вологи у лікарських препаратах визначають висушуванням наважки речовини за певної температури. Розрізняють прямий і непрямий методи відгонки.

▪ **Прямим методом відгонки** масу відігнутого продукту визначають безпосередньо. Так, розкладанням кальцій карбонату (CaCO_3) досліджують вміст CO_2 за збільшенням маси поглинальної трубки, наповненої натронним вапном ($\text{NaOH} + \text{CaO}$):



▪ *Непрямим методом відгонки* масу відігнаної речовини визначають за різницею маси проби до і після відгонки. Так визначають вміст вологи, кристалізаційної води у кристалогідратах за зменшенням маси проби після висушування:



У методах **осадження** компонент, який визначають, кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки сталого складу. Методи осадження дозволяють кількісно визначити практично всі катіони та аніони неорганічної природи, а також ряд органічних сполук.

Осаджувана (осадження) форма – сполука, у вигляді якої визначуваний компонент осаджується з розчину. Наприклад, після осадження іонів Ba^{2+} дією сульфатної кислоти, або іонів Fe^{3+} дією амоній гідроксиду, утворюються осадки барій(II) сульфату BaSO_4 і ферум(III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ці сполуки є формою осадження.

Гравіметрична (вагова) форма – сполука, яку зважують для отримання кінцевого результату аналізу.

Доведення до сталої маси – різниця двох останніх зважувань (Δm) не повинна перевищувати $\pm 0,0005$ г.

Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу

Хімічні стакани в гравіметричному аналізі використовують переважно об'ємом 100, 200, 400 см³. Для фільтрування рекомендується використовувати *лійки скляні* різного типу: з відрізаним краєм, для гарячого фільтрування, фарфорові *лійки Бюхнера*. Лійка для гарячого фільтрування має подвійні стінки, між якими наливають воду. Використовують для фільтрування гарячих рідин, які не повинні охолоджуватися під час фільтрування. Лійка Бюхнера (пристрій для відсмоктування) має сітчасте дно, на яке перед фільтруванням кладуть дві смужки фільтрувального паперу. За участю вакуум-насосу, приєднаного до лійки, відсмоктують рідину, а осад залишається на фільтрі (рис. 15).



Рис. 15. Лабораторний посуд, що використовують у гравіметричному аналізі:
1 – ексикатор, 2 – хімічний стакан, 3 – бюкс, 4 – тигель, 5 – годинникові скельця, 6 – лійка Бюхнера, 7 – скляна лійка

Ексикатори являють собою товстостінний скляний посуд, який закривається пришліфованою кришкою, шліфовані краї якої змазують вакуумним мастилом або вазеліном. В нижній частині ексикатора міститься водовіднімаюча (гігроскопічна) речовина: щойно прожарений кальцій оксид або кальцій хлорид або концентрована сульфатна кислота. Над поглиначем розміщується фарфорова пластина, на яку можна розміщувати тиглі, годинникові скельця, бюкси.

Бюкси – це стакани з пришліфованою скляною кришкою. Їх використовують для зважування та зберігання рідин і речовин, нестійких на повітрі.

Фарфорові тиглі використовують для прожарювання осадів.

Годинникові скельця (діаметр 4-6 см) використовують для взяття наважки або для накривання стаканів або лійок (діаметр 9-11 см)

Сушильні шафи в лабораторії мають бути оснащені терморегулятором, що дозволяє встановлювати будь-яку температуру (рис. 16). Сушильні шафи використовують для висушування речовин та осадів під час аналізу.

Муфельні печі використовують для прожарювання осадів при великих температурах. Конструкція муфельної складається з вогнетривкої маси, що дозволяє досягати високих температур і підтримувати їх протягом довгого часу.

Тигельні щипці застосовують для перенесення гарячих і холодних тиглів.



Рис. 16. Лабораторне обладнання для гравіметричного аналізу

Основні етапи методу осадження

1. Обчислення маси проби та об'єму осаджувача.
2. Відбір і відважування середньої проби.
3. Розчинення проби.
4. Осадження досліджуваного компоненту, отримання *осадженої форми*.
5. Фільтрування осаду.
6. Промивання осаду.
7. Висушування осаду у сушильній шафі.
8. Прожарювання осаду у муфельній печі до сталої маси, отримання *гравіметричної форми*.
9. Охолодження гравіметричної форми в ексикаторі.
10. Зважування гравіметричної форми.
11. Обчислення результатів аналізу, їх статистична обробка.

Осаджена форма може як збігатися (1) з гравіметричною формою так і відрізнятися (2) від неї за хімічною формулою:

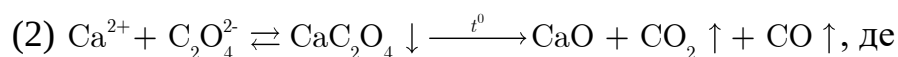


Ba^{2+} — досліджуваний компонент;

SO_4^{2-} — осаджувач;

BaSO_4 — осаджена форма;

BaSO_4 — гравіметрична форма.



Ca^{2+} — досліджуваний компонент;

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — осаджувач;

CaC_2O_4 — осаджена форма;

CaO — гравіметрична форма.

Вимоги до осадженої форми:

- осад повинен бути крупнокристалічним;
- осаджена форма повинна бути малорозчинною (K_s^0 не більше ніж 10^{-8}) і кількісно переходити у гравіметричну форму.

Вимоги до гравіметричної форми:

- велика молекулярна маса;
- відповідність хімічній формулі;
- хімічна стійкість до високих температур.

Вміст досліджуваного елемента обчислюють за формулою:

$$w(\%)_{\text{елемента}} = \frac{m_{\text{грав. форми}} \cdot F}{m_{\text{проби}}} \cdot 100\%$$

***F* (гравіметричний фактор)** – відношення добутку молярної маси визначуваного компонента $M(X)$ і кількості його моль (n) до молярної маси гравіметричної форми ($M_{\text{грав. форми}}$).

$$F = \frac{M(X) \cdot n}{M_{\text{грав. форми}}}$$

Задача 1. Методом непрямої відгонки досліджено лікарський препарат масою 1,04265 г. Після його висушування і охолодження, маса гравіметричної форми препарату становила 1,02735 г. Визначити вміст (%) води у препараті.

<i>Дано:</i> $m_{\text{проби}} = 1,04265\text{г}$ $m_{\text{грав. форми}} = 1,02735\text{г}$ $w(\%)_{\text{H}_2\text{O}} - ?$
--

Розв'язок:

$$w(\%)_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{проби}} - m_{\text{грав. форми}}}{m_{\text{проби}}} \cdot 100\%$$

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = \frac{(1,04265 - 1,02735) \cdot 100\%}{1,04265} = 1,47\%$$

Відповідь: вміст води у ЛП – 1,47%.

Задача 2. Методом осадження досліджувався лікарський препарат масою 2,10645 г. Який вміст сульфуру (S) в зразку, якщо маса гравіметричної форми BaSO_4 становила 1,26850 г ?

<i>Дано:</i> $m_{\text{проби}} = 2,10645\text{г}$ $m_{\text{грав. форми}} = 1,26850\text{г}$ $w(\%)_{\text{S}} - ?$
--

Розв'язок:

$$F = \frac{M(\text{S}) \cdot n}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32 \cdot 1}{233} = 0,1373$$

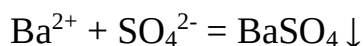
$$\omega(\%)_{\text{S}} = \frac{0,26850 \cdot 0,1373}{2,10645} \cdot 100\% = 8,3\%$$

Відповідь: вміст сульфуру у ЛП становить 8,3%.

Задача 3. Обчислити об'єм 1М розчину H_2SO_4 , необхідної для осадження іонів Ba^{2+} з наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,700 г.

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,7 \text{ г} \\ C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ М} \\ \hline V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ? \end{array}$$

Розв'язок:



З рівняння реакції для осадження 1 моль солі барію необхідний 1 моль кислоти.

$$M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 244 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}.$$

З 244 г солі барію реагує – 98 г сульфатної кислоти,

з 0,700 г солі барію реагує – x г сульфатної кислоти,

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,7 \cdot 98}{244} = 0,2811 \text{ г}$$

Для повноти осадження іонів барію необхідно використати надлишок сульфатної кислоти, маса якої буде становити:

$$0,2811 \cdot 0,2 = 0,0562 \text{ г}$$

Об'єм 1М сульфатної кислоти, необхідний для повного осадження визначати з рівняння:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,3 \cdot 1000}{98 \cdot 1} = 3,06 \text{ см}^3$$

Відповідь: об'єм сульфатної кислоти – 3,06 см³.

Завдання для самостійної роботи.

I. Дати відповіді на питання.

1. В чому сутність і застосування гравіметричного аналізу?
2. Для чого використовують ексикатор?
3. Для чого проводять маскування іонів? Які хімічні реакції при цьому відбуваються?
4. Чим відрізняються умови осадження кристалічних і аморфних осадів?

II. Зробити обчислення за результатами аналізу.

1. Обчислити фактори перерахунку для визначення:
 - 1) Mg у вигляді Mg₂P₂O₇;
 - 2) Fe₃O₄ у вигляді Fe₂O₃;
 - 3) S у вигляді BaSO₄.
2. Обчислити вміст вологості у лікарському препараті (ЛП), якщо:
 - маса бюкса = 12,07345 г;
 - маса бюкса + ЛП (до висушування) = 18,26420 г;
 - маса бюкса + ЛП (після висушування) = 17,36780 г.

3. Обчислити процентний вміст сульфуру в гіпсі, якщо:
- маса гіпсу = 0,8362 г;
 - маса гравіметричної форми (BaSO_4) = 1,08350 г.
4. Визначити вміст хлорид-іонів у зразку, якщо з наважки масою 1,05235 г отримали 0,27210 г гравіметричної форми AgCl .
5. Розрахувати масову частку магнію в препараті магній сульфаті, якщо маса гравіметричної форми $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1550 г, а наважка препарату 0,3216 г.
6. 2,5 г вапняку CaCO_3 нагріли, виділивши при цьому певний об'єм CO_2 . Розрахувати об'єм вуглекислого газу, що при цьому виділився.
7. 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.

Розділ 7. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ (ОБ'ЄМНИЙ) МЕТОД АНАЛІЗУ

7.1. СУТНІСТЬ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Титриметричний (об'ємний) аналіз – кількісний аналіз вмісту речовини, оснований на точному вимірюванні об'ємів розчинів, які вступають між собою в хімічну реакцію.

Титрування – процес установлення точної концентрації речовини досліджуваного розчину ($c_{\text{екв}(д)}$) за допомогою іншого розчину (*робочого/титранту*), концентрація якого відома і є точною ($c_{\text{екв}(т)}$).

Техніка титрування. До точно відміряного градуйованою піпеткою (Мора) досліджуваного розчину (V_d) поступово краплинами приливають із бюретки робочий розчин до закінчення хімічної реакції між двома речовинами. Кінець хімічної реакції фіксується аналітичним сигналом за зміною фізико-хімічних властивостей розчину, що титрується, або за допомогою індикаторів (зовнішніх і внутрішніх). Безіндикаторні методи використовують у тому випадку, коли титрант має забарвлення, а продукт хімічної реакції безбарвний, або коли змінюється колір вихідних речовин чи продуктів реакції. Після появи аналітичного сигналу фіксують об'єм титранту (V_t), який витратився на титрування та обчислюють вміст ($c_{\text{екв}}$, m , T , $\omega\%$) досліджуваної речовини (рис.17).

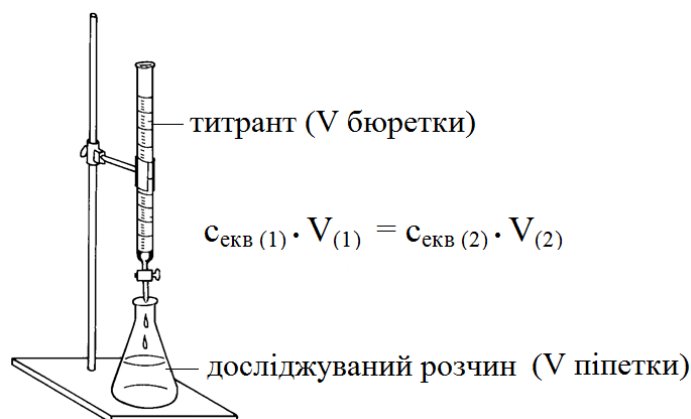


Рис. 17. Схема титриметричного аналізу

Точка еквівалентності – момент титрування, під час якого титрант і досліджуваний розчин прореагували в еквівалентних (однакових) кількостях.

Точка кінця титрування – момент титрування, під час якого змінюються певні властивості розчину (зміна забарвлення, помутніння тощо).

Точка еквівалентності часто не збігається з точкою кінця титрування, вони відрізняються не більше, ніж $0,04 \text{ см}^3$ (1-2 краплини) титранту, який взаємодіє з індикатором. Для отримання достовірних результатів повторюють титрування не менше трьох разів.

Аліквота (q ; $V - \text{см}^3$) – точно відміряна вимірювальним посудом частина зразка, яка зберігає властивості основного зразка.

Крива титрування – графічна залежність певної властивості чи характеристики розчину від об'єму добавленого титранту.

Вимоги до реакцій в об'ємному аналізі

1. Швидкість перебігу.
2. Незворотність.
3. Відсутність побічних реакцій.
4. Робочий і досліджуваний розчини повинні реагувати в еквівалентних співвідношеннях.
5. Кінець титрування повинен чітко фіксуватись.

В залежності від типу хімічної реакції, яка лежить в основі методу, розрізняють основні групи методів: *нейтралізації, оксередометрії, осадження і комплексометрії* (табл. 15). Назва методу походить від назви титранту: *acidum* (лат.) - кислота; *alkali* (лат.) – луг, *аргентометрія* - AgNO_3 тощо.

Методи об'ємного аналізу за типом хімічної реакції

Таблиця 15.

№№	Метод	Титрант	Індикатор	Досліджувана речовина
Методи нейтралізації (кисотно-основне титрування)				
1.	Ацидиметрія	HCl , H_2SO_4 , HNO_3	метиловий оранжевий	основи, солі з $\text{pH} > 7$
2.	Алкаліметрія	NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$	фенолфталеїн	кислоти, солі з $\text{pH} < 7$
Методи оксередометрії (окисно-відновне титрування)				
1.	Перманганатометрія	KMnO_4	відсутній	H_2O_2 , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PbO_2 тощо
2.	Йодометрія	I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	крохмаль	SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I_2 , $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{As}(\text{III})$, аскорбінова кислота, тощо
3.	Броматометрія	KBrO_3	метиловий оранжевий, метиловий червоний	стрептоцид, фенол, резорцин, саліцилова кислота та ін.
4.	Нітритометрія	NaNO_2	йодкрохмальний папір, дифеніламін, тропеолін-00	стрептоцид, новокаїн, етазол, норсульфазол та ін.

Методи оксидометрії (окисно-відновне титрування)				Продовження таблиці 15
5.	Дихроматометрія	$K_2Cr_2O_7$	дифеніламін	Fe^{2+} , Mn^{4+} , Mo^{3+} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, спирти та ін.
6.	Цериметрія	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	дифеніламін	$As(III)$, Fe^{2+} , I^- , NO_2^- , вуглеводи тощо
Методи осадження				
1.	Аргентометрія (Мора)	$AgNO_3$	K_2CrO_4	Cl^- , Br^- , Ag^+
2.	Тіоціанатометрія (Фольгарда)	NH_4NCS , $AgNO_3$	$NH_4Fe(SO_4)_2$	Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , Ag^+
3.	Меркурометрія	$Hg_2(NO_3)_2$	$[Fe(NCS)_3]$, дифенілкарбазон	Cl^- , Br^- , I^-
Методи комплексиметрії				
1.	Комплексонометрія (трилонометрія)	Трилон Б	хромоген синій, мурексид, еріохром	солі важких металів
2.	Меркуриметрія	$Hg(NO_3)_2$, NH_4NCS	натрій нітропрусид, дифенілкарбазид	Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , Hg^{2+}

7.2. РОБОТА З ВИМІРЮВАЛЬНИМ ПОСУДОМ

У титриметричному аналізі використовують різні види вимірювального посуду (рис.18). Приблизні об'єми розчинів відмірюють мензурками, хімічними стаканами, циліндрами, колбами; точні об'єми розчинів відмірюють піпетками градуйованими (Мора), бюретками.

Піпетка – довга вузька скляна трубка із звуженим нижнім капіляром для відбору та перенесення певного об'єму рідини з одного посуду в інший.

Градуйовані піпетки мають шкалу градування для відмірювання змінних об'ємів рідини і бувають різних об'ємів (1, 2, 5, 10 cm^3 та ін.).

Неградуйовані піпетки (піпетки Мора) мають на верхній трубці кільцеву риску, відносно якої заповнюють піпетку рідиною для взяття повного об'єму, який зазначений на штампі піпетки. Вони бувають різного об'єму і забезпечують меншу похибку, ніж градуйовані.

Бюретка – вузька довга градуйована скляна трубка, в нижній частині якої є регулятор витікання із неї розчину (затискач, скляний кран, бусина, ключ) для виконання процесу титрування або відмірювання певного об'єму розчину. Найчастіше використовують бюретки місткістю 25 і 50 cm^3 .

Вимірювальна колба – плоскодонна колби з вузькою і довгою шийкою, на яку нанесено кільцеву риску, відносно якої наливають розчинник під час приготування розчину точної концентрації.

Відмірювати об'єм рідини необхідно при такій температурі, яка відповідає температурі калібрування посуду (20 °C), що зазначена на посуді. Об'єм посуду не повинен значно відрізнятись від об'єму рідини, який потрібно відміряти. При використанні градуйованого вимірювального посуду, необхідно знати *міру однієї поділки* – об'єм рідини, якому відповідає кожна поділка посуду. Її визначають за різницею об'єму між двома близькими цифрами, зображеними на посуді, поділеними на кількість поділок у цьому інтервалі.

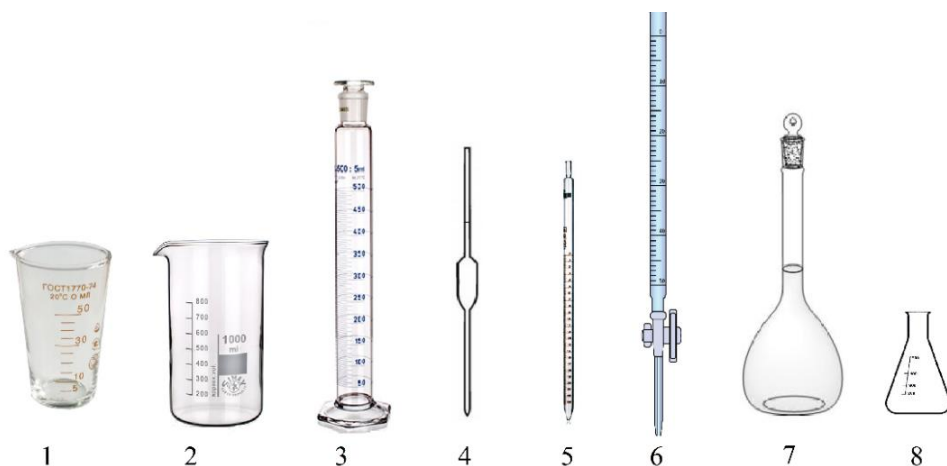


Рис.18. Лабораторний посуд:

1-мензурка; 2 – хімічний стакан; 3 – циліндр; 4 – піпетка Мора;
5 – градуйована піпетка; 6 – бюретка; 7 – вимірювальна колба; 8 – колба Ерленмейєра

При відмірюванні об'єму розчину (розчинника) посуд повинен знаходитись у точно вертикальному положенні для запобігання помилок за рахунок *паралаксу* – уявного зсуву рівня рідини. Рівень рідини необхідно визначати на рівні очей за *меніском* - ввігнутою або випуклою поверхнею верхнього краю розчину (рис. 19).

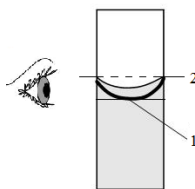


Рис. 19. Види менісків:

1-нижній (безбарвні розчини); 2- верхній (забарвлені розчини)

Правила роботи з піпетками за допомогою механічного дозатору

1. Підібрати піпетку відповідного об'єму, перевірити цілісність капіляру піпетки і визначити міру її поділки.

2. Одягнути на піпетку дозатор, прокручуванням його по годинниковій стрілці так, щоб градування піпетки було повернуто до себе. Протягом роботи дозатор не знімати.

3. Промити піпетку прокручуванням униз коліщатка дозатора, яке піднімає поршень, набирати в піпетку послідовно рідини для промивання. Після споліскування піпетки очищеною водою, промити її тричі розчином, об'єм якого необхідно відміряти.

4. Занурити піпетку у розчин і набрати рідину вище потрібної позначки прокручуванням коліщатка дозатора униз. При цьому в одній руці тримати вертикально піпетку з дозатором, в іншій – штанглез із розчином. *Не допускати потрапляння рідини в дозатор!*

5. Прокручуванням коліщатка, вилити рідину до потрібної поділки, фіксуєчи рівень рідини на рівні очей.

6. Перенести піпетку з розчином у посуд і, прокручуванням коліщатка, вилити рідину до певного об'єму, торкаючись кінцем піпетки стінок посуду. Фіксувати об'єм вилитого розчину на рівні очей!

7. Якщо відміряний не повний об'єм піпетки, залишок розчину з піпетки перенести в штанглез, де зберігається розчин.

8. При багаторазовому відмірюванні об'ємів певного розчину піпетку не можна класти на стіл, її залишають зануреною у штанглезі з розчином.

9. Після завершення роботи піпетку промити, сполоснути очищеною водою, зовні протерти фільтрувальним папером, зняти дозатор і поставити піпетку в штатив.

Правила роботи з бюретками

1. Перед початком роботи бюретку необхідно закріпити вертикально на штативі і промити. Для цього в бюретку за допомогою лійки послідовно наливати і виливати розчин мийного засобу (при потребі – хромову суміш), проточну і очищену воду. Після чого бюретку потрібно промити невеликою кількістю розчину, яким вона буде заповнена. (Після промивання цей розчин не використовують.)

2. Шкалу бюретки повернути до себе і заповнити бюретку розчином вище позначки “0” на 2 – 3 см.

3. Витиснути пухирці повітря з капіляра бюретки. Для цього під капіляр підставити штанглез із розчином, натиснути на затискач (кульку, або відкрити кран) і під натиском рідини повітря витиснеться з капіляру. Якщо при цьому рівень розчину в бюретці опуститься нижче позначки “0”, необхідно заповнити бюретку знову розчином вище позначки “0” на 2 – 3 см.

4. Зняти лійку з бюретки і злити розчин з неї в штанглез до позначки “0”.

5. Під час титрування чи відмірювання об'єму розчину регулювати швидкість витікання рідини із бюретки відкриванням крану (натисненням на затискач або відтягуванням гумової трубки від кульки).

6. При тимчасовому зберіганні розчину у бюретці необхідно закрити її верхній кінець від потрапляння пилу і випаровування розчину маленькою склянкою пробіркою.

7. Після закінчення роботи розчин з бюретки вилити в штанглаз, де він зберігається.

8. Бюретку промити проточною і очищеною водою та заповнити очищеною водою.

Правила титрування

1. Чисту бюретку заповнити робочим розчином до «0», випустити повітря з капіляру.

2. В чисту колбу Ерленмейєра відміряти піпеткою (градуйованою або Мора) точний об'єм досліджуваного розчину і додати 2-3 краплини індикатора.

3. Поставити колбу з розчином під бюретку так, щоб капіляр бюретки на 2-3 см заходив в колбу; під колбу покласти білий папір.

4. Обхватити затискач (скляний кран/ключ) рукою і, розтисканням (прокручуванням) його, дати можливість розчину з бюретки повільно скапувати в колбу. При цьому іншою рукою постійно перемішувати вміст колби коловими рухами.

5. Поступово приливати робочий розчин з бюретки у колбу невеликими порціями, безперервно перемішуючи вміст колби. Припинити титрування в момент зміни забарвлення розчину в колбі.

6. Зняти показники об'єму розчину, що витратився на титрування за шкалою бюретки і записати їх у лабораторний журнал.

7. Повторити титрування ще 2 рази. Для цього:

- відміряти в колбу Ерленмейєра такий же об'єм досліджуваного розчину і індикатора як і перший раз;
- бюретку заповнити тим самим титрантом до позначки "0".

Після кожного титрування записати показники об'ємів титранту в лабораторний журнал (розходження в результатах титрувань повинні бути не більше $0,1 \text{ см}^3$). Титрування слід проводити до тих пір поки не буде отримано по крайній мірі три результати, які збігаються.

7.3. РОЗЧИННИ

ВИРАЖЕННЯ ВМІСТУ РЕЧОВИНИ У РОЗЧИНІ

Масова частка розчиненої речовини у розчині (w) – це відношення маси (m) розчиненої речовини до маси розчину, її виражають у частках одиниці або відсотках (%).

$$w = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \qquad w(\%) = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100\%$$

$w = 5\% \rightarrow$ в 100 г розчину міститься 5 г речовини і 95 г (100 - 5) води;

$w = 30\% \rightarrow$ в 100 г розчину міститься 30 г речовини і 70 г (100 - 30) води.

Кількість розчину відмірюється об'ємом (V). Для переходу від об'єму розчину до його маси і навпаки використовують густину даного розчину (ρ - г/см³), що вимірюється ареометром.

$$m_{\text{розчину}} = V \cdot \rho \qquad V = \frac{m_{\text{розчину}}}{\rho}$$

Масова частка речовини у твердій (кристалічній) пробі – це відношення маси чистої речовини, обчисленої за результатами аналізу, до наважки проби, взятої для аналізу. Чим менше домішок у речовині, тим більше її вміст у пробі наближається до 100%.

$$w(\%) = \frac{m_{\text{чистої речовини}}}{m_{\text{проби}}} \cdot 100\%$$

Задача 1. В ході титриметричного аналізу калій броміду масою 0,34750 г було встановлено масу чистої речовини - 0,34410 г. Який вміст KBr у пробі?

Дано: $\begin{aligned} m_{\text{проби (KBr)}} &= 0,34750\text{г} \\ m_{\text{чистого (KBr)}} &= 0,34410\text{г} \\ w(\%) \text{ KBr} &= ? \end{aligned}$	
---	--

Розв'язок:

$$w(\%) \text{ KBr} = \frac{0,34410}{0,34750} \cdot 100\% = 99,02\%$$

Відповідь: вміст KBr у пробі - 99,02%.

Молярна концентрація (C_m) – кількість моль розчиненої речовини, що міститься в 1 дм³ (1 л) розчину; виражають у моль/дм³ або моль/л.

$$c = \frac{m}{V(\text{дм}^3) \cdot M} \qquad c = \frac{m \cdot 1000}{V(\text{см}^3) \cdot M},$$

де M – молярна маса;

V – об'єм; $1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$

$C_m = 1 \text{ М} = 1 \text{ моль/дм}^3 \rightarrow \text{в } 1 \text{ дм}^3 \text{ розчину міститься } 1 \text{ моль речовини};$

$C_m = 0,05 \text{ М} = 0,05 \text{ моль/дм}^3 \rightarrow \text{в } 1 \text{ дм}^3 \text{ розчину міститься } 0,05 \text{ моль речовини}.$

При титруванні використовують не надлишок реагенту, а кількість його, що точно відповідає рівнянню реакції і хімічно еквівалентна кількості досліджуваної речовини, тому концентрацію речовини в розчинах виражають *молярною концентрацією еквівалента*.

Молярна концентрація еквівалента ($C_{\text{екв}}$) – кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1 дм^3 розчину; її виражають у *моль-екв/дм³* або *моль-екв/л*.

$$C_{\text{екв.}} = \frac{m}{V(\text{дм}^3) \cdot E}; \qquad C_{\text{екв.}} = \frac{m \cdot 1000}{V(\text{см}^3) \cdot E},$$

де E – еквівалентна маса, яка здатна витіснити чи приєднати одиницю маси Гідрогену або еквівалентну масу будь-якої речовини ($E = M_{\text{екв}}$). Раніше цю концентрацію називали нормальністю і позначали: n або N ($1n$, $0,1 N$).

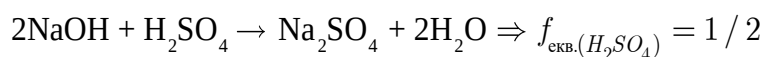
$C_{\text{екв}} = 1 \text{ моль-екв/дм}^3 \rightarrow \text{в } 1 \text{ дм}^3 \text{ розчину міститься } 1 \text{ моль-екв речовини};$

$C_{\text{екв}} = 0,05 \text{ моль-екв/дм}^3 \rightarrow \text{в } 1 \text{ дм}^3 \text{ розчину міститься } 0,05 \text{ моль-екв речовини}.$

Фактор еквівалентності ($f_{\text{екв}}$) речовини – це число, яке менше або дорівнює 1, що показує, яка частка речовини еквівалентна одному іону Гідрогену, гідроксид – іону, атому чи іону в реакції обміну або одному електрону в окисно-відновній реакції.

$$E = f_{\text{екв}} \cdot M$$

Фактор еквівалентності речовини залежить від стехіометрії реакції, в якій речовина приймає участь. Наприклад, сульфатна кислота може мати різні еквівалентні маси залежно від продуктів її хімічної взаємодії:



Приклади обчислень еквівалентних мас речовин наведені в таблиці 16 (за умови утворення кислотами і основами середніх солей).

Обчислення еквівалентних мас речовин – E ($M_{екв}$) Таблиця 16.

№\№	Еквівалентна маса речовини (E)	Приклад
1.	$E_{\text{кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{основність кислоти (H}^+\text{)}}$	$E_{HCl} = \frac{36,5}{1}; f_{екв} = 1$
		$E_{H_2S} = \frac{34}{2}; f_{екв} = \frac{1}{2}$
		$E_{H_3PO_4} = \frac{98}{3}; f_{екв} = \frac{1}{3}$
2.	$E_{\text{основи}} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{кислотність основи (OH}^-\text{)}}$	$E_{NaOH} = \frac{40}{1}; f_{екв} = 1$
		$E_{Mg(OH)_2} = \frac{58}{2}; f_{екв} = \frac{1}{2}$
		$E_{Cr(OH)_3} = \frac{103}{3}; f_{екв} = \frac{1}{3}$
3.	$E_{\text{солі}} = \frac{M_{\text{солі}}}{\text{валентність Ме} \cdot \text{кількість атомів Ме}}$	$E_{K^1Cl} = \frac{74,5}{1 \cdot 1}; f_{екв} = 1$
		$E_{Ag_2^1S} = \frac{248}{1 \cdot 2}; f_{екв} = \frac{1}{2}$
		$E_{Al_2^{III}(SO_4)_3} = \frac{342}{3 \cdot 2}; f_{екв} = \frac{1}{6}$
4.	$E_{\text{окисника/відновника}} = \frac{M_{\text{окисника/відновника}}}{\text{кількість } \pm \text{ електронів}}$	$KMn^{7+}O_4 \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+}SO_4$ $E_{KMnO_4} = \frac{158}{5}; f_{екв} = \frac{1}{5}$
		$NaN^{3+}O_2 \xrightarrow{-2e^-} NaN^{5+}O_3$ $E_{NaNO_2} = \frac{69}{2}; f_{екв} = \frac{1}{2}$

У випадку, якщо $f_{екв} = 1$, то $E=M$ і вміст речовини у розчині виражають молярною концентрацією. Наприклад, $f_{екв}(\text{KOH}) = 1$, тому $c_{екв}(\text{KOH}) = c(\text{KOH})$.

У випадку, якщо $f_{екв} \neq 1$, то $E \neq M$ і вміст речовини у розчині в об'ємному аналізі виражають молярною концентрацією еквівалента або молярною концентрацією з урахуванням $f_{екв}$ речовини.

Наприклад, $f_{екв}(K_3PO_4) = 1/3$, тому $c(K_3PO_4) \neq c_{екв}(K_3PO_4)$; $c_{екв}(K_3PO_4) = c(1/3 K_3PO_4)$.

T_{imp} (T) показує скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 см^3 розчину; його виражають у г/см^3 .

$$T = \frac{m}{V} \qquad m = T \cdot V \qquad T = \frac{c_{\text{екв}} \cdot E}{1000}$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{NaOH}}}{1000} \qquad T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot E_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}$$

T_{Т/Д} – показує кількість грамів досліджуваної (Д) речовини, що взаємодіють (або еквівалентні) з 1 см^3 (мл) титранту (Т).

$$T_{\text{Т/Д}} = \frac{c_{\text{екв(Т)}} \cdot E_{(\text{Д})}}{1000}$$

$$T_{\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} \qquad T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} = \frac{c_{(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot E_{\text{NaOH}}}{1000}$$

$T(\text{NaOH}) = 0,0070\text{ г/см}^3$: $0,0070\text{ г}$ NaOH міститься в 1 см^3 цього розчину;
 $T(\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4) = 0,0045\text{ г/см}^3$: $0,0045\text{ г}$ H_2SO_4 еквівалентні 1 см^3 титранту NaOH.

Формули переходу від одного способу вираження концентрації речовини у розчині до іншого:

$$c = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot \rho}{M}; \quad c_{\text{екв}} = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot \rho}{E}; \quad c = \frac{c_{\text{екв}} \cdot E}{M}; \quad c_{\text{екв}} = \frac{c \cdot M}{E}; \quad c_{\text{екв}} = \frac{T \cdot 1000}{E}$$

7.3.1. СПОСОБИ ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ В ОБ'ЄМНОМУ АНАЛІЗІ

В об'ємному аналізі використовують робочі розчини (титранти) тільки точної концентрації, яка залежить від властивостей речовини, способу приготування розчину (*табл. 17*), умов та терміну його зберігання.

Приготування розчинів титрантів

Таблиця 17

№	Метод	Спосіб	Концентрація речовини у розчині
1.	Вагово-об'ємний	Із точної наважки	Точна
		Із приблизної наважки	Приблизна
2.	Об'ємний	Із концентрованого розчину	Точна
			Приблизна
3.		Із фіксаналу	Точна
			Приблизна

Вагово-об'ємний метод використовують для приготування розчину із кристалічної речовини, яку відважують на терезах і розчиняють у певному об'ємі розчинника. Масу речовини обчислюють за формулами ($V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби):

$$m = C_{\text{екв}} \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}}$$

$$m = C \cdot M \cdot V_{\text{м.к.}}$$

$$m = T \cdot V$$

$$m = \frac{C_{\text{екв.}} \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}(\text{см}^3)}}{1000}; \quad m = \frac{C \cdot M \cdot V_{\text{м.к.}(\text{см}^3)}}{1000}; \quad C_{\text{екв}} = \frac{m \cdot 1000}{E \cdot V_{\text{м.к.}(\text{см}^3)}}$$

Об'ємний метод використовують для приготування розчину із іншого розчину більшої концентрації (концентрованого), об'єм якого і розчинника відмірюють вимірювальним посудом. Об'єм концентрованого розчину обчислюють за формулою:

$$V_{\text{конц.р-ну}} = \frac{m_{\text{розб.р-ну}} \cdot w(\%)_{\text{розб.р-ну}}}{\rho_{\text{конц.р-ну}} \cdot w(\%)_{\text{конц.р-ну}}};$$

$$V_{\text{конц.р-ну}} = \frac{C_{\text{екв.}} \cdot E \cdot V_{(\text{см}^3)}}{\rho_{\text{конц.р-ну}} \cdot 10 \cdot w(\%)_{\text{конц.р-ну}}}$$

$$V_{\text{конц.розчину}} = \frac{C_{\text{розб.розчину}} \cdot V_{\text{розб.розчину}}}{C_{\text{конц.розчину}}}$$

Із фіксаналу готують розчин як із кристалічної речовини, так і з розчину більшої концентрації.

Із точної наважки готують розчин тільки із первинної стандартної речовини, яка повинна бути: хімічно — чиста, без домішок; не летка; не гігроскопічна; не світлочутлива; добре розчинна; стійка у розчині при тривалому його зберіганні; з великою молярною масою. Приготовлений розчин титранту із точної наважки є первинним стандартним розчином.

Із приблизної наважки готують робочий розчин із речовини, яка не відповідає вимогам до первинної стандартної речовини (містить домішки, летка, гігроскопічна, світлочутлива...). Титрувати робочим розчином, приготовленим із приблизної наважки можна тільки після його стандартизації.

Стандартизація робочого розчину — процес установлення точної концентрації речовини робочого розчину за допомогою розчину стандартної речовини, який готують із точної наважки. Стандартними речовинами є: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та інші. Стандартизований титрант є вторинним стандартним розчином.

Стандартизацію титрантів можна здійснювати також за допомогою розчинів, які попередньо самі були стандартизовані, — вторинними стандартами.

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ІЗ ТОЧНОЇ НАВАЖКИ

Задача 2. Приготувати 200 см³ 0,1 М ($f_{\text{екв}} = 1/2$) розчину натрій карбонату.

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 200,00 \text{ см}^3 \\ c_{(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)} = 0,1 \text{ М} \\ m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = ? \end{array}$$

Розв'язок:

Обчислення теоретичної наважки солі (m, г):

$$m_{\text{теор.}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{0,1 \cdot 52,994 \cdot 200}{1000} = 1,0599 \text{ г}$$

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M \cdot f_{\text{екв}} = (22,99 \cdot 2 + 12,01 + 15,999 \cdot 3) \cdot 1/2 = 52,994 \text{ г/моль}$$

Методика приготування розчину (рис. 20).

1. На технічних терезах (електронних вагах) зважити:

- порожній бюкс;
- бюкс із $\approx 1,06 \text{ г}$ солі.

2. Уточнити масу бюкса з сіллю на аналітичних терезах.

$$\text{Наприклад, } m_{\text{бюкса} + \text{Na}_2\text{CO}_3} = 12,43520 \text{ г}$$

3. Висипати кристали солі з бюкса через суху лійку у вимірювальну колбу місткістю 200 см³ і зважити порожній бюкс на аналітичних терезах.

$$\text{Наприклад, } m_{\text{бюкса}} = 11,37045 \text{ г}$$

4. З лійки і шийки колби змити кристали водою з промивалки, розчинити речовину, довести вміст колби до позначки водою. Колбу закрити корком, розчин перемішати і перелити у штанглаз із етикеткою.



Рис.20. Вагово – об'ємний метод приготування розчину із точної наважки

5. Обчислити фактичну (практичну) масу речовини.

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (фактична)}} = m_{\text{бюкса} + \text{Na}_2\text{CO}_3} - m_{\text{бюкса}}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (фактична)}} = 12,43520 - 11,37045 = 1,06475 \text{ г}$$

6. Обчислити фактичну концентрацію речовини у приготовленому розчині.

I спосіб (через K – коефіцієнт поправки):

$$K = \frac{m_{\text{фактична}}}{m_{\text{теоретична}}} \quad K = \frac{c_{\text{фактична}}}{c_{\text{теоретична}}} \quad c_{\text{фактична}} = K \cdot c_{\text{теоретична}}$$

$$K = \frac{1,06475}{1,0599} = 1,0046 \quad C_{\text{факт.}} = 0,1 \cdot 1,0046 = 0,10046 \text{ моль-екв/дм}^3$$

II спосіб:

$$C_{\text{екв (факт.)}} = \frac{m_{\text{факт.}} \cdot 1000}{E \cdot V}$$

$$C_{\text{еквNa}_2\text{CO}_3 \text{ (факт.)}} = \frac{1,06475 \cdot 1000}{52,994 \cdot 200} = 0,10046 \text{ моль - екв / дм}^3$$

Приготовлений розчин має точну концентрацію натрій карбонату і є розчином з приготовленим титром, первинним стандартним.

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ІЗ ПРИБЛИЗНОЇ НАВАЖКИ

Задача 3. Приготувати 500 см^3 $0,05 \text{ M}$ ($f_{\text{екв}} = 1$) робочого розчину аргентум нітрату.

Розв'язок:

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 200,00 \text{ см}^3 \\ c_{(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)} = 0,1 \text{ M} \\ m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - ? \end{array}$$

Обчислення наважки солі (m, г):

$$m_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,05 \cdot 170 \cdot 500}{1000} = 4,25 \text{ г}$$

$$E_{\text{AgNO}_3} = M \cdot f_{\text{екв}} = (108 + 14 + 16 \cdot 3) \cdot 1 = 170 \text{ г/моль}$$

Методика приготування розчину (рис. 21).

