

Міністерство освіти та науки, молоді та спорту

України

Харківський національний університет

імені В. Н. Каразіна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ.
РІВНОВАГИ.
ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Навчальний посібник

За загальною редакцією доктора хімічних наук,
професора О. І. Юрченка

Харків
2012

УДК 543 (075.8)
ББК24.4я73-1
А64

Аналітична хімія. Загальні положення. Рівноваги. Якісний та кількісний аналіз : навч. посібник [для студ. вищ. навч. закл.] / [Юрченко О. І., Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., та інші; за ред. Юрченко О. І.]. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 418 с.

ISBN

У посібнику подано основні положення аналітичної хімії, теоретичні основи розрахунку рівноваг у розчинах, основи роботи в лабораторії, методики якісного аналізу неорганічних речовин, теоретичні основи методів аналізу, методики кількісного визначення компонентів класичними, фізико-хімічними та фізичними методами.

Для студентів біологічного та філософського факультетів університету.

- 1) Рецензенти: звідувач кафедри фізичної хімії, доктор хім. наук, професор, Мchedlov-Петросян М. О. (ХНУ імені В. Н. Каразіна)
звідувач кафедри аналітичної хімії, доктор хім. наук, професор, Болотов В. В. (Національний Фармацевтичний Університет)
директор Інституту хімії при ХНУ ім. В. Н. Каразіна, доктор хім. наук, професор, Ларін В. І.

- 2) Затверджено науково-методичним центром ХНУ,
протокол № ____ від _____ 2012

ЗМІСТ

Вступ	7
Програма курсу «Аналітична хімія» для студентів біологічного факультету денної форми навчання	8
Якісний аналіз. Теоретичні основи розрахунку рівноваг в розчинах	17
1. Аналітична хімія. Загальні поняття і визначення.....	18
2. Якісний аналіз. Загальні відомості.....	26
3. Техніка роботи у лабораторії	32
4. Органічні реагенти у неорганічному аналізі	36
5. Закон дії мас. Алгебра хімічних реакцій.....	43
6. Концентраційно-логарифмічні діаграми	64
7. Розрахунки рівноважного складу розчинів	78
8. Буферні розчини.....	92
9. Лабораторні роботи з якісного аналізу	
Аналіз катіонів за кислотно-основною схемою.....	98
1-а група катіонів.....	100
2-а група катіонів.....	106
3-а група катіонів.....	116
4-а група катіонів.....	129
5-а група катіонів.....	134
6-а група катіонів.....	145
Аніони.....	151
Питання до колоквиуму за темою «Якісний аналіз катіонів та аніонів»	179
Модуль 1. Приклади розв'язку задач. Задачі для самостійного розв'язування.....	184
Кількісний аналіз. Методи хімічного аналізу	189
Теорія похибок і статистична обробка результатів вимірювань	190
1. Гравіметричний аналіз.....	202
1.1 Терези і принцип зважування.....	202
1.2 Порядок зважування на терезах типу ВЛР-200.....	206

Лабораторна робота № 1.1. Гравіметричне визначення води в твердих тілах	207
2. Титриметрія	213
2.1 Загальні відомості.....	213
2.2 Мірний посуд та робота з ним.....	215
2.2.1 Перевірка місткості посуду.....	224
Лабораторна робота №2.1 Перевірка місткості посуду...	227
2.3. Кисотно-основне титрування.....	233
Лабораторна робота № 2.2. Стандартизація розчину хлоридної кислоти.....	236
Лабораторна робота № 2.3. Титрування сумішей NaOH, Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃	237
Лабораторна робота № 2.4. Титриметричне визначення аміаку в амонійних солях.....	241
2.4. Комплексонометричне титрування.....	244
Лабораторна робота № 2.5. Стандартизація розчину ЕДТА.....	246
Лабораторна робота № 2.6. Визначення цинку та алюмінію у алюмінієвому стопі.....	248
Лабораторна робота № 2.7. Визначення загальної твердості води.....	250
2.5. Окислювально-відновлювальне титрування.....	252
Лабораторна робота № 2.8. Стандартизація розчину тіосульфату.....	254
Лабораторна робота № 2.9. Іодометричне визначення іонів Cu(II)	259
Лабораторна робота № 2.10. Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках.....	260
Модуль 2. Кисотно-основне та комплексонометричне титрування. Приклади розв'язання задач. Задачі для самостійного рішення.	263
3. Електрохімічні методи аналізу	277
3.1 Потенціометричний метод	277
3.1.1. Теоретичні основи потенціометрії.....	277

3.1.2. Вимірювання потенціалу.....	278
Лабораторна робота № 3.1. Вимірювання рН водяних розчинів методом іонометрії.....	292
Лабораторна робота № 3.2. Визначення фторидів у зубній пасті методом іонометрії.....	295
Лабораторна робота № 3.3. Біхроматометричне визначення іонів Fe(II, III) в окаліні, продуктах корозії та інших матеріалах.....	298
4. Оптичні методи аналізу	302
4.1. Атомна спектроскопія	302
4.2. Атомно-емісійний метод аналізу	303
Лабораторна робота № 4.1. Визначення калію та натрію в мінеральних водах методом полум'яно-емісійної спектроскопії.....	303
4.3. Атомно-абсорбційна спектрометрія	306
Лабораторна робота № 4.2. Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках та водах.....	307
4.4. Спектрофотометрія	309
Лабораторна робота № 4.3. Визначення загальної концентрації Феруму в мінеральній воді з <i>o</i> -фенантроліном.....	310
Лабораторна робота № 4.4. Спектрофотометричне визначення летких фенолів. Визначення загальної кількості летких фенолів у стічній воді у перерахунку на C ₆ H ₅ ОН.....	312
5. Вибрані кінетичні методи аналізу	316
Лабораторна робота № 5.1. Визначення вмісту формальдегіду в розчинах кінетичним методом.....	319
Лабораторна робота № 5.2. Визначення вмісту хрому (VI) в розчинах кінетичним методом.....	321
6. Хроматографічні методи аналізу.	
Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ).....	325
Лабораторна робота № 6.1. Розділення нейтральних хелатів (комплексів металів із органічним лігандом) методом ТШХ.....	332

Лабораторна робота № 6.2. Розділення амінокислот методом ТШХ	333
7. Біологічні та біохімічні методи аналізу.....	335
Контрольні роботи для студентів заочного відділення біологічного та філософського (валеології) факультетів.....	338
Додаток 1. Таблиці констант хімічних рівноваг, що застосовуються у аналітичній хімії.....	348
Додаток 2. Нітрати в овочах.....	416
Додаток 3. Розчинність кислот, основ і солей у воді.....	417
Додаток 4 Періодична система елементів.....	418

Вступ

При підготовці цього посібника використано багаторічний досвід роботи кафедри, зокрема, навчальні посібники: Юрченко О. І., Дрозд А. В., Бугаєвський О. А. «Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний аналіз». Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., Науменко В. А., Юрченко О. І. «Лабораторний практикум з аналітичної хімії».

При формуванні Додатку 1 «Таблиці констант хімічних рівноваг» використано навчальний посібник: Бугаєвський О. А., Решетняк О. О. «Таблиці констант хімічних рівноваг, що використовуються в аналітичній хімії». Автори виражають подяку О. О. Решетняк за роботу в цьому напрямі.

Автори взяли за мету створити універсальний підручник, в якому б були і лабораторні роботи, і методичні розробки розв'язання задач за темами «Рівноваги в розчинах» і «Стехіометричні розрахунки при використанні різних методів аналізу», побудови логарифмічних діаграм, приготування буферних розчинів, теоретичні основи класичних, фізико-хімічних і фізичних методів аналізу.