1. Відважити 4,25 г аргентум нітрату на техно - хімічних терезах (електронних вагах) у тарі і висипати сіль у вимірювальну колбу або хімічний стакан.

2. Прилити до солі невелику кількість ($\approx 100\text{-}200 \text{ см}^3$) дистильованої води, розчин перемішати до повного розчинення солі.

3. Довести вміст колби (стакану) до позначки на ній 500 см^3 водою, перемішати розчин і перелити у штанглаз із темного скла і маркуванням (речовина світлочутлива).

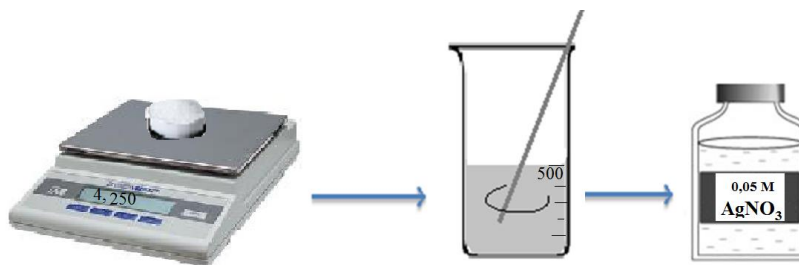


Рис. 21. Вагово – об’ємний метод приготування розчину із приблизної наважки

Приготовлений робочий розчин аргентум нітрату має приблизну концентрацію, є розчином з установленим титром. Після встановлення його точної концентрації стандартизацією він може бути використаний як вторинний стандарт.

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ІЗ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ

Задача 4. Приготувати 1 дм³ 0,1 М ($f_{\text{екв}} = 1/2$) робочого розчину сульфатної кислоти із 90% розчину ($\rho_{90\% \text{ H}_2\text{SO}_4} = 1,814 \text{ г/см}^3$).

Дано:

$$\begin{aligned} V &= 1 \text{ дм}^3 \\ c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0,1 \text{ М} \\ w_{1(\text{H}_2\text{SO}_4)} &= 90\% \\ \rho_{90\%(\text{H}_2\text{SO}_4)} &= 1,814 \text{ г / см}^3 \\ V_{90\%\text{H}_2\text{SO}_4} &= ? \end{aligned}$$

Розв’язок:

Обчислення об’єму 90% розчину H_2SO_4 :

$$V_{\text{конц.р-ну}} = \frac{c_{\text{екв.}} \cdot E \cdot V_{(\text{см}^3)}}{\rho_{\text{конц.р-ну}} \cdot 10 \cdot w(\%)_{\text{конц.р-ну}}}$$

$$V_{(90\%)\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,1 \cdot 49 \cdot 1000}{1,814 \cdot 10 \cdot 90} = 3,00 \text{ см}^3$$

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M \cdot f_{\text{екв}} = (1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4) \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль}$$

Методика приготування розчину (рис. 22).

1. У хімічний стакан місткістю 1 дм³ налити приблизно 500 см³ очищеної води.
2. У витяжній шафі градуйованою піпеткою відміряти 3 см³ 90 % розчину H_2SO_4 і поступово прилити її у хімічний стакан з водою, розчин перемішати.
3. Довести вміст розчину водою до позначки на стакані 1000 см³, розчин перемішати і перелити у штанглас із етикеткою.

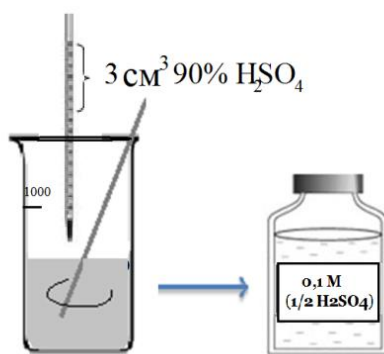


Рис.22. Об'ємний метод приготування розчину кислоти

Приготовлений розчин сульфатної кислоти має приблизну концентрацію (кислота є гігроскопічною). Титр такого розчину необхідно встановити *стандартизацією*, після чого він може бути використаний як *вторинний стандарт*.

Задача 5. Приготувати 200 г 5% розчину KOH, використовуючи 30% розчин KOH ($\rho_{30\% \text{ KOH}} = 1,288 \text{ г/см}^3$).

Дано:

$$w_1(\text{KOH}) = 30\%$$

$$\rho_{30\%(\text{KOH})} = 1,288 \text{ г / см}^3$$

$$m_{\text{розчину}(5\%)} = 200 \text{ г}$$

$$w_2(\text{KOH}) = 5\%$$

$$V_{30\% \text{ KOH}} = ?$$

Розв'язок:

1. Обчислення об'єму 30% розчину KOH:

$$V_{30\% \text{ KOH}} = \frac{200 \cdot 5\%}{1,288 \cdot 30\%} = 25,88 \approx 26 \text{ см}^3$$

2. Обчислення маси 30% розчину лугу:

$$m_{(30\%) \text{ KOH}} = V \cdot \rho = 25,88 \cdot 1,288 = 33,33 \text{ г}$$

3. Обчислення маси і об'єму води:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ г} - 33,33 \text{ г} \approx 167 \text{ г}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{\rho} = \frac{167}{1} = 167 \text{ см}^3$$

Методика приготування розчину.

1. У хімічний стакан (колбу) прилити відміряні циліндром (градуйованою піпеткою) 26 см³ 30% розчину лугу.
2. Циліндром відміряти 167 см³ дистильованої води.
3. Прилити воду до 26 см³ 30% розчину лугу, розчин перемішати і перелити у штанглез із етикеткою.

Задача 6. Приготувати 100 см³ 0,25 М розчину KCl із 1 М розчину KCl

Дано:

$$V = 100 \text{ см}^3$$

$$c_2(\text{KCl}) = 0,25 \text{ М}$$

$$c_1(\text{KCl}) = 1 \text{ М}$$

$$V_{(1\text{MKCl})} = ?$$

Розв'язок:

Обчислення об'єму 1М розчину KCl:

$$V_{\text{конц.розчину}} = \frac{c_{\text{розб.розчину}} \cdot V_{\text{розб.розчину}}}{c_{\text{конц.розчину}}}$$

$$V_{\text{конц.розчину}} = \frac{0,25 \cdot 100}{1} = 25 \text{ см}^3$$

Методика приготування розчину (рис. 23).

1. У вимірювальну колбу місткістю 100 см³ прилити відміряні піпеткою (бюреткою) 25 см³ 1 М розчину KCl.
2. Довести вміст колби до позначки очищеною водою; колбу закрити корком, перемішати і перелити у штанглез із етикеткою.

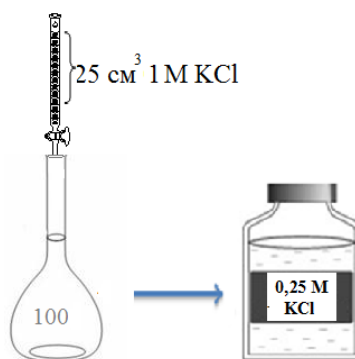


Рис.23. Об'ємний метод приготування розчину солі

Приготовлений розчин має точну концентрацію калій хлориду (KCl – первинний стандарт), є розчином з приготовленим титром, первинним стандартним.

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ІЗ ФІКСАНАЛУ

Фіксанал (стандарт-титр) – це скляна сплавлена ампула з точною масою (об'ємом) хімічного реактиву, необхідного для приготування 1дм³ 0,1М розчину.

Методика приготування розчину із фіксаналу (рис.24).

1. У вимірювальну колбу вставити суху лійку.
2. Ампулу протерти спиртом, щоб стерти напис (зняти етикетку).
3. Розбити ввігнуте дно ампули *бойком* (загострена скляна паличка), обережно перевернути фіксанал над лійкою та розбити дно з іншого кінця, вміст ампули кількісно перенести через лійку в колбу.

4. Через отвір обмити стінки ампули очищеною водою із промивалки, а також лійку, бойок, верхню частину шийки вимірювальної колби. При цьому загальна кількість води, яка була використана для промивання повинна бути не більше $\frac{2}{3}$ об'єму колби.

5. Розчинити речовину у колбі перемішуванням її коливальними рухами.

6. Довести об'єм розчину до риски на колбі очищеною водою. Колбу закрити корком і перемішати 12-15 разів.

Якщо речовина, що міститься у фіксаналі, належить до первинних стандартів, її концентрація у розчині буде точною ($c = 0,1$ моль/дм³).

Якщо речовина у фіксаналі не належить до первинних стандартів, її концентрація у розчині буде приблизною ($c \approx 0,1$ моль/дм³).

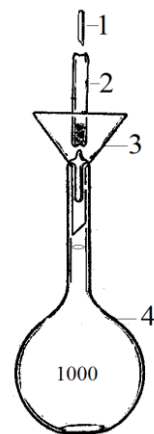


Рис. 24. Приготування розчину із фіксаналу:
1- бойок, 2 – фіксанал, 3 - лійка, 4- вимірювальна колба.

7.4. СПОСОБИ ТИТРУВАННЯ

В залежності від особливостей методу та умов аналізу досліджуваної речовини розрізняють способи титрування: *пряме, зворотне і замісника* (рис. 25).

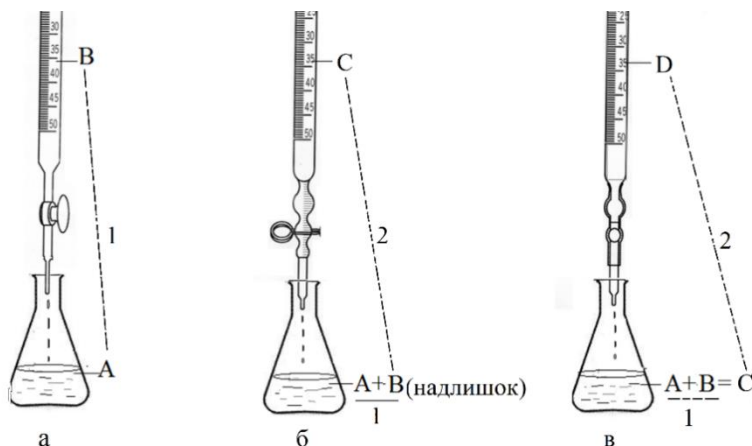


Рис.25. Способи титрування
а- пряме; б – зворотне; в- замісника; 1, 2 – хімічна взаємодія

ПРЯМЕ ТИТРУВАННЯ

Під час прямого титрування до точного об'єму досліджуваного розчину А краплинами добавляють титрант В за наявності індикатору до досягнення кінцевої точки титрування (рис. 25, а). Під час прямого титрування відбувається одна хімічна реакція між речовинами А і В.

Добуток концентрації (моль-екв/дм³) та об'єму для двох речовин, що реагують, є однаковими.

$$c_{\text{екв (A)}} \cdot V_A = c_{\text{екв (B)}} \cdot V_B$$

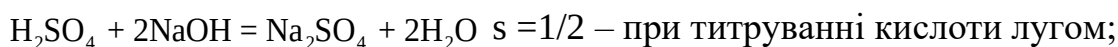
Титруванням можна встановити точну концентрацію як речовини А, так і В.

$$c_{\text{екв (A)}} = \frac{c_{\text{екв (B)}} \cdot V_B}{V_A} \quad c_{\text{екв (B)}} = \frac{c_{\text{екв (A)}} \cdot V_A}{V_B}$$

$$S = \frac{c_A}{c_B} \quad c_A = \frac{S \cdot c_B \cdot V_B}{V_A},$$

де S – стехіометричне співвідношення (визначають за рівнянням хімічної реакції, яке показує кількість досліджуваної речовини, що реагує з 1 моль титранту.

Наприклад, для розчинів з однаковою концентрацією кислоти і лугу:



$s = 2$ – при титруванні лугу кислотою.

Задача 7. Обчислити C_{KOH} , T_{KOH} , масу KOH в 500 см³ розчину, $\omega(\%)$ KOH, якщо на титрування 20,00 см³ цього розчину витратилось: 12,50; 12,40; 12,60 см³ робочого розчину HCl з титром 0,00528 г/см³.

Дано:

$$\begin{aligned} V_{\text{KOH(піп.)}} &= 20,00 \text{ см}^3 \\ V_{\text{KOH}} &= 500,00 \text{ см}^3 \\ V_{\text{HCl(1)}} &= 12,50 \text{ см}^3 \\ V_{\text{HCl(2)}} &= 12,40 \text{ см}^3 \\ V_{\text{HCl(3)}} &= 12,60 \text{ см}^3 \\ T_{\text{HCl}} &= 0,00528 \text{ г / см}^3 \end{aligned}$$

Розв'язок:

$$\begin{aligned} 1). V_{\text{HCl(середній)}} &= \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \\ &= \frac{12,50 + 12,40 + 12,60}{3} = 12,50 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

$$2). c_{\text{HCl}} = \frac{T_{\text{HCl}} \cdot 1000}{E_{\text{HCl}}} = \frac{0,00528 \cdot 1000}{36,5} = 0,1447 \text{ M}$$

$$3). c_{\text{KOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}}} = \frac{0,1447 \cdot 12,5}{20} = 0,0904 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{KOH}} &- ? \\ T_{\text{KOH}} &- ? \\ m_{\text{KOH}} &- ? \\ w(\%)_{\text{KOH}} &- ? \end{aligned}$$

$$4). T_{\text{KOH}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot E_{\text{KOH}}}{1000} = \frac{0,0904 \cdot 56}{1000} = 0,0051 \text{ г / см}^3 \quad f_{\text{екв KOH}} = 1; E_{\text{KOH}} = 56$$

$$5). m_{\text{KOH}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot E_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{1000} = T_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} = 0,0051 \cdot 500 = 2,55 \text{ г}$$

$$6). w(\%) = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100\% = \frac{2,55}{500} \cdot 100\% = 0,51\%$$

Відповідь: $C_{\text{KOH}} = 0,0904 \text{ M}$, $T_{\text{KOH}} = 0,0051 \text{ г/см}^3$, $m_{\text{KOH}} = 2,55 \text{ г}$, $\omega(\%)_{\text{KOH}} = 0,51\%$.

ЗВОРОТНЕ ТИТРУВАННЯ (за залишком)

При зворотньому титруванні використовують два титранти. Так, до досліджуваного розчину А добавляють точний об'єм основного титранту. В у надлишку (кількості більшій, ніж потрібно для хімічної реакції). Залишок розчину В, що не прореагував, титрують іншим допоміжним титрантом С. Під час зворотнього титрування відбувається дві хімічні реакції: перша – між речовинами А і В; друга – між залишком речовини В і речовиною С.

Обчислення концентрації досліджуваної речовини (А) відбувається з урахуванням добутку концентрації і об'єму двох титрантів (В і С).

$$c_{\text{екв(А)}} = \frac{c_{\text{екв(В)}} \cdot V_{\text{В}} - c_{\text{екв(С)}} \cdot V_{\text{С}}}{V_{\text{А}}}$$

Задача 8. Обчислити $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ і $T_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, якщо до $10,00 \text{ см}^3$ розчину ацетатної кислоти добавили $20,00 \text{ см}^3$ $0,05632 \text{ M}$ розчину КОН. На титрування залишку розчину КОН витратилось $8,50 \text{ см}^3$ розчину НСІ з $c_{\text{НСІ}} = 0,0410 \text{ M}$ (рис.26).

<i>Дано:</i> $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10,00 \text{ см}^3$ $V_{\text{KOH}} = 20,00 \text{ см}^3$ $c_{\text{KOH}} = 0,05632 \text{ M}$ $V_{\text{HCl}} = 8,50 \text{ см}^3$ $c_{\text{HCl}} = 0,0410 \text{ M}$ $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} - ?$ $T_{\text{CH}_3\text{COOH}} - ?$

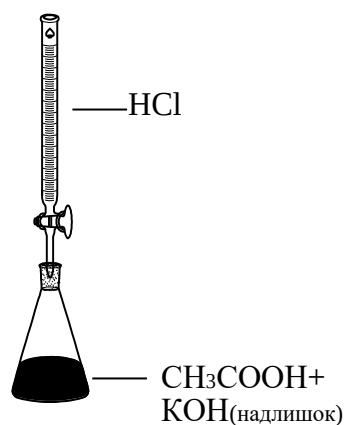


Рис.26. Зворотнє титрування

Розв'язок:

$$1) c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{20,00 \cdot 0,05632 - 0,0410 \cdot 8,50}{10,00} = 0,07779 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

$$f_{\text{екв}(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1; E_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 12 + 3 + 12 + 16 \cdot 2 + 1 = 60$$

$$2) T_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot E_{(\text{CH}_3\text{COOH})}}{1000} = \frac{0,07779 \cdot 60}{1000} = 0,0047 \text{ (г/см}^3\text{)}$$

Відповідь: $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,07779 \text{ моль/дм}^3$; $T_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0047 \text{ г/см}^3$.

ТИТРУВАННЯ ЗАМІСНИКА

При титруванні замісника до розчину речовини А добавляють хімічний реактив В, з яким утворюється сполука С (замісник), яку титують титрантом D (рис. 25, в). Під час такого титрування відбуваються дві хімічні реакції: перша – між речовинами А і В, друга – між С і D.

Обчислення концентрації досліджуваної речовини А відбувається за формулою прямого титрування. Хоча речовина А не реагує з титрантом D, її кількість еквівалентна кількості утвореної речовини С.

$$c_{\text{екв}(\text{A})} = \frac{c_{\text{екв}(\text{D})} \cdot V_{(\text{D})}}{V_{(\text{A})}}$$

Зворотнє титрування і титрування замісника використовують при відсутності умов для прямого титрування.

Задача 9. Обчислити концентрацію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в $10,00 \text{ см}^3$ розчину, якщо при добавлянні до нього розчинів KI і H_2SO_4 на титрування виділеного йоду витратилось $11,50 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Дано:

$$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 10,00 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 11,50 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \text{ М}$$

$$c_{\text{екв}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = ?$$

Розв'язок:

$$c_{\text{екв}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{c_{\text{екв}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

$$c_{\text{екв}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{0,1 \cdot 11,5}{10} = 0,1150 \text{ моль - екв / дм}^3$$

Відповідь: $c_{\text{екв}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = 0,1150 \text{ моль - екв / дм}^3$

7.5. МЕТОДИ ТИТРУВАННЯ

Кількісний вміст речовини у досліджуваній пробі визначають методами окремих наважок і піпеткування. Ці методи використовують також для стандартизації титрантів за допомогою стандартних речовин.

МЕТОД ОКРЕМИХ НАВАЖОК

1. Обчислюють кількість досліджуваної проби ($m - \text{г}; q - \text{см}^3$), яку необхідно взяти для її аналізу методом окремих наважок, за формулами:

$$m_{\text{д}} = \frac{c_{\text{екв (т)}} \cdot E_{\text{д}} \cdot V_{\text{т}}}{1000} \quad q_{\text{д}} = \frac{c_{\text{екв (т)}} \cdot E_{\text{д}} \cdot V_{\text{т}} \cdot 100\%}{1000 \cdot w(\%)_{\text{д}}}$$

За формулою маси досліджуваної речовини ($m_{\text{д}}$) обчислюють також масу стандартної речовини, яку необхідно відважити для стандартизації титранту.

2. Кристалічну досліджувану пробу речовини А, відважену на аналітичних терезах ($m - \text{г}$), вміщують у колбу для титрування, розчиняють у довільній невеликій кількості води (розчинника) і титрують робочим розчином В (рис.27).

3. Аліквоту досліджуваного розчину А, відміряну піпеткою ($q - \text{см}^3$), переносять у колбу для титрування і титрують робочим розчином В.

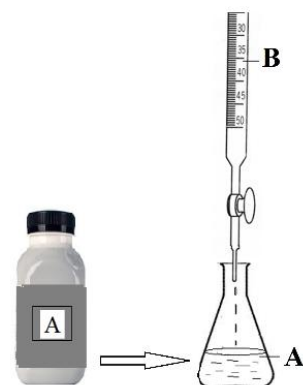


Рис.27. Схема аналізу методом окремих наважок

Задача 10. Якою повинна бути наважка солі ($m - \text{г}$), яка містить 60% Fe^{2+} , щоб на її титрування було використано $\approx 15,0 \text{ см}^3$ 0,0812 моль-екв/дм³ робочого розчину KMnO_4 ?

Дано:

$$w(\%)_{\text{Fe}^{2+}} = 60\%$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = 15,0 \text{ см}^3$$

$$c_{(1/5\text{KMnO}_4)} = 0,0812 \text{ M}$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} - ?$$

Розв'язок:

$$1). m_{\text{Fe}^{2+}(\text{чистого})} = \frac{c_{\text{екв (KMnO}_4)} \cdot E_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{1000}$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}(\text{чистого})} = \frac{0,0812 \cdot 56 \cdot 15}{1000} = 0,0682 \text{ г}$$

$$2). m_{\text{Fe}^{2+}(\text{з домішками})} = \frac{0,0682 \cdot 100\%}{60\%} = 0,1137 \text{ г}$$

Відповідь: для аналізу необхідно відважити 0,1137 г солі Fe^{2+} .

За результатами титриметричного аналізу методом окремих наважок обчислюють вміст (%) речовини за формулами:

У досліджуваному кристалічному зразку (m - г)

- пряме титрування і замісника
$$w(\%)_д = \frac{c_{\text{екв (т)}} \cdot E_д \cdot V_т \cdot 100\%}{1000 \cdot m_д}$$
- зворотне титрування
$$w(\%)_д = \frac{(c_{т1} \cdot V_{т1} - c_{т2} \cdot V_{т2}) \cdot E_д \cdot 100\%}{m_д \cdot 1000}$$

У досліджуваному розчині (q - см³)

- пряме титрування і замісника
$$w(\%)_д = \frac{c_{\text{екв (т)}} \cdot E_д \cdot V_т \cdot 100\%}{1000 \cdot q_д}$$
- зворотне титрування
$$w(\%)_д = \frac{(c_{т1} \cdot V_{т1} - c_{т2} \cdot V_{т2}) \cdot E_д \cdot 100\%}{q_д \cdot 1000}$$

Задача 11. Наважку КОН масою 0,1021 г помістили в колбу для титрування і розчинили у воді. На титрування приготовленого розчину лугу витратилось 15,50 см³ 0,08499 моль-екв/дм³ розчину H₂SO₄ ($K = 1,2$). Обчислити ω (%) КОН у пробі.

Дано:

$$m_{\text{КОН}} = 0,1021 \text{ г}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 15,50 \text{ см}^3$$

$$c_{(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)} = 0,08499 \text{ М}$$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,2$$

$$\omega(\%)_{\text{КОН}} - ?$$

Розв'язок:

І спосіб:

0,1021 г проби КОН – 100%

? г чистого КОН – $x\%$

$$f_{\text{екв(КОН)}} = 1; E_{\text{КОН}} = 39+16+1 = 56$$

$$1) m_{\text{КОН(чистого)}} = \frac{c_{\text{екв(H}_2\text{SO}_4)} \cdot K_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot E_{\text{КОН}} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}$$

$$m_{\text{КОН(чистого)}} = \frac{0,0849 \cdot 1,2 \cdot 56 \cdot 15,5}{1000} = 0,0884 \text{ г}$$

$$2) x\%_{\text{КОН(чистого)}} = \frac{0,0884 \cdot 100\%}{0,1021} = 86,7\%$$

II спосіб:

$$w(\%)_{\text{КОН}} = \frac{c_{\text{екв (H}_2\text{SO}_4)} \cdot K_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot E_{\text{КОН}} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{КОН}}}$$

$$w(\%)_{\text{KOH}} = \frac{0,08499 \cdot 1,2 \cdot 56 \cdot 15,5 \cdot 100}{1000 \cdot 0,1021} = 86,7\%$$

Відповідь: ω (%) КОН у пробі становить 86,7%.

МЕТОД ПІПЕТКУВАННЯ

1. Обчислюють масу або аліквоту досліджуваної проби (m - г; q - см³), яку необхідно взяти для аналізу її методом піпеткування, за формулами:

$$m_{\text{д}} = \frac{c_{\text{екв (т)}} \cdot V_{\text{т}} \cdot E_{\text{д}} \cdot V_{\text{м.к (д)}}}{V_{\text{піп (д)}} \cdot 1000}$$

$$q_{\text{д}} = \frac{c_{\text{екв (т)}} \cdot V_{\text{т}} \cdot E_{\text{д}} \cdot V_{\text{м.к (д)}} \cdot 100\%}{V_{\text{піп (д)}} \cdot w(\%)_{\text{д}} \cdot 1000}$$

За формулою маси досліджуваної речовини ($m_{\text{д}}$) обчислюють також масу стандартної речовини, яку необхідно відважити для стандартизації титранту.

2. Точний об'єм досліджуваного розчину ($q_{\text{д}}$ - см³) або наважку речовини ($m_{\text{д}}$ - г) вміщують у *вимірну колбу*.

Вміст колби розчиняють і доводять водою до риски; колбу закривають корком і розчин перемішують.

3. Аліквоту розбавленого розчину А переносять у колбу Ерленмейера і титрують титрантом В *тричі* (рис.28).

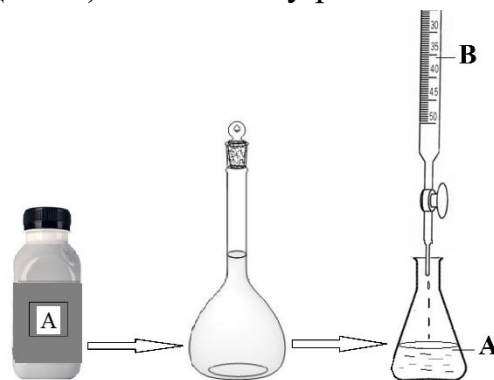


Рис.28. Схема аналізу методом піпеткування

Задача 12. Який об'єм необхідно взяти для аналізу фізіологічного розчину (0,9% р-н NaCl), якщо його буде розчинено у вимірній колбі місткістю 100 см³ водою і на титрування 10 см³ розбавленого розчину повинно бути використано ≈ 5 см³ 0,05 М робочого розчину AgNO₃?

Дано:

$$\begin{aligned} \omega(\%)_{\text{NaCl}} &= 0,9\% \\ V_{\text{NaCl(м.к)}} &= 100 \text{ см}^3 \\ V_{\text{NaCl(пін)}} &= 10,0 \text{ см}^3 \\ V_{\text{AgNO}_3} &= 5,0 \text{ см}^3 \\ c_{\text{AgNO}_3} &= 0,05 \text{ М} \\ q_{\text{NaCl}} &= ? \end{aligned}$$

Розв'язок:

$$q_{\text{NaCl}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot E_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl(м.к)}} \cdot 100\%}{V_{\text{NaCl(пін)}} \cdot w(\%)_{\text{NaCl}} \cdot 1000}$$

$$q_{\text{NaCl}} = \frac{0,05 \cdot 5 \cdot 58,5 \cdot 100 \cdot 100\%}{10 \cdot 0,9\% \cdot 1000} = 16,3 \text{ см}^3$$

Відповідь: для аналізу необхідно взяти 16,3 см³ 0,9% розчину NaCl.

ОБЧИСЛЕННЯ ВМІСТУ РЕЧОВИНИ У ПРОБІ

За результатами титриметричного аналізу методом піпеткування за формулами обчислюють вміст (%) речовини:

У досліджуваному кристалічному зразку ($m - z$)

• пряме титрування і замісника
$$w(\%)_д = \frac{c_{екв(т)} \cdot V_т \cdot E_д \cdot V_{м.к(д)} \cdot 100\%}{V_{пип(д)} \cdot m_д \cdot 1000}$$

• зворотне титрування
$$w(\%)_д = \frac{(c_{т1} \cdot V_{т1} - c_{т2} \cdot V_{т2}) \cdot E_д \cdot V_{м.к(д)} \cdot 100\%}{V_{пип(д)} \cdot m_д \cdot 1000}$$

У досліджуваному розчині ($q - см^3$)

• пряме титрування і замісника
$$w(\%)_д = \frac{c_{екв(т)} \cdot V_т \cdot E_д \cdot V_{м.к(д)} \cdot 100\%}{V_{пип(д)} \cdot q_д \cdot 1000}$$

• зворотне титрування
$$w(\%)_д = \frac{(c_{т1} \cdot V_{т1} - c_{т2} \cdot V_{т2}) \cdot E_д \cdot V_{м.к(д)} \cdot 100\%}{V_{пип(д)} \cdot q_д \cdot 1000}$$

Задача 13. Наважку технічного луку NaOH масою 1,10345 г розчинили у мірній колбі місткістю 200 см³. На титрування аліквоти 10 см³ цього розчину витратилось 9,5 см³ 0,1 М (K = 0,897) розчину HCl. Обчислити масову частку (%) луку у технічному препараті.

Дано:

$$m_{NaOH} = 1,10345г$$

$$V_{NaOH(м.к)} = 200,00 \text{ см}^3$$

$$V_{NaOH(пип)} = 10,0 \text{ см}^3$$

$$V_{HCl} = 9,50 \text{ см}^3$$

$$c_{HCl} = 0,1 \text{ М}$$

$$K_{HCl} = 0,897$$

$$w(\%)_{NaOH} - ?$$

Розв'язок:

$$w(\%)_{NaOH} = \frac{c_{HCl} \cdot K \cdot V_{HCl} \cdot E_{NaOH} \cdot V_{NaOH(м.к.)} \cdot 100\%}{V_{NaOH(пип.)} \cdot q_{NaOH} \cdot 1000}$$

$$w(\%)_{NaOH} = \frac{0,1 \cdot 0,897 \cdot 9,5 \cdot 40 \cdot 200 \cdot 100}{10 \cdot 1,10345 \cdot 1000} = 61,78\%$$

Відповідь: вміст луку у пробі – 61,78%.

Завдання для самостійної роботи.

1. Обчислити $T_{\text{кон/НСІ}}$, якщо $C_{\text{кон}} = 0,0698$ моль/дм³.
2. Обчислити масу (g) наважки $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необхідну для приготування 100 см³ 0,1 моль-екв/дм³ розчину.
3. Обчислити T , $C_{\text{екв}}$ розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, якщо 1,6317 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ розчинили у вимірювальній колбі місткістю 200 см³.
4. Яка маса (g) NaHCO_3 була у розчині, якщо на титрування було витрачено 25,00 см³ 0,1074 М розчину хлоридної кислоти?
5. Приготували 0,05 М розчин КОН. Титруванням встановили точну концентрацію речовини КОН у розчині – 0,0496 М. Обчислити K .
6. Який об'єм (см³) 0,1 М розчину НСІ треба витратити для повної нейтралізації 0,18 г ЛЗ – Na_2CO_3 ?
7. На титрування розчину з 0,4800 г технічного $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ було витрачено 21,00 см³ 0,1016 М розчину NaOH. Обчислити масову частку (%) чистої оксалатної кислоти у препараті.
8. Який об'єм 80 % розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,728$ г/см³) потрібно взяти для приготування 200 см³ 0,2 М розчину H_2SO_4 ?
9. Обчислити масу (г) наважки ЛЗ – йоду, що необхідна для приготування 100 см³ 0,05 моль-екв/дм³ розчину.
10. Обчислити масу (г) наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що необхідна для стандартизації 0,1 М розчину натрій тіосульфату, якщо на титрування йоду, що виділиться, повинно буде витрачено 15,00 см³ натрій тіосульфату.
11. На титрування 25,0 см³ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з $T = 0,01753$ г/см³ витратили 26,5 см³ розчину I_2 . Обчислити масу (г) йоду в 1 дм³ розчину.
12. Який об'єм 0,03 М розчину AgNO_3 потрібен для осадження 0,016 г ЛЗ – KCl із його розчину?
13. На титрування розчину, приготованого з 0,4800 г технічної $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ було витрачено 21,00 см³ 0,1016 М розчину NaOH. Обчислити масову частку (%) чистої оксалатної кислоти у препараті.
14. Розрахувати титр 0,01 М розчину H_2SO_4 .
15. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента і титр 0,1 М розчину H_2SO_4 .
16. Як приготувати 0,5 дм³ 0,1 М розчину НСІ із концентрованої НСІ ($\rho = 1,18$ г/см³) та стандартизувати його затитрованим розчином NaOH?

Розділ 8. МЕТОДИ ОБ'ЄМНОГО АНАЛІЗУ

Алгоритм характеристики методу об'ємного аналізу

1. Основне рівняння методу.
2. Титрант, методика приготування розчину.
3. Стандартна речовина, методика приготування розчину.
4. Стандартизація титранту. Хімізм, обчислення.
5. Індикатор, фіксування кінця титрування.
6. Умови титрування.
7. Способи титрування.
8. Аналіз досліджуваної речовини.
9. Застосування методу.

8.1. МЕТОДИ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ (КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ)

У методах нейтралізації використовують робочі розчини кислот і основ для аналізу кількісного вмісту кислот, основ, кислих та основних солей, а також солей, що гідролізують. Методи дозволяють визначати концентрацію багатьох неорганічних та органічних речовин, що володіють кислотно-основними властивостями. Для фіксування кінця титрування використовують рН-індикатори згідно з кривими титрування.

Класифікація методів нейтралізації:

- Ацидиметрія (титранти – розчини кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3).
- Алкаліметрія (титранти – розчини лугів KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$).

Індикатори в методах кислотно-основного титрування

Як відомо, реакція нейтралізації не супроводжується видимими змінами, наприклад зміною забарвлення розчину. Тому для фіксування точки еквівалентності доводиться додавати до титрованого розчину відповідний індикатор. Вище вказувалося, що ознакою досягнення точки еквівалентності слугує набуття розчином певного значення рН. Індикаторами в методі кислотно-основного титрування слугують речовини, забарвлення яких змінюється залежно від зміни величини рН. Тому ці речовини називають кислотно-основними індикаторами. Забарвлення кожного з індикаторів змінюється в певному вузькому інтервалі значень рН, причому цей інтервал

залежить тільки від властивостей даного рН - індикатора і зовсім не залежить від природи реагуючий між собою кислоти і основи.

Вимоги до індикаторів:

1) забарвлення індикатора при близьких значеннях рН повинно помітно відрізнятися;

2) зміна кольору індикатора повинна відбуватися різко у невеликому інтервалі значень рН;

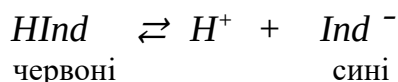
3) забарвлення індикатора повинно бути по можливості більш інтенсивним;

4) кількість лугу або кислоти, необхідне для зміни забарвлення індикатора, повинна бути настільки малою, щоб не спотворювались результати титрування;

5) зміна забарвлення індикатора повинна бути цілком оборотним процесом.

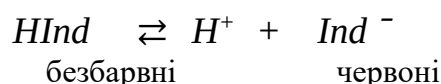
Всі ці вимоги сильно обмежують вибір індикаторів. Незважаючи на велику кількість відомих речовин, що володіють індикаторними властивостями, число індикаторів, що широко застосовуються не перевищує двадцяти. Дуже велике значення має правильний вибір індикатора при титруванні. Зробити правильний вибір індикатора у титриметричному аналізі можна опираючись на основні положення іонно-хромової теорії індикаторів, яка на даний час об'єднує постулати двох основних теорій індикаторів: іонної та хромової.

Згідно *іонної теорії індикаторів*, яка оснований на теорії електролітичної дисоціації, індикатори в методі кислотно-основного титрування являють собою слабкі органічні кислоти або основи, в яких неіонізовані молекули й іони мають різне забарвлення. Якщо будь-який індикатор-кислоту позначати умовно як $HInd$, а аніони її через Ind^- , тоді іонізацію такого індикатора можна представити наступним рівнянням:



Наприклад, за цією теорією неіонізовані молекули лакмуса (*що існують в кислотному середовищі*) червоного кольору, а аніони (*існують в лужному середовищі*) синього кольору. При розчиненні лакмусу у воді (нейтральне середовище) його неіонізовані молекули перебувають у розчині разом з іонами і надають розчину проміжного, фіолетового забарвлення.

Якщо молекули $HInd$ та іони індикатора Ind^- забарвлені, такі індикатори називаються *двоколірними*. До *одноколірних* індикаторів відноситься фенолфталеїн, в кислих розчинах безбарвний, а в лужних має малинове забарвлення.



За аналогією можна пояснити з точки зору іонної теорії індикаторів і зміну забарвлення основних індикаторів. Якщо неіонізовані молекули такого індикатора позначити через IndOH, а катіони - через Ind⁺, то іонізація індикатора в розчинах зображується схемою:



Згідно *хромофорної теорії*, забарвлення органічних сполук пояснюється наявністю в молекулах особливих атомних груп (які містять зазвичай подвійні зв'язки), що називаються *хромофорами* і часто є причиною зміни забарвлення індикаторів. Наприклад, нітрогрупа O = N →, здатна перетворюватися в групу HO—N→, азогрупа —N = N—, що переходить за відомих умов в групу =N—NH-, карбонільні групи >C = O або подвійні зв'язки тощо.

На забарвлення органічних сполук впливає також присутність груп, що називаються *ауксохромами*. (групи -OH і -NH₂, а також їх похідні, що містять різні радикали, наприклад групи -OCH₃, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, тощо). На відміну від хромофорів ауксохроми не здатні забарвлювати сполуку, але перебуваючи з хромофорами, підсилюють їх дію, поглиблюючи викликану ними інтенсивність забарвлення.

Кількісні характеристики індикаторів

Оскільки індикатори – слабкі кислоти або основи, тому для кожної молекули індикатора існує величина *K* – *константа іонізації індикатора*, а від'ємний логарифм цієї величини – *pK*.

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}^0]} = K_{\text{іоніз}}$$

Оскільки в сильноокислих розчинах практично весь індикатор присутній у вигляді молекул HInd⁰, а у сильнолужних розчинах – у вигляді аніонів Ind⁻, перші можна назвати кислотною формою, а другі – лужною формою індикатора.

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{луж.ф}}}{C_{\text{кисл.ф}}} = K$$

Інтервал переходу індикаторів. Забарвлення будь-якого індикатора змінюється не при певному значенні величини рН, а лише в межах певного інтервалу значень рН, що називається *інтервалом переходу індикатора*, що простягається зазвичай на одну одиницю рН в той і інший бік від величини рК індикатора, тобто інтервал переходу: $pH \approx pK \pm 1$.

Наприклад, у фенолфталеїну, константа іонізації якого дорівнює 10⁻⁹, інтервал переходу повинен лежати між рН 8 і рН 10, що і спостерігається в

дійсності. При цьому аж до рН 8 буде спостерігатися забарвлення кислотної форми індикатора, тобто розчин буде безбарвним, а починаючи з рН 10 – забарвлення лужної форми, тобто червоне. В інтервалі ж від рН 8 до рН 10 безбарвний розчин поступово приймає яскраво-червоне забарвлення.

У метилового оранжевого інтервал переходу цього індикатора значно вужче, ніж у більшості інших індикаторів, і лежить в межах рН від 3,0 до 4,4. При рН 3,0 або менше можна бачити забарвлення кислотної форми індикатора (рожеве), а при рН 4,4 або більше – забарвлення лужної форми (жовте). У середині ж зазначеного інтервалу значень рН забарвлення метилового оранжевого має оранжевий колір.

Велику кількість індикатора при титруванні застосовувати не рекомендується. Майже завжди достатнім є додавання 1-2 краплі його на 25 см³ титрованого розчину.

Показник титрування індикатора (рТ) – значення рН, при якому індикатор змінює своє забарвлення і завершують титрування (табл.18).

Сила індикатора. Індикатори, які змінюють забарвлення в кислотному середовищі відносяться до сильних індикаторів, а ті, що змінюють забарвлення в лужному середовищі – слабкі. Індикатори, які змінюють забарвлення в інтервалі рН від 5 до 8 мають середню силу.

Характеристики індикаторів

Таблиця 18.

Індикатор	Забарвлення індикатора		Інтервал рН переходу	рТ	Сила індикатора
	лужне середовище	кислотне середовище			
Метилловий оранжевий	жовтий	червоний	3,0-4,4	4,0	Сильний
Метилловий червоний	жовтий	червоний	4,4-6,2	5,5	Сильний
Лакмус	синій	червоний	5,0-8,0	7,0	Середній
Фенолфталеїн	малиновий	безбарвний	8,2-10,0	9,0	Слабкий

Криві кислотно-основного титрування

Криві титрування методів кислотно-основного титрування – це графічне зображення зміни рН розчину при поступовому додаванні робочого розчину до певної кількості досліджуваного розчину. Для спрощення обчислень (що не призводить до помітних помилок) не враховують розбавлення розчину в

процесі його титрування, а також користуються поняттям «концентрація», а не «активність».

Точка еквівалентності може знаходитися в нейтральному, кислотному або лужному середовищах в залежності від природи титрованих речовин. Для того щоб правильно вибрати індикатор, потрібно знати, як змінюється рН у процесі титрування, поблизу точки еквівалентності, яке значення рН має розчин в точці еквівалентності. Щоб відповісти на всі ці питання вдаються до розрахунку та побудові кривих титрування.

Для побудови кривої титрування необхідно знати величини рН в певні моменти титрування і намалювати графік у координатах *рН титрованого розчину – об'єм титранта*. Обраховують рН в певні моменти титрування до точки еквівалентності, у точці еквівалентності і після точки еквівалентності.

Існує чотири типи кривих кислотно-основного титрування:

1. *Титрування сильних кислот сильними основами*
2. *Титрування слабких кислот сильними основами*
3. *Титрування сильних кислот слабкими основами*
4. *Титрування слабких кислот слабкими основами*

Алгоритм побудови кривої титрування:

1. Обчислюють рН досліджуваного розчину:
 - до точки еквівалентності (до і після приливання розчину титранта);
 - в точці еквівалентності (рН продукту реакції);
 - після точки еквівалентності (при приливанні надлишку титранта).
2. Визначають межі рН початку і кінця стрибка титрування.
3. Обирають індикатор, який краще підходить для даного титрування.
4. Визначають індикаторну помилку титрування.

Титрування сильних кислот сильними основами

Для побудови кривої титрування сильних кислот сильною основою обчислюють рН в момент до початку титрування і до точки еквівалентності за формулою:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{кислоти}}$$

У точці еквівалентності у розчині знаходитиметься сіль сильної кислоти і сильної основи – продукт реакції. рН такої солі дорівнює 7. Після точки еквівалентності у розчині знаходиться надлишок лугу, яким титрують, тому рН розраховують за формулою:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{основи}}$$

Для спрощення обчислень можна вважати, що загальний об'єм розчину при титруванні не змінюється. Припустимо, наприклад, що 100 см³ 0,1 М розчину

НСl титрують 0,1 М розчином NaOH. До початку титрування рН 0,1 М розчину хлоридної кислоти дорівнює 1. Наступні значення рН розчину розраховують у момент коли до 100 см³ 0,1 М розчину HCl додано 90 см³ 0,1 М розчину NaOH. При цьому 0,9 (тобто 90%) усієї кількості кислоти буде нейтралізовано. Вільної кислоти залишиться в 10 разів менше, ніж її було до початку титрування. А оскільки змінами об'єму нехтують, то можна вважати, що концентрація вільної кислоти ($C_{\text{кисл.}}$) стане в 10 разів менше, ніж була спочатку, тобто буде дорівнювати 0,01 моль/дм³. Отже, рН розчину в цей момент буде приблизно дорівнювати 2.

Коли до титрованого розчину додають 99 см³ NaOH, концентрація вільної HCl зменшується ще в 10 разів, тобто до 0,001 моль/дм³, а рН розчину зростає приблизно до 3. Так само знайдемо, що при додаванні 99,9 см³ NaOH. $C_{\text{кисл.}}$ понизиться до 0,0001 моль /дм³, а рН зростає приблизно до 4.

Коли до 100 см³ взятої для титрування HCl додають рівно 100 см³ розчину NaOH тієї ж концентрації, то в розчин вводять еквівалентну кислоті кількість лугу, тобто досягають точки еквівалентності. У цей момент розчин буде містити тільки утворену в результаті реакції сіль NaCl. Оскільки ж остання не піддається гідролізу, рН розчину буде дорівнювати 7. Саме в цей момент слід закінчувати титрування. Однак для того, щоб отримати уявлення про хід зміни рН в тих випадках, коли титрують луг кислотою, продовжимо обчислення аж до 100%-вого надлишку NaOH.

Припустимо, що додано лугу на 0,1 см³ більше, ніж потрібно, тобто 100,1 см³. Оскільки концентрація NaOH така ж, як у HCl, ця надлишкова кількість (0,1 см³) лугу повинна створити таку ж концентрацію OH⁻ - іонів в розчині, яку концентрацію H⁺ - іонів створював надлишок HCl, що дорівнює 0,1 см³. Відповідно, [OH⁻] в цей момент буде дорівнювати приблизно 10⁻⁴, [H⁺]=10⁻¹⁰ і рН=10. Так само знайдемо, що при використанні 1 см³ надлишку лугу [OH⁻]=10⁻³, [H⁺] = 10⁻¹¹ і рН = 11 тощо (табл. 19).

Зміна рН при титруванні розчину HCl розчином NaOH Таблиця 19.

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	$C_{\text{HCl}}, \text{моль/дм}^3$	$C_{\text{NaOH}}, \text{моль/дм}^3$	$[\text{H}^+], \text{моль/дм}^3$	$[\text{OH}^-], \text{моль/дм}^3$	рН
0	0,1		10 ⁻¹	10 ⁻¹³	1
90	0,01		10 ⁻²	10 ⁻¹²	2
99	0,001		10 ⁻³	10 ⁻¹¹	3
99,9	0,0001		10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	4
100 (Т.Е.)			10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	7
100,1		0,0001	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10
101,0		0,001	10 ⁻¹¹	10 ⁻³	11
110		0,01	10 ⁻¹²	10 ⁻²	12
200		0,1	10 ⁻¹³	10 ⁻¹	13

При побудові кривих титрування на осі абсцис відкладають наявний в різні моменти титрування об'єм титранта кислоти або лугу, а на осі ординат - відповідні їм величини рН розчину. Хід кривої зліва направо характеризує зміну рН при титруванні кислоти лугом. Навпаки, справа наліво - відповідає зміні рН при титруванні лугу кислотою. Отримані результати представлені в таблиці, а також у вигляді кривої титрування, зображеної на рисунку 29.

Розглядаючи криву титрування 0,1 М розчину хлоридної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду, можна помітити, що точка еквівалентності збігається в даному випадку з точкою нейтралізації ($\text{pH}=7$). Далі звертає на себе увагу надзвичайно різкий стрибок рН поблизу кінця титрування. В той час як при додаванні майже всього ($99,9 \text{ см}^3$) лугу рН змінюється всього на 3 одиниці (від 1 до 4), перехід від $0,1 \text{ см}^3$ надлишку кислоти до $0,1 \text{ см}^3$ надлишку лугу (тобто $99,9 \text{ см}^3$ до $100,1 \text{ см}^3$ доданого NaOH) змінює рН на цілих 6 одиниць (від 4 до 10). Якщо ж, як це зазвичай буває на практиці, титрують не 100 см^3 розчину, а 25 см^3 , то вказана зміна рН, що відповідає зниженню концентрації H^+ - іонів в мільйон разів (!); відбувається від додавання не $0,2 \text{ см}^3$, а $0,2 : 4 = 0,05 \text{ см}^3$ розчину NaOH . Ця кількість його відповідає всього 1-2 краплям розчину. Наявність скачка рН в кінці титрування дуже вигідна. Отже, різкій зміні рН розчину від останніх 1-2 крапель лугу повинна відповідати різка зміна відношення $C_{\text{кисл.}}/C_{\text{лугу}}$, а відповідно, і різка зміна забарвлення індикатора. Якби скачка рН на кривій титрування не було, то забарвлення розчину змінювалось би повільно і поступово і було б невідомо, в який момент потрібно закінчувати титрування. Отже, точне титрування було б неможливим.

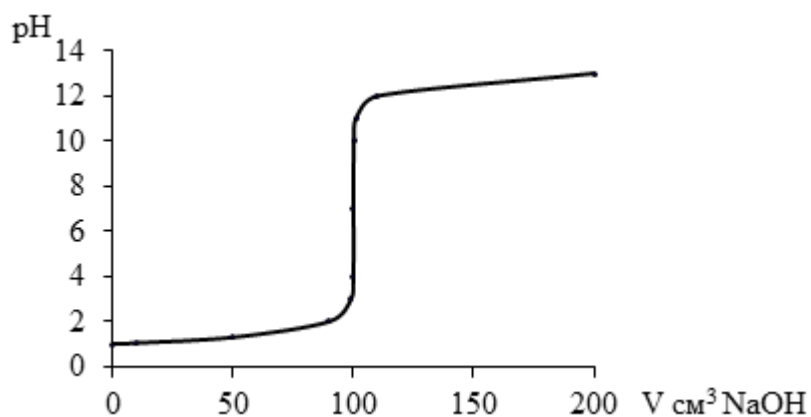


Рис. 29. Крива титрування 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH

Правило вибору індикатора – для кожного титрування можна застосовувати тільки ті індикатори, показники титрування яких лежать в межах стрибка рН на кривій титрування. Наприклад, при титруванні 0,1 М розчинів сильних кислот сильними основами (або навпаки) практично абсолютно однакові результати дадуть всі індикатори, починаючи від метилового

оранжевого ($pT=4,0$) і до тимолфталейну ($pT=10$). Навпаки, при застосуванні такого індикатора, як тропеолін $pT=2$, розчин HCl був би недотитрований приблизно на 10 см^3 , що абсолютно неприпустимо.

Якщо концентрації титрованих розчинів дорівнюють $0,01\text{ М}$, стрибок pH на кривій титрування буде менше за величиною, а саме лежить в межах від 5 до 9. Тому метиловий оранжевий ($pT=4$) і тимолфталейн ($pT=10$) тут застосовувати не можна. Навпаки, метиловий червоний, лакмус, фенолфталейн і т. п. індикатори підійдуть і в цьому випадку. Таким чином, величина стрибка pH при титруванні сильних кислот сильними основами (або навпаки) залежить від концентрації титрованих розчинів.

Титрування слабких кислот сильними основами

Для розрахунку кривої титрування необхідно вивести наступні формули:

1. pH до початку титрування, тобто в розчині слабкої кислоти:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HAn} - \frac{1}{2} \lg C_{HAn},$$

де $pK_{HAn} = -\lg K_{HAn}$

2. pH до точки еквівалентності, коли в розчині присутня слабка кислота та її сіль (кислотний буфер):

$$pH = pK_{HAn} - \lg \frac{C_{HAn}}{C_{An^-}}$$

3. pH в точці еквівалентності, коли в розчині знаходиться тільки сіль слабкої кислоти і сильної основи:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HAn} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

4. pH після точки еквівалентності, коли в розчині присутній надлишок лугу:

$$pH = 14 + \lg C_{\text{основи}}$$

Титрування ацетатної кислоти лугом. Припустимо, що 100 см^3 $0,1\text{ М}$ розчину CH_3COOH титрують $0,1\text{ М}$ розчином $NaOH$. Оскільки $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $pK_{CH_3COOH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = -(0,24 - 5) = 4,76$.

За наступною формулою знаходимо pH $0,1\text{ М}$ розчину ацетатної кислоти:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 2,38 + 0,5 = 2,88$$

Така величина pH відповідає початковій точці кривої титрування. Перейдемо до розрахунку значень pH у процесі титрування CH_3COOH . Перш за все потрібно обчислити якою буде величина pH розчину в той момент, коли відтитровано 50% ацетатної кислоти (тобто до розчину додано вдвічі менше лугу, ніж потрібно за рівнянням реакції, саме 50 см^3 лугу на 100 см^3 кислоти).

Відтитрована частина кислоти перетворилася на сіль. Тому відношення $C_{\text{кисл}}/C_{\text{солі}}$ дорівнює відношенню об'єму (см^3) невідтитрованої кислоти до об'єму (см^3) відтитрованої кислоти (або дорівнює об'єму доданого лугу). Отже, в даний момент:

$$pH = pK_{\text{HAn}} - \lg \frac{50}{50} = 4,76$$

Таким чином, у той момент, коли відтитрована якраз половина всієї слабкої кислоти, pH розчину дорівнює $pK_{\text{кисл}}$. Потрібно відзначити, що в процесі титрування до точки еквівалентності розчин є буферною сумішшю (кислота + сіль кислоти), що визначає повільну і поступову зміну pH у процесі титрування.

Особливий практичний інтерес викликає область стрибка на кривій титрування, що лежить в межах значень pH від моменту, коли залишалось $0,1 \text{ см}^3$ невідтитрованої вільної ацетатної кислоти до моменту, коли додано $0,1 \text{ см}^3$ надлишку лугу. Отже, для моменту початку стрибка:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{99,9} = 4,76 - (-3) = 7,76$$

Обчислимо за формулою pH в точці еквівалентності при титруванні $0,1 \text{ М}$ розчину CH_3COOH $0,1 \text{ М}$ розчином NaOH (або навпаки). Оскільки зміною об'єму при титруванні нехтують, концентрацією солі ($C_{\text{солі}}$) вважаємо рівною початковій концентрації кислоти, тобто $0,1 \text{ М}$, тоді:

$$pH = 7 + \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 7 + 2,38 - 0,5 = 8,88$$

Переходимо тепер до обчислення pH для тих моментів титрування, коли до розчину додано надлишок NaOH . Останній присутній у розчині разом з утвореною в результаті реакції сіллю CH_3COONa , розчини якої мають лужну реакцію і тому, здавалося б, повинні підвищувати створюваний pH . У дійсності підвищення настільки незначне, що ним можна знехтувати. Іншими словами, можна припустити, що величина pH визначається виключно присутнім в розчині вільним лугом NaOH , тобто концентрацію OH^- можна вважати рівною загальній концентрації NaOH . В кінці стрибка надлишок NaOH дорівнює $0,1 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ розчину в об'ємі 100 см^3 . На 1 дм^3 це становитиме 1 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину, а в ньому міститься $0,1:1000$, тобто 10^{-4} , моль OH^- . Відповідно, концентрація OH^- дорівнює $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, концентрація H^+ складає $10^{-14}:10^{-4} = 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$ і pH розчину дорівнює 10 . Таким чином, виходить те ж саме значення pH , що й у випадку титрування $0,1 \text{ М}$ розчину HCl . Також співпадуть і всі наступні точки кривої титрування і кривої, розглянутої вище (рис. 30).

Результати обчислень значень pH наведені в таблиці 20.

Зміна рН при титруванні розчину CH_3COOH розчином NaOH Таблиця 20.

Приливо NaOH , см^3	Надлишок, см^3		$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{солі}}}$	Обчислення	рН
	к-ти	лугу			
0	100,0	-	-	$\text{pH}=4,76/2-1/2\lg 0,1$	2,88
2,0	98,0	-	98/2	$\text{pH} = 4,76 - \lg 98 + \lg 2$	3,07
15,0	85,0	-	85/15	$\text{pH} = 4,76 - \lg 85 + \lg 15$	4,01
31,0	69,0	-	69/31	$\text{pH} = 4,76 - \lg 69 + \lg 31$	4,41
50,0	50,0	-	50/50	$\text{pH} = 4,76 - \lg 50 + \lg 50$	4,76
90,0	10,0	-	10/90	$\text{pH} = 4,76 - \lg 10 + \lg 90$	5,71
99,0	1,0	-	1/99	$\text{pH} = 4,76 - \lg 1 + \lg 99$	6,76
99,9	0,1	-	0,1/99	$\text{pH} = 4,76 - \lg 0,1 + \lg 99,9$	7,76
100 (т. екв)	-	-	-	$\text{pH}=7+4,76/2+1/2\lg 0,1$	8,88
100,1	-	0,1	-	$[\text{OH}^-]=10^{-4}; [\text{H}^+]=10^{-10} \text{ pH}=10$	10
101,0	-	1,0	-	$[\text{OH}^-]=10^{-3}; [\text{H}^+]=10^{-11} \text{ pH}=11$	11
110,0	-	10,0	-	$[\text{OH}^-]=10^{-2}; [\text{H}^+]=10^{-12} \text{ pH}=12$	12
200,0	-	100,0	-	$[\text{OH}^-]=10^{-1}; [\text{H}^+]=10^{-13} \text{ pH}=13$	13

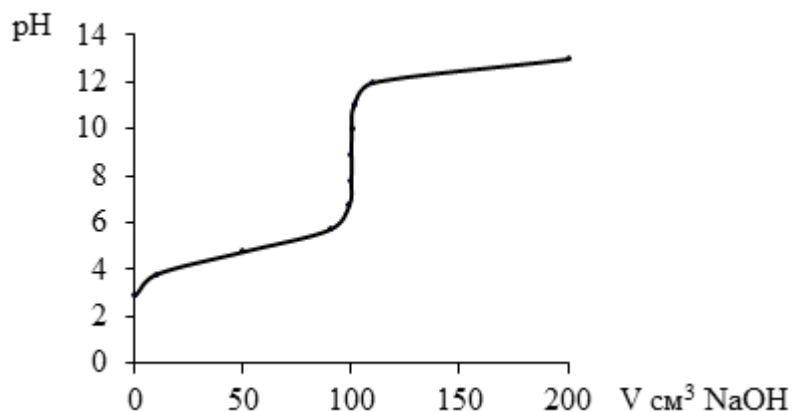


Рис.30. Крива титрування 0,1 М розчину CH_3COOH 0,1 М розчином NaOH

Порівнюючи цю криву з кривою титрування 0,1 М розчину HCl , бачимо, що:

1. точка еквівалентності не збігається, як у випадку HCl , із значенням рН - 7, а знаходиться в області $\text{pH} > 7$, саме при рН 8,88;

2. стрибок рН на кривій титрування менше, ніж при титруванні НСІ, а саме перебуває в області від рН = 7,76 (при 0,1 см³ надлишку кислоти) до рН = 10 (при 0,1 см³ надлишку лугу);

3. при титруванні ацетатної кислоти з чотирьох найбільш уживаних індикаторів може бути застосований лише один фенолфталеїн, оскільки лише його рТ = 9 лежить в межах стрибка титрування. Що стосується метилового оранжевого, то забарвлення його, що відповідає рН = 4, з'являється в той момент, коли відтитровані всього 15% від загальної кількості СН₃СООН. Застосування цього індикатора при титруванні ацетатної кислоти неприйнятно. Величини рН при 2, 15 і 31 см³ NaOH обчислені для зіставлення їх з областю переходу метилового оранжевого; при побудові кривої титрування ці дані можна опустити. Непридатним в цьому випадку виявляється і метиловий червоний з рТ=5,5. Чим слабше титрована кислота, тим менше стає стрибок рН кривої титрування.

Індикаторні помилки титрування. Вище було показано, що рТ індикатора, що відповідає точці кінця титрування, як правило, не збігається з рН розчину в точці еквівалентності. Це викликає індикаторну помилку титрування. Внаслідок розбіжності рТ обраного індикатора і рН титрованого розчину в точці еквівалентності розчин зазвичай або дещо перетитровують, або, навпаки, недотитровують. В результаті після закінчення титрування розчин містить деякий надлишок вільної кислоти або вільного лугу. Якщо значення рТ менше ніж рН в точці еквівалентності, то помилка викликана надлишком Н⁺-іона і називається протонною помилкою «Н⁺- помилкою». Якщо, навпаки, рТ більше, ніж в точці еквівалентності, то помилка викликана надлишком ОН⁻-іонів і називається гідроксидною помилкою «ОН⁻-помилкою». Якщо титрують не сильні, а слабкі кислоти і основи, коли кислота або основа присутні практично в неіонізованій формі, то говорять про «кислотну помилку», або «НАп-помилку», відповідно — про «основну помилку», або «МеОН-помилку».

Задача 1. Яка індикаторна помилка титрування 0,1 М розчину НСІ 0,1 М розчином NaOH з метиловим оранжевим?

Розв'язок. Точка еквівалентності досягається в розглянутому випадку при рН = 7, а закінчується титрування з метиловим оранжевим при рН = 4. Це означає, що розчин по закінченні титрування буде містити деяку кількість надлишкової НСІ. Оскільки ця кислота сильна, вона викличе Н⁺ - помилку.

Задача 2. Яка індикаторна помилка титрування 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH з фенолфталеїном?

Розв'язок. Застосовуючи фенолфталеїн, закінчують титрування при $pH=9$, тобто розчин HCl буде дещо перетитрований. Оскільки титрант сильна основа, то виникне OH^- -помилка.

Задача 3. Визначити помилку титрування 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду з метиловим оранжевим.

Розв'язок. Для з'ясування типу помилки обчислимо pH розчину в точці еквівалентності:

$$pH = 7 + \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,74$$

Оскільки титрування з метиловим оранжевим закінчується при $pH = 4$, в розчині після закінчення титрування буде присутня надлишкова CH_3COOH . А оскільки це кислота слабка, вона викличе HAn - помилку.

Задача 4. Визначити помилку титрування 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду з фенолфталеїном.

Розв'язок. Оскільки pH в точці еквівалентності дорівнює 8,74, а pT фенолфталеїну дорівнює 9,0, з цим індикатором розчин CH_3COOH буде дещо перетитрований. Оскільки титрант – луг, тут доведеться рахуватися з OH^- -помилкою:

Задача 5. Чому дорівнює індикаторна помилка титрування 0,1 М розчину NH_4OH 0,1 М розчином HCl з індикаторами: а) фенолфталеїном, б) метиловим

Розв'язок. а) Величина pH в точці еквівалентності дорівнює:

$$pH = 7 - \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,27$$

Показник титрування фенолфталеїну 9; в розчині залишиться невідтитрованою деяка кількість NH_4OH , тому прийдеться рахуватися з MeOH-помилкою;

б) При титруванні NH_4OH з метиловим оранжевим титрування закінчується при $pH = 4,0$ замість $pH = 5,27$, тому доведеться рахуватися з H^+ -помилкою.

8.1.1. АЦИДИМЕТРИЯ

1. Основне рівняння методу – реакція нейтралізації лужного середовища вмісту колби кислотним:



2. Титранти – 0,1 М; 0,05 М розчини **HCl, H₂SO₄, HNO₃.**

Способи приготування розчинів титрантів:

- ✓ із фіксаналу ($V_{\text{колби}} = 1 \text{ дм}^3$; $c_{\text{HCl}} \approx 0,1 \text{ моль/дм}^3$);
- ✓ із концентрованого розчину. Концентровані кислоти викликають опіки!

Задача 6. Приготувати 500,00 см³ 0,1 М розчину HCl із 30% розчину

($\rho_{30\%} = 1,149 \text{ г/см}^3$).

Розв'язок.

$$V_{\text{HCl}(30\%)} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100\%}{w\%_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{HCl}(30\%)} \cdot 1000} = \frac{0,1 \cdot 36,5 \cdot 500 \cdot 100\%}{30\% \cdot 1,149 \cdot 1000} = 5,3 \text{ см}^3$$

Методика приготування розчину:

У витяжній шафі піпеткою відміряти 5,3 см³ 30% розчину HCl і влити у колбу (хімічний стакан) з водою ($\approx 300 \text{ см}^3$); розчин перемішати, довести його об'єм водою до позначки 500 см³, розчин перемішати. Приготовлений розчин HCl не має точної концентрації речовини ($c \approx 0,1 \text{ М}$); її потрібно встановити стандартизацією за допомогою стандартної речовини – бури (соди).

3. Стандартні речовини — бура **Na₂B₄O₇ · 10H₂O** і сода **Na₂CO₃** (х.ч.).

Спосіб приготування стандартного розчину:

- ✓ із точної наважки.

Задача 7. Приготувати розчин бури для стандартизації приготовленого $c \approx 0,1 \text{ М}$ титранту HCl.

Розв'язок. Для стандартизації кислоти потрібно використати $\approx 30 \text{ см}^3$ бури (для трьох титрувань по 10,00 см³ розчину). Таким чином, об'єм розчину бури має бути 50 см³ (відповідно об'єму вимірювальної колби).

$$f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2; \quad c_{\text{екв}}(\text{бури}) = c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$$

$$E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = (22,99 \cdot 2 + 10,81 \cdot 4 + 15,99 \cdot 7 + 10 \cdot 18) : 2 = 190,72$$

$$m_{(\text{бури}) \text{ теор.}} = \frac{c_{\text{екв}}(\text{бури}) \cdot E_{(\text{бури})} \cdot V_{\text{м.к}}(\text{бури})}{1000} = \frac{0,1 \cdot 190,72 \cdot 50}{1000} = 0,9536 \text{ г}$$

Методика приготування розчину:

1. Буру відважити у тарі на аналітичних терезах і висипати у хімічний стакан та розчинити у невеликій кількості *гарячої води* (бура погано розчиняється у холодній воді).

2. Після охолодження розчин перелити у вимірювальну колбу $V = 50 \text{ см}^3$, об'єм розчину довести водою до позначки колби; розчин перемішати, закривши щільно корком.

3. Обчислити фактичну масу бури, яка була перенесена у вимірювальну колбу.

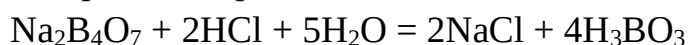
Припустимо, що $m_{(\text{бури}) \text{ практ.}} = 0,9612 \text{ г}$

4. Обчислити фактичну концентрацію речовини у приготовленому розчині.

$$C_{\text{екв. (бури) факт.}} = \frac{m_{\text{бури (факт.)}} \cdot 1000}{E_{\text{бури}} \cdot V_{\text{бури (м.к)}}} = \frac{0,9612 \cdot 1000}{190,72 \cdot 50} = 0,1008 \text{ моль-екв/дм}^3$$

Приготовлений розчин має точну концентрацію бури ($c = 0,10008 \text{ моль-екв/дм}^3$) і є *розчином з приготовленим титром або первинним стандартним*.

4. **Стандартизація титранту. Хімізм, обчислення.** Бюретку заповнюють робочим розчином HCl (H_2SO_4 , HNO_3). У колбу Ерленмейєра піпеткою відмірюють точний об'єм розчину бури (соди) і додають 2 краплі індикатора метилового оранжевого (рис. 31). Жовтий розчин бури (соди) з метиловим оранжевим титрують розчином кислоти до появи слабо-рожевого забарвлення тричі.



$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{екв(бури)}} \cdot V_{\text{бури}}}{V_{\text{сер(HCl)}}}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{HCl}}}{1000}$$

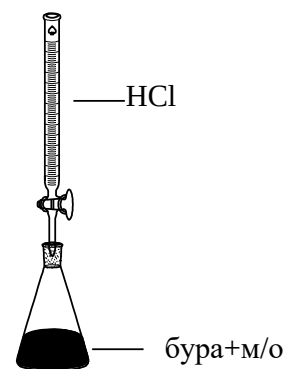


Рис. 31. Стандартизація розчину кислоти

Стандартизація титранту може відбуватись шляхом титрування окремої наважки стандартної речовини.

5. **Індикатор — метиловий оранжевий (м/о).** Метиловий оранжевий у лужному середовищі має жовте забарвлення, а в кислотному, в кінці титрування — рожеве. Аналітичний сигнал титрування — *поява рожевого забарвлення*. Бажано використовувати для порівняння розчин «свідок», який має рожевий колір. Титрування припиняють, коли забарвлення розчину, який титрують, стає таким самим, як і забарвлення розчину «свідка».

Приготування розчину «свідка»: до $20,00 \text{ см}^3$ очищеної води додають 2-3 краплі метилового оранжевого і 1 краплю розчину HCl з бюретки.

Значення pH вмісту колби:

- до титрування: OH^- ($\text{pH} > 7$);
- під час титрування: OH^- ($\text{pH} > 7$);
- в точці еквівалентності: H_2O ($\text{pH} \approx 7$);
- в точці кінця титрування: H^+ ($\text{pH} < 7$).

6. Умови титрування - звичайні (за кімнатної температури).

7. Способи титрування: а) *пряме* – титрантом кислотою титрують розчин лугу, основи, основної солі чи солі, що гідролізує, з $\text{pH} > 7$ (рис.32 а)

$$c_{\text{KOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}}}$$

б) *зворотне* – використовують два розчини титрантів - кислоту і луг (рис. 32 б, NaOH і HCl - титранти).

$$c_{\text{екв}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

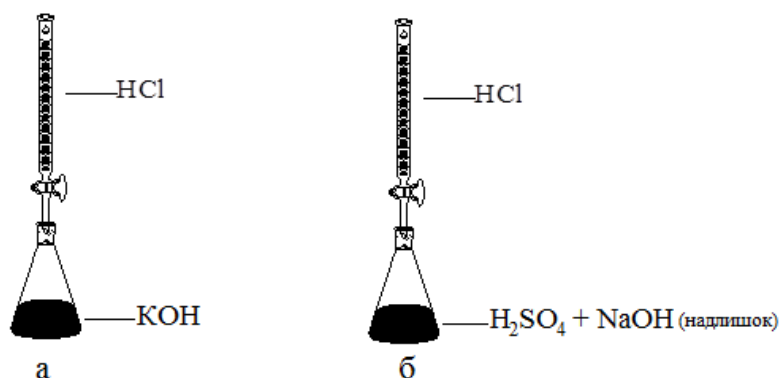


Рис. 32. Способи титрування в ацидиметрії: а - пряме; б- зворотне

8. Аналіз досліджуваної речовини.

а). *Метод піпеткування.* Наприклад, точний об'єм досліджуваного розчину (або наважку речовини) NH_4OH поміщають у вимірвальну колбу. Об'єм у колбі доводять водою до позначки, перемішують. Піпеткою відмірюють аліквоту приготовленого розчину NH_4OH і вносять у колбу Ерленмейера. Титрують розчин NH_4OH розчином HCl *тричі*.

Задача 8. Розчин H_2SO_4 об'ємом 5 см^3 розбавили у вимірвальній колбі місткістю $500,0 \text{ см}^3$. На титрування $10,0 \text{ см}^3$ цього розчину витратилось $7,85 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ ($K=1,29$) розчину KOH. Обчислити $\omega(\%)$ H_2SO_4 у зразку.

Дано:

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,0 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{м.к.})} = 500,0 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{п.})} = 10,0 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{KOH}} = 7,85 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ М}$$

$$K_{\text{KOH}} = 1,29$$

$$\omega(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4} - ?$$

Розв'язок:

І спосіб:

$$1) c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot K_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{7,85 \cdot 0,1 \cdot 1,29}{10} = 0,1013 \text{ моль - екв / дм}^3$$

$$2) m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{екв. H}_2\text{SO}_4} \cdot E_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,1013 \cdot 49 \cdot 500}{1000} = 2,4809 \text{ г}$$

$$3) w(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{q} 100\% = \frac{2,4809}{5} 100\% = 49,62\%$$

ІІ спосіб:

$$w(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot K_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot E_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{м.к. (H}_2\text{SO}_4)}}{V_{\text{піп (H}_2\text{SO}_4)} \cdot q_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}$$

$$w(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,1 \cdot 1,29 \cdot 7,85 \cdot 49 \cdot 500 \cdot 100\%}{10 \cdot 5 \cdot 1000} = 49,62\%$$

Відповідь: $w(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49,62\%$

б). Метод окремих наважок.

Задача 9. Обчислити масу MgCO_3 у зразку, якщо після розчинення його і обробки $25,00 \text{ см}^3$ $0,0785 \text{ М}$ розчину HCl на титрування залишку HCl витрачено $15,00 \text{ см}^3$ $0,0414 \text{ М}$ розчину NaOH .

Розв'язок:

І спосіб:

$$V_{\text{HCl}} = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{HCl}} = 0,0785 \text{ М}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 15,0 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{NaOH}} = 0,0414 \text{ М}$$

$$m_{\text{MgCO}_3} - ?$$

V_{HCl} – загальний об'єм кислоти (25 см^3);

$V_{\text{HCl}(1)}$ – об'єм кислоти, який витратився на реакцію з MgCO_3 ;

$V_{\text{HCl}(2)}$ – об'єм кислоти, який витратився на реакцію з NaOH

$$E_{\text{MgCO}_3} = \frac{24 + 12 + 16 \cdot 3}{2} = 42$$

$$m_{\text{MgCO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{MgCO}_3} \cdot V_{\text{HCl}(1)}}{1000}$$

$$1) V_{\text{HCl}(2)} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{c_{\text{HCl}}} = \frac{0,0414 \cdot 15}{0,0785} = 7,91 \text{ см}^3$$

$$2) V_{\text{HCl}(1)} = 25 - 7,91 = 17,09 \text{ см}^3$$

$$3) m_{\text{MgCO}_3} = \frac{0,0785 \cdot 42 \cdot 17,09}{1000} = 0,0563 \text{ г}$$

ІІ спосіб:

$$m_{\text{MgCO}_3} = \frac{(c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot E_{\text{MgCO}_3}}{1000}$$

$$m_{\text{MgCO}_3} = \frac{(0,0785 \cdot 25 - 0,0414 \cdot 15) \cdot 42}{1000} = 0,0563 \text{ г}$$

Відповідь: маса MgCO_3 у зразку 0,0563 г.

9. Застосування методу – для кількісного визначення лугів, основ, основних солей, солей, що гідролізують, з $\text{pH} > 7$, визначення твердості води.

8.1.2. АЛКАЛІМЕТРІЯ

1. Основне рівняння методу – реакція нейтралізації кислотного середовища вмісту колби лужним:



2. Титранти — 0,1 М; 0,05 М розчини NaOH , KOH , Ba(OH)_2 .

Способи приготування титрантів:

- ✓ із фіксаналу ($V_{\text{м.колби}} = 1 \text{ дм}^3$; $c_{\text{KOH}} \approx 0,1 \text{ М}$);
- ✓ із приблизної наважки (луги містять близько 3% домішок), є гігроскопічними, легко реагують з вуглекислим газом повітря). *Луги їдкі!*

Задача 10. Приготувати 1 дм^3 0,1 М розчину NaOH .

Розв'язок. $m = c \cdot E \cdot V_{\text{м.к}} (\text{дм}^3) = 0,1 \cdot 40 \cdot 1 = 4 \text{ г}$;

$$f_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = 1; \quad c_{\text{NaOH}} = c_{\text{екв}}(\text{NaOH}); \quad E_{\text{NaOH}} = (23+16+1) : 1 = 40;$$

$$\begin{aligned}
 4 \text{ г NaOH} &— 97\%; \\
 x \text{ г} &— 100\%; \\
 x &= \frac{4 \cdot 100\%}{97\%} = 4,12 \text{ г}
 \end{aligned}$$

Методика приготування розчину

Зважують 4,12 г лугу на тарних терезах (електронних вагах) у посуді. Розчиняють наважку лугу у невеликій кількості води у фарфоровому посуді. Розчин фільтрують, переливають у колбу місткістю 1 дм³, приливають залишок об'єму води, перемішують і переливають у штанглаз із етикеткою. Приготовлений розчин лугу має не точну концентрацію речовини і є **розчином з установленим титром**, оскільки його точний титр установлюють за розчином стандартної речовини — *оксалатної кислоти*.

3. Стандартні речовини — оксалатна (щавлева) кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і бурштинова кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Способи приготування стандартних розчинів:

- ✓ із фіксаналу;
- ✓ із точної наважки.

Задача 11. Приготувати 100,00 см³ (0,1 дм³) 0,1 М розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Розв'язок

$$m_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 63,04 \cdot 0,100 = 0,6304 \text{ г}$$

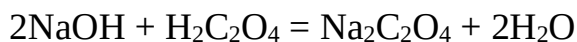
$$f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$$

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = (1 \cdot 2 + 12,01 \cdot 2 + 15,99 \cdot 4 + 2 \cdot 18) : 2 = 63,04$$

Методика приготування розчину. Зважують 0,6304 г оксалатної кислоти на тарних і аналітичних терезах у попередньо зваженому бюксі й готують розчин у вимірювальній колбі. Обчислюють $c_{\text{прат}}$ і T приготовленого розчину. Приготовлений розчин має точну концентрацію, тому він є **розчином з приготовленим титром**, або *первинним стандартом*.

4. Стандартизація титранту. Хімізм, обчислення (рис. 33).

Бюретку заповнюють титрантом NaOH (KOH). У колбу Ерленмейєра піпеткою відмірюють приготовлений розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і додають 2 краплі індикатора фенолфталеїну. Безбарвний розчин оксалатної кислоти з фенолфталеїном титрують розчином лугу до появи слабо - рожевого забарвлення тричі.



Стандартизувати розчин лугу можна також за вторинним стандартом — робочим розчином кислоти HCl (H_2SO_4 , HNO_3), яка була стандартизована за розчином бури (див. Ацидиметрія, п. 4). У колбу для титрування вносять відміряний піпеткою стандартизований розчин HCl (H_2SO_4 , HNO_3) і титрують його розчином лугу в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення.

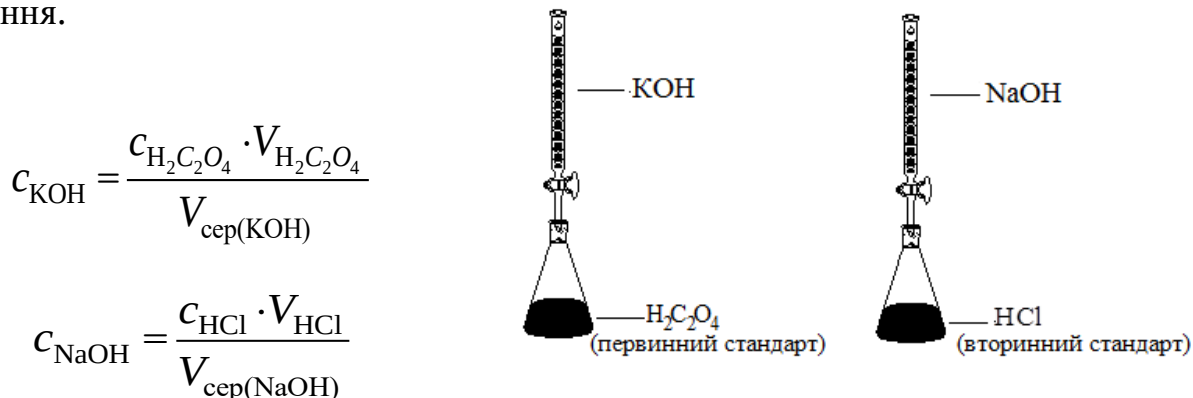


Рис. 33. Стандартизація титранту лугу

Стандартизація титранту може відбуватись шляхом титрування окремої наважки стандартної речовини.

Задача 12. Обчислити титр (T) розчину NaOH , якщо на титрування $0,0685 \text{ г}$ оксалатної кислоти було витрачено $12,05 \text{ см}^3$ розчину NaOH .

Дано:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,0685 \text{ г}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 12,05 \text{ см}^3$$

$$T_{\text{NaOH}} - ?$$

Розв'язок:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000}$$

$$1) c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 1000}{E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,0685 \cdot 1000}{63 \cdot 12,05} = 0,0902 \text{ M}$$

$$2) T_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{0,0902 \cdot 40}{1000} = 0,0036 \text{ г / см}^3$$

Відповідь: $T_{\text{NaOH}} = 0,0036 \text{ г/см}^3$.

5. Індикатор обирають за кривою титрування. У методі алкаліметрії досліджують кислоти, кислі солі, а також солі, що гідролізують з $\text{pH} < 7$. Тому доцільно використовувати pH -індикатор **фенолфталеїн** (ф/ф), який у кислотному середовищі є безбарвним, а в лужному, в кінці титрування, має рожевий колір. Аналітичний сигнал — поява рожевого забарвлення.

Значення рН вмісту колби:

- до титрування: H^+ ($\text{pH} < 7$);
- під час титрування: H^+ ($\text{pH} < 7$);
- в точці еквівалентності: H_2O ($\text{pH} \approx 7$);
- в точці кінця титрування: OH^- ($\text{pH} > 7$).

6. Умови титрування — звичайні

7. Способи титрування – пряме, зворотне (рис.34).