Програма курсу «Аналітична хімія»

для студентів біологічного факультету денної форми навчання

Предметом дисципліни є методи визначення хімічного складу.

Наукові основи дисципліни – теоретичні основи фізико-хімічних явищ, що зумовлюють аналітичний сигнал: теоретичні уявлення про аналітичні властивості елементів і хімічних форм, про зв'язок хімічного складу та властивостей речовини.

Мета: сформувати теоретичні уявлення про методи, якими одержують фундаментальні хімічні дані про склад хімічних сполук, речовин і матеріалів та навички практичного застосування цих методів.

Задачі викладання полягають у тому, щоб навчити студентів теоретичним основам хімічного аналізу, виробити уявлення про роль і місце кожного методу вимірювання хімічного складу в системі хімічного аналізу, підготувати студентів для самостійних вимірювань хімічного складу окремих об'єктів аналізу та самостійного виконання найпростіших операцій хімічного експерименту.

Зміст програми

Вступ

Предмет та задачі аналітичної хімії. Класифікація методів хімічного аналізу. Методи виявлення та визначення: хімічні, фізичні, фізико-хімічні, біологічні методи; структурний, елементний та компонентний аналіз; макро-, мікро- і ультрамікроаналіз. Методи розділення. Аналітичний сигнал. Градуовальна характеристика. Вимоги до методів аналізу: правильність, відтворюваність, селективність, експресність, апаратурне оформлення, трудомісткість, вартість. Аналітичний контроль у службі охорони природи, біології та медицини.

Хімічна рівновага

Реакції в розчинах, що використовують в аналітичній хімії. Основні типи: кислотно-основні, осадження-розчинення, окислення – відновлення, комплексоутворення. Активність та

концентрація. Іонна сила розчину. Константи рівноваг – константи закону дії мас (ЗДМ): термодинамічна та концентраційна. Довідкова література.

Концентраційно-логарифмічні діаграми (КЛД). Алгоритм їх побудови для гомогенних систем. Приклади побудови КЛД. Рівняння матеріального балансу компонентів, їх поєднання з рівнянням ЗДМ. Рівняння для розрахунку рівноважного складу. Наближення у розрахунках рівноважного складу. Системи буферні та не буферні в хімії та біології. Особливості розрахунку їх рівноважного складу.

Органічні реагенти в аналітичній хімії

Поняття про функціонально-аналітичні групи. Комплексні сполуки іонів металів із органічними лігандами як моделі біологічно важливих сполук. Вплив різних факторів на стабільність циклів: природа центрального атома, просторові фактори. Хелатний ефект. Найважливіші органічні реагенти, які використовують в аналізі: 8-оксіхінолін, диметилглюксим, ЕДТА, дитизон.

Основні метрологічні характеристики методів визначення

Складові частини похибки: систематичні та випадкові. Промахи. Правильність і відтворювання. Методи оцінки правильності аналізу: використання стандартних зразків, метод добавок, порівняння з іншими методами аналізу. Оцінка відтворюваності результатів аналізу. Дисперсія, середньоквадратичне відхилення, розбіжності між результатами паралельних визначень. Порівняння методів за відтворюванням. Критерії Фішера.

Методи визначення

(якісний аналіз)

Аналітичні реакції та реагенти. Підвищення селективності аналітичних реакцій шляхом розподілу та маскування компонентів. Дробний і систематичний аналіз. Схема систематичного аналізу як сполучення методів розподілу та виявлення. Принципи розподілу компонентів на аналітичні групи на прикладі кис-

лотно-основної схеми аналізу катіонів. Інші схеми систематичного аналізу катіонів.

Систематичний аналіз аніонів, відмінності від аналізу катіонів. Принцип розподілу аніонів на аналітичні групи. Аналітичні реакції аніонів. Фізичні методи виявлення елементів.

Методи визначення (кількісний аналіз)

Задачі кількісного аналізу в біології. Методи кількісного аналізу: хімічний (гравиметрія і титриметрія), фізико-хімічні та фізичні, біологічні та біохімічні.

Титриметрія

Вступ до титриметрії

Принцип методу і основні поняття: титрант, точка стехіометричності (ТС) і кінцева точка титрування (КТТ). Розрахунки в титриметрії. Використання величин, пов'язаних із еквівалентом речовини. Число еквівалентності. Титрант, способи стандартизації, вимоги до речовин – первинних стандартів. Вимірювання об'єму речовини. Мірний посуд. Похибки вимірювання об'єму. Градування мірного посуду.

Класифікація методів титриметрії згідно типу реакції, способу індикації КТТ. Прямі, зворотні і побічні титриметричні визначення. Криві титрування.

Кислотно-основне титрування

Зміна рН у процесі титрування. Фактори, що впливають на вигляд кривих титрування – рН-витрати титранта: сила кислоти або основи, концентрація. Кислотно-основні індикатори. Рівновага в розчинах індикаторів. Константа іонізації. Інтервал переходу забарвлення індикатора і показник титрування. Вибір індикатора для визначення кінцевої точки титрування. Похибка титрування. Приклади практичного застосування кислотно-основного титрування. Приготування розчинів гідроксиду натрію та хлороводневої кислоти. Зразкова речовина для встановлення концентрації.

Комплексонометричне титрування

Амінополікарбоніві кислоти, їх комплекси з металами. Переваги комплексонів як титрантів. Металохромні індикатори. Способи комплексонометричного визначення: пряме, зворотне, побічне, по витісненню. Криві титрування. Фактори, що впливають на вигляд кривих: концентрація іонів металу, стабільність комплексу, конкуруючі реакції. Умовні константи стійкості комплексів, їх залежність від рН. Селективність титрування і способи її підвищення.

Приклади практичного застосування комплексонометрії. Визначення металів у суміші.

Окисно-відновлювальне титрування

Потенціал системи в процесі титрування. Обчислення потенціалу системи в ТС. Криві титрування. Фактори, що впливають на вигляд кривих: різниця стандартних потенціалів взаємодіючих речовин, комплексоутворення, рН. Способи індикації КТТ: самоіндикація, специфічні індикатори, редокс-індикатори. Інтервал переходу забарвлення рН-залежних та рН-незалежних редокс-індикаторів.

Приклади практичного застосування редоксиметрії. Перманганатометрія. Кінетичні особливості, джерела похибок. Визначення пероксиду, оксалату, жорсткості води. Дихроматометрія. Йодометрія, рівняння реакцій, компоненти, що визначаються. Джерела похибок в йодометрії (легкість та диспропорціонування йоду, окиснення йодиду, нестабільність розчину тіосульфату) та спосіб їх усунення. Крохмаль як специфічний індикатор на йод.

Броматометрія. Бромуюча суміш, визначення органічних сполук.

Оптичні методи аналізу

Молекулярна абсорбційна спектрометрія (спектрофотометрія)

Сутність спектрофотометричного методу аналізу. Закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера. Величини, що характеризують поглинання електромагнітного випромінювання: оп-

тична густина, пропускання, молярний коефіцієнт поглинання. Причини відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Спектри поглинання молекул та інших частинок у розчині, їх характеристики: максимум поглинання, напівширина смуги поглинання. Вибір фотометричної реакції й оптимальних умов вимірювання поглинання світла: довжина хвилі, інтервал оптимальних густин, довжина кювети. Способи визначення концентрації спектрофотометричним методом: метод градуювального графіка, метод молярного коефіцієнта поглинання, метод добавок, диференціальний метод. Визначення токсичних і життєво важливих мікроелементів у рослинних і тваринних зразках.