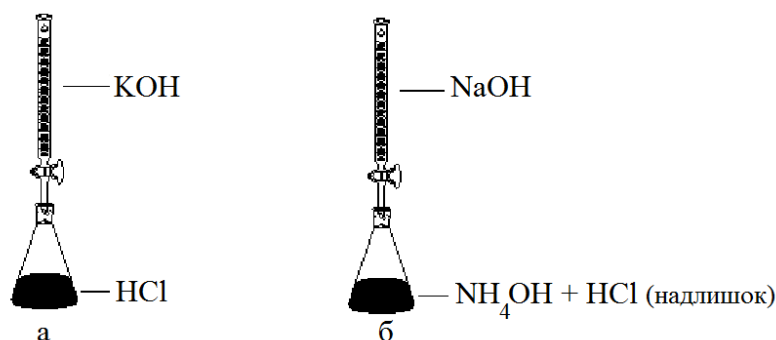


Рис. 34. Способи титрування в алкаліметрії: а - пряме; б- зворотне

Задача 13. Обчислити $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$, якщо до $10,00 \text{ см}^3$ цього розчину добавили $30,00 \text{ см}^3$ $0,1371 \text{ M}$ розчину HCl . На титрування залишку розчину HCl витратилось $23,50 \text{ см}^3$ $0,1483 \text{ M}$ розчину NaOH .

Дано:

$$\begin{aligned} V_{\text{NH}_4\text{OH}} &= 10,00 \text{ см}^3 \\ V_{\text{HCl}} &= 30,00 \text{ см}^3 \\ c_{\text{HCl}} &= 0,1371 \text{ M} \\ V_{\text{NaOH}} &= 23,50 \text{ см}^3 \\ c_{\text{NaOH}} &= 0,1483 \text{ M} \end{aligned}$$

$c_{\text{NH}_4\text{OH}} - ?$

Розв'язок

$$c_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{0,1371 \cdot 30,00 - 0,1483 \cdot 23,50}{10,00} = 0,0628 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,0628 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$

8. Аналіз досліджуваної речовини.

а). Метод піпеткування. Наприклад, точну наважку (m , g) досліджуваної речовини – борної кислоти (H_3BO_3), відважену на аналітичних терезах,

поміщають у вимірювальну колбу і готують розчин. Піпеткою приливають аліквоту приготовленого розчину в колбу Ерленмейєра, додають 3 краплі фенолфталеїну і титрують досліджуваний розчин кислоти розчином лугу КОН тричі.

$$w(\%)_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot E_{\text{H}_3\text{BO}_3} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{H}_3\text{BO}_3}}$$

б). *Метод окремих наважок.* Наприклад, аліквоту ($q - \text{см}^3$) H_2SO_4 поміщають у колбу для титрування і титрують розчином лугу 1 раз. Обчислюють вміст кислоти у пробі:

$$w(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 100\%}{1000 \cdot q_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

Задача 14. Обчислити $T_{\text{KOH/HCl}}$, якщо $T_{\text{KOH/HNO}_3} = 0,00498 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок:

Дано:

$$\frac{T_{\text{KOH/HNO}_3} = 0,00498 \text{ г/см}^3}{T_{\text{KOH/HCl}} - ?}$$

$$T_{\text{KOH/HNO}_3} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot E_{\text{HNO}_3}}{1000}$$

$$1). c_{\text{KOH}} = \frac{T_{\text{KOH/HNO}_3} \cdot 1000}{E_{\text{HNO}_3}} = \frac{0,00498 \cdot 1000}{63} = 0,0790 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

$$2). T_{\text{KOH/HCl}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot E_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,0790 \cdot 36,5}{1000} = 0,0288 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $T_{\text{KOH/HCl}} = 0,0288 \text{ (г/см}^3\text{)}.$

9. Застосування методу – для встановлення точної концентрації розчинів: хлоридної, сульфатної, борної та інших кислот; кислих солей, солей, що гідролізують з $\text{pH} < 7$.

Завдання для самостійної роботи.

1. $20,80 \text{ см}^3$ розчину KOH з $T_{\text{KOH}} = 0,02563 \text{ г/см}^3$ відтитрували $15,00 \text{ см}^3$ розчину HCl. Обчислити молярну концентрацію розчину ЛЗ - HCl.
2. Обчислити титр ЛЗ - H_3BO_3 , якщо на титрування $10,00 \text{ см}^3$ цього розчину витратилось: 11,5; 11,3; 11,3 см^3 розчину KOH з титром - $0,0072 \text{ г/см}^3$.
3. Обчислити $T_{\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4}$, якщо $T_{\text{NaOH/HNO}_3} = 0,02262 \text{ г/см}^3$.
4. 2 см^3 60% розчину HNO_3 ($\rho = 1,367 \text{ г/см}^3$) розчинили у вимірювальній колбі місткістю $200,00 \text{ см}^3$. На титрування $20,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ M}$ розчину NaOH з $K = 1,03$ витратили $25,00 \text{ см}^3$ приготовленого розчину HNO_3 . Обчислити масову частку (%) HNO_3 у досліджуваній кислоті.
5. Обчислити c , T , m , $w(\%)$ досліджуваного розчину ЛЗ - NH_4OH , якщо на титрування $10,00 \text{ см}^3$ цього розчину витратили: 11,5; 11,4; 11,5 см^3 $0,2 \text{ M}$ розчину HCl ($K = 1,041$).
6. Обчислити масу (g) нітратної кислоти у зразку, якщо на титрування витратили $22,0 \text{ см}^3$ $0,1204 \text{ M}$ розчину натрій гідроксиду.
7. На титрування $20,0 \text{ см}^3$ розчину CH_3COOH витратили $9,8 \text{ см}^3$ $0,1631 \text{ M}$ розчину KOH. Обчислити $w(\%)$ CH_3COOH .
8. Яку наважку NaOH необхідно взяти, щоб на її титрування витрачалось $22,00 \text{ см}^3$ розчину HCl ($T_{\text{HCl/NaOH}} = 0,003514 \text{ г/см}^3$)?
9. Розрахувати масові частки NaOH та Na_2CO_3 в каустичній соді, якщо з $40,10 \text{ г}$ каустичної соди приготували 1 дм^3 розчину і на титрування $25,00 \text{ см}^3$ цього розчину в присутності метилового оранжевого витрачено $23,15 \text{ см}^3$ $1,022 \text{ M}$ розчину HCl. Якщо до $25,00 \text{ см}^3$ розчину каустичної соди додати розчин BaCl_2 і отриману суміш титрувати в присутності фенолфталеїну, то витрачається $22,55 \text{ см}^3$ розчину HCl.
10. Розрахуйте об'єм нітратної кислоти, що містить 35,16% (ваг.) HNO_3 , яка необхідна для приготування 500 см^3 $0,25 \text{ M}$ розчину нітратної кислоти.

8.2. МЕТОДИ РЕДОКСИМЕТРІЇ (ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ)

Окисно-відновне титрування (редоксиметрія – red, ox) — група титриметричних методів аналізу, що базуються на використанні окисно-відновних процесів, які є найбільш поширеними та універсальними методами і дозволяють визначати кількісний вміст неорганічних і органічних фармацевтичних препаратів, переважна більшість яких є потенційними відновниками. Залежно від властивостей титранту розрізняють оксидиметрію та редуктометрію.

Оксидиметрія — метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників (перманганатометрія, броматометрія, хроматометрія, йодометрія тощо).

Редуктометрія — метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників (йодометрія, нітритометрія, аскорбінометрія, ферометрія тощо).

Методами оксидиметрії визначають кількісний вміст окисників і відновників, які в точці еквівалентності повинні бути повністю відновлені або окиснені титрантами. Точка еквівалентності фіксується специфічними індикаторами (крохмалем), оксид-індикаторами (дифеніламіном) або безіндикаторним методом.

Крива титрування в методах оксидиметрії виражає залежність зміни потенціалу системи (E) від об'єму (V) добавленого титранту (рис. 35).

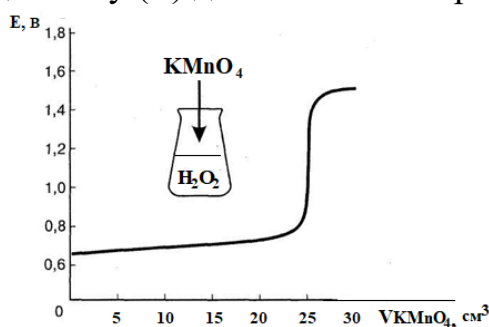


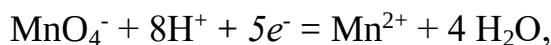
Рис. 35. Крива титрування оксидиметрії

Еквівалентна маса окисників і відновників

Еквівалентна маса (E , $M_{\text{екв}}$) окисника або відновника залежить від числа електронів n , що приєднується або віддається в ході реакції і чисельно дорівнює відношенню молярної маси речовини до числа приєднаних або втрачених електронів (n)

$$M_{\text{екв}}(X) = \frac{M(X)}{n}$$

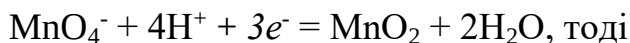
Наприклад, в кислотному середовищі іони MnO_4^- відновлюється до Mn^{2+} -іонів згідно реакції:



Тому еквівалентна маса калій перманганату в цій реакції дорівнює 1/5 молярної маси:

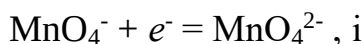
$$E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

В нейтральному або слабкокислому середовищі відновлення відбувається до манган(IV) оксиду - MnO_2 :



$$E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г/моль}$$

В лужному середовищі перманганат-іон відновлюється до манганат-іону MnO_4^{2-} за реакцією:



$$E(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) = 158,03 \text{ г/моль}$$

Вимоги до хімічних реакцій окисно-відновного титрування:

1. Реакції повинні протікати до кінця, стехіометрично.
2. Реакції повинні відбуватись швидко (для прискорення створюють певну величину рН, нагрівають розчин, використовують каталізатор).
3. Продукти реакції повинні бути певного хімічного складу.
4. Чітко фіксуватись точка еквівалентності.
5. Відсутність побічних продуктів.

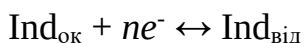
Класифікація методів окисно-відновного титрування:

- Перманганатометрія (титрант – KMnO_4).
- Йодометрія (титранти – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, I_2).
- Цериметрія (титрант – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$).
- Нітритометрія (титрант - NaNO_2).
- Дихроматометрія (титрант - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).
- Броматометрія (титрант – KBrO_3).
- Ванадатометрія (титрант – NH_4VO_3).
- Йодатометрія (титрант – KIO_3).
- Аскорбінометрія (титрант – аскорбінова кислота).
- Титанометрія (титрант - TiCl_3).

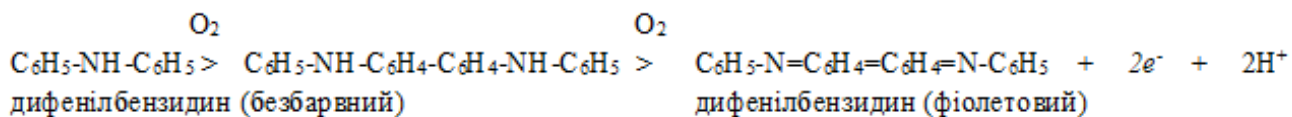
Індикатори в методах окисно-відновного титрування

1. Індикатори, що вступають у специфічну взаємодію з окисником або відновником. Наприклад, *крохмаль* в присутності йоду утворює з ним адсорбційно-комплексні сполуки синього кольору; *тіоціанат-іон* (NCS^-)-утворює з Fe^{3+} комплекси $[\text{FeNCS}]^{2+}$ або $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$ червоного кольору.

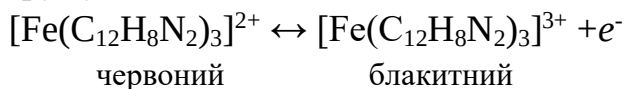
2. Індикатори, в яких зміна забарвлення пов'язана з величиною редокс потенціалу розчину, який титрують. Їх називають окисно-відновними або редокс-індикаторами (оборотні, необоротні). *Редокс-індикатори* – це речовини, які здатні зворотньо окиснюватись і відновлюватись, при цьому окиснена і відновлена форми їх мають різне забарвлення. Потенціал таких індикаторів залежить від співвідношення їх окисненої і відновленої форм:



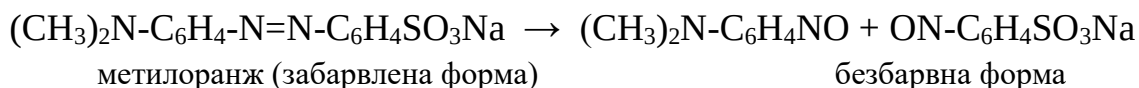
Наприклад, *дифеніламін* – безбарвна речовина, яка під час окиснення переходить у безбарвну форму дифенілбензидина, яка окиснюється із зміною структури молекули і набуває фіолетового забарвлення.



Окисно-відновний індикатор *фероїн* – комплексна сполука о-фенантроліну з іонами феруму(II) червоного кольору. Під час окиснення фероїн утворює комплексну сполуку феруму(III), яка має блідо-блакитне забарвлення.



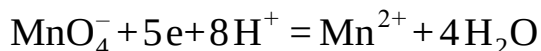
Цей індикатор використовують під час титрування сильними окисниками KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Дифеніламін і фероїн відносяться до оборотних окисно-відновних індикаторів. В редоксиметрії використовують також *необоротні* окисно-відновні індикатори (метиловий оранжевий, метиловий червоний, конго червоний та ін.), які в точці еквівалентності необоротно окиснюються надлишком окисника і змінюють своє забарвлення.



В методах редоксиметрії можливе *безіндикаторне титрування*. Наприклад, під час окиснення різних відновників перманганатом у кислотному середовищі (перманганатометрія). В цьому випадку фіолетове забарвлення MnO_4^- -іону зникає за рахунок відновлення його до майже безбарвного Mn^{2+} -іону. Без індикатору також можна титрувати відновники розчином йоду (йодометрія). В цьому випадку темно-буре забарвлення I_2 зникає в результаті відновлення до блідо-жовтого іону I^- .

8.2.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

1. Основне рівняння методу – забарвлені у малиновий колір іони робочого розчину KMnO_4 при титруванні в кислотному середовищі відновлюються відновниками і знебарвлюються до йонів Mn^{2+} :



2. Титрант — 0,1 (0,05) моль-екв/дм³ розчин **KMnO_4** .

Способи приготування титранту:

- ✓ із фіксаналу;
- ✓ із приблизної наважки (KMnO_4 містить домішки і є речовиною світлочутливою).

Задача 15. Приготувати 0,5 дм³ 0,1 М розчину KMnO_4 .

Розв'язок: $\text{K}^+ \text{Mn}^{7+} \text{O}_4^{2-} \xrightarrow{+5e^-} \text{Mn}^{2+} \text{S}^{6+} \text{O}_4^{2-}$

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{39 + 55 + 16 \cdot 4}{5} = 31,6$$

$$m = c_{\text{екв}} \cdot E \cdot V_{\text{м.к}} (\text{дм}^3) = 0,1 \cdot 31,61 \cdot 0,500 = 1,5805 \text{ г.}$$

Методика приготування розчину:

Наважку KMnO_4 масою 1,58 г відважують на технічних терезах (електронних вагах), переносять у вимірювальну колбу місткістю 500,00 см³ і розчиняють у воді. Доводять водою об'єм вмісту колби до риски за *верхнім* меніском (розчин кольоровий). Приготовлений розчин зберігають у посуді з темного скла в темному місці впродовж 7-10 діб для завершення перебігу окисно-відновних реакцій у титранті. Приготовлений розчин KMnO_4 має приблизну концентрацію і є *розчином з установленим титром*, оскільки його точний титр установлюють за допомогою розчину стандартної речовини – оксалатної кислоти.

3. Стандартні речовини: оксалатна (щавлева) кислота - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та її солі, сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, калій йодат KIO_3 , калій гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Способи приготування стандартних розчинів:

- ✓ із фіксаналу;
- ✓ із точної наважки.

Задача 16. Приготувати 100,00 см³ 0,1 М розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ із $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

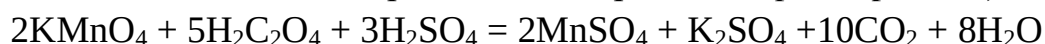
Розв'язок: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{3+} \text{O}_4^{2-} \xrightarrow{-2e^-} 2\text{C}^{4+} \text{O}_2^{2-}$ $E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 63,04$;

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,1 \cdot 63,04 \cdot 100}{1000} = 0,6304 \text{ г}$$

Методика приготування розчину. Наважку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,6304 г відважують у посуді (бюксі, склі) спочатку на технохімічних, а потім аналітичних терезах (електронних вагах) і готують розчин у вимірювальній колбі місткістю 100 см³. Приготовлений розчин має точну концентрацію, тому він є розчином з *приготовленим титром*, або *первинним стандартом*.

4. Стандартизація титранту. Хімізм, обчислення.

Титрують *гарячий* розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у присутності 2М розчину H_2SO_4 розчином KMnO_4 до появи блідо-рожевого забарвлення *тричі*. (рис. 36).



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

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{C_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} \cdot E_{\text{KMnO}_4}}{1000}$$

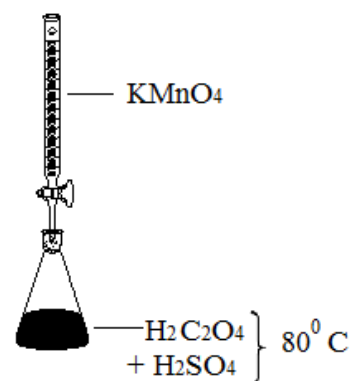


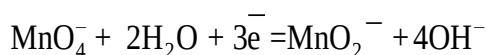
Рис. 36. Стандартизація титранту KMnO_4

5. Індикатор в методі не використовується, його роль виконує забарвлений робочий розчин KMnO_4 , який після повного свого відновлення (в кінці титрування) забарвлює розчин у колбі в *блідо-рожевий колір*. Перші краплини розчину калій перманганату знебарвлюються дуже повільно. Коли ж утвориться достатня кількість йонів Mn^{2+} , титрування йде швидше і робочий розчин можна добавляти більшими порціями.

Вміст колби (процес стандартизації титранту):

- до титрування: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;
- під час титрування: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_2 , Mn^{2+} ;
- у точці еквівалентності: CO_2 , Mn^{2+} ;
- у точці кінця титрування: CO_2 , Mn^{2+} , MnO_4^- .

6. Умови титрування: $\text{pH} < 7$, оскільки в нейтральному і лужному середовищах утворюється $\text{MnO}_2 \downarrow$ бурого кольору:



Для підкислення використовують тільки H_2SO_4 , оскільки HCl вступає в хімічну реакцію з KMnO_4 , а HNO_3 також є окисником. Для прискорення хімічної реакції розчин $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і H_2SO_4 нагрівають до 80°C .

7. Способи титрування.

а) *Пряме* — для аналізу відновників: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , Fe(II) , H_2O_2 ,

б) *Зворотне* — для аналізу окисників: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , PbO_2 та ін..

Задача 17. Обчислити концентрацію $\text{KMnO}_{4(1)}$, якщо до $10,00 \text{ см}^3$ цього розчину добавили $25,00 \text{ см}^3$ $0,1020$ моль-екв/дм³ розчину $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. На титрування залишку розчину $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ витратилось $8,50 \text{ см}^3$ $0,0968$ моль-екв/дм³ робочого розчину $\text{KMnO}_{4(2)}$ (рис. 37):

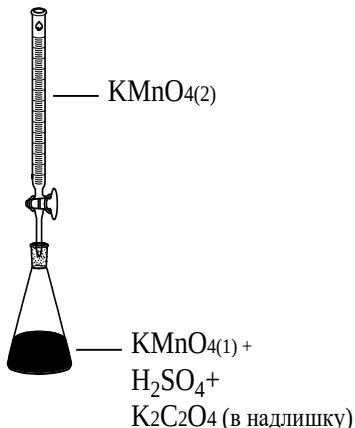
<i>Дано:</i> $V_{\text{KMnO}_{4(1)}} = 10,00 \text{ см}^3$ $V_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 25,00 \text{ см}^3$ $c_{(1/2 \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 0,1020 \text{ M}$ $V_{\text{KMnO}_{4(2)}} = 8,50 \text{ см}^3$ $c_{(1/5 \text{ KMnO}_4)(2)} = 0,0968 \text{ M}$ $c_{\text{KMnO}_{4(1)}} - ?$	<i>Розв'язок:</i> 
---	--

Рис. 37. Зворотне титрування в перманганатометрії

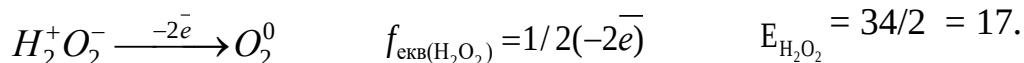
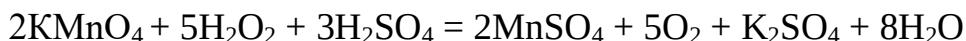
$$c_{\text{KMnO}_{4(1)}} = \frac{c_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} - c_{\text{KMnO}_{4(2)}} \cdot V_{\text{KMnO}_{4(2)}}}{V_{\text{KMnO}_{4(1)}}}$$

$$c_{\text{KMnO}_{4(1)}} = \frac{0,1020 \cdot 25 - 0,0968 \cdot 8,50}{10,00} = 0,1727 \text{ (моль-екв/дм}^3\text{)}$$

Відповідь: $c_{\text{KMnO}_{4(1)}} = 0,1727$ моль-екв/дм³.

8. Аналіз досліджуваної речовини.

Метод піпеткування. Аліквоту досліджуваного розчину H_2O_2 переносять піпеткою у вимірювальну колбу, розбавляють водою і титрують за наявності 2M розчину H_2SO_4 розчином KMnO_4 до появи блідо-рожевого забарвлення *тричі* (розчин H_2O_2 не нагрівають).



Задача 18. 5,00 см³ лікарського препарату Н₂О₂ розчинили у вимірjuвальній колбі місткістю 100,00 см³ водою. На титрування 10,00 см³ розбавленого розчину витратили 9,00 см³ розчину КМnО₄ з титром 0,00325 г/см³. Обчислити ω(%) Н₂О₂ у зразку.

<i>Дано:</i> $q_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,00 \text{ см}^3$ $V_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{м.к.})} = 100,00 \text{ см}^3$ $V_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{мін.})} = 10,00 \text{ см}^3$ $V_{\text{KMnO}_4} = 9,0 \text{ см}^3$ $T_{(\text{KMnO}_4)} = 0,00325 \text{ г / см}^3$ $\omega(\%)_{\text{H}_2\text{O}_2} - ?$	<i>Розв'язок:</i> $\omega(\%)_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot E_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{м.к.})} \cdot 100\%}{V_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{мін.})} \cdot 1000 \cdot q_{\text{H}_2\text{O}_2}}$ $1) \cdot c_{(\text{KMnO}_4)} = \frac{T \cdot 1000}{E}$
---	---

$$c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{0,00325 \cdot 1000}{31,6} = 0,1028 \text{ моль - екв / дм}^3$$

$$2) \omega(\%)_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{0,1028 \cdot 9 \cdot 17 \cdot 100 \cdot 100\%}{10 \cdot 1000 \cdot 5} = 3,15\%$$

Відповідь: ω(H₂O₂) = 3,15%

Задача 19. Наважку масою 0,1214 г (NH₄)₂C₂O₄ розчинили у воді. На титрування отриманого розчину витратилось 15,8 см³ 0,1 М (f_{екв}=1/5) розчину КМnО₄ (K = 1,04). Обчислити вміст амоній оксалату в зразку (*Метод окремих наважок*).

<i>Дано:</i> $m_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1214 \text{ г}$ $V_{\text{KMnO}_4} = 15,8 \text{ см}^3$ $c_{(1/5\text{KMnO}_4)} = 0,1 \text{ М}$ $K_{\text{KMnO}_4} = 1,04$ $\omega(\%)_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} - ?$	<i>наважок</i> <i>Розв'язок:</i> $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \xrightarrow{-2e^-} 2\text{C}^{4+}\text{O}_2^{2-}$ $E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 62 \text{ г/моль екв}$
---	---

$$\omega(\%)_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot K \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

$$\omega(\%)_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,1 \cdot 1,04 \cdot 15,8 \cdot 62 \cdot 100\%}{1000 \cdot 0,1214} = 83,92\%.$$

Відповідь: w(%)_{(NH₄)₂C₂O₄} = 83,92 %.

9. Застосування методу – для кількісного визначення: KMnO_4 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H_2O_2 , NO_2^- , Fe(II) , PbO_2 , сечової кислоти, ферменту каталази, йонів Ca^{2+} і K^+ у крові, окиснюваності води.

Завдання для самостійної роботи.

1. Обчислити $c_{\text{екв}}$, T приготовленого у вимірювальній колбі місткістю 100 см^3 розчину $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, якщо маса теоретична $0,3264 \text{ г}$, маса фактична $0,3421 \text{ г}$.
2. Який об'єм (см^3) $0,0491$ моль-екв/ дм^3 розчину KMnO_4 необхідний для титрування $10,00 \text{ см}^3$ $0,096$ моль-екв/ дм^3 розчину FeSO_4 ?
3. Обчислити концентрацію (c і T) розчину калій перманганату, якщо на титрування $10,00 \text{ см}^3$ $0,1032 \text{ M}$ розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ витрачається $12,65 \text{ см}^3$ розчину калій перманганату.
4. Яка маса натрій оксалату знаходиться у 100 см^3 розчину, якщо на титрування $12,00 \text{ см}^3$ цього розчину витрачається $16,75 \text{ см}^3$ $0,1062$ моль-екв/ дм^3 розчину KMnO_4 ?
5. У вимірювальній колбі ємністю $250,00 \text{ см}^3$ приготовлено розчин, що містить $0,7112 \text{ г}$ амоній оксалату. Який об'єм $0,045$ моль-екв/ дм^3 розчину калій перманганату витратиться на титрування $20,00 \text{ см}^3$ розчину амоній оксалату?
6. На титрування $25,00 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину натрій оксалату витрачається $26,60 \text{ см}^3$ розчину калій перманганату з титром - $0,005751 \text{ г/см}^3$. Обчислити масу (g) натрій оксалату, що міститься в $500,00 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину.
7. Розчин ЛЗ - H_2O_2 приготували у вимірювальній колбі місткістю $100,00 \text{ см}^3$. До аліквоти - $25,00 \text{ см}^3$ цього розчину додали 10 см^3 сульфатної кислоти і відтитрували $0,0512$ моль-екв/ дм^3 розчином калій перманганату. На титрування витратилось $20,50 \text{ см}^3$ титранту. Визначити масу (g) H_2O_2 у розчині.
8. Наважку оксалатної кислоти масою $1,0935 \text{ г}$ розчинили водою у вимірювальній колбі місткістю $100,00 \text{ см}^3$. На титрування $10,00 \text{ см}^3$ одержаного розчину витратили $12,50 \text{ см}^3$ $0,1$ моль-екв/ дм^3 розчину калій перманганату ($K=1,03$). Обчислити масову частку (%) оксалатної кислоти у досліджуваному зразку.
9. До $30,00 \text{ см}^3$ $0,1054$ моль-екв/ дм^3 розчину калій перманганату додали досліджуваний розчин натрій нітриту. Надлишок розчину калій перманганату відтитрували $0,05$ моль-екв/ дм^3 ($K=1,05$) розчином

- оксалатної кислоти; на що витратилось $14,00 \text{ см}^3$ цього розчину. Визначити масу (z) натрій нітриту у розчині.
10. Обчислити K до $0,1$ моль-екв/дм³ розчину KMnO_4 , якщо на титрування $15,5 \text{ см}^3$ $0,07$ моль-екв/дм³ розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ витратили $10,0 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 .
 11. Обчислити $c_{\text{екв}}$, T , K KMnO_4 у розчині, якщо наважку оксалатної кислоти масою $0,6201 \text{ г}$ розчинили в 100 см^3 води і на титрування $10,00 \text{ см}^3$ цього розчину витратили $12,20 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 .
 12. $5,00 \text{ см}^3$ розчину ЛЗ - H_2O_2 розчинили у воді й довели об'єм до 50 см^3 . На титрування $10,00 \text{ см}^3$ цього розчину витратили $16,00 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 ($T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,00170 \text{ г/см}^3$). Обчислити w (%) H_2O_2 .
 13. $0,9820 \text{ г}$ ЛЗ з вмістом Fe розчинили у вимірювальній колбі на 100 см^3 . На титрування $10,00 \text{ см}^3$ цього розчину витратили $15,70 \text{ см}^3$ $0,1$ моль-екв/дм³ розчину KMnO_4 ($K=1,016$). Обчислити w (%) Fe у ЛЗ.
 14. Обчислити наважку ($г$) калій перманганату для приготування 1 дм^3 $0,05$ моль-екв/дм³ розчину та титр (T) розчину KMnO_4 .

8.2.2. ЙОДОМЕТРІЯ

1. Основні рівняння методу – кількісний вміст окисників визначають за кількістю виділеного йоду, а кількісний вміст відновників визначають за кількістю поглинутого йоду:



2. Титранти – 0,1 М; 0,05 М розчини I_2 в KI і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – вторинні стандарти.

Способи приготування титрантів:

- ✓ із фіксаналу;
- ✓ із точної наважки готують робочий розчин йоду, використовуючи кристалічний йод, очищений сублімацією (кристали йоду розчиняють спочатку в 40% розчині KI , а потім у воді);
- ✓ із приблизної наважки (йод світлочутливий, леткий; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ здатен легко при зберіганні втрачати частину кристалізаційної води, його водні розчини є нестійкі та здатні змінювати свою концентрацію під впливом CO_2 повітря).

Задача 20. Приготувати 200,00 см³ 0,1 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ із $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Розв'язок. $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{-1\text{e}^-} \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \qquad c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = c_{\text{екв}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$;

$$E(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 23 \cdot 2 + 32 \cdot 2 + 16 \cdot 3 + 5 \cdot 18 = 248.$$

Обчислення наважки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$m = c_{\text{екв}} \cdot E \cdot V_{\text{м.к}} = 0,1 \cdot 248 \cdot 0,200 = 4,96 \text{ г}$$

Методика приготування розчину. Наважку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 4,96 г відважують на технічних терезах, переносять у колбу місткістю 200,00 см³ і розчиняють у воді. Добавляють до розчину Na_2CO_3 , доводять водою об'єм вмісту колби до позначки, розчин перемішують. Зберігають розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у бутлях, захищених від карбон діоксиду трубкою з натронним вапном, щоб уникнути розкладання тіосульфату. Приготовлений розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ витримують 7-10 діб.

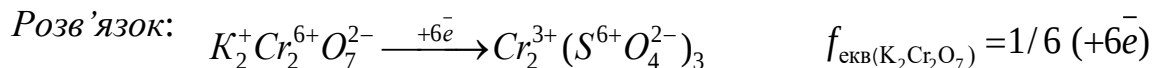
Робочий розчин йоду зберігають у посуді з темного скла в темному місці.

3. Стандартні речовини – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для стандартизації робочого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; As_2O_3 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) – для стандартизації робочого розчину йоду.

Приготування первинного стандартного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

- ✓ із фіксаналу;
- ✓ із точної наважки.

Задача 21. Приготувати 100,00 см³ 0,1 моль-екв/дм³ розчину K₂Cr₂O₇.

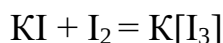
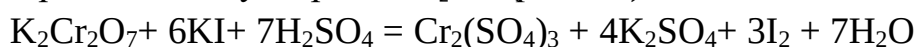


$$E(K_2Cr_2O_7) = (39,09 \cdot 2 + 51,99 \cdot 2 + 15,99 \cdot 7) : 6 = 49,04$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = 0,1 \cdot 49,04 \cdot 0,1 = 0,4904 \text{ г}$$

Методика приготування розчину. Наважку K₂Cr₂O₇ масою 0,4904 г зважують у посуді (бюксі, склі) спочатку на технохімічних, а потім на аналітичних терезах і готують розчин у вимірювальній колбі місткістю 100 см³. Доводять об'єм вмісту колби до риски водою за *верхнім меніском* (розчин має забарвлення).

4. Стандартизація Na₂S₂O₃. Хімізм, обчислення. У колбу з притертим корком поміщають розчини KI, H₂SO₄, K₂Cr₂O₇ і ставлять на 5 хв. у темне місце для проходження хімічної реакції, внаслідок якої виділяється йод, що частково розчиняється в розчині KI з утворенням [I₃]⁻ (рис. 38):



Через 5 хв. водою з промивалки зі стінок колби і корка змивають кристали йоду в колбу. Титрують бурий розчин йоду розчином Na₂S₂O₃ до появи солом'яного кольору. Після цього додають 3 краплі розчину крохмалю і продовжують титрувати синій розчин до появи блідо-зеленого забарвлення (через наявність йонів Cr³⁺ у розчині).

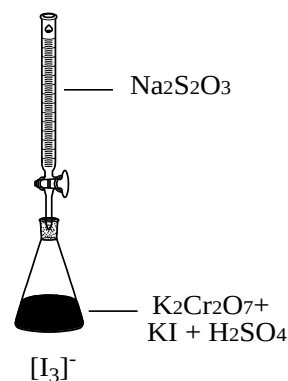
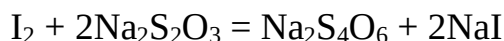


Рис. 38. Стандартизація титранту Na₂S₂O₃ (титрування замісника)



$$c_{\text{екв}Na_2S_2O_3} = \frac{c_{\text{екв}K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

Стандартизація титранту Na₂S₂O₃ є прикладом способу титрування *замісника*, оскільки титрують *продукт хімічної реакції* — йод.

Стандартизацію робочого розчину йоду виконують за допомогою титрованого розчину Na₂S₂O₃ (вторинного стандарту). Для цього у колбу Ерленмейера піпеткою відмірюють розчин йоду і титрують його розчином Na₂S₂O₃ до знебарвлення:

$$c_{\text{екв}I_2} = \frac{c_{\text{екв}Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}}$$

Для стандартизації розчину йоду використовують також первинну стандартну речовину - As_2O_3 .

5. Індикатор (специфічний) — **розчин крохмалю**. Крохмаль добавляють в кінці титрування — після того, як бурий розчин йоду набуде солом'яного забарвлення. *Аналітичний сигнал: синє забарвлення розчину йоду з крохмалем зникає*. Можна титрувати і без індикатору (до знебарвлення йоду — якщо титрують робочим розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ або до появи світло-жовтого забарвлення — коли титрують робочим розчином йоду).

Вміст колби (при дослідженні розчину йоду робочим розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):

- до титрування: $[\text{I}_3]^-$;
- під час титрування: $[\text{I}_3]^-$, I^- ;
- у точці еквівалентності: I^-
- у точці кінця титрування: I^-

6. Умови титрування:

- а) нейтральне або слабокислотне середовище;
- б) на холоді (при нагріванні йод випаровується);
- в) при виділенні йоду реакційну суміш тримають у темному місці.

7. Способи титрування (рис.39). *Пряме* — для аналізу відновників, використовуючи робочий розчин йоду або для аналізу розчину йоду робочим розчином натрій тіосульфату ($\text{pH} \approx 7$). *Замісника* — для аналізу окисників, коли титрують продукт хімічної реакції - йод ($\text{pH} < 7$).

Зворотне. Наприклад, до розчину аскорбінової кислоти, яка є відновником, додають відому кількість йоду у надлишку за рівнянням реакції:



Надлишкову кількість йоду, який не прореагував, титрують розчином натрій тіосульфату відомої концентрації.

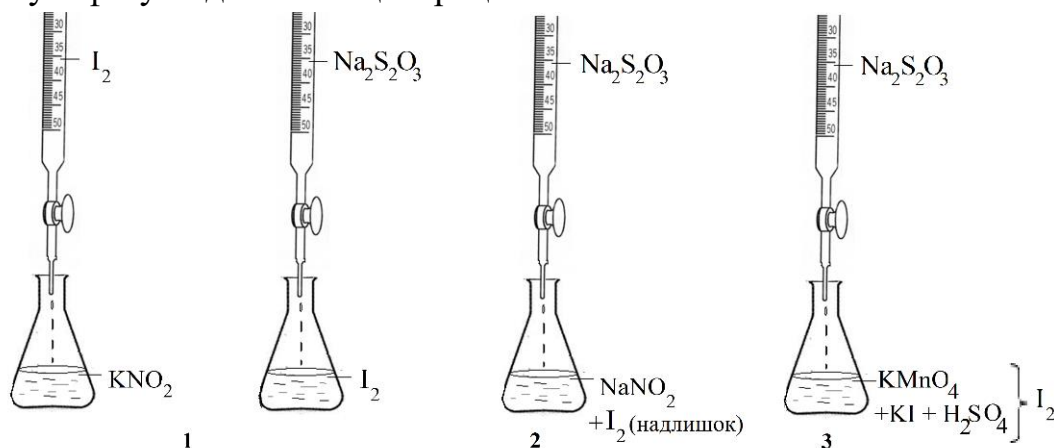


Рис.39. Способи титрування в йодометрії:

1- пряме; 2 – зворотне; 3 – замісника

Задача 22. Обчислити вміст $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, якщо до $15,00 \text{ см}^3$ цього розчину добавили $20,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ M}$ ($f_{\text{екв}} = 1/2$) з $K = 1,2$ розчину йоду. На титрування залишку розчину йоду витратилось $11,50 \text{ см}^3$ $0,0859 \text{ M}$ робочого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Дано:

$$q_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 15,00 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{I}_2} = 20,00 \text{ см}^3$$

$$c_{(1/2\text{I}_2)} = 0,1 \text{ M}$$

$$K_{\text{I}_2} = 1,2$$

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 11,50 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,0859 \text{ M}$$

$$\omega(\%)_{\text{Na}_2\text{SO}_3} - ?$$

Розв'язок:

$$1) c_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{c_{\text{I}_2} \cdot K_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} - c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{0,1 \cdot 1,2 \cdot 20,00 - 0,0859 \cdot 11,5}{15,00} = 0,0941 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

$$2) \omega(\%)_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot E_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot 100\%}{1000 \cdot q_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}$$



$$\omega(\%)_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{0,0941 \cdot 63 \cdot 15 \cdot 100\%}{1000 \cdot 15} = 0,59\%$$

Відповідь: $\omega_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,59\%$.

8. Аналіз досліджуваної речовини

Метод піпеткування. Наприклад, титрують розбавлену у вимірювальній колбі аліквоту розчину йоду титрантом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до знебарвлення *тричі*.

$$w(\%)_{\text{I}_2} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{сер}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot E_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{м.к}(\text{I}_2)} \cdot 100\%}{V_{\text{піп}(\text{I}_2)} \cdot q_{\text{I}_2} \cdot 1000}$$

$$f_{\text{екв}(\text{I}_2)} = 1/2 (+2e^-) \quad E_{\text{I}_2} = (127 \cdot 2) : 2 = 127$$

Метод окремих наважок.

Задача 23. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою $1,0142 \text{ г}$ розчинили у воді і добавили до нього розчин KI . На титрування виділеного йоду витратилось $31,5 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ M}$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Обчислити масову частку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у зразку.

Дано:

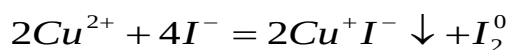
$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 1,0142 \text{ г}$$

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 31,5 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \text{ М}$$

$$\omega(\%)_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = ?$$

Розв'язок:



$$f_{\text{екв}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = 1$$

$$E_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 64 + 32 + 16 \cdot 4 + 18 \cdot 5 = 250$$

$$\omega(\%)_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot E_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\omega(\%)_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 31,5 \cdot 100\%}{1000 \cdot 1,0142} = 77,65\%$$

Відповідь: $w(\%)_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 77,65\%$.

9. Застосування методу – для кількісного визначення йоду, аскорбінової кислоти, As (III), Sb (III), Sn (II), H₂S, Na₂S₂O₃, SO₃²⁻, Cu (II), NO₂⁻, формальдегіду, ацетону, спирту, вмісту глюкози в крові тощо.

Завдання для самостійної роботи.