Атомно-емісійний аналіз і фотометрія полум'я

Теоретичні основи методу. Температурні характеристики полум'я. Процеси, що виникають у полум'ї: випарювання розчинника, топлення, атомізація, збудження атомів. Паралельні процеси в полум'ї. Інтенсивність спектральної лінії й її зв'язок із концентрацією розчину. Вплив самопоглинання й іонізації на форму градуювального графіка.

Визначення біологічно важливих елементів методом фотометрії полум'я: калію, кальцію, магнію, бору, натрію.

Атомно-абсорбційна спектрометрія

Теоретичні основи і переваги методу. Закони поглинання світла атомами. Джерела первинного випромінювання. Лампи з порожнім катодом. Джерела атомізації: полум'я та неполум'яні атомізатори, переваги неполум'яних атомізаторів. Визначення атомно-абсорбційним методом концентрації мікроелементів у біологічних пробах.

Електрохімічні методи аналізу

(потенціометричний метод)

Класифікація електродів і ячеек. Індикаторний електрод і електрод порівняння. Приклади для вимірювання ЕРС, вимоги до них. Мембранний потенціал. Особливості мембранних електродів. Класифікація мембран. Градувальна характеристика потенціометрії й іонометрії. Градувальні графіки: побудова

градувальних графіків, градування при постійній іонній силі, градування в шкалі активності, методи однієї та двох відомих добавок. Вимірювання рН водяних розчинів.

Хроматографічні методи аналізу

Сутність методу, класифікація хроматографічних методів. Утримувальний об'єм, час утримування та ідентифікація речовин. Аналітична та препаративна хроматографія. Хроматографія на папері. Специфічні особливості методу. Розшифровка паперових хроматограм.

Розподіл і якісне виявлення суміші органічних сполук методом паперової хроматографії. Тонкошарова хроматографія.

Іонообмінна хроматографія. Основні уявлення про механізм іонного обміну. Поняття про газово-рідинну хроматографію.

Інші фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

Біологічні методи аналізу

Аналітичні індикатори в біологічних методах. Мікроорганізми як аналітичні реагенти. Використання безхребетних як індикаторних організмів. Використання хребетних для визначення мікрокількостей елементів.

Біохімічні методи аналізу

Ферментативні методи. Імунохімічні методи аналізу. Імуноферментативний аналіз.

Закінчення

Постановка і розв'язання аналітичної задачі. Вибір методів пробопідготовки, відокремлення та визначення. Вибір, модифікація й оптимізація методики вимірювання хімічного складу.

Сучасний стан і тенденції розвитку хімічного аналізу. Відносна вагомість та особливості окремих об'єктів аналізу (об'єкти довкілля, продукти харчування, технологічні матеріали). Аналіз за межами лабораторії. Безперервний аналітичний контроль. Автоматизація аналізу. Багатокомпонентний аналіз. Мультисенсорні пристрої і розпізнавання образів. Задачі розвитку методів аналітичної хімії.

Навчальна література

Основна

1. Васильев В.П.: Аналитическая химия. В 2-х частях: учебник [для студентов химико-технологических специальностей высших учебнх заведений] / – В.П.Васильев – / М. : Высшая школа, 1989. – ч.1 320 с., ч.2. 384 с.
2. Основы аналитической химии. В 2-х книгах: учебник [для студентов университетов, химико-технологических, педагогических специальностей вузов / – [Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И. Фадеева и др.] Под редакцией Ю.А.Золотова. – [3-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высшая школа, 2004, –кн.1 361с., – кн.2 503с.
3. Скуг Д.: Основы аналитической химии. В 2-х томах: учебник [для преподавателей и студентов химических и химико-технологических вузов] / – Д. Скуг, Д. Уэст / –М.: Мир, 1979 – 464 с.
4. Бугаєвський О. А., Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії / [Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів]/ [О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд, Л. П. Логінова та інші.] – Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2003. – 320 с.
5. Юрченко О. І. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний аналіз. [Навчальний посібник для студентів біологічного та хімічного факультетів університету] / О.І. Юрченко, А.В. Дрозд, О.А. Бугаєвський – Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2002.– 123 с.
6. Бугаєвський О. А Лабораторний практикум з аналітичної хімії / [О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд, В. А. Науменко, та інші]/ [Навчальний посібник для студентів біологічного та хімічного факультетів університету Під ред. О. А. Бугаєвського, А. В. Дрозда]. – Х.: ХДУ, 1999. – 140 с.
7. Логінова Л. П. Збірник задач з аналітичної хімії: / [Л. П. Логінова В. М. Клещевнікова, О. О. Решетняк та інші]/ [Навчальний посібник для студентів хімічних факультетів За ред. Л. П. Логінової]– Х.: ХВУ, ХДУ, 1999. – 248 с.

Додаткова література

8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / [Справочник] / [Ю. Ю. Лурье] – М.: Химия, 1989. – 448 с.
9. Бугаєвський О. А. Таблиці констант хімічних рівноваг, що застосовуються в аналітичній хімії: [Навчальний посібник для студентів біологічного та хімічного факультетів університету] / [О. А.Бугаєвський, О. О. Решетняк] – Х.: ХНУ, 2000 – 77 с.
10. Комарь Н. П. Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия. [Навчальний посібник для студентів хімічного факультету університету]/[Н.П. Комарь] Х.:Вища школа, 1983 – 207 с.
11. Комарь Н. П. Химическая метрология. Гетерогенные ионные равновесия. – [Навчальний посібник для студентів хімічного факультету університету] / [Н.П. Комарь] Х.:Вища школа, 1984 –208 с.
12. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – [Учебное пособие] / [Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова]– М.: Высшая школа, 1991 255с..
13. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия. В 2-х кн.– [Учебник для студентов химических и химико-технологических специальностей вузов] / [Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В.] – М.: Химия, 1990. Кн. 1. 480 с. Кн. 2. 366 с.
14. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. – [Учебное пособие.] / [Э. Ю. Янсон] – М.: Высшая школа, 1987. 261с.
15. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. [Учебное пособие для студентов старших курсов всех специальностей химических вузов и аспирантов] / [Г. Юинг]– М.: Мир, 1989 — 608 с
16. Фритц Дж. Количественный анализ. – [Руководство по аналитической химии для студентов и преподавателей химических и химико-технологических вузов, для широкого круга химиков-аналитиков.] / [Дж. Фритц, Г. Шенк] – М.: Мир, 1979 – 480 с.

17. Петерс Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. – [Руководство по аналитической химии для широкого круга химиков-аналитиков, преподавателей и студентов химических вузов и факультетов] / [Д. Петерс, Дж. Хайес, Т. Хифтье] – М. Химия, 1978.– 816 с
18. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – [Учебник для студентов нехимических вузов и факультетов] / [В.Н. Алексеев] – М.: Химия, 1973. – 294 с.
19. Дорохова Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии. – [Учебник для студентов вузов] / [Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова] – М.: Изд-во Московского ун-та, 1984. – 216 с.
20. Клещев Н. Ф Задачник по аналитической химии. – [Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов]/ [Н. Ф. Клещев, Н. В. Алферов, Н. В. Базолей и др.] – М.: Химия, 1993. – 224 с.
21. Р. Кельнер Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х т. Пер. с англ. – [Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, и др.]/ [Учебное издание по курсу аналитической химии] – М.: Мир: ООО «Изд-во АСТ», 2004. – Т. 1. – 608 с.; Т. 2. – 728 с.

І. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.
ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ
РОЗРАХУНКУ РІВНОВАГ У
РОЗЧИНАХ

1. АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

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

Якісний і кількісний аналіз. За завданнями, що вирішує аналіз, його поділяють на якісний та кількісний.

Якісний аналіз – аналіз із метою виявити, які компоненти входять до складу об'єкта.

Кількісний аналіз – аналіз із метою виміряти концентрацію (-і) або частку (-и) складових компонентів системи, що аналізують.

Залежно від поставленої задачі розрізняють аналіз елементний, молекулярний, ізотопний, речовинний, фазовий і т. п.

Елементний аналіз – аналіз проведений із метою визначити, з яких елементів і в якій концентрації або частці складається об'єкт, що аналізують.

Молекулярний аналіз – це виявлення та визначення хімічних сполук.

Ізотопний аналіз – це визначення частки одного або декількох ізотопів, а також їх сполук.

Фазовий аналіз – це аналіз локальних включень у неоднорідних матеріалах.

Речовинний аналіз проводять із метою визначити, в якій формі присутній компонент в об'єкті, що аналізують.

Класифікацію, що ґрунтується на кількості речовини аналіту, наведено за монографією із статистичних методів у аналітичній хімії [G.Gottschalk Statistik sn der quantitativen chemischen Analyse.//Stuttgart, Ferdinand Enke, 1962]

Таблиця 1

Класифікація методів аналізу, що ґрунтується на кількості речовини аналіту

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

Відомі інші класифікації видів аналізу. В основі величина проби матеріалу та кількість реактивів. Розрізняють *локальний, валовий, контактний, дистанційний, деструктивний, недеструктивний* аналіз та інші види.

Виділяють три функції аналітичної хімії: розв'язання загальних питань аналізу (наприклад, розвиток метрологічних проблем), розвиток аналітичних методів (удосконалювання окремо взятого методу аналізу – хроматографічного, кулонометричного або титриметричного), розв'язання конкретних задач аналізу (наприклад, розробка й удосконалення аналізу пестицидів, поверхнево-активних речовин та ін.).

Методи аналітичної хімії

Метод аналізу – універсальний і теоретично обґрунтований спосіб визначення складу об'єкту, це сукупність принципів, на яких базується аналіз без конкретних посилань на об'єкти та компоненти.

Серед методів аналітичної хімії виділяють *методи відбору проб, методи розкладання проб, методи розділення, відкриття та визначення компонентів*. Центральне місце серед методів займають *методи визначення*. В основі методу визначення лежить принцип – фундаментальний закон природи, який визначає залежність властивості (-ей) речовини, що породжує (-ють) аналітичний сигнал від складу.

Методи визначення поділяють на хімічні, фізико-хімічні, фізичні, біологічні та біохімічні.

Загальна характеристика методів аналізу

Хімічні методи аналізу базуються на проведенні хімічних реакцій із вимірюванням маси продукту або об'єму розчину, який взаємодіє з речовиною, яку визначають. Це – *гравіметричний (ваговий) та волюмометричний (об'ємний)* методи.

Фізико-хімічні методи базуються на вимірюванні фізичних властивостей хімічних сполук. Це *спектрофотометричні, флуориметричні, потенціометричні, кулонометричні, кінетичні, хроматографічні* методи та інші.

Фізичні методи базуються на вимірюванні фізичних властивостей атомів та більш складних частинок. Це – *атомно-емісійний, атомно-абсорбційний, мас-спектрометричний, рентген-флуоресцентний* методи та інші.

Біологічні методи аналізу базуються на впливі окремих хімічних сполук на життєдіяльність живих істот: ріст, розмноження і функціонування.

Основні вимоги до методів аналітичної хімії: правильність, добра відтворюваність, низька межа виявлення, вибірковість, експресність. *Серед додаткових вимог*: можливість автоматизації, показник економічності, локальність визначень, аналіз без руйнування.

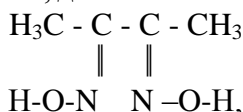
Усі ці вимоги відображають основні тенденції розвитку аналітичної хімії.

Правильність результатів аналізу – характеристика, яка вказує на відсутність систематичних похибок.

Відтворюваність результатів аналізу – показник, який характеризує близькість результатів аналізу при їх отриманні в різних умовах (у різних лабораторіях, різними виконавцями).

Межа виявлення – найменша концентрація аналіту, яку можна виявити з використанням даного методу визначення з відносною похибкою 0,33.

Вибірковість (селективність та специфічність) – показник, який характеризує можливий вплив інших компонентів системи на результати аналізу. Захищеність алгоритму (методики) аналізу від впливу супутніх компонентів описують через поняття *селективності*. Селективним сигналом називають такий, що у певних умовах відповідає лише аналітові, а супутні компоненти на нього не впливають (не дають у нього внеску і не послаблюють). Якщо методика ґрунтується на певній хімічній реакції із реактивом, що входять до системи, то поняття селективності пов'язують із реакцією і реактивом. Вищим ступенем селективності є *специфічність* – зв'язок сигналу (реакції, реактиву) тільки з певним компонентом – аналітом. Наприклад, далі ми ознайомимось із методами виявлення та визначення ніколу, що ґрунтується на реакції переводу Ni^{2+} у осад, $\text{Ni}(\text{HC}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4)_2 \downarrow$ із характерним червоним забарвленням. Реакцію та відповідний реагент, диметилгліоксим (реагент Чугаєва),



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

Експресність – характеристика терміну виконання аналізу.

Методика хімічного аналізу складається з сукупності операцій, таких як відбір і підготовка проби, відокремлення і концентрування компонента, власне вимірювання і обробка результатів. Нижче подано схему вимірювання хімічного складу за

книгою [К.Данцер. Э.Тан, Д.Мольх. Аналитика. Систематический обзор. // Пер, с нем. М.: Химия, 1981]



Значна кількість методик аналізу пов'язана з різноманітністю досліджуваних об'єктів. Можлива різна концентрація як аналіту (компонента, що визначають), так і супутніх компонентів, що можуть впливати на результати вимірювання. Розвиток проблем техніки і науки (як хімічної, так і суміжних) вимагає різних методик контролю складу, сукупність яких охоплює широкий діапазон концентрацій різних компонентів. Залежно від вимог практики, можуть чекати відомостей не тільки про певний компонент, але й про форму його присутності (наприклад, вільна чи у сполуці з іншими компонентами, для елементу – його окисний стан, тощо). Різноманітність методик спричиняється і різними вимогами до точності (зайва точність інформації не завадить, але за неї доводиться платити!), до наявного обладнання, персоналу та ін.

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

Вибір методики аналізу. Щоб вибрати методику, потрібна певна інформація про об'єкт. Якщо відсутня будь-яка інформація, починають із найгрубіших проб, поступово уточнюючи вибір методів подальшого дослідження за результатами попередніх. На початку навчального курсу розглянемо якісний аналіз розчинів (можливо з осадами). При цьому, якщо компонент наявний, його вміст у об'єкті

передбачено як відносно великий. Якщо перед Вами у подальшій роботі виникнуть певні задачі, перегляньте наявну інформацію про об'єкт – можливо доведеться шукати адекватну проблемі методику, що відрізняється від навчальної. У курсі ми не даємо рекомендацій для всіх можливих ситуацій (це нездійсненне!!), а навчаємо практичним навичкам і відомостям з теорії, що дозволяють свідомо вибрати методику. У стандартах подають тексти методик без багатьох подробиць, що відомі користувачеві. Як зразок, наведемо декілька прикладів методик. Одна з наших задач – навчитися сприймати такі тексти, розуміючи й опущені подробиці.

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

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

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

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

Приклад 2. Визначення ртуті (ртуті) у воді методом світлопоглинання холодною парою.