1. На 1,0256 г Na₂S₂O₃ · 5 H₂O, розчиненого у воді, витратилось 15,3 см³ 0,1 М (K = 0,988) розчину йоду. Обчислити масову частку (%) безводної солі.
2. Обчислити $c_{\text{екв}}$, T, K ЛП - йоду у розчині, на титрування 10,00 см³ якого витратили 12,70 см³ 0,1093 М розчину натрій тіосульфату.
3. Обчислити масову частку (%) Na₂S₂O₃ у наважці масою 1,4985 г, розчиненій у колбі місткістю 100 см³. На титрування 20,00 см³ цього розчину витратили 13,7 см³ 0,1 моль-екв/дм³ (K=1,09) розчину йоду.
4. Яка масова частка (%) йоду в настоянці йоду, якщо на титрування 15,00 см³ препарату витратили 25,80 см³ 0,05 М (K = 0,77) розчину Na₂S₂O₃?
5. Обчислити масу (г) наважки калій дихромату у розчині, якщо при добавлянні до нього надлишку KI і H₂SO₄ на титрування виділеного йоду витратили 14,3 см³ 0,1 М розчину Na₂S₂O₃.
6. До 30,00 см³ 0,1173 М ($f_{\text{екв}}=1/5$) розчину KMnO₄ добавили H₂SO₄ і надлишок KI. На титрування виділеного йоду витратили 32,6 см³ розчину Na₂S₂O₃. Обчислити $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ і $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$.
7. Наважку калій дихромату масою 0,1108 г розчинили у воді, добавили сульфатну кислоту і калій йодид. Йод, що виділився, відтитрували

- робочим розчином натрій тіосульфатом, якого витратилося $18,70 \text{ см}^3$. Обчислити молярну концентрацію і титр робочого розчину натрій тіосульфату.
8. Наважку калій дихромату масою $2,2408 \text{ г}$ розчинили у вимірювальній колбі місткістю $250,00 \text{ см}^3$. До $15,00 \text{ см}^3$ одержаного розчину додали сульфатну кислоту і калій йодид. Йод, що виділився відтитрували робочим розчином натрій тіосульфату, якого витратилося $14,75 \text{ см}^3$. Обчислити: c , T і K розчину натрій тіосульфату.
 9. Яка маса (g) хлору (Cl_2) міститься в 1 дм^3 хлорної води, якщо на титрування йоду, який виділяється з 25 см^3 її при дії KI , використано $18,50 \text{ см}^3 0,1260 \text{ моль/дм}^3$ розчину натрій тіосульфату?
 10. Яка маса (g) $\text{I}_2 - \text{HCl}$ міститься в 100 см^3 розчину хлоридної кислоти, якщо на титрування йоду, що виділився з $15,00 \text{ см}^3$ розчину суміші $\text{KIO}_3 + \text{KI}$ витрачено $15,00 \text{ см}^3 0,0187 \text{ моль/дм}^3$ розчину натрій тіосульфату?
 11. Визначити масову частку (%) $\text{I}_2 - \text{аскорбінової кислоти} (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$, якщо на титрування наважки масою $0,2316 \text{ г}$ витрачено $13,45 \text{ см}^3 0,1061 \text{ моль-екв/дм}^3$ розчину йоду.
 12. На наважку $\text{I}_2 - \text{йоду}$ масою $0,1125 \text{ г}$ було витрачено $32,60 \text{ см}^3$ розчину натрій тіосульфату. Обчислити титр (T) розчину натрій тіосульфату.

8.3. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ

Методи осадження – об'ємні методи кількісного аналізу, засновані на використанні хімічних реакцій осадження. У цих методах досліджувані іони утворюють з титрантами малорозчинні сполуки сталого складу. Точність методів залежить від повноти осадження і встановлення точки еквівалентності.

Вимоги до реакцій в методах осадження:

1. Досліджувана речовина повинна бути добре розчинна у воді та утворювати іон, який би був активним у реакції осадження.
2. Одержаний у реакції осад повинен бути нерозчинним ($K_s^\circ < 10^{-8}$).
3. Результати титрування не повинні спотворюватися явищами адсорбції (співосадження).
4. Утворення осаду повинно відбуватися швидко, без побічних реакцій.
5. Точка еквівалентності повинна чітко фіксуватись.

Класифікація методів осаджувального титрування:

- Аргентометрія (титрант AgNO_3).
- Меркурометрія (титрант $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).
- Тіоціанатометрія (титрант NH_4NCS).
- Сульфатометрія (титранти: H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2).
- Гексаціанофератометрія (титрант $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Крива титрування методів осадження будується в координатах, які показують зміну концентрації визначуваного іона в залежності від об'єму доданого титранта (рис. 40). Чим більший стрибок титрування на кривій, тим ширші можливості для вибору відповідного індикатора.

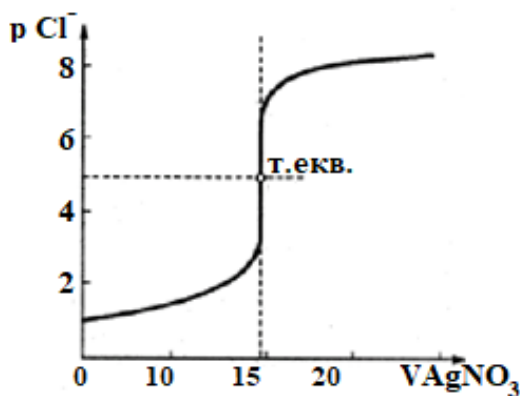


Рис. 40. Крива титрування методу осадження

Фактори, які впливають на величину стрибка титрування:

1. *Концентрація розчинів титранту і визначуваного іона.* Чим вищі концентрації, тим більший стрибок титрування.
2. *Розчинність осаду, який утворюється в процесі титрування.* Чим менша розчинність, тим більший стрибок титрування.
3. *Температура.* Чим вища температура, тим більша розчинність осаду і тим менший стрибок титрування. Титрування проводять при кімнатній температурі.

Способи фіксування кінцевої точки титрування в методах осадження

Кінець титрування в методах осадження можна визначати за допомогою індикаторів, а також без них. Тому методи поділяють на безіндикаторні та індикаторні. До безіндикаторних методів належать: метод титрування до точки просвітління (Гей-Люссака) і метод однакового помутніння.

Метод Гей-Люссака називається методом просвітління. При титруванні, наприклад, бромідів до досліджуваного розчину приливають з бюретки малими порціями стандартний розчин аргентум нітрату. При цьому утворюється сирний осад, розчин стає каламутним. Наступну порцію розчину аргентум нітрату додають лише після того, як розчин над осадом трохи світлішає. Приливання з бюретки стандартного розчину закінчують у той момент, коли наступна порція розчину, що приливається, не викликає утворення нових порцій осаду. У цей момент розчин, що титрується, повністю просвітлюється і стає прозорим внаслідок коагуляції в точці еквівалентності.

Метод однакового помутніння можна використовувати при визначенні хлоридів розчином аргентум нітрату. Для цього відбирають дві однакові проби розчину наприкінці титрування і додають в одну з них розчин AgNO_3 , в іншу – розчин NaCl такої ж концентрації. Якщо розчин недотитрований і в ньому знаходиться надлишок хлорид-іонів, то помутніння під час додавання AgNO_3 буде більшим, ніж при додаванні NaCl . Якщо, навпаки, розчин перетитрований, то NaCl викличе більше помутніння, ніж AgNO_3 . Титрування закінчують коли одержують однакові інтенсивності помутніння обох проб. Це дуже точний спосіб, але потребує навичок у роботі.

Загальних індикаторів методів осадження немає. Їх вибирають залежно від умов і порядку титрування. При застосуванні методу осадження індикаторами можуть бути речовини, які біля точки еквівалентності утворюють забарвлені розчинні або малорозчинні сполуки, або адсорбційні забарвлені речовини.

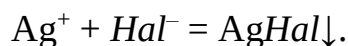
Індикатори поділяють на дві групи: індикатори-реагенти, адсорбційні індикатори. До індикаторів-реагентів відносять калій хромат, залізо-амонійні галуни та інші. Сутність їхньої дії полягає у тому, що вони так само, як і

досліджуваний розчин, взаємодіють з робочим розчином з утворенням осадів, забарвлення яких відрізняється від основного осаду або розчину. Крім забарвлення, цей осад повинен мати більшу розчинність, ніж основний осад (тобто утворюватись пізніше). З цих способів найбільше практичне застосування мають метод Мора і Фольгарда.

Дія флюоресцеїну, еозину як адсорбційних індикаторів основана на тому, що у точці еквівалентності індикатор адсорбується на поверхні осаду, надаючи йому відповідне забарвлення. Такі індикатори застосовують у тих випадках, коли осад, що утворюється не має власного забарвлення. До таких способів титрування належить метод Фаянса.

8.3.1. АРГЕНТОМЕТРИЯ (метод Мора)

1. Основне рівняння методу – кількісний вміст галогенідів (Cl^- , Br^-) визначають за кількістю титранту AgNO_3 , який їх осаджує:



2. Титрант — 0,05 М; 0,03 М розчин AgNO_3 , вторинний стандартний розчин.

Способи приготування титранту:

- ✓ із фіксаналу;
- ✓ із приблизної наважки (світлочутлива речовина);
- ✓ із точної наважки хімічно-чистого реактиву (концентрація речовини у такому розчині з часом змінюється).

Розчин AgNO_3 зберігають у посуді з темного скла в темному місці.

$$f_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) = 1; \quad c_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) = c_{\text{AgNO}_3}; \quad E_{\text{AgNO}_3} = 169,87 \text{ г/моль}$$

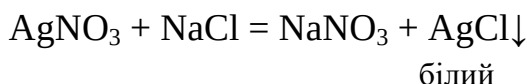
3. Стандартна речовина — NaCl , KCl .

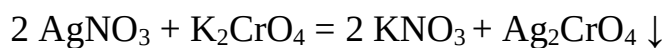
Методика приготування стандартного розчину. Розчин NaCl готують із точної наважки, відваженої на аналітичних терезах і розчиненої у вимірювальній колбі.

$$f_{\text{екв}}(\text{NaCl}) = 1; \quad c_{\text{екв}}(\text{NaCl}) = c_{\text{NaCl}}; \quad E_{\text{NaCl}} = 22,99 + 35,45 = 58,44 \text{ г/моль}.$$

4. Стандартизація робочого розчину AgNO_3 (рис. 41).

Титрують розчин NaCl розчином AgNO_3 до появи цегляно-червоного відтінку *тричі*





цегляно-червоний

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{сер}(\text{AgNO}_3)}}$$

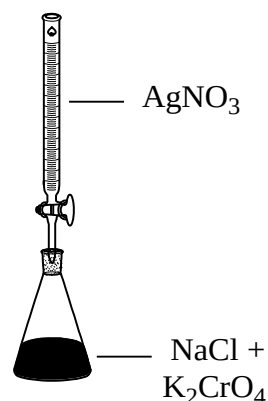


Рис. 41. Стандартизація титранту AgNO_3

5. Індикатор – 5 % розчин K_2CrO_4 бере участь у хімічній реакції з титрантом. Осад аргентум хромату утворюється лише після того, як визначувані хлорид-іони будуть практично повністю осажені у вигляді аргентум хлориду. Причина цього полягає в різних значеннях розчинності (S) солей аргентум хлориду і аргентум хромату.

$$K_S^0(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}; \quad S(\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль / дм}^3$$

$$K_S^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-12}; \quad S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль / дм}^3$$

Тому першою осаджуватиметься менш розчинна сіль хлориду. В процесі титрування концентрація аргентум-іонів у розчині збільшується і досягне величини, потрібної для утворення хромату.

Аналітичний сигнал— жовтий розчин CrO_4^{2-} з осадом ($\text{AgCl} \downarrow$ – білим або $\text{AgBr} \downarrow$ – жовтуватим) титрують до появи **цегляно-червоного відтінку**.

Вміст колби (аналіз хлоридів):

- до титрування: Cl^- , CrO_4^{2-} ;
- під час титрування: $\text{AgCl} \downarrow$, Cl^- , CrO_4^{2-} ;
- у точці еквівалентності: $\text{AgCl} \downarrow$, CrO_4^{2-} ;
- у точці кінця титрування: $\text{AgCl} \downarrow$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$.

6. Умови титрування:

а) $\text{pH} \approx 7$ (нейтральне середовище), оскільки при $\text{pH} < 7$ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ розчиняється, а при $\text{pH} > 7$ утворюється $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$;

б) титрують тільки розчином AgNO_3 ;

в) не повинно бути йонів Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , які утворюють з індикатором осади;

г) не аналізують галогеніди Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2(3)+}$, Mn^{2+} , Al^{3+} , оскільки у водному розчині вони гідролізують і створюють кислотне середовище.

7. Спосіб титрування: *пряме*.

Задача 24. Обчислити ω (%) NaBr у наважці масою 0,1235 г, якщо на титрування її витратилось 21,45 см³ 0,05 М (К = 1,02) розчину AgNO₃.

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ m_{\text{NaBr}} = 0,1235 \text{ г} \\ V_{\text{AgNO}_3} = 21,45 \text{ см}^3 \\ c_{\text{AgNO}_3} = 0,05 \text{ М} \\ K_{\text{AgNO}_3} = 1,02 \\ \omega(\%)_{\text{NaBr}} - ? \end{array}$$

Розв'язок:

$$\omega(\%)_{\text{NaBr}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot K \cdot E_{\text{NaBr}} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{NaBr}}}$$

$$E_{\text{NaBr}} = 103;$$

$$\omega(\%)_{\text{NaBr}} = \frac{0,05 \cdot 1,02 \cdot 103 \cdot 21,45 \cdot 100\%}{1000 \cdot 0,1235} = 91,24\%$$

Відповідь: ω (%) NaBr = 91,24 %.

8. Аналіз досліджуваної речовини

а) *Метод піпеткування.* Титрують розбавлену у вимірювальній колбі аліквоту (см³) або наважку (г) досліджуваного зразка NaCl (KCl, NaBr, KBr) за наявності індикатора K₂CrO₄ розчином AgNO₃ трічі.

б) *Метод окремих наважок.* Титрують аліквоту (см³) або наважку (г) досліджуваної речовини NaCl (KCl, NaBr, KBr) титрантом AgNO₃ один раз.

Задача 25. Який об'єм 0,0461 М розчину AgNO₃ витратиться на титрування KBr масою 0,1000 г ?

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ m_{\text{KBr}} = 0,100 \text{ г} \\ c_{\text{AgNO}_3} = 0,0461 \text{ М} \\ V_{\text{AgNO}_3} - ? \end{array}$$

Розв'язок:

$$\begin{aligned} m_{\text{KBr}} &= \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot E_{\text{KBr}} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{1000} \\ &= 1; \quad E_{\text{KBr}} = 39 + 80 = 119 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

$f_{\text{екв}}(\text{KBr})$

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{KBr}} \cdot 1000}{c_{\text{AgNO}_3} \cdot E_{\text{KBr}}} = \frac{0,1 \cdot 1000}{0,0461 \cdot 119} = 18,23 \text{ см}^3$$

Відповідь: $V_{\text{AgNO}_3} = 18,23 \text{ см}^3$

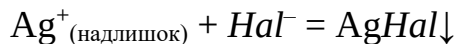
9. Застосування методу – для кількісного визначення хлоридів, бромідів, AgNO₃, хлоридів у воді.

Завдання для самостійної роботи.

1. Обчислити титр (T) розчину AgNO_3 , якщо для $0,05\text{ M}$ цього розчину $K=0,351$.
2. Для стандартизації розчину AgNO_3 приготували $100,00\text{ cm}^3$ первинного стандартного розчину NaCl із точної наважки $m = 0,3521\text{ г}$. Обчислити $T_{\text{AgNO}_3/\text{KBr}}$, якщо на титрування $10,0\text{ cm}^3$ стандартного розчину витратилось $12,40\text{ cm}^3$ титранту.
3. Наважку ЛЗ - NaCl масою $2,0137\text{ г}$ розчинили у вимірювальній колбі місткістю $500,00\text{ cm}^3$. На титрування $15,00\text{ cm}^3$ отриманого розчину витратили $11,80\text{ cm}^3\ 0,1053\text{ M}$ розчину AgNO_3 . Обчислити масову частку (%) NaCl у ЛЗ.
4. Яка маса (г) ЛЗ - KBr міститься в $250,00\text{ cm}^3$ розчину, якщо на титрування $10,00\text{ cm}^3$ його витратили $12,55\text{ cm}^3\ 0,1094\text{ M}$ розчину AgNO_3 ?
5. ЛЗ - NaBr масою $0,6341\text{ г}$ розчинили у вимірювальній колбі місткістю $50,00\text{ cm}^3$. На титрування $10,00\text{ cm}^3$ приготовленого розчину витратили $17,40\text{ cm}^3\ 0,05\text{ M}$ розчину AgNO_3 з $K=1,054$. Обчислити масову частку (%) натрій броміду.
6. Обчислити молярну концентрацію розчину AgNO_3 , якщо на титрування KCl масою $0,1465\text{ г}$ витратили $16,95\text{ cm}^3$ титранту.
7. Наважку $0,9524\text{ г}$ ЛЗ - KCl розчинили у вимірювальній колбі об'ємом 250 cm^3 . На титрування $25,00\text{ cm}^3$ цього розчину витрачено $25,75\text{ cm}^3$ розчину AgNO_3 . Обчислити титр розчину AgNO_3 і $T_{\text{AgNO}_3/\text{KCl}}$.
8. Наважку $5,0000\text{ г}$ NaCl розчинили у вимірювальній колбі на 1000 cm^3 водою. На титрування $20,00\text{ cm}^3$ одержаного розчину витратили $26,90\text{ cm}^3\ 0,05\text{ M}$ розчину AgNO_3 . Скільки % чистого NaCl міститься у ЛЗ?
9. Наважку масою $2,4880\text{ г}$ Cl^- розчинили у вимірювальній колбі місткістю $500,00\text{ cm}^3$. На титрування $25,00\text{ cm}^3$ приготовленого розчину витратилось $21,65\text{ cm}^3$ розчину AgNO_3 ($K = 0,94$ до $0,1\text{ M}$ розчину). Яка масова частка (%) Cl^- у ЛЗ ?
10. Із розчину ЛЗ - KI об'ємом 100 cm^3 відібрали аліквоту $10,00\text{ cm}^3$ і відтитрували стандартним $0,0328\text{ M}$ розчином AgNO_3 в присутності адсорбційного індикатора натрій еозинату до забарвлення осаду у червоний колір (метод Фаянса). На титрування використали $18,70\text{ cm}^3$ розчину AgNO_3 . Обчислити: c , T і m (г) калій йодиду у розчині.
11. Скільки грамів ЛЗ - KBr міститься в 200 cm^3 розчину, якщо на титрування $15,00\text{ cm}^3$ його витрачено $12,00\text{ cm}^3\ 0,1045\text{ M}$ розчину аргентум нітрату?

8.3.2. ТІОЦІАНАТОМЕТРІЯ (метод Фольгарда)

1. Основні рівняння методу:



2. Титранти – 0,05 М; 0,03 М розчини AgNO_3 і NH_4NCS (KNCS), вторинні стандартні розчини.

$$f_{\text{екв}(\text{NH}_4\text{NCS})} = 1; \quad c_{\text{екв}(\text{NH}_4\text{NCS})} = c_{\text{NH}_4\text{NCS}}; \quad E_{\text{NH}_4\text{NCS}} = 76$$

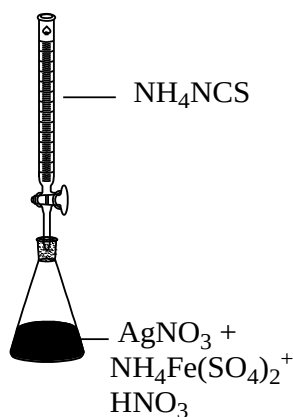
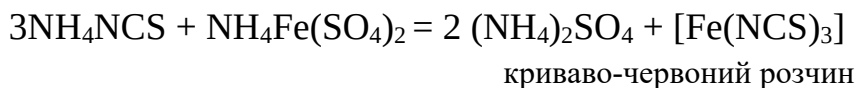
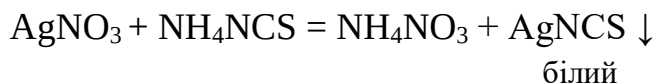
Приготування робочого розчину NH_4NCS (KNCS):

- ✓ із фіксаналу;
- ✓ із приблизної наважки (гігроскопічна речовина).

Приготування розчину титранту AgNO_3 (див. метод Мора).

3. Стандартна речовина для стандартизації робочого розчину AgNO_3 – NaCl , KCl . Для стандартизації робочого розчину NH_4NCS використовують не стандартну речовину, а стандартизований титрант – AgNO_3 , вторинний стандарт.

4. Стандартизація робочих розчинів. Хімізм, обчислення. Титрують розчин AgNO_3 розчином NH_4NCS до появи рожевого забарвлення (рис. 42).



$$c_{\text{NH}_4\text{NCS}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{(сер)}} \text{NH}_4\text{NCS}}$$

Рис. 42. Стандартизація титранту NH_4NCS

- ✓ Стандартизація робочого розчину AgNO_3 – див. метод Мора.

5. Індикатор – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, розчин залізоамонійних галунів, що бере участь у хімічній реакції з титрантом. Після повного осадження іонів Ag^+ титрантом NH_4NCS з утворенням білого осаду $\text{AgNCS} \downarrow$, NCS^- -іони

реагують з індикатором $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, утворюючи $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$. Аналітичний сигнал – поява **рожевого забарвлення**.

Вміст колби (аналіз галогенідів):

- до титрування: $\text{AgHal}\downarrow, \text{Ag}^+$;
- під час титрування: $\text{AgHal}\downarrow, \text{AgNCS}\downarrow, \text{Ag}^+$;
- у точці еквівалентності: $\text{AgHal}\downarrow, \text{AgNCS}\downarrow$;
- у точці кінця титрування: $\text{AgHal}\downarrow, \text{AgNCS}\downarrow, [\text{Fe}(\text{NCS})_3]$.

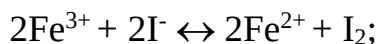
6. Умови виконання титрування:

а) $\text{pH} < 7$ (кислотне середовище), оскільки при $\text{pH} > 7$ утворюється $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$. Використовують тільки 2 М розчин HNO_3 , оскільки HCl і H_2SO_4 реагують з Ag^+ ;

б) титрують тільки розчином NH_4NCS ;

в) не повинно бути солей Меркурію і окисників;

г) при визначенні I^- -іонів індикатор приливають наприкінці титрування, тому що можливе протікання реакції:



д) при визначенні Cl^- -іонів додають CCl_4 , CHCl_3 або $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ тому що можлива хімічна реакція:



7. Способи титрування:

а) *пряме* — для аналізу NCS^- , Ag^+ ;

б) *зворотне* — для аналізу Cl^- , Br^- , I^- .

Задача 26. Обчислити $T_{\text{KNCS}/\text{Ag}^+}$, якщо на титрування $10,00 \text{ см}^3$ $0,03 \text{ M}$ ($K = 1,05$) розчину AgNO_3 витратилось $6,8 \text{ см}^3$ розчину KNCS .

<i>Дано:</i> $V_{\text{AgNO}_3} = 10,0 \text{ см}^3$ $c_{\text{AgNO}_3} = 0,03 \text{ M}$ $K_{\text{AgNO}_3} = 1,05 \text{ M}$ $V_{\text{KNCS}} = 6,8 \text{ см}^3$ $T_{\text{KNCS}/\text{Ag}^+} = ?$	
--	--

Розв'язок:

$$1) c_{\text{KNCS}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot K \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{KNCS}}} = \frac{0,03 \cdot 1,05 \cdot 10}{6,8} = 0,0463 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

$$E_{\text{Ag}^+} = 107,9$$

$$2) T_{\text{KNCS}/\text{Ag}^+} = \frac{c_{\text{KNCS}} \cdot E_{\text{Ag}^+}}{1000} = \frac{0,0463 \cdot 107,9}{1000} = 0,0049 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

$$\text{Відповідь: } T_{\text{KNCS}/\text{Ag}^+} = 0,0049 \text{ г/см}^3.$$

8. Аналіз досліджуваної речовини.

а) *Метод піпеткування*.

Задача 27. NaCl масою 1,2601 г розчинили водою у колбі місткістю 250 см³. 25,00 см³ отриманого розчину обробили 50,00 см³ розчину AgNO₃ ($K = 1,025$ до $0,05 M$). На титрування залишку Ag⁺ витратили 18,50 см³ розчину KNCS ($K=1,15$ до $0,05 M$). Обчислити ω (%) Cl⁻ у зразку (рис. 43).

Розв'язок:

Дано:

$$m_{\text{NaCl}} = 1,2601 \text{ г}$$

$$V_{\text{NaCl(м.к.)}} = 250 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{NaCl(піп.)}} = 25 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = 50,00 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{AgNO}_3} = 0,05 M$$

$$K_{\text{AgNO}_3} = 1,025$$

$$V_{\text{KNCS}} = 18,50 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{KNCS}} = 0,05 M$$

$$K_{\text{KNCS}} = 1,15$$

$$\omega(\%)_{\text{Cl}^-} = ?$$

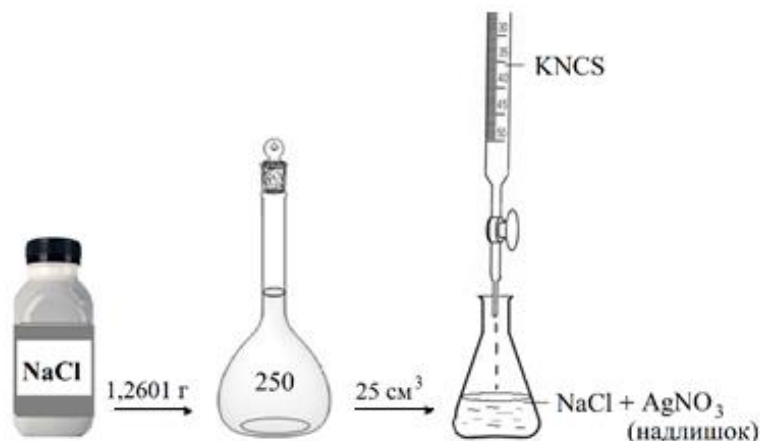


Рис.43. Схема аналізу вмісту хлоридів зворотним титруванням

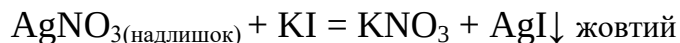
$$w(\%)_{\text{Cl}^-} = \frac{(c_{\text{AgNO}_3} \cdot K \cdot V_{\text{AgNO}_3} - c_{\text{KNCS}} \cdot K \cdot V_{\text{KNCS}}) \cdot E_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{NaCl(м.к.)}} \cdot 100\%}{V_{\text{NaCl(піп.)}} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot 1000}$$

$$E_{\text{Cl}^-} = 35,5$$

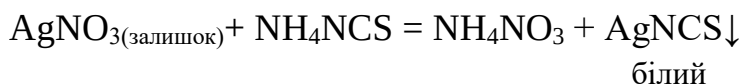
$$w(\%)_{\text{Cl}^-} = \frac{(0,05 \cdot 1,025 \cdot 50 - 0,05 \cdot 1,15 \cdot 18,5) \cdot 35,5 \cdot 250 \cdot 100\%}{25 \cdot 1,2601 \cdot 1000} = 42,22\%$$

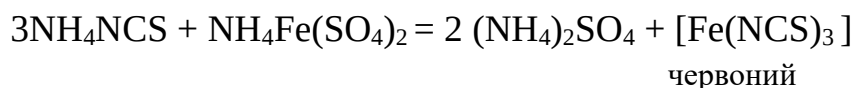
Відповідь: ω (%) Cl⁻ = 42,22%.

б) *Метод окремих наважок.* Точну наважку речовини (m, г) або аліквоту (q, см³) досліджуваного розчину галогеніду помістити у колбу Ерленмейєра і додати точно відміряний об'єм розчину AgNO₃ у надлишку, 2 M розчин HNO₃, індикатор NH₄Fe(SO₄)₂, очищену воду. При цьому ще до титрування в колбі відбувається хімічна реакція:



Залишок у колбі титранту AgNO₃ (що не прореагував) титрувати іншим титрантом — NH₄NCS до появи рожевого забарвлення один раз.



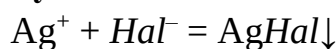


$$\omega(\%)_{\text{KI}} = \frac{(c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - c_{\text{KNCS}} \cdot V_{\text{KNCS}}) \cdot E_{\text{KI}} \cdot 100\%}{q_{\text{KI}} \cdot 1000}$$

9. Застосування методу – для кількісного аналізу галогенідів, тіоціанатів, AgNO_3 , хлоридів у крові, бром у бромкамфорі.

8.3.3. МЕТОД ФАЯНСА – ХОДАКОВА

1. Основне рівняння методу:



2. Титрант – 0,05 М; 0,03 М розчин AgNO_3 .

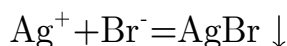
3. Стандартна речовина – NaCl , KCl .

4. Індикатори – адсорбційні: флуоресцеїн, дихлорфлуоресцеїн, флоксин, родамін, бромфеноловий синій, ерітрозин та еозин. У методі Фаянса використовують явище адсорбції деяких барвників, які змінюють своє забарвлення. Одним із адсорбційних індикаторів є *еозин* — аніонний індикатор, який під час дисоціації у розчині утворює аніони, що адсорбуються на позитивно заряджених поверхнях осаду, і змінює своє забарвлення: у розчині він має рожевий колір, на поверхні осаду – червоно-фіолетовий.

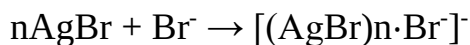


еозин

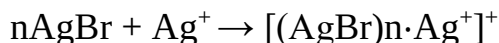
Наприклад, при титруванні бромід-іонів розчином аргентум нітрату відбувається хімічна реакція:



До точки еквівалентності в розчині присутній надлишок бромід-йонів, які можуть адсорбуватися на поверхні осаду AgBr і надавати йому негативного заряду.



У точці еквівалентності розчин не містить ні надлишку бромід-, ні надлишку аргентум-йонів і заряд часточок осаду нейтральний. При переході через ізоелектричну точку осад набуває протилежного позитивного заряду внаслідок адсорбції на поверхні надлишкових йонів Ag^+ .



І одразу відбувається адсорбція індикатору еозину (рис.44). Поверхня забарвлюється у червоно-фіолетовий колір. У цей момент титрування припиняють.

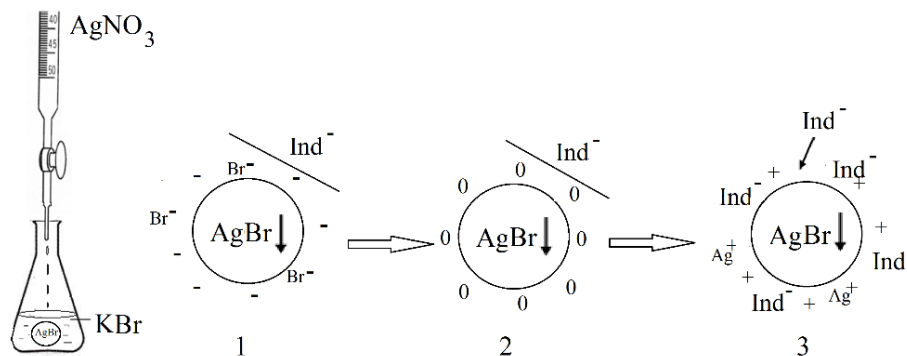


Рис.44. Дія адсорбційного індикатору:

1 – до точки еквівалентності; 2 – в точці еквівалентності; 3 – в точці кінця титрування

5. Спосіб титрування – пряме.

6. Умови титрування: рН залежить від вибору індикатора (еозин використовують при $\text{pH} \approx 2$; флуоресцеїн при $\text{pH} \approx 8-10$).

7. Застосування методу – для визначення вмісту солей алкалоїдів, азотовмісних основ (дімедрол, новокаїн, папаверін, дикаїн, ефедрін), галогенідів, тіоціанатів.

Завдання для самостійної роботи.

1. Який вміст аргентуму містить ЛЗ, якщо після розчинення його наважки масою 0,3000 г у нітратній кислоті, на титрування отриманого розчину використано 13,75 см³ 0,1 М розчину NH₄NCS ($K = 0,994$)?
2. На титрування наважки AgNO₃ масою 0,0328 г витрачено 4,60 см³ розчину KNCS. Обчислити титр (T) розчину KNCS.
3. Обчислити вміст хлоридів у ЛЗ, якщо до нього добавили 25,00 см³ розчину AgNO₃. На титрування залишку розчину AgNO₃, який не прореагував, витратили 11,50 см³ 0,05 М розчину NH₄NCS. $T_{\text{AgNO}_3|\text{Cl}^-} = 0,0023 \text{ г/см}^3$.
4. Яка маса (г) BaCl₂ міститься в 200 см³ розчину, якщо до 25,00 см³ його прилили 50,00 см³ 0,1153 М розчину AgNO₃ і на зворотне титрування було використано 15,00 см³ 0,0960 М розчину NH₄NCS?
5. Розчин, який містить 2,1918 г ЛЗ - NaBr обробили 35,00 см³ 0,1092 М розчину AgNO₃. На зворотне титрування витрачено 24,5 см³ 0,05 М ($K =$

- 0,942) розчину амоній тїоціанату. Обчислити масову частку (%) натрій бромїду у ЛЗ.
6. Наважку натрій хлориду масою 2,0453 г розчинили у вимїрювальній колбї мїсткістю 250 см³. На титрування 10,00 см³ цього розчину витратилось: 14,80; 14,70; 14,75 см³ розчину AgNO₃. Яка концентрація NH₄NCS у розчинї, якщо на 10,00 см³ розчину AgNO₃ витратилось 13,7 см³ розчину NH₄NCS?
 7. Який вміст (%) чистого Ag⁺ у ЛЗ, якщо після розчинення його наважки масою 0,3000 г на його титрування витрачено 23,80 см³ 0,1 М розчину NH₄NCS (K = 1,02)?
 8. Розчин, отриманий при розчиненні 0,1148 г ЛЗ - NaCl, обробили 40,00 см³ 0,0897 М розчином AgNO₃. На титрування залишку розчину AgNO₃ витратилось 18,40 см³ розчину NH₄NCS (K = 1,05 до 0,1 М). Яка масова частка (%) NaCl у ЛЗ?
 9. Яка маса (г) ЛЗ - KBr мїститься в 250 см³ якщо після добавляння до 25,00 см³ ЛЗ 30,00 см³ розчину AgNO₃ (K=0,978 до 0,1000 М) на зворотне титрування надлишку AgNO₃ витрачено 15,00 см³ 0,0980 М розчину NH₄NCS?
 10. У вимїрювальній колбї об'ємом 500,00 см³ розчинили 5,370 г технїчного калїй хлориду. До 25,00 см³ отриманого розчину додали 50,00 см³ 0,1 М (K=0,8470) розчину AgNO₃. На титрування залишку AgNO₃ витратилось 24,10 см³ розчину NH₄NCS (T_{NH₄SCN/Ag⁺} = 0,01071 г/см³). Обчислити вміст (%) KCl у зразку.
 11. Який вміст (%) AgNO₃ у препаратї, якщо на титрування 10,00 см³ його витратилось 6,85 см³ 0,05 М (K= 1,054) розчину KNCS.
 12. Обчислити вміст (%) NaCl у технїчному NaOH, якщо 4,3742 г NaOH розчинили у водї. До 20,00 см³ отриманого розчину прилили 30,00 см³ 0,04837 М розчину AgNO₃. На титрування залишку AgNO₃ витратили 15,50 см³ 0,05283 М розчину KNCS.

8.4. МЕТОДИ КОМПЛЕКСИМЕТРІЇ

Методи комплексиметрії – об'ємні методи кількісного аналізу, основані на використанні хімічних реакцій *комплексоутворення* між компонентом аналізованого розчину і титрантом. Методи комплексиметрії найчастіше застосовують для визначення катіонів металів, які вступають у реакції комплексоутворення.

Вимоги до реакцій в методах комплексиметрії:

1. В хімічній реакції повинен утворюватися лише один продукт точно визначеного складу.
2. Реакція повинна перебігати стехіометрично, швидко, до кінця.
3. Кінцева точка титрування повинна чітко фіксуватися.

Класифікація методів комплексиметричного титрування:

- Фторидометрія (титрант NaF).
- Меркуриметрія (титрант $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$).
- Ціанідометрія (титрант KCN).
- Комплексонометрія (титрант трилон Б).

Цими методами можна кількісно визначати катіони (Al^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+) і аніони (CN^- , F^- , Cl^-), здатні вступати в реакції комплексоутворення. Найпоширенішими методами комплексиметричного титрування є меркуриметрія та комплексонометрія (хелатометрія).

Крива титрування методів комплексиметрії – це графічна залежність концентрації іонів металу у розчині від об'єму титранту, що додається до даного розчину (рис.45).

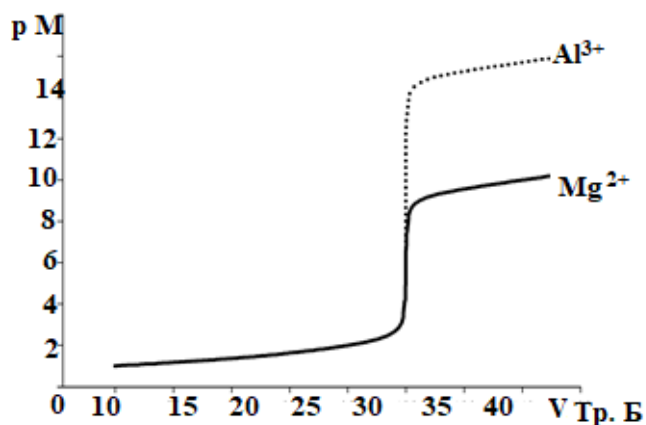


Рис.45. Крива титрування комплексиметрії

Індикатори методів комплексиметрії

Використовують сполуки, які утворюють забарвлені комплекси з досліджуваними іонами металів, які є менш стійкими за комплекси комплексонону з цими іонами металів. Такі сполуки називають *металоіндикатори*, яких існує дві групи:

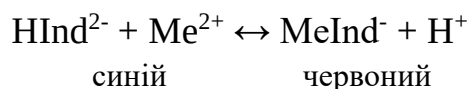
1. Безбарвні сполуки, що утворюють з іонами металів забарвлені комплекси. Наприклад, саліцилатна або сульфосаліцилатна кислота як індикатор утворює червоні комплекси при визначенні ферум(III) катіонів, тіосечовина – жовті комплекси при визначенні бісмут(III) катіонів. Але забарвлення утворених комплексів не є досить яскравим, тому концентрація індикатора повинна бути у 10 разів більше за концентрацію досліджуваних іонів.

2. Органічні барвники, що містять в своїх молекулах хромофорні групи, отже вони забарвлені, і утворюють з іонами металів сполуки забарвлені у інший колір, ніж сам індикатор. Такі індикатори називають металохромними. Наприклад, *еріохромовий чорний Т* (ЕХЧ-Т), ксиленоловий оранжевий, мурексид та інші.

Усім вимогам, які висуваються до металоіндикаторів у комплексонометрії, відповідає еріохромовий чорний Т. Він проявляє себе як кислотно-основний індикатор, аніон H_2Ind^- якого в залежності від рН розчину дисоціює згідно рівняння:

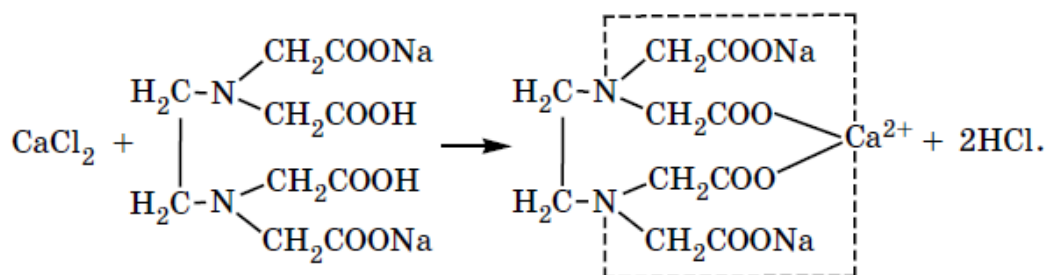


В межах від рН = 7-11 іони індикатора мають синє забарвлення, а з іонами металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) утворюються комплекси червоного кольору:



8.4.1. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ (метод трилонометрії)

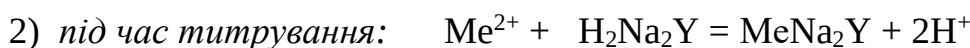
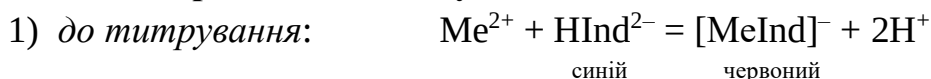
Комплексонометрія – титриметричний метод аналізу, який базується на використанні реакцій іонів-комплексоутворювачів з комплексонами, які супроводжуються утворенням стійких малодисоційованих розчинних у воді внутрішньоконплєксних солей. В основу методу покладено хімічні реакції утворення і руйнування комплексів йонів металу з індикатором та титрантом трилоном Б.