Практичне значення. Меркурій – один із найтоксичніших забруднювачів води. Гранично дозволеною концентрацією неорганічних сполук меркурію у поверхневих водах є $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Нижня межа визначення за методикою дорівнює $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л, відносна похибка вимірювання $\pm 25\%$.

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

Методика. До проби води (100 мл) у конічній колбі додають 5 мл HNO_3 , 3 мл HCl , 1 мл розчину біхромату калію й кип'ятять 5 хв. Аліквоту охолодженого розчину аналізують на атомно-абсорбційному спектрометрі.

Приклад 3. Визначення нафтопродуктів газовою хроматографією.

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

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

Методика. Пробу води (250 мл) підкислюють 1,5 мл H_2SO_4 (розчин із об'ємним відношенням 1:1) й двічі екстрагують *n*-гексаном (порціями по 25 мл) у скляній ділільній лійці місткістю 1 л протягом 5 хв., періодично її струшуючи. Після розшарування рідин шар гексану, що містить вилучені нафтопродукти, відокремлюють і, щоб відокремити полярні сполуки, пропускають через скляну колонку (довжина 15 см., діаметр 1 см.) із відтягнутим кінцем, що заповнена оксидом алюмінію. Екстракт висушують прожареним сульфатом натрію й випаровують надлишок розчинника у порцеляновій чашці при кімнатній температурі до об'єму 1 мл. Аліквоту сконцентрованого екстракту (40 мкл) уводять мікрошприцем

у нагрітій до 350 °С випарник газового хроматографа з полум'яно-іонізаційним детектором (ПІД). Вуглеводні відокремлюють на сталевій колонці 1,8 м × 3 мм, що заповнена хромосорбом W із 3 % дексилу 300. Температуру колонки програмують у інтервалі 110 – 330 °С. Вуглеводні, що відповідають пікам на хроматограмі, ідентифікують, порівнюючи з хроматограмами нафтопродуктів різних типів, які були раніше розшифровані. Для цього аналізують зразки різних нафтопродуктів (бензини, дизельне паливо, мастила, мазут і т. ін.).

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

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

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

2. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

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

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

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

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

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

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

Метод забарвлених перлів. Деякі речовини, стоплюючись із бурою (тетраборатом натрію, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) або із «фосфатною сіллю» ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) й деякими іншими сполуками, утворюють забарвлене скло – «перл». Одержуючи «перли» бури, вушко розжареної платинової дротинки уводять у тверду буру, нагрівають у полум'ї пальника, поки не припиниться спучування, охолоджують і, доторкнувшись до речовини, що аналізують одержаним «перлом», знову уводять у полум'я, потім охолоджують. Колір «перлу» вказує на наявність того чи іншого елемента.

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

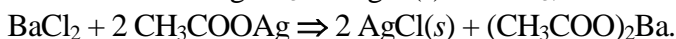
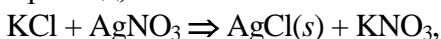
Поряд із сублимацією нагрівання може спричинити виділення різних газів та випарів, що дають інформацію про якісний склад речовини. Наприклад, кисень виділяється, якщо у пробі присутні перманганати, нітрати, пероксиди тощо; діоксид карбону (CO_2), – якщо розкладаються карбонати; оксиди нітрогену, – якщо розклада-

ються нітрати чи нітрити; випари води – якщо розкладаються кристалогідрати, гідроксиди, органічні сполуки тощо.

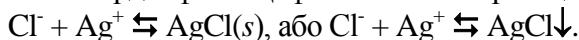
Трубка для прожарювання – це пробірка з тугоплавкого скла або кварцу, довжиною 5-6 см, діаметром 0,5 см. Невелику кількість аналізованої речовини насипають у цю пробірку, повільно й обережно нагрівають у полум'ї пальника й спостерігають за змінами.

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

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



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



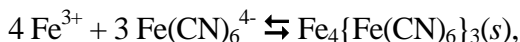
Теоретично вивчаючи аналіз неорганічних сполук, зважаємо на те, що більшість реакцій є оборотними (йдуть як у один, так і в протилежний бік). Заклик записувати реакції не у «молекулярній», а у «іонній формі» – занадто спрощений. Правильніше у них записувати ті форми (іони чи молекули), що є переважними у системі. Уявлення про різноманітність реакцій у системі й умови переважання наведено у розділах «Закон дії мас. Алгебра хімічних реакцій» та «Концентраційно-логіфімічні діаграми».

Хімічні елементи здатні існувати у розчині як різні іони, наприклад: Fe^{3+} , Fe^{2+} та комплексний іон $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; Mn^{2+} , MnO_4^- та MnO_4^{2-} ; Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ (гідроксокомплекс, тобто комплекс із ліган-

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



веде до того, що в обох випадках утворюється осад «берлінської лазури»,



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

Виконання якісних реакцій у «мокрих» методах аналізу.

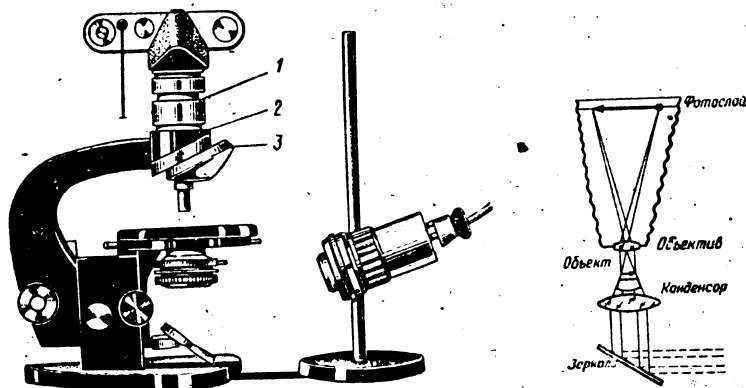
За способом виконання розрізняють *пробірочні*, *мікрокристалоскопічні* та *крапельні* реакції.

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

Мікрокристалоскопічні реакції. Під мікроскопом спостерігають за формою та забарвленням кристалів, що утворені за участю досліджуваного компонента на поверхні ретельно вимитого та знежиреного скла. Краплю аналізованого розчину вміщують на предметне скло, поряд наносять краплю розчину реагенту, сполучають краплі скляною паличкою, не перемішуючи розчини. Кристали, що утворились у місці зіткнення крапель, спостерігають через декілька хвилин.

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

Межа виявлення мікрокристалоскопічних реакцій, як правило, достатньо низька. Щоб ще її знизити, краплю розчину підсушують чи випаровують і лише після цього додають реагент. Переваги методу – мала витрата досліджуваної речовини та реагенту, швидкість та проста техніка. Необхідно попередньо вилучити всі компоненти, що заважають утворенню характерних кристалів.



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

Крапельний аналіз включає реакції як виявлення, так і відокремлення. Їх виконують на фільтрувальному папері. Однією з голов-

них переваг цього методу є низька межа виявлення, що пов'язане з капілярними й адсорбційними явищами у волокнах паперу. Компоненти відрізняються один від одного швидкістю дифузії у капілярах і здатністю до адсорбції. Тому компоненти з нанесеної краплі накопичуються та відокремлюються у концентричних зонах, де їх виявляють відповідними реакціями. Розподіл за зонами дозволяє виявляти компонент без попереднього відокремлення багатьох інших.

Отже, у крапельному аналізі неспецифічна реакція може стати специфічною. Щоб забезпечити повніший розподіл за зонами, часто на фільтрувальний папір попередньо наносять «підстилку» – краплю реагенту, який у центрі плями дає з компонентами, що заважають, малорозчинну сполуку.

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

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

3. ТЕХНІКА РОБОТИ У ЛАБОРАТОРІЇ

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

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

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

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

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

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

Нагрівання. Щоб нагріти пробірку, її вміщуємо у водяну баню – склянку з киплячою водою, дистильованою, щоб не утруднювати

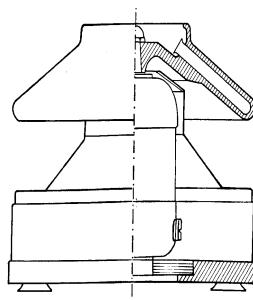
спостереження через можливий накіп у склянці. Якщо вода википає, її втрати поновлюємо. Пробірки утримуються у кришці з дірочками. Щоб вони не провалювались у склянку, на них натягують кільця з гумових трубок.

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

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

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

Попередження: кришку від центрифуги відкривають після повної зупинки приладу.



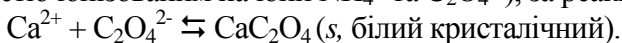
Повноту осадження перевіряємо, додаючи додаткову краплю розчину реагенту до прозорого шару рідини над відокремленим осадом. Якщо осад знову утворюється, збільшують дозу реагенту, знову перемішують, центрифугують і перевіряють повноту осадження.

Розчин відокремлюємо від осаду піпеткою й переносимо в іншу пробірку. Осад промиваємо від розчину (що містить домішки й надлишок реагенту) дистильованою водою або спеціально підібраним допоміжним розчином. Наприклад, суміш осадів $\text{AgCl}(s)$ та $\text{PbCl}_2(s)$ промивають розчином HCl , щоб знизити втрати через розчинність хлоридів. Промивну рідину додають у пробірку з осадом, перемішують паличкою і центрифугують. У відповідальних випадках промивають декілька разів, випробовуючи розчин пробою на наявність реагента-осаджувача.

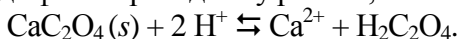
У більшості випадків для подальшої роботи розчиняють свіжі осади, щойно відокремлені центрифугою, бо з часом тверда фаза може змінювати склад і властивості. Щоб перенести осад у іншу пробірку, його змочують у промивній рідині й ка-ламуть переливають, нахиливши пробірку. Потім промивну рідину відокремлюють.

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

Середовище розчину, необхідне для реакції, залежить від влас-тивостей аналіту та реагенту. Як приклад, розглянемо, як виявити Ca^{2+} реагентом – оксалатом амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (сильним електролі-том, повністю іонізованим на іони NH_4^+ та $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), за реакцією

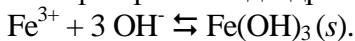


Тут слід створити рН середовища, що відповідає області перева-жання іону $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, що розглянута у розділі «Концентраційно-логарифмічні діаграми», тобто $\text{pH} > \lg K_{\text{H1}} = 4,266$. У кислшому середовищі тверда фаза переходить у розчин,

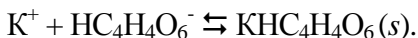


У розчині сильної кислоти тверда фаза не утворюється, потрібне лише слабо кисле або нейтральне середовище.

Іон Fe^{3+} не можна виявляти реагентом $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ у лужному се-редовищі, бо замість «берлінської лазури» утворюється менш роз-чинний червоно-бурий осад гідроксиду феруму (III),



Температуру вибирають відповідно до бажаного ефекту. Так, осади, розчинність яких значно зростає з температурою, одержують при кімнатній температурі – «на холоді». Так, при кімнатній темпе-ратурі здійснюють реакцію іону K^+ із $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, гідротартратом натрію, що дає білий кристалічний осад із помітно високою розчин-ністю,



Специфічна реакція на іон NH_4^+ – дія лугу на його солі,

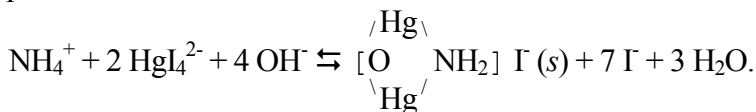
$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

Нагрівання сприяє видаленню леткого NH_3 , що розпізнають за запахом та за зміною забарвлення мокрої індикаторної папери, що вносять у пробірку, не торкаючись розчинів.

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

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

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



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

4. ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ У НЕОРГАНІЧНОМУ АНАЛІЗІ

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

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

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

Ліганди можуть бути аніонами або полярними молекулами. Найрозповсюдженішими неорганічними лігандами є молекули H_2O та NH_3 ; іони F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_3^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ,

$H_nPO_4^{(3-n)-}$ ($n = 0, 1, 2$). *Органічні ліганди* – це здебільшого сполуки, що мають хоч би на одному з атомів (донорному атомі) неподілену пару електронів. Донорними найчастіше є атоми неметалів (у дужках наведено значення електронегативності за Полінгом): O (3,5), N (3,0), S (2,5), Se (2,4), Te (2,1), P (2,1), As (2,0), Sb (1,9). Донорні атоми входять до складу функціональних груп, таких як $-OH$, $-\text{C}(OH)_3$, $-COOH$, $=C=O$, $-\text{C}(OC)_3$, $-NH_2$, $=NH$, $-\text{N}$, $-N=O$, $-N=N-$, $-CH=N-$, $>N-OH$, $-SH$, $-(CS)-SH$, $-SCN$, $-CN$, $-PO_3H_2$, $-AsO_3H_2$. Деякі з таких груп обумовлюють кислотно-основні властивості реагентів – здатність втрачати або приєднувати іони H^+ , утворюючи аніони чи катіони реагентів. Іони H^+ здатні конкурувати з іонами металів за координацію з функціональними групами, що обумовлює залежність виходу продуктів реакцій від рН середовища. Важливу роль у властивостях органічних реагентів відіграють їх тавтомерні перетворення. Забарвлення комплексних сполук обумовлене переносом заряду (переходом електронів із орбіталей ліганду на орбіталь комплексоутворювача й переносом електронів усереднені ліганда) й істотно залежить від розчинника.

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

Якщо у реагента є декілька функціональних груп, вони можуть утворювати декілька координаційних зв'язків із аналізованим компонентом. Комплекси, у яких утворилося декілька координаційних зв'язків *полідентатного* ліганда (тобто здатного до координації з багатьма групами, від латинського *dens* – зуб, родовий відмінок – *dentis*), називають *хелатними* (від грецького *chele*, клішня), або *внутрішньоконтактними*. Ліганди з однією функціональною групою є *монодентатними* («однорічковими»). Стійкість хелатних комплексів на-

багато вище, ніж простих комплексних сполук із декількома лігандами, що містять по одній відповідній групі. Така властивість комплексів із полідентатним лігандом називають *хелатним ефектом*.

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

Селективність органічних реагентів залежить від:

- 1) компонентів, що аналізують – їх положення у періодичній системі, будови електронної оболонки та її розміру;
- 2) скелету його молекули, різних замісників;
- 3) продуктів взаємодії – їх однорідності, складу, стійкості;
- 4) середовища – величини рН, природи розчинника, температури.

Таблиця 2

Характерні групи атомів у органічних реагентах

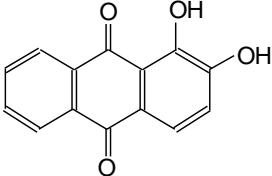
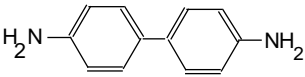
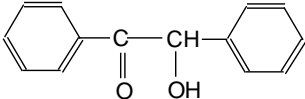
Солетворні групи атомів		Комплексотворні групи атомів	
Карбоксильна	-COOH	Аміно	-NH ₂
Спиртова або фенольна	>C-OH	Імінна	>NH
Сульфгідрильна	>C-SH	Імідна	>N-
Фосфо	$\text{>C-PO}_3\text{H}_2$	Нітрозо	>NO
Арсено	$\text{>C-AsO}_3\text{H}_2$	Карбонільна	>C=O
Селенольна	>C-SeH	Тіонна	>C=S
Оксимна	>C=NOH	Селенонна	>C=Se

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

У таблиці 1 наведено характерні групи атомів у реагентах, а у таблиці 3 – приклади реагентів та їх застосування.