Трилон Б

комплексна сполука з Трилоном Б

1. Основні рівняння методу:



2. Титрант – 0,1 М; 0,05 М розчин **трилону Б** (комплексон III) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигідрат динатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА), *первинний стандартний розчин*. У комплексонометрії молярні маси еквівалентів іонів металів та комплексону дорівнюють половині молярних мас металів і комплексону.

Способи приготування титранту:

- ✓ із фіксалялу;
- ✓ із точної наважки.

$$f_{\text{екв(тр. Б)}} = 1; \quad c_{\text{екв(тр. Б)}} = c_{\text{тр.Б}}; \quad E_{\text{тр. Б}} = 372,25.$$

3. Стандартна речовина – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Готують розчин із *точної наважки*.

4. Стандартизація титранту трилону Б. Хімізм, розрахунки. Стандартизацію титранту виконують у разі його тривалого зберігання. Титрують розчин MgSO_4 винно-червоного кольору розчином трилону Б до появи синього забарвлення тричі.

$$c_{\text{тр. Б}} = \frac{c_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{(\text{сер})\text{тр.Б}}}$$

5. Індикатори (металохромні): хромоген синій, еріохром чорний, мурексид, ксиленоловий оранжевий, кальконкарбонова кислота.

При добавлянні індикатору до розчину солі з іонами металу утворюється комплекс певного кольору, який в кінці титрування руйнується і розчин забарвлюється в характерний для індикатору колір. З хромогеном синім розчин

солі металу забарвлюється у **винно-червоний** колір, а в кінці титрування стає **синім**.

Вміст колби (аналіз солі Mg^{2+}):

- до титрування: Mg^{2+} , $[MgInd]^-$;
- під час титрування: Mg^{2+} , $[MgInd]^-$, $MgNa_2Y$;
- у точці еквівалентності: $MgNa_2Y$, H_2Ind^-
- у точці кінця титрування: $MgNa_2Y$, H_2Ind^-

6. Умови титрування: $pH \approx 8-9$ (слаболужне), оскільки при $pH < 7$ утворюється осад гідроксиду металу, а при $pH > 7$ руйнується комплекс йонів металу з титрантом. Для створення слабколужного середовища використовують амонійну буферну суміш ($NH_4OH + NH_4Cl$).

7. Способи титрування: а) *пряме* — для аналізу солей іонів металів титрантом трилоном Б (рис. 46 а);

б) *зворотне* — для аналізу солей іонів металів за допомогою двох робочих розчинів – трилону Б, який додавають у надлишку, і розчину $MgSO_4$, який титрує залишок розчину трилону Б, що не прореагував (рис. 46 б).

в) *замісника*. Наприклад, іони Mg^{2+} осаджують до $MgNH_4PO_4 \downarrow$, після чого осад розчиняють у розчині HCl і титрують розчином трилону Б.

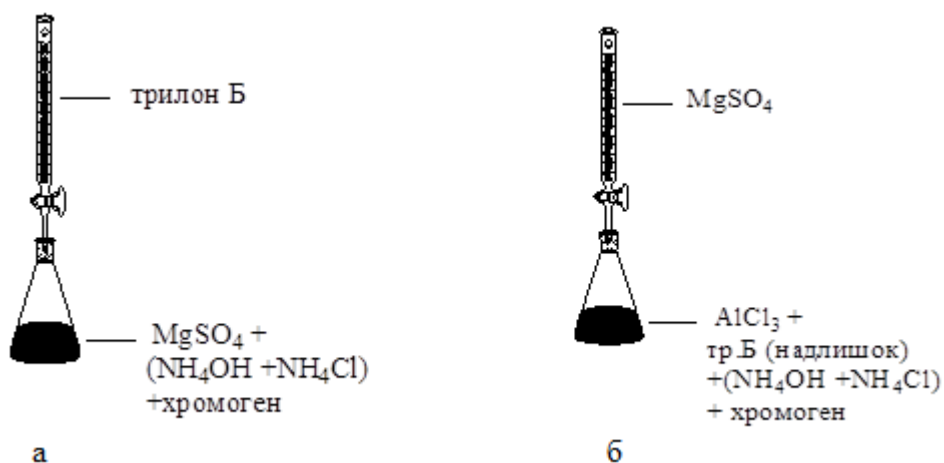


Рис. 46. Способи титрування в методі трилонометрії: а) пряме; б) зворотне

8. Аналіз досліджуваної речовини.

а) *Метод піпеткування*. Титрують розбавлений у вимірювальній колбі досліджуваний розчин лікарського препарату $CaCl_2$ за наявності амонійної буферної суміші ($NH_4OH + NH_4Cl$) і індикатору хромогену синього робочим розчином трилону Б.

$$\omega(\%)_{\text{CaCl}_2 (\text{практик})} = \frac{c_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{сер(тр.Б)}} \cdot E_{\text{CaCl}_2} \cdot V_{\text{м.к(CaCl}_2)} \cdot 100\%}{V_{\text{тит(CaCl}_2)} \cdot q_{\text{CaCl}_2} \cdot 1000}$$

б) Метод окремих наважок.

Задача 28. На титрування наважки MgSO_4 масою 0,3124 г витратилось 11,50 см^3 розчину трилону Б з титром 0,06285 г/ см^3 . Обчислити $\omega(\%)$ MgSO_4 у препараті.

Дано: $m_{\text{MgSO}_4} = 0,3124 \text{ г}$ $V_{\text{тр.Б}} = 11,5 \text{ см}^3$ $T_{\text{тр.Б}} = 0,06285 \text{ г/см}^3$ $\omega(\%)_{\text{MgSO}_4} - ?$

Розв'язок:

$$1) c_{\text{тр.Б}} = \frac{T_{\text{тр.Б}} \cdot 1000}{E_{\text{тр.Б}}} = \frac{0,06285 \cdot 1000}{372} = 0,1689 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

$$2) \omega(\%)_{\text{MgSO}_4} = \frac{c_{\text{тр.Б}} \cdot E_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{тр.Б}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{MgSO}_4}}$$

$$\omega(\%)_{\text{MgSO}_4} = \frac{0,1689 \cdot 11,5 \cdot 120 \cdot 100\%}{1000 \cdot 0,3124} = 74,61\%.$$

Відповідь: $\omega(\%)_{\text{MgSO}_4} = 74,61\%$.

в) Визначення твердості води з різних джерел. Твердість води зумовлена вмістом у ній солей Кальцію і Магнію. У колбу для титрування циліндром відмірюють досліджувану воду з різних джерел і титрують її за наявності амонійної буферної суміші та хромогену синього трилоном Б до появи синього забарвлення. Обчислюють твердість води за формулою:

$$T_{\text{води}} = \frac{c_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{води}}}$$

За твердістю вода буває:

- дуже м'яка – $T = 0-1,5$ ммоль/ дм^3 Ca^{2+} , Mg^{2+} ;
- м'яка – $T = 1,5-4$ ммоль/ дм^3 ;
- середньої твердості – $T = 4-8$ ммоль/ дм^3 ;
- тверда – $T = 8-12$ ммоль/ дм^3 ;
- дуже тверда – $T > 12$ ммоль/ дм^3 .

Задача 29. Визначити твердість досліджуваної води, якщо на титрування 50,00 см^3 її витратилось 4,2 см^3 0,1 М ($K = 1,22$) розчину трилону Б.

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ V_{\text{H}_2\text{O}} = 50,00 \text{ см}^3 \\ V_{\text{тр.Б}} = 4,2 \text{ см}^3 \\ c_{\text{тр.Б}} = 0,1 \text{ М} \\ K_{\text{тр.Б}} = 1,22 \\ T_{\text{H}_2\text{O}} - ? \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Розв'язок:} \\ T_{\text{води}} = \frac{c_{\text{тр.Б}} \cdot K \cdot V_{\text{тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{води}}} \\ T_{\text{води}} = \frac{0,1 \cdot 1,22 \cdot 4,2 \cdot 1000}{50} = 10,25 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)} \\ \text{Відповідь: } T_{\text{води}} = 10,25 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (вода тверда).} \end{array}$$

9. Застосування методу. Метод використовують для кількісного аналізу лікарських препаратів: CaCl_2 , MgSO_4 , ZnSO_4 , ZnO , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ та ін., визначення твердості води.

Завдання для самостійної роботи.

1. Яку наважку (г) трилону Б необхідно відважити для приготування $0,5 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ розчину?
2. Який об'єм $0,1 \text{ М}$ розчину ЛП - MgSO_4 було взято для аналізу, якщо на його титрування витратили $12,55 \text{ см}^3$ $0,09938 \text{ М}$ розчину трилону Б?
3. Обчислити c трилону Б в розчині, в 1 дм^3 якого міститься речовина масою $21,5835 \text{ г}$.
4. Обчислити кількість (г) ЛЗ - CaCl_2 , що еквівалентна 24 см^3 $0,05 \text{ М}$ розчину трилону Б.
5. Який об'єм $0,1 \text{ М}$ розчину трилону Б потрібен для титриметричного аналізу ZnCl_2 масою $0,125 \text{ г}$?
6. Обчислити c і K трилону Б у розчині, якщо на титрування $25,00 \text{ см}^3$ розчину, отриманого при розчиненні $3,1282 \text{ г}$ цинку у вимірювальній колбі місткістю 1 дм^3 , витратили $23,80 \text{ см}^3$ розчину трилону Б.
7. $23,00 \text{ см}^3$ розчину, що містить $0,7216 \text{ г}$ солі алюмінію в $100,0 \text{ см}^3$, обробили $20,00 \text{ см}^3$ $0,1143 \text{ М}$ розчину трилону Б. На титрування залишку реагенту витратили $24,50 \text{ см}^3$ $0,05368 \text{ М}$ розчину цинк сульфату. Визначити w (%) Al^{3+} у ЛЗ.
8. Яка масова частка (%) CaCl_2 у розчині ЛП, на титрування $20,00 \text{ см}^3$ якого витратили $18,43 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ ($K = 1,023$) розчину трилону Б?
9. Обчислити твердість води, якщо на титрування $20,00 \text{ см}^3$ її витратили $3,2 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ ($K = 0,968$) розчину трилону Б.
10. На титрування зразку води об'ємом $25,00 \text{ см}^3$ витрачено $10,30 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ М}$ ($K = 1,004$) розчину трилону Б. Обчислити твердість води.

11. У вимірювальній колбі на 100 см³ розчинили 0,5100 г технічного MnSO₄; до 10 см³ цього розчину додали 25,00 см³ 0,01036 М трилону Б. На титрування залишку розчину трилону Б витратили 15,94 см³ 0,01049 М розчину ZnSO₄. Обчислити масову частку (%) манган сульфату у зразку.
12. Обчислити c і K трилону Б у розчині, якщо на титрування 25,0 см³ розчину, отриманого при розчиненні 3,1282 г цинку у вимірювальній колбі місткістю 1 дм³, витратилось 23,80 см³ розчину трилону Б.
13. Яка масова частка (%) ZnSO₄ у ЛЗ, якщо на титрування 10,00 см³ його витратили 5,40 см³ 0,05 М ($K = 1,03$) розчину трилону Б?
14. Яка масова частка (%) CaCl₂ у ЛП, на титрування 10,00 см³ якого витратилось 16,55 см³ 0,1 М розчину трилону Б ($K=1,12$)?
15. Обчислити наважку (г) ЛЗ, що містить біля 35 % кальцію, щоб при комплексометричному визначенні кальцію витрачалось не більше 25,00 см³ 0,1 М розчину комплексону ІІІ.

Частина 3. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Розділ 9. ФІЗИЧНІ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Інструментальні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні приладами певних фізичних властивостей системи (об'єкту досліджень), що пов'язані з її кількісним вмістом. Відмінність інструментальних від хімічних методів полягає в тому, що для одержання видимого аналітичного сигналу використовують прилади, які перетворюють певну властивість хімічної системи в переважно електричний сигнал, який легко зареєструвати вимірювальними приладами або записати у вигляді графіків. Інструментальні методи аналізу мають ряд переваг у порівнянні з класичними; вони мають значно вищу чутливість, селективність, експресність, об'єктивність; можливість автоматизації.

КЛАСИФІКАЦІЯ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДІВ

▪ За властивостями параметрів

Фізичні методи аналізу (ФМА) ґрунтуються на вимірюванні фізичних властивостей (параметрів) системи без виконання хімічних реакцій.

Фізико-хімічні методи (ФХМА) ґрунтуються на вимірюванні фізичних або фізико-хімічних властивостей (параметрів) системи при виконанні хімічної реакції з об'єктом аналізу.

▪ За способом виконання

Оптичні – методи основані на вивченні спектрів випромінювання, поглинання і розсіювання (емісійний спектральний аналіз, абсорбційна спектроскопія, люмінесцентний (або флуоресцентний) аналіз). Оптичні методи - це візуальна колориметрія, фотоколориметрія, електрофотометрія, нефелометрія, турбідиметрія, методи спектрального аналізу, рефрактометрія, поляриметрія та ін.

Електрохімічні – методи основані на вимірюванні електричних параметрів досліджуваних об'єктів (електропровідності, потенціалу електрода, кількості електрики, сили граничного дифузійного струму та ін.), які безпосередньо пов'язані із концентрацією (електрогравіметрія, потенціометрія, кулонометрія, вольтамперометрія, кондуктометрія та ін).

Хроматографічні – це методи розділення багатокомпонентних сумішей на окремі компоненти з використанням сорбційних методів в динамічних умовах. При цьому взаємодія відбувається між двома фазами – рухомою і нерухомою. Розподіл компонентів базується на різній здатності компонентів суміші (рухомої фази) утримуватись (сорбуватися) нерухомою фазою. Після розділення суміші компоненти ідентифікують і визначають різними методами аналізу. До хроматографічних методів відносять паперову, іонообмінну, тонкошарову хроматографію.

Майже у всіх ФХМА для встановлення складу речовини використовується *метод прямих вимірювань* (метод калібрувального графіка, метод добавок, метод стандартних серій) і *метод титрування*.

Основні етапи методу прямих вимірювань

1. *Відбір проби.* Для аналізу відбирають порівняно невелику пробу (10-100 г), склад і властивості якої повинні відповідати середньому складу і властивостям об'єкта аналізу.

2. *Обробка проби.* Відібрану пробу подрібнюють, розчиняють, маскують і відокремлюють компоненти, які заважають визначенню тощо.

3. *Одержання аналітичного сигналу* – кількісної характеристики (сила струму, потенціал, оптична густина, інтенсивність випромінювання або поглинання світла...), який пов'язаний з хімічним складом речовини. Чим більша розмірність сигналу, тим більша його інформативність, але тим складніший прилад.

4. *Обробка аналітичного сигналу* – перетворення показника приладу в результат аналізу. Величина параметрів аналітичного сигналу залежить не тільки від хімічного складу проби, але і від температури, рН середовища, об'єму або маси проби, вмісту домішок. Процес експериментального визначення залежності параметру аналітичного сигналу від складу проби називається *калібруванням (градуванням)*. Калібрування здійснюється за допомогою комплексу стандартів або еталонів – сумішей або зразків з відомим вмістом одного чи декількох визначуваних речовин. Сучасні прилади, які керуються комп'ютерами, часто виконують цю операцію автоматично і видають кінцевий результат у вигляді величини концентрації.

У *методах титрування* вимірюється інтенсивність аналітичного сигналу під час титрування і будується крива титрування.

9.1. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Явища, зумовлені *хвильовою природою*, лежать в основі оптичних методів аналізу. Ці явища спостерігаються у випадку взаємодії електромагнітних коливань з речовиною.

КЛАСИФІКАЦІЯ ОПТИЧНИХ МЕТОДІВ

В залежності від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням:

- *Абсорбційні* – основані на вимірюванні *поглинання* речовиною світлового випромінювання (колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-адсорбційні методи).
- *Емісійні* – основані на вимірюванні інтенсивності світла, що *випромінюється* речовиною (флюориметрія, емісійний спектральний аналіз та полум'яна фотометрія).
- *Люмінесцентні* – основані на вимірюванні інтенсивності випромінювання світла збудженою речовиною ультрафіолетовим або іншим світлом.

Методи, пов'язані зі взаємодією світлового випромінювання із суспензіями:

- *Турбідиметрія* – основана на вимірюванні інтенсивності світла, яке *поглинається* незабарвленою суспензією.
- *Нефелометрія* – основана на вимірюванні інтенсивності світла, яке *відбивається* або *розсіюється* забарвленою або незабарвленою суспензією.

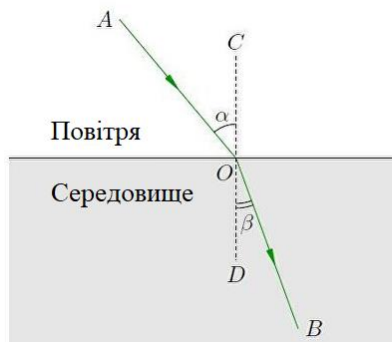
Методи, основані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання:

- *Рефрактометрія* – заснована на вимірюванні показника заломлення.
- *Поляриметрія* – заснована на вимірюванні кута обертання плоскості поляризації поляризованого променя світла, що пройшов через оптично активне середовище.
- *Інтерферометрія* – заснована на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини, розчинником та крізь коліматор.

9.1.1. РЕФРАКТОМЕТРІЯ

Рефрактометрія (лат. *refractus* — заломлений) оснований на явищі заломлення світла при переході з одного середовища в інше, що називається *рефракцією* (рис.47).

Показником чи коефіцієнтом заломлення називають відношення синуса кута падіння променями світла (α) до синуса кута його заломлення (β). Показник заломлення позначають індексами n_D^t : D – вказує на джерело світла в рефрактометрі – натрієву лампу, що випромінює жовте світло ($\lambda = 589,3 \text{ нм}$); t° – вказує на температуру, при якій виконують аналіз.



$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_D$$

Рис. 47. Явище рефракції

Показник заломлення залежить від природи й густини речовини, концентрації, температури та довжини хвилі світла, що падає. За сталих умов цей показник прямо пропорційний концентрації речовини. Його визначають приладом рефрактометром (рис. 48). Принцип роботи рефрактометрів полягає у вимірюванні граничного кута заломлення. Перед вимірюванням здійснюють перевірку показників заломлення рефрактометрів за очищеною водою. Усі вимірювання проводять за сталої температури, оскільки значення n_D^t залежить від неї.

Визначення концентрації речовини за показниками заломлення виконують: методом калібрувального графіка, за таблицями показників заломлення і за рефрактометричним фактором. Калібрувальний графік будують, попередньо вимірявши показники заломлення стандартних розчинів з відомою концентрацією речовини. Для багатьох речовин складено таблиці, в яких наведено показники заломлення розчинів з відповідною концентрацією. Рефрактометричні таблиці складені при температурі розчинів 20°C , тому всі вимірювання потрібно виконувати саме при такій температурі.

Рефрактомерія має такі переваги: швидкість вимірювань, простота обслуговування, мінімальна витрата досліджуваної речовини, що особливо важливо в разі роботи з дорогими матеріалами.

Рефрактометричним методом не можна аналізувати речовини, які виявляють агресивну дію на призми приладу (кислоти, луги), а також розчини, вміст речовин в яких менше 1%.

Рефрактометр моделі ИРФ - 454 Б2М

Прилад призначений для вимірювання показника заломлення і середньої дисперсії неагресивних рідин і твердих тіл з діапазоном вимірювання показника заломлення від 1,2 до 1,7.

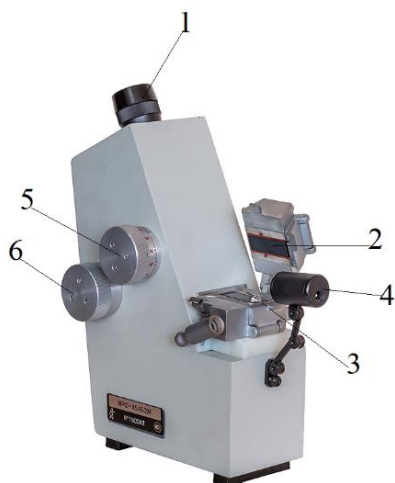


Рис. 48. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М:

- 1 – окуляр,
- 2 – верхня камера,
- 3 – нижня камера;
- 4 – освітлювач,
- 5 – дисперсійний компенсатор;
- 6 – маховик.

Прилад містить дві камери, в яких закріплені дві призми, що накладаються одна на одну (рис. 48). Верхня камера (2) містить освітлювальну призму з матовою поверхнею, нижня камера (3) містить вимірювальну призму. Світло на призми потрапляє за допомогою освітлювача (4). У верхній частині знаходиться окуляр (1), дивлячись у який регулюють та фіксують результати аналізу. Прокручуванням окуляра можна коректувати чіткість зображення світлої і темної зон, а також шкалу, відносно якої фіксують показник заломлення (n_D^t).

В правій площині корпусу розміщені два маховика. Маховик (5) – дисперсійний компенсатор має ноніус (шкалу) для визначення дисперсії показника заломлення досліджуваного розчину. Його використовують для усунення хроматичної аберації (розкладу білого променя світла на кольорові промені світла), а маховик (6) – для настроювання такого зображення, відповідно якого записують показник заломлення розчину. Між маховиками розташована заглушка, прокручуванням якої спеціальним ключем, калібрують прилад за розчинником.

Калібрування приладу

1. Промити призми тричі дистильованою водою. Для цього очною піпеткою нанести 1-2 краплини води на поверхню вимірювальної призми, не торкаючись її, і плавно накрити її верхньою камерою. Після чого відкрити корпус з освітлювальною призмою, витерти воду з призм марлевою серветкою.

2. Після трьох промивань залишити 2-3 краплини дистильованої води на поверхні вимірювальної призми, плавно опустити на неї верхню камеру і притиснути її.

3. Відкрити віконце верхньої камери (для дослідження забарвлених розчинів – відкрити віконце нижньої камери) та, дивлячись в окуляр, обертанням дзеркала досягти найкращого освітлення шкали.

4. У випадку хроматичної аберації (кольорового зображення), змістити *дисперсійний компенсатор* (5) до отримання чіткого розділення світлого і темного полів.

5. Змістити *маховик* (6) так, щоб межа розподілу світла і тіні знаходилась в точці перетинання двох перпендикулярних ліній (рис. 49).

6. Зафіксувати по шкалі показник заломлення дистильованої води – $n_D^{20} = 1,3330$.

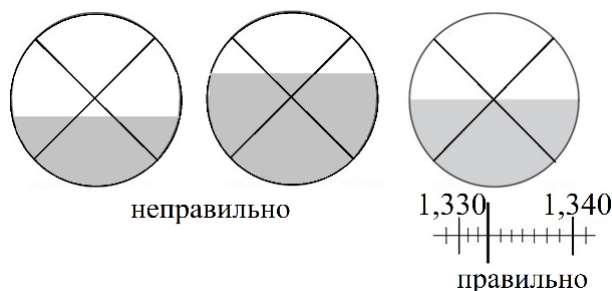


Рис. 49. Зображення в окулярі рефрактометра

Для інших розчинників показники заломлення (n_D^t) інші: хлороформу – 1,4456; ацетону – 1,3591; метанолу – 1,3286; етанолу – 1,3613.

7. У випадку, якщо на шкалі з'являються цифри іншого значення, ніж показники заломлення, що притаманні розчиннику, необхідно налаштувати прилад ключем: підкрутити головку гвинта, що знаходиться під заглушкою між двома маховиками.

8. Витерти дистильовану воду з призми марлевою серветкою.

Аналіз досліджуваного розчину

1. Призми рефрактометра тричі промити досліджуваним розчином.

2. Нанести 2-3 краплини розчину в центр вимірювальної призми і накрити її верхньою камерою.

3. Дивлячись в окуляр, прокрутити *маховик* (6) так, щоб пересунути межу світлого і темного полів до точки перетинання двох перпендикулярних ліній. *Дисперсійний компенсатор (маховик 5) не зміщувати!*

4. Записати показник заломлення світла по шкалі.

5. Вимірювання виконати тричі. Середня арифметична величина трьох вимірювань буде кінцевим результатом.

6. Протерти поверхню призм м'якою серветкою, промити їх тричі дистильованою водою і знову витерти марлевою серветкою.

7. Після закінчення роботи на чисту суху поверхню вимірювальної призми покласти марлеву серветку і опустити на неї верхню камеру, закрити дзеркало, віконечка призм.

8. Перевірити температуру розчину. Якщо температура відрізняється від 20°C , то на кожний 1°C різниці показник заломлення змінюють на 0,0002 (додають при більш високій та віднімають при меншій температурі).

9. Склад досліджуваних розчинів визначають за відповідними рефрактометричними таблицями. Якщо в таблицях немає такого значення, його обчислюють:

$$F(\%) = \frac{n - n_0}{c} \qquad F = \frac{\Delta n}{\Delta c}$$

де n — показник заломлення досліджуваного розчину;

n_0 — показник заломлення розчинника;

F — фактор приросту показника заломлення (*рефрактометричний фактор*).

Якщо значення F для всіх концентрацій розчину однакові, то виконують одне обчислення, якщо для різних концентрацій розчину різні, то виконують два обчислення:

а) приблизної ($\approx$) концентрації: $c(\%) = \frac{n - n_0}{F_{(1\% \text{ розчину})}}$;

б) точної концентрації: $c(\%) = \frac{n - n_0}{F_{(\text{»концентрації розчину})}}$.

Обчислення в рефрактометричному аналізі

Задача 1. Обчислити ω (%) речовини у водному розчині KI, який мав показник заломлення (n_D^{20}), зображений на *рис. 50*.

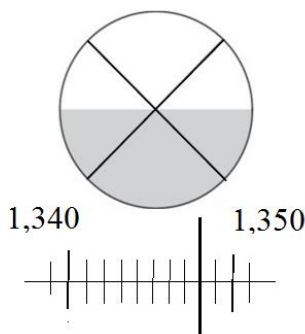


Рис. 50. Результат рефрактометричного аналізу KI

Розв'язок:

1. Згідно *рис.50* – $n_D^{20} = 1,348$.

2. У рефрактометричній таблиці для водного розчину KI відсутній показник заломлення 1,348, тому для обчислення точної концентрації використовують фактор (F), який для всіх концентрацій даного розчину однаковий – 0,00130; $n_{D(H_2O)}^{20} = 1,333$.

$$w_{KI}(\%) = \frac{n_{D(KI)}^{20} - n_{D(H_2O)}^{20}}{F} = \frac{1,3480 - 1,333}{0,00130} = 11,54\%$$

Відповідь: $\omega(KI) = 11,54\%$.

Задача 2. Обчислити ω (%) речовини у водному розчині NH_4Cl , який був аналізований рефрактометрично, якщо $n_D^{23} = 1,3445$

Розв'язок:

1. Перевести результат аналізу, виконаного при $23^\circ C$ розчину в показник заломлення при $20^\circ C$:

$$n_D^{20} = 1,3445 + (0,0002 \cdot 3) = 1,3451$$

2. У зв'язку з тим, що в таблиці відсутній показник заломлення 1,3451 для розчину NH_4Cl і є різні фактори для різних концентрацій даного розчину, обчислити спочатку приблизну концентрацію:

$$w_{NH_4Cl}(\%) \approx \frac{n_{D(NH_4Cl)}^{20} - n_{D(H_2O)}^{20}}{F_{1\%}} \approx \frac{1,3451 - 1,333}{F(1\%)0,00200} \approx 6,05\%$$

3. Обчислити точну концентрацію, враховуючи за таблицею фактор 5% розчину (до якого найближчим є результат попереднього обчислення - 6,05%):

$$w_{NH_4Cl}(\%) = \frac{1,3451 - 1,333}{F(5\%)0,00196} = 6,17\%$$

Відповідь: $\omega(NH_4Cl) = 6,17\%$.

Задача 3. Обчислити вміст (%) речовини у водному розчині KCl , який був аналізований рефрактометрично з результатом $n_D^{18} = 1,3418$.

Розв'язок:

1. Перевести результат аналізу, проведеного при $18^\circ C$ розчину в показник заломлення при $20^\circ C$:

$$n_D^{20} = 1,3418 - 0,0002 \cdot 2 = 1,3414$$

2. У зв'язку з тим, що в таблиці відсутні показник заломлення 1,3414 і F для розчину KCl, необхідно спочатку обчислити F , використовуючи показники, близькі до 1,3414 (методом інтерполяції).

Фрагмент рефрактометричної таблиці

<i>KCl</i>	
n_D^{20}	(%)
1,3410	6,24
1,3420	7,04

$$F = \frac{\Delta n}{\Delta c} = \frac{1,3420 - 1,3410}{7,04 - 6,24} = 0,00125$$

3. Обчислити точну концентрацію розчину, враховуючи фактор приросту показника заломлення.

$$w_{KCl}(\%) = \frac{1,3414 - 1,333}{(F)0,00125} = 6,72\%$$

Відповідь: ω (KCl) = 6,72 %.

Моделі сучасних рефрактометрів мають різну конструкцію і технічні дані (з вузькими або широкими діапазонами вимірювань: від 0 до 100% та t °C) для вирішення різноманітних науково – дослідних і виробничо-технологічних завдань (рис. 51).



Рис. 51. Сучасні моделі автоматичних рефрактометрів:

а – PTR 300; б – RX-9000I; в – J47

Завдання для самостійної роботи.

1. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - NH_4Cl , якщо $n_D^{22} = 1,3447$
2. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - KI , якщо $n_D^{21} = 1,3397$
3. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - H_3BO_3 , якщо $n_D^{20} = 1,3346$
4. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - MgSO_4 , якщо $n_D^{18} = 1,3516$
5. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - NaBr , якщо $n_D^{22} = 1,3460$
6. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - NaCl , якщо $n_D^{19} = 1,3465$
7. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - NaI , якщо $n_D^{23} = 1,3481$
8. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - CaCl_2 , якщо $n_D^{17} = 1,3492$
9. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - KBr , якщо $n_D^{20} = 1,3395$
10. Обчислити $\omega(\%)$ речовини у водному розчині ЛЗ - CuSO_4 , якщо $n_D^{22} = 1,3434$

9.1.2. ФОТОКОЛОРИМЕТРІЯ

Найбільшого поширення набули фотоколориметричні методи аналізу, оснований на поглинанні випромінювання у видимій області спектру, тобто в інтервалі довжин хвиль 400-780 нм. Фотометричні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні поглинання, пропускання та розсіювання світла досліджуваною речовиною. В основі цих методів лежать хімічні реакції утворення або руйнування забарвлення сполук. Деякі безбарвні або слабо забарвлені іони при взаємодії з іншими іонами чи органічними реагентами утворюють забарвлені сполуки. При цьому кількість утвореного продукту реакції пропорційна інтенсивності забарвлення. Головним у фотометричному аналізі є хімічна реакція, яка відбувається між досліджуваним іоном та реагентом і від вибору якої залежать ефективність, чутливість і точність методу. Фотометричний аналіз застосовують для визначення вмісту малих кількостей досліджуваної речовини в розчині, які не можна визначити хімічними методами (гравіметричним, об'ємним).

Основними прийомами фотометричного аналізу є візуальна колориметрія, в якій інтенсивність забарвлення розчинів оцінюється неозброєним оком, та, власне, фотометрія, коли вимірювання інтенсивності світла відбувається за допомогою фотоелементів. Візуальна колориметрія здійснюється методами стандартних серій та урівнювання.

Візуальна колориметрія – в основі лежить вирівнювання інтенсивності забарвлення різних розчинів. Цього досягають зміною концентрації речовини, або товщини шару забарвленого розчину, або інтенсивності світлового потоку двох розчинів, які порівнюють.

Візуальні методи колориметрування: стандартних серій (метод шкали), розбавлення або урівнювання, колориметричного титрування. Це досить швидкі і чутливі методи.

Приклад 1. Визначення вмісту феруму у вигляді ферум(III) тіоціанату в чистих солях феруму *методом стандартних серій (методом шкали)*. Для роботи використовують свіжоприготовлений стандартний розчин Fe(III) з титром 0,01 мг/см³.

1. *Побудова шкали.* Беруть серію пробірок (10-15 штук) рівного діаметра і однакового кольору скла, в які відміряють піпеткою різні об'єми (маси) стандартного розчину солі феруму(III) (наприклад, 0,5 см³; 1,0 см³; 1,5 см³; 2,0 см³; 3,0 см³; 4,0 см³ і т.д.) і приливають дистильованої води до однакового об'єму. Потім у кожну пробірку вносять по 1 см³ розчину HNO₃ (1:1) і по 2,5 см³ KSCN або NH₄SCN із $\omega = 10\%$. Вміст пробірок забарвлюється в червоний колір

різної інтенсивності, оскільки утворюється сполука $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Інтенсивність забарвлення прямо пропорційна вмісту іонів $\text{Fe}(\text{III})$ у розчині. Пробірки щільно закривають пробками, старанно перемішують і вмішують у штатив.

2. *Переведення досліджуваного розчину солі феруму(III) у забарвлену сполуку.*

Досліджуваний розчин солі феруму(III) поміщають у таку ж пробірку, які були використані при виготовленні шкали, додають 1 см^3 розчину HNO_3 (1:1), $2,5 \text{ см}^3$ розчину KSCN або NH_4SCN із $\text{co}=10\%$ і воду до загального об'єму, рівного з об'ємом у пробірках шкали; пробірку закривають і ретельно перемішують.

3. *Визначення вмісту феруму в досліджуваному розчині.* Порівнюють інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину із забарвленням у пробірках шкали; знаходять ту пробірку, забарвлення якої, а отже, і маса феруму(III) збігається із забарвленням досліджуваного розчину. *Інтенсивність забарвлення порівнюють при розсіяному світлі на фоні білого паперу.* Якщо забарвлення досліджуваного розчину проміжне між забарвленням двох сусідніх пробірок стандартної серії, то вміст феруму в досліджуваному розчині дорівнює середньому значенню їх концентрацій.

Приклад 2. Визначення вмісту феруму у вигляді ферум(III) тіоціанату в чистих солях феруму(III) *методом розбавлення (урівнювання).*

1. *Переведення досліджуваного і стандартного розчинів феруму(III) у ферум (III) тіоціанат - одержання забарвлених сполук (як в попередньому досліді)*

2. *Урівнювання забарвлення досліджуваного і стандартного розчинів.* Однакові пробірки із забарвленими досліджуваним і стандартним розчинами ферум(III) тіоціанату поміщають у спеціальний штатив із суцільними вирізами в нижній частині. Верхній рівень рідини в обох пробірках повинен бути вище отвору, щоб при спостереженні з боку було видно лише деяку частину пробірки, але не видно верхній рівень рідини. У пробірку з інтенсивнішим забарвленням розчину додають воду або інший відповідний розчинник, перемішують і порівнюють забарвлення. Якщо забарвлення буде відрізнятися, то у пробірку з інтенсивнішим забарвленням розчину знову приливають воду, перемішують і знову порівнюють забарвлення.

3. *Вимірювання висоти шарів забарвлених розчинів у пробірках.* Коли забарвлення в обох пробірках буде однаковим, вимірюють висоту шарів забарвлених розчинів у пробірках.

4. *Обчислення маси феруму в досліджуваному розчині:*

$$m_{\text{досл.}}(Fe^{3+}) = \frac{m_{\text{ст.}}(Fe^{3+}) \cdot h_{\text{досл.}}}{h_{\text{ст.}}}$$

Метод розбавлення використовують для збільшення точності визначення методом стандартних серій. Для цього зі стандартних серій вибирають одну пробірку з розчином, менш інтенсивно забарвленим, ніж досліджуваний розчин. Цю пробірку переносять у штатив для порівняння з досліджуваним розчином. Розбавляють завжди досліджуваний розчин, а стандартний зберігають для інших визначень.

9.1.3. ФОТОЕЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРІЯ

Фотоелектроколориметрія — визначення вмісту речовини за поглинанням забарвленим розчином світла, пропущеного крізь світлофільтр і вимірюваного фотоелементом (рис. 52). **Фотоелемент** — прилад, який перетворює світлову енергію в електричний струм. Зміна інтенсивності світлового потоку змінює силу електричного струму.

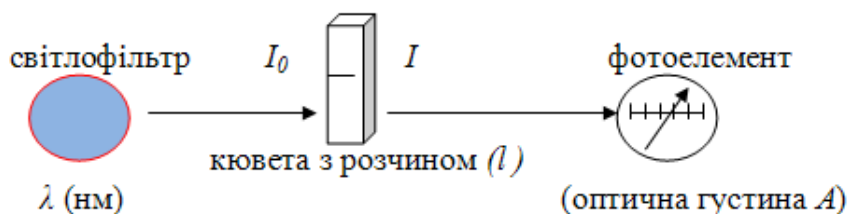


Рис. 52. Схема фотоелектроколориметрії

В основі фотоколориметрії лежить **закон Бугера — Ламберта — Бера**:

Логарифм відношення інтенсивності світлового потоку, що входить у розчин (I_0), до інтенсивності світлового потоку, що виходить із розчину (I), прямо пропорційний концентрації речовини (c) і товщині поглинального шару (l):

$$\frac{\lg I_0}{\lg I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Десятковий логарифм відношення інтенсивності падаючого світла до інтенсивності світла, яке пройшло через забарвлений розчин, називається оптичним поглинанням (A) або оптичною густиною цього розчину (D):

$$\lg \frac{I_0}{I} = A \text{ або } \lg \frac{I_0}{I} = D$$

Отже, $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$ або $D = \varepsilon \cdot l \cdot C$, де A — оптичне поглинання або D — оптична густина забарвленого розчину.

Оптична густина розчинів, за інших однакових умов, прямо пропорційна концентрації речовини.

ε - молярний коефіцієнт світлопоглинання - оптична густина розчину з концентрацією 1 моль/дм³ при товщині поглинаючого шару 1 см. Величина коефіцієнту постійна для кожної речовини і залежить від її природи, температури та довжини хвилі монохроматичного випромінювання. Чим більше значення ε , тим меншу концентрацію речовини можна визначити на приладі (більша чутливість визначення).

У фотоелектроколориметрії використовують прилади фотоелектроколориметри, за допомогою яких вимірюють величину оптичного поглинання розчину (рис. 53).

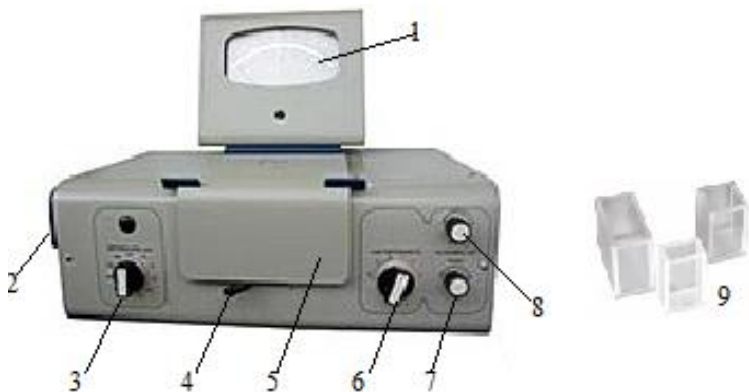


Рис. 53.

Фотоелектроколориметр КФК-2

- 1.- мікроамперметр;
- 2 —освітлювач; 3 - перемикач світлофільтрів; 4- перемикач кювет;
- 5 – кришка кюветного відділення;
- 6 – ручка "чувствительность" ;
- 7 - ручка "установка "100" грубо";
- 8 - ручка "точно"; 9 – кювети.

До приладу додається набір кювет однакової висоти, але різної ширини – довжини оптичного шляху (l , h - мм). Величина оптичної густини розчину, виміряного на приладі в кюветах з різною товщиною шару буде різною. Якщо розчин має інтенсивне забарвлення, використовують кювету з малою товщиною шару (1-5 мм), слабке забарвлення – з більшою товщиною шару (30 – 50 мм). Розчини наливають не менше об'єму, зазначеного на кюветі рисою. Кювети повинні бути чистими і розташовуватися у кюветному відділенні на однаковій відстані від світлофільтра; їх беруть за бокові стінки, через які не буде проходити світловий потік.

Всі прилади мають набір світлофільтрів. Світлофільтр пропускає певну частину спектру світлового потоку. Він застосовується для виявлення області спектра, яка максимально поглинається речовиною. Світлофільтр підбирають експериментально. З цією метою готують забарвлений розчин з мінімальною концентрацією і спостерігають його поглинання при обраній кюветі з різними світлофільтрами. Для роботи обирають той світлофільтр, при якому спостерігається максимальне поглинання розчину з найбільшою величиною оптичної густини. Оптичну гуστину стандартного та досліджуваного розчинів завжди вимірюють по відношенню до розчину порівняння, яким може бути розчинник.

Можливості сучасних вимірювальних приладів такі, що дозволяють вимірювати величину A від 0,02 до 3,0. Але для одержання задовільних за точністю результатів значення вимірюваного оптичного поглинання повинні знаходитися в межах $0,05 > A > 1,0$.

Визначення концентрації речовини на фотоелектроколориметрах виконують за градувальним графіком, для побудови якого готують *стандартний розчин*, що містить точну кількість досліджуваної речовини. Із такого розчину готують серію стандартних розчинів із поступово зростаючими концентраціями досліджуваної речовини. Для цього точно відміряні об'єми стандартного розчину переносять у вимірювальні колби однакового об'єму і додають відповідні реактиви, які спричиняють забарвлення досліджуваного розчину (рис.54). Зі збільшенням концентрації речовини інтенсивність забарвлення розчинів стандартного ряду поступово збільшується. Послідовно кожен розчин стандартного ряду наливають у кювету обраної товщини шару і визначають його оптичну густину, починаючи з найменш забарвленого розчину.

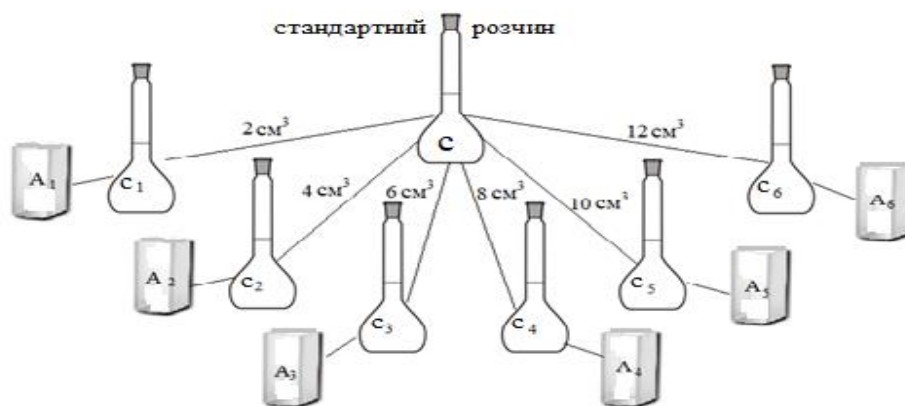


Рис. 54. Схема приготування серії стандартних розчинів

За одержаними даними будують градувальний графік (рис. 55). На осі абсцис відкладають значення концентрацій стандартних розчинів (розмірності концентрацій можуть бути будь-якими); на осі ординат – величини їх оптичних густин. Приготування стандартних та досліджуваних розчинів виконують в однакових умовах.

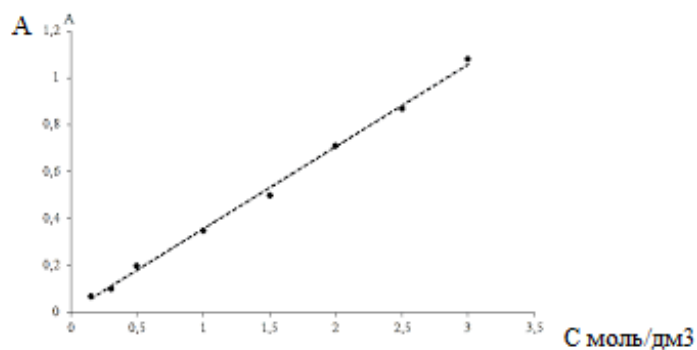


Рис. 55. Градувальний графік

Фотометричним методом можна визначати також компоненти суміші двох і більше речовин. Ці визначення ґрунтуються на властивості адитивності оптичного поглинання, тобто оптичне поглинання розчину дорівнює сумі вкладів кожного з компонентів:

$$A_{\text{сум}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad \text{або} \quad A_{\text{сум}} = l(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_n C_n), \text{ де}$$

$A_{\text{сум}}$ – оптичне поглинання суміші; A_1 і $\varepsilon_1 C_1$ – відповідно оптичне поглинання, молярний коефіцієнт світлопоглинання і концентрація першого компонента суміші, A_2 і $\varepsilon_2 C_2$ – ті ж величини для другого компонента суміші і т.д.

Розрахунок концентрації речовин, які є в суміші, може бути виконаний графічним або аналітичним методом. Для хімічного аналізу найбільше значення має поглинання світла в ультрафіолетовій (УФ, 200-400 нМ), видимій (400-750 нМ) та інфрачервоній (ІЧ, 750-1100 нМ) областях спектра.

Поглинання світла в УФ і видимій частинах спектра обумовлено взаємодією світла з валентними електронними рівнями атомів і молекул, тобто дає електронні спектри. Поглинання світла в ІЧ частині спектра викликане взаємодією світла з атомами або групами атомів у складній молекулі, тобто дає молекулярні спектри.

Правила роботи з КФК-2

Калібрування приладу

1. Перевірити заземлення приладу.
2. Прогріти прилад 15-20 хвилин. Кюветне відділення повинно бути відкритим (при цьому шторка перед фотоприймачами перекриває світловий потік).
3. Помістити у кюветне відділення кювету з розчинником.
4. Перемикачем світлофільтрів встановити світлофільтр з певною довжиною хвилі (λ - нМ).
5. Встановити «0» на шкалі мікроамперметра:

- при вимірюванні світлофільтрами: 315, 364, 400, 440, 490, 540 нМ, які позначені на перемикачі приладу *чорним* кольором, ручку «чувствительность» встановити в одне з положень «1», «2» або «3» (зображених також чорним кольором), при якому стрілка стане наближатись до «0»;
- при вимірюванні світлофільтрами: 590, 670, 750, 870, 980 нМ, позначеними на приладі *червоним* кольором, ручку «чувствительность» встановити в одне з положень «1», «2» або «3» (зображених також червоним кольором), при якому стрілка стане наближатись до «0»;
- ручками «грубо» і «точно» завершити точне встановлення «0».

Вимірювання оптичної густини стандартних розчинів

1. У кюветне відділення помістити дві кювети з першими двома стандартними розчинами, закрити кришку кюветного відділення.
2. Зняти відлік за шкалою приладу, відповідний коефіцієнту пропускання стандартного розчину у відсотках або за шкалою A (D) в одиницях оптичної густини.
3. Вимірювання виконати 2-3 рази і остаточне значення виміряної величини визначити як середнє арифметичне з отриманих значень.
4. Поворотом ручки перемикача кювет замінити кювету з першим стандартним розчином на кювету з другим стандартним розчином.
5. Виміряти оптичну густину всіх стандартних розчинів і записати результати вимірювань.

Побудова градуювального графіку

1. На міліметровому папері побудувати графік залежності оптичної густини (A) кожного із стандартних розчинів від їх концентрації (c).
2. На графіку позначити масштаб одиниць вимірювань оптичної густини і концентрації (вказати світлофільтр (λ) і товщину шару кювети (l), які були використані в роботі. За результатами графічної залежності A від c скласти таблицю.

Аналіз вмісту досліджуваного розчину

1. Відкалібрувати прилад за розчинником.
2. Досліджуваний розчин налити у кювету з такою товщиною шару, яка була використана при побудові відповідного градуювального графіка.
3. Встановити світлофільтр, який був використаний при вимірюванні оптичної густини стандартних розчинів і побудові графіка.
4. Зняти відлік оптичної густини досліджуваного розчину.
5. Прилад вимкнути, кювети вийняти, сполоснути їх дистильованою водою та етанолом, висушити; протерти кюветне відділення.

6. За результатом оптичної густини досліджуваного розчину знайти величину його концентрації на градувальному графіку або в таблиці.

Моделі сучасних фотоелектроколориметрів забезпечують широкі діапазони вимірювань оптичної густини досліджуваних речовин (рис.56).



Рис. 56. Сучасні моделі КФК:
а- КФК – 3; б - КФК – 5М; в - КФК -3КМ

Задача 1. При колориметричному визначенні речовини в колориметрі занурення висота шару досліджуваного розчину становила 25 поділок, а висота шару стандартного розчину – 32 поділки. Обчислити концентрацію досліджуваної речовини, якщо концентрація стандартного розчину становила 4,6 мг/дм³.

Розв'язок:

32 поділки відповідають концентрації – 4,6 мг/ дм³ речовини

25 поділок відповідає концентрації – X мг/ дм³,

$$X = 3,59 \text{ мг/ дм}^3$$

Відповідь: вміст іонів феруму(III) у досліджуваному розчині 3,59 мг/ дм³.

Задача 2. При якій оптимальній товщині кювети необхідно проводити фотометрування забарвленого розчину солі феруму з молярним коефіцієнтом світлопоглинання $4 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/\text{см} \cdot \text{моль}$, якщо в 50 см^3 цього розчину міститься 0,05 мг феруму. Оптимальне значення оптичної густини дорівнює 0,46.

Розв'язок:

1. Використовуючи закон Бугера-Ламберта-Бера $D = \varepsilon \cdot l \cdot C$, виражаємо товщину кювети $l = \frac{D}{\varepsilon \cdot C}$, де C - молярна концентрація (моль/дм³).

2. Обчислити молярну концентрацію розчину феруму:

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,05 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{56 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ л}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3. Обчислити товщину кювети

$$l = \frac{0,46}{4 \cdot 10^3 \text{ л/см} \cdot \text{моль} \cdot 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}} = 6,8 \text{ см}$$

Відповідь: необхідна товщина кювети для фотометрування приблизно 7 см.

Задача 3. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу, який утворюється при взаємодії дихромат-аніонів з дифенілкарбазидом, дорівнює $2,7 \cdot 10^4$. Яку найменшу масу дихромат-іонів можна визначити фотометрично за допомогою дифенілкарбазиду при використанні кювет з товщиною шару $l=5$ см, якщо мати на увазі, що результати фотометричних визначень є найточнішими при $D = 0,3$ - $0,7$, а мінімальний об'єм розчину для фотометрування - 20 см^3 ?

Розв'язок:

1. Із закону Бугера-Ламберт-Бера розраховуємо концентрацію дихромат-іонів (для мінімальної оптичної густини $D = 0,3$):

$$C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,3}{2,7 \cdot 10^4 \text{ л/см} \cdot \text{моль} \cdot 5 \text{ см}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

2. Обчислити масу дихромат-іонів у розчині об'ємом 20 см^3 :

$$m = C \cdot M \cdot V = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot 216 \text{ г/моль} \cdot 0,02 \text{ л} = 8,64 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 0,00864 \text{ мг}$$

Відповідь: найменша маса дихромат-іонів, яку можна визначити фотометрично в 20 см^3 розчину становить $0,00864 \text{ мг}$.

Завдання для самостійної роботи.

1. Знайдіть оптимальну товщину кювети для фотометрування забарвленого розчину солі феруму з молярним коефіцієнтом світлопоглинання, який дорівнює $4 \cdot 10^3 \text{ л/см} \cdot \text{моль}$ при вмісті 2 мг феруму в 50 см^3 .
2. Визначити концентрацію рутину (вітаміну Р) (в моль/дм^3 і мг/дм^3), якщо оптична густина розчину $0,780$, а стандартного розчину з концентрацією $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ оптична густина становить $0,650$ при довжині хвилі 258 нм . (M рутину 610 г/моль).
3. Визначте молярний коефіцієнт поглинання калій дихромату, якщо оптична густина його $0,005 \text{ М}$ розчину, виміряного у кюветі з товщиною шару 20 мм , дорівнює $0,37$.
4. Визначити концентрацію розчину калій гексаціаноферату, якщо оптична густина розчину дорівнює $0,435$, а товщина шару 2 см . Молярний коефіцієнт поглинання речовини - $230 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$.

5. Для визначення йонів феруму(III) 100 см^3 води після випаровування обробили о-фенантроліном. При цьому отримали 50 см^3 забарвленого розчину. Оптична густина цього розчину при товщині шару 1 см дорівнює $0,23$. Визначити вміст йонів феруму(III) у воді (мг/дм^3), якщо молярний коефіцієнт поглинання розчину становить 1100 .
6. При колориметричному визначенні речовини в колориметрі занурення висота шару досліджуваного розчину становила 25 поділок, а висота шару стандартного розчину 32 поділки. Обчислити концентрацію досліджуваної речовини, якщо концентрація стандартного розчину становила $4,6 \text{ мг/дм}^3$.
7. Обчислити уявний молярний коефіцієнт поглинання комплексу ніколу(II) з диметилдіоксимом, якщо при фотометруванні розчину його в кюветі $l = 2 \text{ см}$ і концентрації $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ оптична густина становила $0,32$.

9.2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ (ЕХМА) МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Вимірювання електричних величин для визначення складу речовини є одним із важливих прийомів аналітичної хімії. Всі електрохімічні вимірювання виконують за допомогою приладів, які складаються з *електрохімічної комірки* (посуду з електродами, зануреними в розчин електроліту) і вимірювального пристрою. На електродах відбуваються різні фізичні і хімічні процеси. Ступінь протікання їх визначають шляхом вимірювання *напруги, сили струму, електричного опору, електричного заряду*. Ці електричні параметри служать аналітичним сигналом і залежать від концентрації, природи та структури речовини, що бере участь в електрохімічній реакції або в електрохімічному переносі зарядів між електродами. В усіх методах величина електричного сигналу пропорційна концентрації речовини.

Широкого застосування набули ЕХМА (з перебігом і без перебігу електрохімічних реакцій на електродах):

Потенціометрія – ґрунтується на вимірюванні *електродного потенціалу (E)*, який виникає на електродах.

Кулонометрія – ґрунтується на вимірюванні кількості *електричного струму*, який пройшов через розчин речовини для її електрохімічного перетворення.

Вольтамперометрія – ґрунтується на вимірюванні *залежності величини струму і потенціалу* на електродах.

Електрогравіметрія – ґрунтується на гравіметричному вимірюванні *продуктів електрохімічної реакції* на електродах.

Кондуктометрія – ґрунтується на вимірюванні *опору* досліджуваного розчину.

9.2.1. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Потенціометрія – електрохімічний метод кількісного аналізу і вивчення кінетики хімічних процесів, оснований на вимірюванні ЕРС гальванічного елемента з індикаторним електродом, потенціал якого залежить від концентрацій (активностей) іонів у досліджуваному розчині. Перш за все потенціометрія використовується для вимірювання рН розчинів лікарських препаратів, концентрації електролітів у розчині, встановленні іонного складу біологічних рідин (кров, сеча, жовч, шлунковий сік) тощо.

В основі потенціометричного методу кількісного аналізу лежить вимірювання різниці потенціалів, яка виникає між індикаторним і стандартним

електродами, зануреними у розчин речовини, що аналізується. Індикаторний електрод (робочий електрод) повинен бути чутливим до йонів, які є у розчині. Потенціал, який виникає на ньому, залежить від концентрації цих йонів. Стандартний електрод (електрод порівняння) повинен бути нечутливим до йонів, які знаходяться у розчині, потенціал його сталий і не залежить від складу розчину.

Система з двох електродів, занурених в аналізований розчин, – це гальванічний елемент, ЕРС якого дорівнює потенціалу, що характеризує склад аналізованого розчину. До індикаторних електродів відносять скляні, металічні мембранні електроди та інші. Стандартними використовують насичені каломельний, меркурій хлоридний або аргентум хлоридний (хлорсрібний) електроди, які мають сталий потенціал.

В потенціометрії використовують два методи:

- **пряма потенціометрія** – вимірюють потенціал електрода як функції активності (концентрації) досліджуваного компонента.
- **потенціометричне титрування** – вимірюють потенціал електрода як функції об'єму реагенту, добавленого до проби.

Довгий час пряму потенціометрію обмежено використовували в аналітичній хімії, в основному, для визначення рН водних, неводних і змішаних розчинів. Безпосередній відлік по значенню електродного потенціалу використовується для визначення активності або молярної концентрації гідроген-йонів. В останній виник новий розділ прямої потенціометрії - іонометрії.

Іонометрія – це сучасний перспективний напрям у розвитку потенціометричного методу аналізу та дослідження в різних галузях науки і виробництва. Вчені ведуть пошуки в напрямі вивчення і створення різних іонселективних мембранних електродів, першим з яких є скляний електрод.

Для визначення рН потрібно скласти гальванічний елемент з двох електродів (рис.57):

- стандартного хлорсрібного (електрод порівняння) зі сталим значенням електродного потенціалу 0,222 В;
- індикаторного скляного електрода, потенціал якого залежить від концентрації речовин, хімічного складу електродного скла і вимірюється відносно стандартного електрода. Потенціал змінюється з часом, тому перед застосуванням електроди калібрують за стандартними буферними розчинами.

Електрохімічна реакція на електродах і електричний струм виникають мимовільно, під час опускання електродів у відповідний розчин і зовнішньому контакті між електродами. Існують і *комбіновані електроди*, які в одному корпусі містять електрод порівняння і вимірювальний електрод.

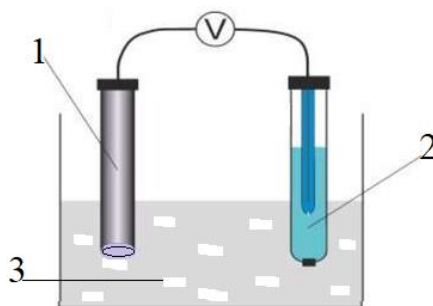


Рис. 57. Електрохімічна комірка:

1-індикаторний електрод; 2 – електрод порівняння; 3 – досліджуваний розчин

Вимірювальним приладом рН-метром визначають лише величину рН досліджуваної проби. Іономерами (рис.58) крім вимірювання рН можна визначати вміст різних іонів у зразку (Cl^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , F^- тощо). Це пов'язано з використанням у іонімірі вимірювального електрода, який селективний до цих іонів і має додаткові функції, наприклад, вимірювання окисно-відновного потенціалу. Значення реального рівноважного потенціалу для окисно-відновних пар визначається за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{C^a(\text{Ox})}{C^b(\text{Red})},$$

де $T = (25^\circ\text{C} + 273\text{K}) = 298\text{K}$, $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ – стандартний потенціал окисно-відновної пари, при $a(\text{Ox}) = a(\text{Red}) = 1 \text{ M}$, $C^a(\text{Ox})$ і $C^b(\text{Red})$ – активності окисненої і відновленої форм речовин відповідно у ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів; R – універсальна газова стала, рівна 8,312 Дж/(мольК); F – число Фарадея;

$$\text{або: } E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^a(\text{Ox})}{C^b(\text{Red})}$$

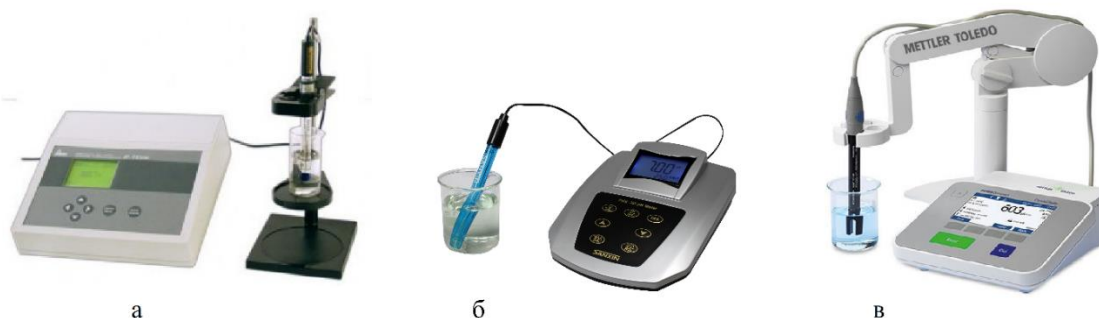


Рис.58. Види іономерів:

а -И-160М; б- SanXin PHS- 3D-01; в – METTLER TOLEDO S 220- Kit

В аналітичній хімії при виборі індикатора об'ємного аналізу виконують потенціометричне титрування з різними вимірювальними електродними відносно стандартного (табл. 22)

Застосування електродів для методів об'ємного аналізу Таблиця 22.

№ / №	Метод об'ємного аналізу	Вимірювальний індикаторний електрод
1.	Нейтралізації	скляний
2.	Осадження	срібний
3.	Окредометрії	платиновий
4.	Комплексиметрії	катіон - селективний

ПРЯМА ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Перед початком вимірювань рН досліджуваних розчинів необхідно перевірити прилад за буферними розчинами, що випускаються у фіксаналах спеціально для калібрування приладу з позначкою «Для рН-метрії».

Калібрування приладу за буферними розчинами

1. Підготувати електроди:

- вимірювальний електрод вимочити в 0,1 М розчині НСІ не менше 8 годин;
- стандартний електрод порівняння, знявши корок, промити зсередини дистильованою водою, потім налити насичений при 20° С розчин калій хлориду і витримати у посуді з розчином калій хлориду протягом 48 годин.

2. Перевірити показники приладу за буферним розчином, яке має величину рН<7. За допомогою клавіатури (ручки) на панелі приладу настроїти показник величини рН на табло (шкалі) у відповідності з величиною буферного розчину.

3. Промити електроди водою, промокнути фільтрувальним папером.

4. Здійснити перевірку за іншим буферним розчином, рН якого >7.

5. Повторити калібрування приладу за розчинами, які були використані попередньо. Помилка вимірювання при цьому повинна бути не вище 0,05 рН.

Визначення рН розчинів

1. Перевірити заземлення приладу.

2. Промити електроди очищеною водою і висушити (промокнути) фільтрувальним папером.

3. Помістити електроди в стакан з досліджуваним розчином і визначити величину його рН.

4. Промити електроди очищеною водою, просушити фільтрувальним папером і виміряти рН інших досліджуваних розчинів.

5. У неробочому стані електродну систему занурити у дистильовану воду.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Метод потенціометричного титрування – це титриметричний метод аналізу, в якому точку еквівалентності визначають за зміною потенціалу індикаторного електрода в процесі титрування досліджуваної речовини стандартним розчином. Під час приливання невеликої порції титранта постійно вимірюють величину потенціалу системи досліджуваного розчину іономером (рис.58). Точка еквівалентності характеризується різкою зміною (стрибком) потенціалу.

Переваги титриметричного методу потенціометричного визначення кінцевої точки титрування у порівнянні з титриметричними методами з використанням кольорових індикаторів:

- 1) висока точність і чутливість визначення;
- 2) можливість виконувати визначення в розбавлених розчинах;
- 3) можливість титрувати забарвлені і каламутні розчини;
- 4) автоматизація процесу титрування;
- 5) дозволяє диференційовано визначати суміші речовин в окремій аліквоті досліджуваного розчину.

Як недолік потенціометричного титрування можна відмітити не завжди швидке встановлення потенціалу при додаванні титранту і необхідність у багатьох випадках проводити при титруванні багато відліків.

Потенціометричне титрування, в залежності від типу реакції, що використовується, може бути кислотно-основним, осаджувальним, комплексометричним, окисно-відновним.

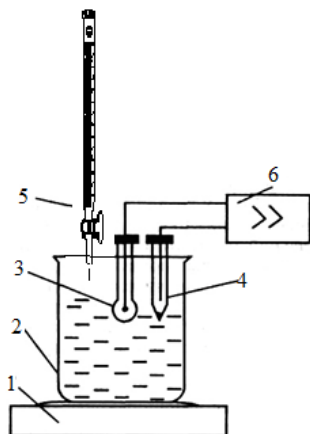


Рис. 59. Схема потенціометричного титрування:

- 1- магнітний змішувач;
- 2- хімічна склянка з досліджуваним розчином;
- 3- вимірювальний електрод;
- 4 - стандартний електрод;
- 5 - бюретка;
- 6 - вимірювальний пристрій

Хід виконання потенціометричного титрування (алкаліметрія)

1. Аліквоту (q , см^3) досліджуваного розчину HCl перенести піпеткою у вимірну колбу, розбавити водою до риски, розчин перемішати і перелити у хімічний стакан.

2. Стакан з розчином HCl поставити на електромагнітний змішувач іономера, опустити на дно стакана стрижень і занурити в розчин електроди потенціометра на 2-3 см.

3. Виконати *приблизне титрування*: з бюретки долити у потенціометричну комірку порціями по $0,5 \text{ см}^3$ титранту, кожного разу записати значення EPC . У ділянці стрибка потенціалу буде спостерігатися найбільша зміна EPC від введеної порції титранту. Відмітити загальний об'єм титранту до початку стрибка потенціалу і закінчити *приблизне титрування*.

4. Виконати *точне титрування*. Виконати усі дії попередніх пунктів, але в ділянці, поблизу до стрибка потенціалу, титрант NaOH добавити порціями по $0,1 - 0,05 \text{ см}^3$. Після виявлення стрибка титрування добавити ще 3-5 разів по $0,5 \text{ см}^3$ титранту і закінчити титрування.

5. Отримані результати записати в таблицю:

V_{NaOH}	ΔV_{NaOH}	pH	ΔpH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$

6. Титрування продовжувати до тих пір, поки співвідношення $\Delta \text{pH} / \Delta V$ не почне зменшуватись. Після цього додати ще $1,5-2,0 \text{ см}^3$ р-ну NaOH .

7. За даними таблиці побудувати графіки (рис. 60):

- *Інтегральну криву титрування* в координатах E (EPC або pH) – V_T (об'єм титранту). Точку еквівалентності визначають як середину стрибка титрування шляхом побудови дотичних.

- *Диференційну криву титрування* в координатах $\Delta \text{pH} / \Delta V_T$, максимум на якому відповідатиме точці еквівалентності.

- *Криву Грана* в координатах $\Delta V / \Delta E$, точка еквівалентності на якій визначається за мінімумом кривої титрування.

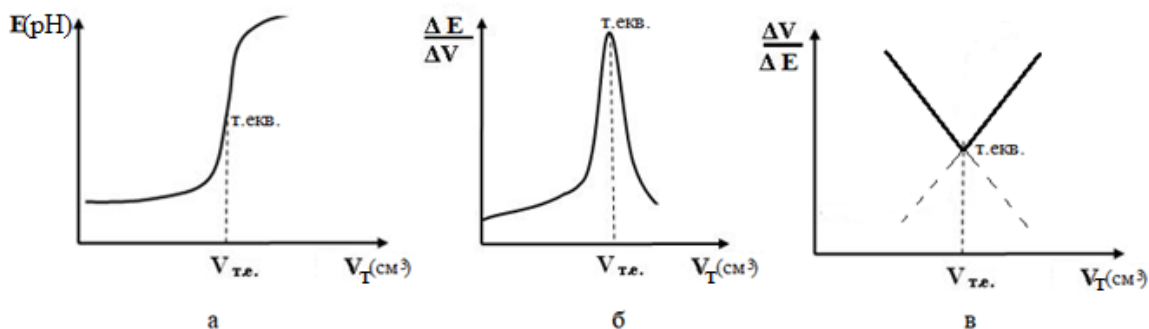


Рис. 60. Криві потенціометричного титрування:

а - інтегральна; б. диференційна; в. крива Грана.

Якщо в розчині є кілька іонів, що вступають у взаємодію з титрантом, то за певних умов відбувається ступінчасте осадження або нейтралізація аналізованих речовин. На кривих титрування спостерігатиметься кілька стрибків ЕРС, кожен з яких відповідатиме нейтралізації чи осадженню певного іона.

8. Обчислити вміст HCl за формулами титриметричного аналізу.

$$\omega(\%)_{HCl} = \frac{c_{NaOH} \cdot E_{HCl} \cdot V_{NaOH} \cdot 100\%}{1000 \cdot q_{HCl}}$$

Задача 1. Обчислити потенціал цинкового електроду щодо 0,1 М каломельного електроду, якщо 0,025 моль ZnSO₄ розчинено у 500 мл розчину.

Розв'язок:

Для розрахунку потенціалу електроду необхідно розрахувати молярну концентрацію цинку в аналізованому розчині:

$$C(Zn^{2+}) = n/V = 0,025/0,5 = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

Потенціал цинкового електроду відносно стандартного водневого електроду розраховують за рівнянням Нернста:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C(Zn^{2+}) = \\ = -0,76 + 0,0295 \lg 0,05 = -0,76 + 0,0295 (-0,381) = -0,76 - 0,11 = -0,87 \text{ В.}$$

Потенціал цинкового електроду відносно 0,1 М каломельного електроду, стандартний потенціал якого дорівнює 0,337 В,

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,87 - 0,337 = -1,107 \text{ В.}$$

Відповідь: потенціал цинкового електроду відносно 0,1М каломельного електроду становить $-1,107 \text{ В}$.

Задача 2. Наважку сплаву масою 2,1574 г розчинили та довели об'єм до 100 см³. Визначити процентний вміст срібла у сплаві, якщо при потенціометричному титруванні 25 см³ цього розчину 0,125 М розчином NaCl отримали такі результати:

V(NaCl), см ³	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E, мВ	689	670	652	634	594	518	441	401	383

Розв'язок:

На підставі табличних даних будуємо криву титрування (рис. 61) та знаходимо точку еквівалентності – $V_{т.е.}(NaCl) = 20 \text{ см}^3$.

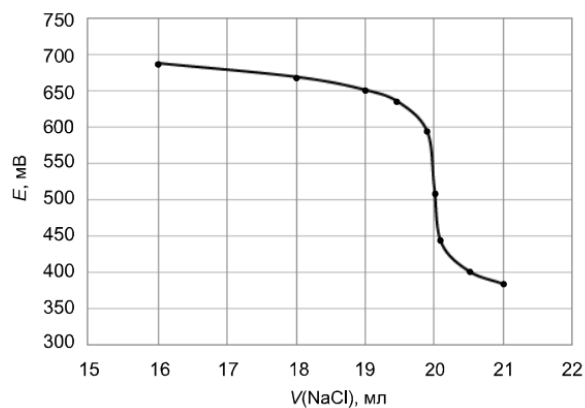


Рис. 61. Крива потенціометричного титрування розчину Ag^+ стандартним розчином NaCl

Концентрацію іонів аргентуму визначаємо по закону еквівалентів, виходячи з даних титрування аліквотної частини – 25 см^3 , за рівнянням:

$$C(\text{Ag}^+) = \frac{C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{C_{\text{Ag}}} = \frac{0,125 \cdot 20}{25} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

Кількість моль (n) Ag^+ , що міститься в 100 см^3 вихідного розчину, обчислюємо за рівнянням:

$$n(\text{Ag}^+) = C(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,1 \text{ дм}^3 = 0,01 \text{ моль},$$

тоді масова частка срібла у наважці сплаву:

$$\omega(\text{Ag}^+) = \frac{n_{\text{Ag}^+} \cdot M_{\text{Ag}^+} \cdot 100\%}{m_{\text{сплаву}}} = \frac{0,01 \cdot 108 \cdot 100\%}{2,1574} = 50,06\%$$

Відповідь: масова частка срібла у сплаві становить 50,06%

9.2.2. ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРІЯ

Згідно закону Фарадея кількість речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна силі струму, часу і хімічному еквіваленту речовини:

$$Q = I \cdot t \quad \text{або} \quad Q = F \cdot n_{\text{екв}}$$

Електроліз – це окисно-відновний процес, який відбувається на електродах, занурених у розчин або розплав електроліту під час пропускання крізь нього електричного струму.

Для виділення однієї молярної маси еквівалента речовини необхідно витратити 96500 Кл електрики. *Кулон* (Кл) – кількість електрики, що пройшла крізь електроліт протягом 1 с при силі струму 1 А. Відповідно, для виділення однієї молярної маси еквівалента речовини необхідно 96500 Кл.

Маса речовини, що виділилась одним кулоном електрики, називається молярною масою електрохімічного еквівалента речовини і дорівнює $E(M_{\text{екв}})$ речовини, що ділиться на 96500.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{екв}}}{F}$$

Вихід за струмом (коефіцієнт корисної дії струму під час електролізу) визначають відношенням маси речовини, що виділяється, до маси речовини, яка мала б виділитися за законом Фарадея. Це відношення виражається у відсотках %, якщо його помножити на 100.

$$\eta = \frac{m(X)_{\text{практ}}}{m(X)_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Між масою речовини, що виділилась на електроді, силою струму і часом електролізу існує залежність, яку можна виразити рівнянням:

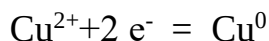
$$m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{екв}}}{F},$$

де m - маса речовини, що виділилась на електроді, (г); $M_{\text{екв}}$ – молярна маса електрохімічного еквівалента, (г/мольекв); I – сила струму, (А); t - час, (с); F – число Фарадея, 96500 Кл/моль або 26,8 А·год/моль.

Густиною струму називають силу струму, що відноситься на одиницю робочої поверхні електроду, виражають в А/дм² або А/см². Витрату енергії під час електролізу визначають добутком кількості електрики на напругу, що подають на електроди і виражають у ват-годинах (Вт·год) або кіловат-годинах (кВт·год).

Задача 3. Скільки грамів міді виділиться на катоді за 50 хв при силі струму в 0,5 А?

Розв'язок: Процес відновлення іонів Cu^{2+} на катоді наступний:



$$M_{\text{екв}}(\text{Cu}) = \frac{M}{2e} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ г / мольекв}$$

І спосіб:

96500 Кл	виділяє	–	31,77 г міді
$I \cdot t$ Кл	виділяє	–	x г міді

Отже,

$$\frac{96500 \text{ Кл}}{0,5 \text{ А} \cdot (50 \cdot 60) \text{ с}} = \frac{31,77 \text{ г / мольекв}}{x}$$

звідси:

$$x = \frac{0,5 \text{ А} \cdot 3000 \text{ с} \cdot 31,77 \text{ г / мольекв}}{96500 \text{ Кл}} \text{ г} = 0,5 \text{ г міді}$$

II спосіб:

$$m = \frac{M_{\text{екв}}}{F} \cdot I \cdot t = \frac{31,77 \text{ г / мольекв}}{96500 \text{ Кл}} \cdot 0,5 \text{ А} \cdot (50 \cdot 60) \text{ с} = 0,5 \text{ г}$$

За законом Фарадея:

Відповідь. На електроді виділяється 0,5 г міді.

Завдання для самостійної роботи.

1. На кулонометричне титрування 10,0 см³ водного розчину Na₂S₂O₃ йодом, генерованим у кулонометричній комірці з KI, витратилось 22 хв при силі струму 300 мА. Визначити масу (у г) Na₂S₂O₃ у розчині об'ємом 1 дм³.
2. Визначити тривалість електролізу водного розчину нікель(II) сульфату - NiSO₄ при силі струму 0,45 А, щоб одержати нікель масою 0,2 г.
3. Яка маса речовини калій хлориду (KCl) розкладеться і які кількості еквівалента кожної простої речовини утворяться при пропусканні через розплав цієї солі 13,4 А·год? Який об'єм одержаного хлору (за н.у.)?
4. Калій нітрат масою 0,1105 г розчинили в 50 см³ води й відтитрували із мікробюретки потенціометрично 0,1125 М розчином перхлоратної кислоти. Одержані дані наведено в таблиці:

V _{HClO₄} , см ³	4,00	4,10	4,20	4,30	4,40	4,50	4,52	4,54	4,56	4,58	4,60
E, мВ	424	426	431	437	448	461	491	504	584	603	624

Побудувати криву потенціометричного титрування та визначити точку закінчення титрування. Обчисліть масову процентну частку калій нітрату в препараті.

5. Якої сили струм потрібно пропустити через 0,1 М розчин Bi(NO₃)₃, щоб протягом 30 хв повністю виділився метал із 30 см³ розчину, якщо вихід за струмом складає 100%?

9.3. ХРОМАТОГРАФІЯ

Хроматографія – ефективний сорбційний метод концентрування, очищення, розділення, визначення якісного і кількісного складу неорганічних і органічних сполук. Вона основана на розподілі компонентів між двома фазами, одна з яких нерухома, а друга рухається повз неї. Хроматографічні методи дозволяють одночасно виконувати якісний та кількісний аналіз.

В залежності від сили взаємодії з поверхнею сорбенту компоненти переміщуються уздовж сорбенту з різною швидкістю. Різниця у швидкості руху обумовлена неоднаковою взаємодією речовин з нерухомою фазою, і, таким чином, різним часом їх утримання цією фазою. Роль нерухомої фази - сорбувати (поглинати) речовини. Нерухома фазу можна розміщувати у трубках, які називають хроматографічними колонками, або на пластинках.

Взаємодії з нерухомою фазою можуть бути різної природи: адсорбція, абсорбція, розчинення, екстракція тощо. При хроматографуванні компоненти суміші пересуваються вздовж нерухомої фази під дією рухомої фази. Нерухомою фазою може бути:

- твердий сорбент, який має розвинену поверхню;
- плівка рідини, закріплена на твердому носії.

Рухомими фазами є рідина або газ, роль яких вимивати речовини з колонки.

Адсорбент – тверда або рідка речовина, на поверхні частинок якої відбувається адсорбція.

Адсорбція – процес довільної зміни концентрації молекул чи іонів певної речовини в поверхневому шарі адсорбенту.

Сорбат – компоненти аналізованої суміші, яка адсорбується.

Нерухома фаза – твердий адсорбент із розвиненою поверхнею або плівка рідини, адсорбційно закріплена на твердому носії. Функція нерухомої фази – сорбувати, утримувати речовини за допомогою адсорбентів (силікагель, алюміній оксид, поліамідні смоли).

Елюент (рухома фаза) – потік газу або рідини, який проходить (фільтрується) крізь шар сорбенту нерухомої фази. Функція рухомої фази – розчиняти в собі речовини і переміщувати їх за допомогою різних розчинників або їх сумішей, органічних та неорганічних кислот.

Елюат – рухома фаза, що виходить з колонки і містить розділені компоненти.

Хроматограф – прилад для проведення хроматографічних розділень.

Детектор – пристрій, призначений для вимірювання змін складу елюату, що витікає з колонки

Хроматограма – графік залежності величини аналітичного сигналу (концентрації речовини/речовин) від часу виконання аналізу або об'єму рухомої фази. Зазвичай по осі абсцис відкладають об'єм газу-носія V (елюента), що проходить через колонку, а по осі ординат – зміну концентрації компонента C , що хроматографується, після виходу його з хроматографічної колонки.

ВИДИ ХРОМАТОГРАФІЇ

➤ За агрегатним станом

Хроматографічні методи за агрегатним станом рухомої фази Таблиця 23.

Вид хроматографії	Рухома фаза	Нерухома фаза	Назва методу
Газова	газ	тверда	газо – твердофазна (ГТХ)
	газ	рідка	газо – рідинна (ГРХ)
	газ	газ (пара)	газова (ГХ)
Рідинна	рідина	тверда	рідинно – твердофазна (РТХ)
	рідина	рідка (гель)	рідинна (РХ), рідинно – гелева (РГХ)

*Перше слово в назві методу характеризує агрегатний стан рухомої фази, друге – нерухомої.

Газова хроматографія (ГХ) – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є газ (гелій, азот, водень) і зразка, що аналізують, в твердій (ГТХ), рідкій (ГРХ) і газовій (ГХ) формах (рис. 61).