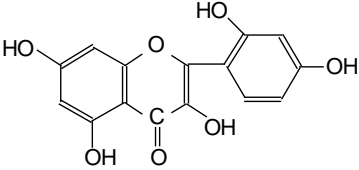
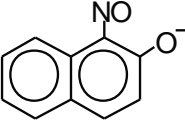
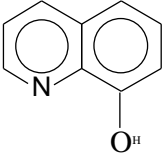
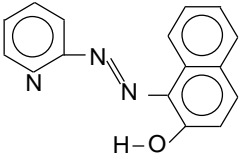
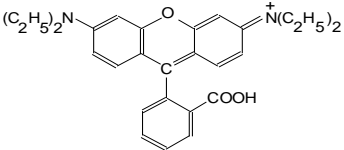
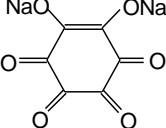
Таблиця 3

Використання органічних реагентів у аналізі

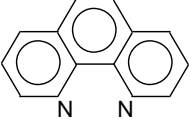
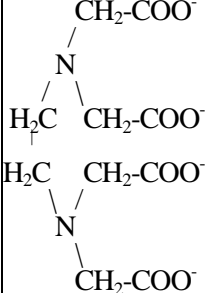
Реагент	Формула	Об'єкти, що визначають	
		Якісний аналіз	Кількісний аналіз
Алізарин		Al^{3+}	Al^{3+} , Zr(IV)
Бензидин		Окиснювачі, CrO_4^{2-} ,	Ce(IV), Ti(V)
α -Бензоїн-оксим (купрон)		Cu^{2+}	Cu^{2+} , Mo(VI)

Диметил-ліоксим (реактив Чугаєва)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O}^- - \text{N} \quad \text{N} - \text{O}^- \end{array}$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
Дитизон		$\text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Ag}^+, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$
Діетилдітіокарбамінова кислота	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array} \end{array}$	-	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$
Дитіол		$\text{Sn (IV)}, \text{Bi}^{3+}$	
Дифенілкарбазид		Cr(VI)	
Кроконат калію		Na^+	
Купферон		$\text{Fe}^{3+}, \text{Ti(VI)}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zr(IV)}, \text{Sn(IV)}$	$\text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti(VI)}, \text{Zr(IV)}$

Таблиця 3 (продовження)

Реагент	Формула	Об'єкти, що визначають	
		Якісний аналіз	Кількісний аналіз
Морин		Al^{3+}	$\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Be}^{2+}$
α -Нитро- β -нафтол (реактив Ільїнського)		$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$
8-Оксихінолін		$\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti(VI)}, \text{VO}_3^-, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ та ін.
1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН)			$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ та ін.
Родамін Б		CdI_4^{2-}	$\text{CdI}_4^{2-}, \text{AuCl}_4^-, \text{GaCl}_4^-, \text{InBr}_4^-, \text{Zn(SCN)}_4^{2-}$
Родизонат натрію		Ba^{2+}	

Таблиця 3 (продовження)

Реагент	Реаг Формула	Об'єкти, що визначають	
		Якісний аналіз	Кількісний аналіз
1,10- фенантро- лін			Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} та ін.
Етилен- діамінтет- раацетат (EDTA)		Для маску- вання	Bi^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} та ін.

5. ЗАКОН ДІЇ МАС. АЛГЕБРА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

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

Із курсу загальної хімії відомо, що швидкість хімічної реакції описується законом дії мас. Для хімічної реакції,



в умовах рівноваги швидкість прямої реакції $V_1 = k_1[A]^a[B]^b$ дорівнює швидкості зворотної $V_2 = k_2[C]^c[D]^d$. ($[A], [B], [C], [D]$) – це рівноважна концентрація відповідної форми речовини

$$V_1 = V_2 = k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d \quad (2)$$

Константа рівноваги дорівнює співвідношенню констант швидкості прямої та зворотної реакцій.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}. \quad (3)$$

Слід знати, що вираз константи рівноваги через рівноважні концентрації (*концентраційної константи*) справджується при постійній іонній силі розчину (I). Іонна сила виступає узагальненою мірою іонності розчину, її розраховують за рівнянням:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot [A_i^{\pm z}]. \quad (4)$$

Добуток рівноважної концентрації ($[A^{z\pm}]$) та квадрата заряду (z^2) іонів складують по всім катіонам і аніонам, що присутні в розчині.

При змінній іонній силі розчину константа рівноваги залишається незмінною, якщо замість рівноважних концентрацій у виразі (3) використати активність (a_i) учасників рівноваги:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (5)$$

Константу рвноваги, виражену через активності називають *термодинамічною константою*

$$a_{Ai} = \gamma_{Ai} \cdot [A_i^z], \quad (6)$$

де γ_{Ai} – коефіцієнт активності іону $A^{\pm z}$. Значення коефіцієнта активності можна оцінити з варіанта наближення рівняння Дебая-Хюккеля, який запропоновано Девісом.

$$\lg \gamma_{1\pm} = -\frac{0,5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,15I, \quad \lg \gamma_{z\pm} = z^2 \lg \gamma_{1\pm}. \quad (7)$$

Для більшості хімічних реакцій, що використовуються в аналітичній хімії значення констант рвноваги виміряно в спеціальних фізико-хімічних дослідженнях. Дані таких досліджень зведено в довідковій літературі.

Константи при температурі, що відрізняється від стандартної, 25 °С, визначають за формулою

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

де ΔH – ентальпія реакції, КДж/моль.

Формула є наближеною, оскільки одержана інтегруванням рівняння Вант Гофа при постійних теплоємностях реагентів. Для багатьох реакцій коефіцієнт ΔH , що визначається експериментально, є невідомим.

Реакції в розчинах, що можуть проходити як у прямому, так і в зворотному напрямках ще називають «*рвноваги*». Відомі рвноваги – кислотно-основні, осадження-розчинення, окислення-відновлення, комплексоутворення.

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



Скорочуючи позначення, використовують дві літери – K та β – з індексами (табл. 4). Перший індекс – тип реакції. Він відсутній для комплексоутворення; літера H – приєднання H^+ до основ, літера a («*acidity*», кислотність) – відщеплення H^+ кислотами, літера s («*solubility*», розчинність) для розчинності, літера D («*distribution*»,

розподіл) – розподіл речовини між двома розчинниками. Подальші індекси вказують склад продукту.

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

Позначення констант рівноваг наведено в табл. 4. Нижче розглянемо приклади для часто вживаних констант.

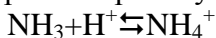
Кислотно-основні рівноваги – це реакції обміну, в яких беруть участь протони H^+ . Іони водню можуть вступати в реакцію або утворюватись у результаті взаємодії інших сполук. До кислотно-основних рівноваг відносять автопротоліз розчинника, рівноваги протонування та дисоціації.

Рівновага дисоціації води:



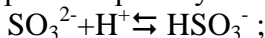
Рівноваги ступінчастого протонування (ступінчасті рівноваги протонування) слабкої основи (наприклад, аміаку), або аніону слабкої кислоти (наприклад, сульфїтної).

Приєднання першого протону:



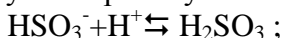
$$K_{H1} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 1.74 \cdot 10^9 = 10^{9.24}$$

Приєднання першого протону:



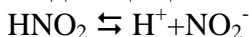
$$K_{H1} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]} = 1.51 \cdot 10^7 = 10^{7.18}$$

Приєднання другого протону:



$$K_{H2} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]} = 81.3 = 10^{1.91}$$

Рівновага дисоціації слабкої (нітритної) кислоти



$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,29}.$$

Звертаємо увагу, що константи дисоціації і протонування для однієї і тієї ж сполуки пов'язані між собою. Так, для одноосновної кислоти HA:

$$K_{a1}(HA) = 1/K_{H1}(A^-) = K_{H1}^{-1};$$

для двоосновної кислоти H₂A:

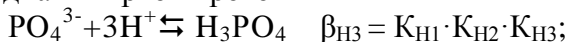
$$K_{a1}(H_2A) = 1/K_{H2}(A^{2-}) = K_{H2}^{-1};$$

$$K_{a2}(H_2A) = 1/K_{H1}(A^{2-}) = K_{H1}^{-1}.$$

Для багатоосновної кислоти H_αA: $K_{a1}(H_αA) = 1/K_{Hα}(A^{α-}) = K_{Hα}^{-1}$.

Для характеристики рвноваг протонування використовують і загальні константи (β_{H_i}). Розглянемо приклад загальних рвноваг протонування аніону фосфатної кислоти:

· приєднання трьох протонів –



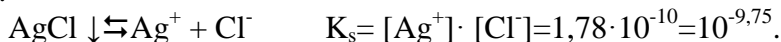
· приєднання двох протонів –



· приєднання одного протона –

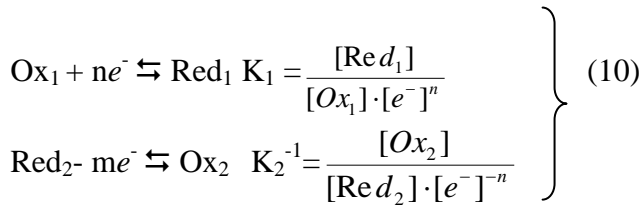


Рівноваги осадження-розчинення – це реакції, в яких вихідна речовина знаходиться в одній фазі (твердій, кристалічній), а продукти – в іншій (рідинній). Наприклад, розчинність хлориду срібла у воді характеризують константою «добуток розчинності»:



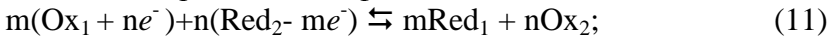
Зворотну реакцію – утворення осаду, осадження – характеризують константою K_s^{-1} .

Рівноваги окислення-відновлення – це реакції, в яких атоми учасників змінюють ступінь окиснення. Оскільки при проходженні таких реакцій один учасник втрачає електрони (окиснюється), а іший їх приєднує (відновлюється), – будь-яку окисно-відновну реакцію можна розглядати як об'єднання акцепторної і донорної напівреакцій:



У довідковій літературі всі реакції зі зміною ступеня окиснення розглядаються однаково, як акцепторні. Тому для донорних напівреакцій беруть обернене значення константи.

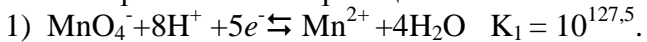
Константу окисно-відновної реакції знаходять шляхом сумування лівих та правих частин двох напівреакцій з додатковими стехіометричними коефіцієнтами:



$$K = \frac{[\text{Red}_1]^m [\text{Ox}_2]^n}{[\text{Ox}_1]^m \cdot [e^-]^{n \cdot m} \cdot [\text{Red}_2]^n \cdot [e^-]^{-n \cdot m}} = K_1^m K_2^{-n}.$$

Рівновага реакції $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Запишемо рівняння напівреакцій:

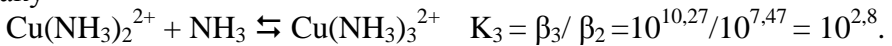


Константа рівноваги $K = K_1 \cdot K_2^{-5} = 10^{127,5 + 5(-13,0)} = 10^{62,5}$.

Рівноваги комплексоутворення – це реакції, в яких іони або молекули утворюють більш складну сполуку.

Для характеристики рівноваг комплексоутворення використовують ступінчасті константи утворення комплексів (K), загальні константи утворення комплексів (β_i), константи дисоціації комплексних сполук (k_i).

Ступінчаста рівновага приєднання третьої молекули аміаку



Загальна рівновага приєднання чотирьох молекул аміаку:



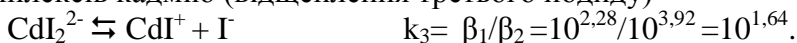
Загальна рівновага приєднання шести аніонів ціаніду:



Рівновага ступінчастої дисоціації по першій ступені іодидних комплексів кадмію (відщеплення першого йодиду)



Рівновага ступінчастої дисоціації по третій ступені йодидних комплексів кадмію (відщеплення третього йодиду)



Алгебраїчний підхід при записі рівнянь хімічних реакцій

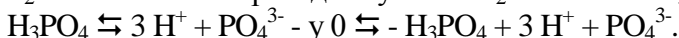
Розглянемо реакцію загального вигляду

$$0 \rightleftharpoons \sum_{j=1}^s \alpha_j A_j, \quad (12)$$

де Σ – символ суми, j – номер реагенту A_j (не плутати з стехіометричними індексами у формулах, таких як Br_2 або I_3^- !), α_j – стехіометричні коефіцієнти – число частинок реагенту A_j , що вступають у реакцію ($\alpha_j < 0$) або одержуються у ній ($\alpha_j > 0$). Такі знаки маємо, якщо перенесемо всі реагенти праворуч, як в алгебраїчних рівняннях, а ліворуч залишимо 0. Рівняння (1) має такий вигляд:

$$0 \rightleftharpoons -aA - bB + cC + dD. \quad (13)$$

Наприклад,

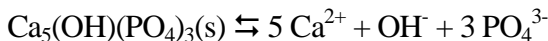


Умови рівноваги задамо законом дії мас (ЗДМ),

$$\prod_{j=1}^s a_j^{\alpha_j} = K, \quad (14)$$

де Π – символ добутку, a_j – активність реагента A_j , K – константа рівноваги. ЗДМ для реакції (13) $[\text{A}]^{-a} \cdot [\text{B}]^{-b} \cdot [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d = K$.

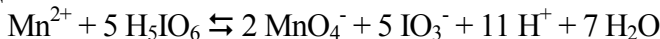
На константу рівноваги впливає багато факторів, наприклад, температура. Активність розчинника, H_2O (у розведених розчинах), як і хімічних індивідів, що утворюють окрему фазу (тверду або рідку), не включають до запису ЗДМ, вважаючи їх рівними 1. Так, для реакції



активність твердої фази не включаємо до запису ЗДМ,

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

Для реакції



ЗДМ має вигляд

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

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

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

Таблиця 4

Позначення констант рівноваг

Реакції (загальний вигляд та приклади)	Позначення	Примітки
<u>1. Константи стійкості комплексів</u>		
$m \text{M} + n \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_m\text{L}_n$ $2 \text{Ag}^+ + 6 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}$	β_{nm} β_{62}	Загальні константи стійкості
$\text{M} + n \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$ $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgNH}_3^+$ $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	β_n β_1 β_2	Для одноядерних комплексів $m = 1$ опускають
$\text{ML}_{n-1} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$ $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgNH}_3^+$ $\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	K_n K_1 K_2	K – ступінчаті константи стійкості, $K_n = \beta_n / \beta_{n-1}$
$2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_w	Іонний добуток води
$m \