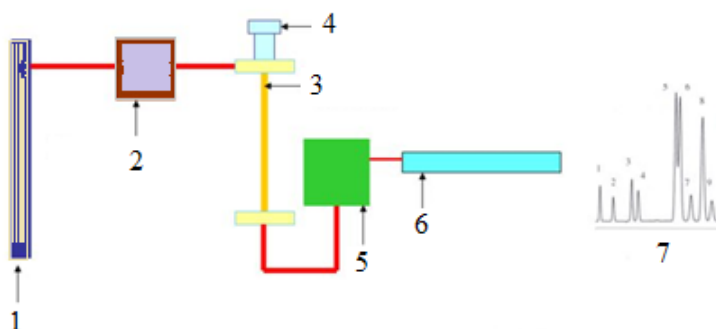


Рис.61. Схема газової хроматографії:

1 - елюент (газ); 2 – насос; 3 – колонка; 4 – введення зразка; 5 – детектор;
6 – самописець; 7 - хроматограма

У ГРХ використовують капілярні колонки – трубки малого діаметра, які вкриті тонким шаром рідкої фази. Недоліком таких колонок є мала ємність. Другий тип колонок – скляні трубки, діаметр яких становить 2,5 мм.

Рідинна хроматографія (РХ) – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина – вода або органічний розчинник, а нерухомою фазою: *тверда фаза (РТХ)* – силікагель або *рідина (РРХ)* – органічна рідина, або *гель (РГХ)*.

Високоєфективна рідинна хроматографія високого тиску (ВЕРХ) є видом колонкової рідинної хроматографії, у якому рухома фаза – елюент проходить через сорбент, що заповнює колонку, з великою швидкістю за рахунок значного тиску на вході в колонку. Останнього часу високоєфективна рідинна хроматографія набула широкого застосування завдяки створенню нових колонок та удосконаленню насосної техніки, підвищенню чутливості детекторів.

➤ За видом розміщення нерухомої фази

Колонкова хроматографія – розділення, яке виконують у спеціальній колонці – скляній трубці з адсорбентом, який вбирає окремі компоненти з різною швидкістю. У колонковій хроматографії (рис. 62), одні компоненти залишаються у верхньому шарі сорбенту, інші, з меншим ступенем взаємодії з сорбентом, знаходяться в нижній частині, деякі покидають сорбент разом з рухомою фазою. Отже, розділення компонентів суміші зумовлене їх різним утримуванням у нерухомій фазі. Чим довша колонка, тим ефективніше розділення і тим більше число компонентів суміші можна розділити.

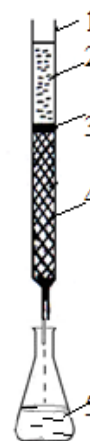


Рис. 62. Схема колонкової хроматографії:

1 - колонка; 2 - елюент; 3- суміш речовин; 4 – адсорбент; 5 - елюат

Капілярна хроматографія – розділення, яке виконують у спеціальних капілярних колонках (в газо- рідинній або в газо-твердофазній хроматографії). Рідка фаза або активна тверда речовина наносяться на внутрішні стінки капілярів і діють як нерухома фаза.

Площинна хроматографія – розділення, яке виконують на спеціальному папері (*паперова хроматографія*) або в тонкому шарі сорбенту, що наноситься на якусь основу, наприклад, на скляну або алюмінієву пластинку (*тонкошарова хроматографія - ТШХ*).

Розділення речовин характеризують величиною R_f , який розраховують як відношення відстані, пройденої розчиненої речовини до відстані, пройденої

розчинником: $R_f = l_1/l_2$, де l_1 – відстань, на яку переміщується розчинена речовина, l_2 – відстань, на яку пересувається розчинник (рис. 63).

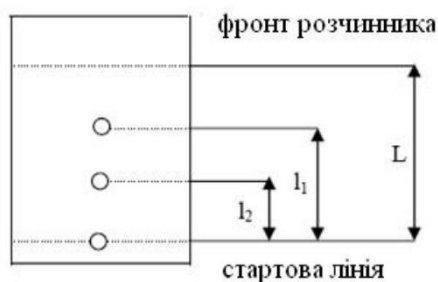


Рис. 63. Схема тонкошарової хроматограми

➤ **За напрямом елюента (розподільна хроматографія – рис. 64)**

Висхідна хроматографія – розчинник рухається знизу вгору під дією капілярних сил.

Низхідна хроматографія – розчинник рухається зверху вниз під дією гравітаційних сил.

Радіальна (кругова) хроматографія – розчинник рухається з місця нанесення краплі радіально.

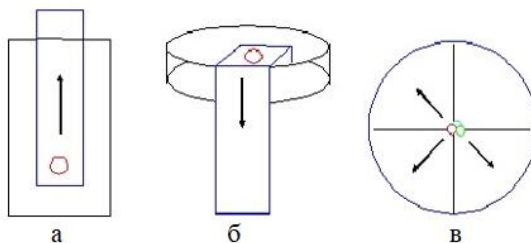


Рис. 64. Види розподільної хроматографії:

а- висхідна; б – низхідна; в - радіальна

➤ **За способом переміщення рухомої фази вздовж нерухомої**

Фронтальна хроматографія – об'єкт аналізу подається безперервно через шар нерухомої фази і сам є рухомою фазою.

Витіснювальна хроматографія – в нерухому фазу вноситься порція об'єкту аналізу, яка витіскається через шар нерухомої фази потоком речовини-витіснювача, який сорбується сильніше, ніж компоненти об'єкту аналізу. Компоненти суміші рухаються попереду фронту витіснювача до виходу з колонки з однаковою швидкістю, розділившись на зони, що дотикаються між собою.

Проявна (елюентна) хроматографія – у безперервний потік рухомої фази, яка практично не сорбується (елюента), вноситься порція об'єкту аналізу. Елюент захоплює частину компонентів об'єкту аналізу, яка знаходиться в рівновазі між ним і нерухомою фазою, і просуває їх вздовж нерухомої фази з

різними для кожного компонента швидкостями. На виході з колонки збирають компоненти в порядку зростання їх здатності до сорбції.

➤ **За механізмом взаємодії сорбента і сорбата**

Сорбційна хроматографія – базується на поглинанні газів чи розчинених речовин твердими або рідкими сорбентами. Розрізняють види сорбційної хроматографії:

- **адсорбційна** – концентрування компонентів на поверхні розділу між газовою або рідкою фазою і твердою фазою (адсорбентом); наслідком цього є поглинання адсорбентом частини розчиненої речовини або газу з об'єму розчину чи газової суміші;

- **абсорбційна** – розподілення речовини між газовою і рідкою фазами (абсорбентом).

Розподільча хроматографія – розподілення розчиненої речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються.

Іонообмінна хроматографія ґрунтується на перебігу реакції обміну іонів між рухомою і нерухомою фазами.

Осадова хроматографія – утворення малорозчинних сполук компонентів рухомої фази з речовинами, які входять до складу нерухомої фази. Наприклад, при пропусканні розчину, що містить Cl^- , Br^- , I^- - іони, через колонку з сорбентом, просоченим заздалегідь розчином аргентум нітрату, утворюються три зони відповідно: AgCl , AgBr , AgI . Знизу колонки знаходиться більш розчинний осад AgCl , зверху – осад AgI з найменшою розчинністю (рис. 65).

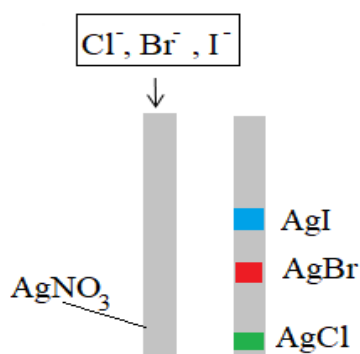


Рис. 65. Схема осадової колонкової хроматографії

Афінна (біоафінна, біоспецифічна) хроматографія - метод розділення й очистки біологічно активних речовин, що ґрунтується на їх специфічній взаємодії з лігандами, пов'язаними з нерозчинними носіями. Використовують, головним чином, у наукових дослідженнях для виділення ферментів антитіл, гормонів, вірусів.

9.3.1. ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ

В основі іонообмінної хроматографії відбувається *іонний обмін* – процес, під час якого деякі речовини поглинають із розчину електроліту катіони або аніони і виділяють у розчин еквівалентну кількість інших іонів із зарядом того ж знаку. Сорбенти, які здатні до такого обміну іонів, називаються **іонітами** або **іонообмінниками**. Це тверді речовини мінерального або органічного походження, нерозчинні у воді, органічних розчинниках, але здатні до набухання в них. Властивостями іонітів володіє велика кількість різноманітних природних і синтетичних речовин. Найважливішими з них є синтетичні смоли, вугілля і деякі мінеральні речовини.

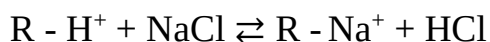
Іоніт складається з каркасу (матриці), який володіє позитивним або негативним зарядом, що компенсується зарядом іонів протилежного знаку, тому іоніт є електронейтральним. Іони іонообмінника, які компенсують заряд каркаса і здатні до обміну, носять назву протиіони. Здатність іоніту до обміну протиіонів на іони з розчину обумовлена тим, що протиіони володіють певною рухливістю у межах каркасу.

За характером іоногенних груп іоніти бувають:

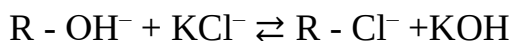
- *катіоніти* – здатні до обміну катіонів;
- *аніоніти* – здатні до обміну аніонів;
- *амфоліти* – здатні при різних значеннях рН обмінювати катіони і аніони.

Процеси іонного обміну на іонітах можна проілюструвати наступними реакціями:

катіонний обмін:



аніонний обмін:



АНАЛІЗ ВМІСТУ РЕЧОВИНИ МЕТОДОМ ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Підготовка сорбенту (іоніту)

1. 5-10 г іоніту помістити в хімічний стакан, промити 2-3 рази очищеною водою, залити розбавленим розчином HCl і залишити на 12 годин, періодично перемішуючи.

2. В аніоніті розчин HCl вимити 2-3 рази водою і залити 5% р-ном Na₂CO₃ (2% NaOH) в ділительній лійці для запобігання поглинання CO₂ із повітря і залишити на 2-4 години (до негативної реакції на Cl⁻ - іон).

3. Відмити іоніт від надлишку HCl і NaOH очищеною водою. Повноту відмивання перевірити універсальним індикатором. Для цього одну краплину розчину помістити на смужку індикаторного паперу. Забарвлення паперу повинно співпадати із забарвленням, яке дає очищена вода.

Підготовка колонки

1. Хроматографічну колонку встановити у вертикальне положення, закріпивши в штативі Бунзена.

2. На дно колонки помістити ватний тампон, перекрити кран (затиснути затискач) і заповнити на $\frac{3}{4}$ очищеною водою.

3. Підготовлений сорбент змити із ділильної лійки в колонку, одночасно відкриваючи кран. Слідкувати за тим, щоб між зернами сорбенту в колонці не затримувались пухирці повітря. Коли шар сорбенту сягне висоти 8-10 см, закрити кран і зверху сорбенту помістити тампон із вати.

Над ватним тампоном завжди повинен бути шар рідини не менше 1-2 см.

Хроматографування (рис. 66)

1. Перевірити pH води, що витікає із колонки. Якщо $\text{pH} \neq 7$, колонку промити водою.

2. Точну наважку (m - г) досліджуваної речовини NaCl розчинити у 20 см^3 очищеної води.

3. Досліджуваний розчин кількісно перенести у підготовлену колонку з катіонітом і пропустити зі швидкістю 1 см^3 (25 крапель) /хв. у колбу Ерленмейєра.

4. Колонку промити $50\text{-}70 \text{ см}^3$ водою до нейтральної реакції, випускаючи промивну воду в колбу з елюатом.

5. Елюат з промивною водою титрувати стандартним розчином лугу в присутності фенолфталеїну.

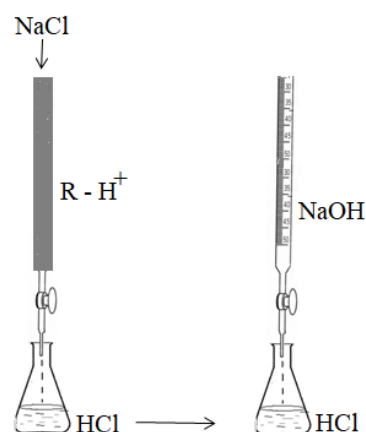


Рис. 66. Схема іонообмінної хроматографії

6. Обчислити вміст (%) досліджуваної речовини за формулою:

$$\omega(\%)_{\text{NaCl}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{NaCl}}}$$

Регенерація іоніту

1. Через колонку катіоніту пропустити 4% р-н HCl.

2. Через колонку аніоніту пропустити 5% р-н Na_2CO_3 (2% NaOH).

3. Колонку промити очищеною водою до $\text{pH} \approx 7$.

Застосування іонообмінної хроматографії:

- розділення іонів;
- кількісне визначення вмісту солей;
- видалення іонів, які заважають аналізу;
- концентрування для аналізу розбавлених розчинів;
- концентрування цінних мікроелементів з природних і промислових вод;
- демінералізація (знесолення) води;
- виділення рідкісних елементів тощо.

Завдання для самостійної роботи.

1. При хроматографуванні на пластинках «Силуфол» стандартних розчинів кофеїну, фенobarбіталу і бутадіону були одержані наступні відстані від лінії старту до центру кожної плями для кожного з них: 8,7 см, 5,1 см, 6,1 см відповідно, а розчинник за той же час пройшов відстань 10,0 см. При хроматографуванні досліджуваного розчину в тих же самих умовах були одержані плями на відстані 6,1 см і 8,4 см від стартової лінії, а розчинник за час хроматографування пройшов відстань 12,0 см. Яка з перелічених речовин знаходилась в розчині?
2. Наважку NaBr масою 0,5075 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь аніоніт у OH⁻-формі. Елюат відтитрували 20,90 см³ 0,1000 М розчином HCl. Визначити масову частку NaBr.
3. При хроматографуванні розчинів кофеїну та бутадіону було одержано відстані від стартової лінії до центра плями кожного з них: 7,0 см та 6,1 см відповідно; розчинник за той же час пройшов 10 см. При хроматографуванні досліджуваного розчину, одержано пляму на відстані 8,4 см від стартової лінії, розчинник сягнув відстань 12 см. Яка з речовин була у розчині?
4. При хроматографуванні газових сумішей з вмістом бензолу – 0,05; 0,10; 0,15; та 0,20 % висоти хроматографічних піків мали значення: 23, 47, 73, 99 мм відповідно. Визначте концентрацію бензолу в досліджуваній суміші, якщо висота його хроматографічного піку, одержаного в тих самих умовах, становить 61 мм.
5. Методом тонкошарової хроматографії проведено розділення суміші двох цукрів в системі розчинників метилетилкетон-оцтова кислота-метанол. Одержано наступні результати: до центру першої плями $l_1 = 3$ см, $l_2 = 2,9$ см. Розчинник пройшов відстань 10 см. Вкажіть, які з перелічених

вище цукрів знаходились в суміші, якщо R_f ксилози = 0,39, R_f сахарози = 0,29, R_f манози = 0,32?

6. Наважку NaCl масою 0,2015 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь катіоніт у H^+ -формі. Елюат відтитрували 20,35 см³ 0,1083 М розчином NaOH. Визначити масову частку NaCl.
7. Наважку KNO₃ масою 0,5525 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь аніоніт у OH⁻-формі. Елюат відтитрували 23,15 мл 0,1025 М розчином HCl. Визначити масову частку KNO₃.

ОСНОВНІ ТЕРМІНИ

Аліквота	Конічна колба (Ерленмейєра)
Алкаліметрія	Краплинний аналіз
Аналітична група іонів	Крива титрування
Аналітичні терези	Кулонометрія
Аргентометрія	Лакмус
Ауксохроми	Масова частка
Ацидиметрія	Меркуриметрія
Біологічні методи	Меркурометрія
Броматометрія	Метилловий оранжевий
Бюкс	Метилловий червоний
Бюретка	Метод окремих наважок
Ваги	Метод піпеткування
Високоефективна рідинна хроматографія	Метод прямого титрування
Вихідні речовини	Мікрокристалоскопічний аналіз
Відкритий мінімум	Мінімальна (гранична) концентрація
Вольтамперометрія	Мірна колба
Газова хроматографія	Молярна концентрація
Гідроксидна похибка титрування	Молярна концентрація еквівалента
Гравіметричний метод аналізу	Муфельна піч
гравіметричний фактор	Оптичні методи аналізу
Дробний аналіз	Основна похибка титрування
Еквівалент	Перманганатометрія
Ексикатор	Піпетка Мора
Електронні ваги	Пірохімічні реакції
Електрохімічні методи аналізу	Площинна хроматографія
Закон еквівалентів	Показник титрування
Індикатори	Потенціометрія
Інтервал переходу	Початок стрибка титрування
Іонна теорія індикаторів	Правило вибору індикатора
Йодометрія	Протона похибка титрування
Капілярна хроматографія	Рефрактометрія
Кислотна похибка титрування	Рідинна хроматографія
Кінець стрибка титрування	Робочі розчини
Колба Ерленмейєра	Розчини з встановленим титром
	Систематичний аналіз

Колонкова хроматографія
Комплексонометрія
Кондуктометрія
Ступінь електролітичної дисоціації
Сушильна шафа
Терези
Тигель
Титр
Титрант
Титрування
Тіоціанатометрія
Точка еквівалентності
Точка кінця титрування
Фармакопейні методи аналізу
Фармацевтичний аналіз

Стрибок титрування
Фенолфталеїн
Фізико-хімічні методи
Фізичні методи
Фіксанали
Фотоелектроколориметрія
Фотоколориметрія
Хімічні методи
Хроматографічні методи аналізу
Хромофори
Хромофорна теорія індикаторів
Центрифуга
Циліндр

ДОДАТКИ

Константи іонізації кислот

Таблиця 1.

Назва кислоти	Формула	K_s	pK
Ацетатна	CH ₃ COOH	$K=1,8 \cdot 10^{-4}$	4,74
Броматна	HBrO ₃	$K=2 \cdot 10^{-1}$	0,7
Борна (тетра)	H ₃ BO ₃	$K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	3,74
	H ₂ B ₄ O ₇	$K_2=2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Бромідна	HBr	$K=1 \cdot 10^9$	-9
Карбонатна	H ₂ CO ₃	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Мурашина	HCOOH	$K=1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Нітратна	HNO ₃	$K=4,36 \cdot 10$	-1,64
Нітритна	HNO ₂	$K=6,9 \cdot 10^{-4}$	3,4
Оксалатна	H ₂ C ₂ O ₄	$K_1=5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		$K_2=5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Перманганатна	HMnO ₄	$K=2 \cdot 10^2$	-2,3
Силікатна	H ₂ SiO ₃	$K_1=1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
		$K_2=2,0 \cdot 10^{-12}$	11,69
Сульфатна	H ₂ SO ₄	$K_2=1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфідна	H ₂ S	$K_1=1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		$K_2=2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Сульфітна	H ₂ SO ₃	$K_1=1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		$K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Тіосульфатна	H ₂ SO ₃	$K_1=2,2 \cdot 10^{-1}$	0,6
Тіоціанатна	HNCS	$K=1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Фосфатна (орто)	H ₃ PO ₄	$K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
		$K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
		$K_3=1,3 \cdot 10^{-13}$	11,89
Фенол	C ₆ H ₅ OH	$K=1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Флуоридна	HF	$K=6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хроматна	H ₂ CrO ₄	$K_1=1,0 \cdot 10$	-1
Хлоратна	HClO ₃	$K=1,2 \cdot 10$	-1
Хлоридна	HCl	$K=1 \cdot 10^7$	-7
Йодидна	HI	$K=1 \cdot 10^{11}$	-11
Йодатна	HIO ₃	$K=1,9 \cdot 10^{-1}$	0,72
Ціанідна	HCN	$K=7,9 \cdot 10^{-10}$	9,1

Константи іонізації деяких основ

Таблиця 2.

Назва	Формула	K	pK
Алюміній гідроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3=1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аміаку розчин	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Анілін	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K = 3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Аргентум гідроксид	AgOH	$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
Гідразин гідрат	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K = 1,2 \cdot 10^{-6}$	5,9
Гідроксиламін	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$K = 8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Ванадій гідроксид	$\text{V}(\text{OH})_3$	$K_3=8,3 \cdot 10^{-12}$	11,8
Галій гідроксид	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$K_3=4 \cdot 10^{-12}$	11,4
Кальцій гідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2=4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Кадмій гідроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2=5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
Кобальт гідроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$K_2=4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Купрум гідроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2=3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Лантан(III) гідроксид	$\text{La}(\text{OH})_3$	$K_3=5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3
Магній гідроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$K_2=2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
Манган(II) гідроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K_2=5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3
Меркурій(II) гідроксид	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$K_1=4,0 \cdot 10^{-11}$ $K_2=5,0 \cdot 10^{-12}$	10,3 11,4
Плюмбум гідроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_2=3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Торій(IV) гідроксид	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$K_2=2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
Ферум(II) гідроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2=1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Ферум(III) гідроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_3=1,4 \cdot 10^{-12}$	11,87
Хром(III) гідроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3=1,0 \cdot 10^{-10}$	9,9
Цинк гідроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82

Добутки активності малорозчинних електролітів (K_s^0 , ДР) Таблиця 3.

Сульфати		Хромати		Фосфати	
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$	Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$
Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$	FePO ₄	$1,1 \cdot 10^{-26}$
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Hg ₂ CrO ₄	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-31}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
		PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$
Карбонати		Сульфіди		Оксалати	
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	MnS	$5,6 \cdot 10^{-15}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	MnC ₂ O ₄	$5 \cdot 10^{-6}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3 \cdot 10^{-21}$	FeC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-7}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-8}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$6,9 \cdot 10^{-26}$	CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$
SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	SnS	$1 \cdot 10^{-27}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	CdS	$7,1 \cdot 10^{-28}$	CuC ₂ O ₄	$3 \cdot 10^{-8}$
MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$	CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$
ZnCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$	Sb ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-30}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	ZnC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	Ag ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$	NiC ₂ O ₄	$4 \cdot 10^{-10}$
PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$	Fe ₂ S ₃	$1,4 \cdot 10^{-88}$	Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Hg ₂ CO ₃	$8,9 \cdot 10^{-17}$			Hg ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-13}$

Галогеніди		Гідроксиди		
PbCl ₂	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Сполуки розташовані у порядку зменшення значень K_s^0
PbBr ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	Ca(OH) ₂	$6,5 \cdot 10^{-6}$	
BaF ₂	$1,6 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-12}$	
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Cd(OH) ₂	$2,4 \cdot 10^{-13}$	
PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	Mn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-14}$	
PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$	
SrF ₂	$3,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$	
MgF ₂	$1,7 \cdot 10^{-9}$	Zn(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-17}$	
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-18}$	
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Sn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-26}$	
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	Pb(OH) ₂	$3,4 \cdot 10^{-28}$	
AgI	$1,5 \cdot 10^{-15}$	Cr(OH) ₃	$5,4 \cdot 10^{-31}$	
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	Bi(OH) ₃	$4,3 \cdot 10^{-31}$	
Hg ₂ Br ₂	$4,6 \cdot 10^{-23}$	Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$	
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	
HgI ₂	$1 \cdot 10^{-26}$	Sb(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-42}$	
Hg ₂ I ₂	$3,7 \cdot 10^{-29}$			

Напівреакція			
Окиснена форма	+ne	Відновлена форма	E ⁰ , В
F ₂	2e ⁻	2F ⁻	+2,87
S ₂ O ₈ ²⁻	2e ⁻	2SO ₄ ⁻	+2,01
H ₂ O ₂ + 2H ⁺	2e ⁻	2H ₂ O	+1,78
PbO ₂ + 4H ⁺	2e ⁻	Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,69
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	5e ⁻	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
Sn ⁴⁺	2e ⁻	Sn ²⁺	+0,15
BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺	6e ⁻	Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,44
Cl ₂ ⁰	2e ⁻	2Cl ⁻	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	6e ⁻	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,35
2NO ₃ ⁻ + 12H ⁺	10e ⁻	N ₂ ⁰ + 6H ₂ O	+1,24
Br ₂ ⁰	2e ⁻	2Br ⁻	+1,07
NO ₂ ⁻ + 2H ⁺	e ⁻	NO + H ₂ O	+1,00
NO ₃ ⁻ + 2H ⁺	2e ⁻	NO ₂ ⁻ + H ₂ O	+0,84
Fe ³⁺	e ⁻	Fe ²⁺	+0,77
O ₂ ⁰ + 2H ⁺	2e ⁻	H ₂ O ₂	+0,68
MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	3e ⁻	MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,57
MnO ₄ ⁻	e ⁻	MnO ₄ ²⁻	+0,54
I ₂ ⁰	2e ⁻	2I ⁻	+0,54
S ₄ O ₆ ²⁻	2e ⁻	2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,22
SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺	2e ⁻	SO ₃ ²⁻ + H ₂ O	+0,20
2H ⁺	2e ⁻	H ₂	0,00
H ₂ O ₂	2e ⁻	2OH ⁻	-0,28
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O	2e ⁻	SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,93
O ₂ + 2H ₂ O	2e ⁻	H ₂ O ₂ + 2OH ⁻	-1,37

Масові частки та густини розчинів основ, кислот та солей Таблиця 5.

$\omega\%$	Густина розчину, г/см ³ (г/мл)					
	NaOH	KOH	NH ₃	HCl	NaCl	KCl
0	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
1	1,01	1,008	0,994	1,003	1,005	1,004
2	1,021	1,016	0,99	1,008	1,012	1,011
3	1,032	1,024	0,984	1,012	1,02	1,017
4	1,043	1,033	0,981	1,018	1,027	1,024
5	1,054	1,041	0,997	1,023	1,034	1,03
6	1,065	1,048	0,973	1,028	1,041	1,037
7	1,076	1,055	0,969	1,033	1,049	1,043
8	1,087	1,064	0,965	1,038	1,056	1,05
9	1,098	1,072	0,961	1,043	1,063	1,057
10	1,109	1,08	0,958	1,047	1,071	1,063
12	1,131	1,099	0,95	1,057	1,086	1,077
14	1,153	1,116	0,943	1,067	1,101	1,09
16	1,175	1,137	0,936	1,078	1,116	1,104
18	1,197	1,154	0,93	1,088	1,132	1,118
20	1,219	1,173	0,923	1,098	1,148	1,133
22	1,241	1,193	0,916	1,108	1,164	1,147
24	1,263	1,217	0,91	1,119	1,18	1,162
26	1,285	1,238	0,904	1,129	1,197	
28	1,306	1,267	0,898	1,139		
30	1,328	1,285	0,892	1,149		
32	1,349	1,307		1,159		
34	1,37	1,331		1,169		
36	1,39	1,355		1,179		
38	1,41	1,382		1,189		
40	1,43	1,408		1,198		

$\omega\%$	Густина розчину, г/см ³ (г/мл)					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	$\omega\%$	H ₂ SO ₄	HNO ₃
1	1,002	1,004	1,003	52	1,415	1,322
2	1,01	1,01	1,001	54	1,436	1,334
4	1,024	1,021	1,004	56	1,456	1,346
6	1,037	1,032	1,007	58	1,478	1,356
8	1,052	1,043	1,011	60	1,501	1,367
10	1,066	1,054	1,013	62	1,52	1,377
12	1,08	1,067	1,015	64	1,543	1,387
14	1,094	1,078	1,018	66	1,559	1,397
16	1,109	1,091	1,021	68	1,588	1,406
18	1,125	1,104	1,024	70	1,611	1,414
20	1,14	1,116	1,026	72	1,634	1,422
22	1,156	1,129	1,029	74	1,653	1,43
24	1,17	1,142	1,031	76	1,681	1,438
26	1,186	1,154	1,034	78	1,705	1,445
28	1,202	1,167	1,036	80	1,728	1,453
30	1,218	1,181	1,038	82	1,75	1,46
32	1,234	1,194	1,041	84	1,77	1,466
34	1,252	1,207	1,043	86	1,788	1,473
36	1,269	1,221	1,045	88	1,801	1,478
38	1,287	1,234	1,047	90	1,815	1,483
40	1,304	1,247	1,049	92	1,826	1,488
42	1,321	1,26	1,051	94	1,832	1,492
44	1,338	1,273	1,053	96	1,8356	1,496
46	1,357	1,286	1,054	98	1,83671	1,502
48	1,377	1,298	1,056	100	1,8341	1,514
50	1,396	1,31	1,058			

Рефрактометричні таблиці

Таблиця 7.

Показник заломлення n_D^{20}	Концентрація розчинів, %					
	Калій йодид	Калій хлорид	Кальцій хлорид	Кислота аскорбінова	Кодеїна фосфат	Кофеїн-бензоат натрій
1,3340	0,75	0,77	0,85	0,62	0,55	0,60
1,3350	1,53	1,54	1,71	1,24	1,15	1,20
1,3360	2,30	2,31	2,56	1,88	1,70	1,70
1,3370	3,05	3,08	3,42	2,52	2,25	2,20
1,3380	3,80	3,85	4,28	3,16	2,80	2,70
1,3390	4,58	4,67	5,15	3,80	3,35	3,20
1,3400	5,35	5,46	6,00	4,44	3,90	3,70
1,3410	6,10	6,24	6,90	5,03	4,45	4,20
1,3420	6,85	7,04	7,79	5,72	5,00	4,70
1,3430	7,60	7,84	8,64	6,36	5,55	5,56
1,3440	8,40	8,64	9,50	7,00	6,10	5,70
1,3450	9,15	9,44	10,40	7,64	6,65	6,67
1,3460	9,93	10,24	11,20	8,28	7,20	6,70
1,3470	10,70	11,05	12,10	8,92	7,75	7,20
1,3480	11,75	11,87	13,00	9,56	8,30	7,70
1,3490	12,25	12,68	13,90	10,20	8,85	8,20
1,3500	13,00	13,50	14,78		9,40	8,70
1,3510	13,78	14,32	15,67		10,00	9,20
1,3520	14,55	15,14	16,57		10,55	9,70
1,3530	15,35	15,97	17,47		11,10	10,20
1,3540	16,13		18,36			10,70
1,3550	16,88		19,28			11,20
1,3560	17,65		20,19			11,70
1,3570	18,43		21,09			12,20
1,3580	19,20		22,00			12,70
1,3590	20,00			22,91		13,20
1,3600	20,75			23,81		13,70
1,3610				24,78		14,20
1,3620				25,78		14,70
1,3630				26,69		15,20
1,3640				27,62		
1,3650				28,55		
1,3660				29,45		
1,3670				30,35		
1,3680				31,25		
1,3690				32,19		
1,3700				33,15		
1,3710				34,15		
1,3720				35,10		
1,3730				36,10		
1,3740				37,10		
1,3750				38,05		
1,3760				39,00		
1,3770				39,95		

1,3780				40,90		
1,3790				41,85		
1,3800				42,80		
1,3810				43,80		
1,3820				44,80		
1,3830				45,80		
1,3810				46,80		
1,3850				47,75		
1,3860				48,75		
1,3870				49,80		
1,3880				51,35		
1,3890				51,85		
1,3900				52,90		
1,3910				53,85		
1,3920				55,00		
1,3930				56,05		
1,3940				57,07		
1,3950				58,10		
1,3960				59,10		
1,3970				60,10		
1,3980				60,23		

Рефрактометричні таблиці

Таблиця 8.

Показник заломлення n_D^{20}	Концентрація розчинів, %					
	Магній сульфат	Купрум сульфат	Натрій бензоат	Натрій бромід	Натрій гідроген-карбонат	Натрій йодид
1,3340	1,05	0,91	0,45	0,75	0,80	0,71
1,3350	2,09	1,68	0,92	1,50	1,60	1,41
1,3360	3,10	2,61	1,39	2,26	2,40	2,10
1,3370	4,13	3,51	1,86	3,00	3,20	2,80
1,3380	5,15	4,39	2,35	3,74	4,00	3,49
1,3390	6,20	5,31	2,81	4,50	4,80	4,20
1,3400	7,35	6,19	3,26	5,24	5,60	4,80
1,3410	8,45	7,14	3,72	6,00	6,40	5,58
1,3420	9,65	8,04	4,18	6,76	7,20	6,27
1,3430	10,75	8,89	4,63	7,54	8,00	6,96
1,3440	11,80	9,82	5,07	8,32	8,80	7,65
1,3450	12,95	10,71	5,53	9,06	9,60	8,35
1,3460	14,05	11,61	6,00	9,81	10,40	9,04
1,3470	15,22	12,50	6,48	10,57		9,74
1,3480	16,34	13,40	6,95	11,32		10,44
1,3490	17,50	14,30	7,41	12,09		11,15
1,3500	18,70		7,88	12,88		11,85
1,3510	19,90		8,35	13,67		12,55
1,3520	21,10		8,83	14,46		13,26
1,3530	22,10		9,30	15,25		13,97
1,3540	23,45		9,77	16,03		14,67
1,3550	24,70		10,24	16,81		15,37
1,3560	25,85		10,71	17,60		16,05

1,3570	27,10		11,19	18,38		16,75
1,3580	28,40		11,66	19,16		17,45
1,3590	29,50		12,14	19,96		18,15
1,3600	30,75		12,63	20,77		18,85
1,3610	32,00		13,10	21,55		19,58
1,3620	33,35		13,58	22,35		20,28
1,3630	34,66		14,06	23,15		
1,3640	35,90		14,53	23,96		
1,3650	37,24		15,01	24,76		
1,3660	38,60		15,50	25,42		
1,3670	39,90		15,98			
1,3680	41,25		16,47			
1,3690	42,63		16,95			
1,3700	43,95		17,42			
1,3710	45,30		17,92			
1,3720	46,64		18,43			
1,3730	47,96		18,91			
1,3740	49,34		19,40			
1,3750	50,70		19,88			
1,3760	52,00		20,37			
1,3770			20,86			
1,3780			21,35			
1,3790			21,35			
1,3800			22,34			
1,3810			22,83			
1,3820			23,32			
1,3830			23,82			
1,3810			24,32			
1,3850			24,84			
1,3860			25,35			

Рефрактометричні таблиці

Таблиця

с, %	Амідопирин		Глюкоза безводна		Калій йодид		Кислота аміно-капронова		Кислота аскорбінова		Кислота борна	
	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F
1	1,3353	Для всіх концентрацій 0,00225	1,3344	Для всіх концентрацій 0,00142	1,3343	Для всіх концентрацій 0,00130	1,3349	Для всіх концентрацій 0,00185	1,3346	0,00160	1,3337	Для всіх концентрацій 0,00067
2	1,3375		1,3358		1,3356		1,3367		1,3362	0,00160	1,3337	
3	1,3398		1,3373		1,3369		1,3386		1,3378	0,00160	1,3343	
4	1,3420		1,3387		1,3382		1,3404		1,3394	0,00159	1,3350	
5	1,3442		1,3401		1,3395		1,3423		1,3409	0,00159	1,3357	
6			1,3415		1,3408		1,3441		1,3425	0,00158		
7			1,3429		1,3421		1,3460		1,3441	0,00158		
8			1,3444		1,3434		1,3478		1,3456	0,00157		
9			1,3458		1,3447				1,3471	0,00157		
10			1,3472		1,3460				1,3487	0,00157		
15			1,3543		1,3525							
20			1,3614		1,3590							
25			1,3685									
30			1,3756									
40			1,3898									

9.

с, %	Анальгін* Н ₂ О		Барбітал-натрій		Гексаметилен-тетрамін		Магній сульфат		Натрій бензоат		Натрій бромід	
	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F
1	1,3349	0,00194	1,3348	Для всіх концентрацій 0,00182	1,3347	0,00167	1,3340	0,00096	1,3352	0,00217	1,3343	0,00134
5	1,3427	0,00194	1,3421		1,3414	0,00168	1,3377	0,00095	1,3438	0,00216	1,3397	0,00133
10	1,3523	0,00193	1,3512		1,3498	0,00168	1,3423	0,00093	1,3544	0,00214	1,3462	0,00132
15	1,3620	0,00193	1,3603		1,3584	0,00169	1,3468	0,00092	1,3649	0,00213	1,3525	0,00131
20	1,3714	0,00192			1,3670	0,00170	1,3511	0,00090	1,3754	0,00211	1,3590	0,00130
25	1,3810	0,00192			1,3656	0,00170	1,3553	0,00089				
30	1,3903	0,00191			1,3843	0,00171	1,3594	0,00088				
40	1,4090	0,00190			1,4019	0,00172	1,3670	0,00085				
50	1,4275	0,00189					1,3740	0,00082				

с, %	Калій бромід		Кальцій хлорид		Кофеїн-бензоат натрій		Натрій йодид		Натрій саліцилат		Натрій хлорид	
	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F	n_D^{20}	F
1	1,3342	0,00120	1,3342	0,00118	1,3349	Для всіх концентрацій 0,00192	1,3344	Для всіх концентрацій 0,00143	1,3350	0,00201	1,3347	0,00170
5	1,3390	0,00119	1,3489	0,00117	1,3426		1,3402		1,3431	0,00201	1,3413	0,00167
10	1,3448	0,00118	1,3496	0,00116	1,3522		1,3473		1,3530	0,00200	1,3493	0,00164
15	1,3505	0,00117	1,3503	0,00115	1,3618		1,3545		1,3629	0,00199	1,3570	0,00160
20	1,3562	0,00116	1,3558	0,00114	1,3714		1,3616		1,3726	0,00198	1,3644	0,00157
25			1,3613	0,00113								
30			1,3676	0,00112								
40			1,3770	0,00110								
50			1,3870	0,00108								

Список рекомендованої літератури

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – 524 с.
2. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – 524 с.
3. Кичкирук О.Ю. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Курс лекцій для студентів природничих факультетів. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. – 156 с.
4. Якісний аналіз: метод. рек. до лаб. занять з «Аналітичної хімії» / Уклад. О. Ю. Кичкирук, О. У. Кондратенко. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. – 60 с.
5. Кількісний аналіз: метод. рек. до лаб. занять з «Аналітичної хімії» / Уклад. О. Ю. Кичкирук, О. У. Кондратенко. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. – 60 с.
6. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В. Аналітична хімія: підручник /– 3- е вид., перероб. і доп. Київ: Медицина, 2018. – 416 с.
7. Болотов В.В., Свєчнікова О.М., Голік М.Ю. та ін.; за ред. проф. В.В. Болотова. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій.– Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
8. Болотов В.В.. Аналітична хімія. Харків: Оригінал, 2004. – 480 с.
9. Державна Фармакопея України: в 3-т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». -2-ге вид. – Харків: Держ. під - во «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. -1128 с.; 2014 Т. 2. -724 с.; 2014. Т. 3. – 732 с.
10. Коломієць І.В., Матушкіна Є.М., Сафронова Г. Ю.. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Харків: НфаУ, 2012. – 127 с.
11. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії. Київ: Медицина, 2010. – 141 с.
12. Федущак Н.К., Бідниченко Ю.І., Крамаренко С.Ю., Калібабчук В.О. [та ін.]. Аналітична хімія. Основи теорії та практики. Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.
13. Шевряков М.В., Повстяний М.В., Яковенко Б.В. Аналітична хімія: навчальний посібник. Херсон: «Айлант», 2011. – 403 с.
14. Базель Я. Р., Воронич О.Г., Кормош Ж. О. Практичний курс з аналітичної хімії. – Луцьк: Вежа, 2004. – 256 с.
15. Гирина Н.П., Шляніна А.В., Ковальчук І.С. Техніка лабораторних робіт. Київ: ВСВ «Медицина», 2017. –302 с.
16. Ніжник Г.П. Фармацевтична хімія: підручник. Київ: Медицина, 2010. – 350 с.
17. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук'янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз): Навчальний посібник. – Харків, 2019. – 131 с.
18. Челябієва В. М. Аналітична хімія: навчальний посібник. – Чернігів, 2015. – 199 с.

Розчинність кислот, основ та солей у воді

Аніони	Катіони																		
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ⁺ ₄	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺
ОН ⁻		Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	М	Р
Γ	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Н	Н	—	Н	М
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ²⁻ ₃	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	—
SO ²⁻ ₄	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Р
PO ³⁻ ₄	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н
CO ²⁻ ₃	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—	Н	—	—	Н	Н	Н	—	Н	Н	—
SiO ²⁻ ₃	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	—	Н	Н	—	—	Н	Н	—
NO ⁻ ₃	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

Примітка. Р — розчиняється, М — мало розчиняється, Н — практично не розчиняється, риска — сполука розкладається водою або не існує.

[illegible]

Навчальне видання

Кичкирук Ольга Юріївна
Шляніна Алла Володимирівна
Кусяк Наталія Володимирівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник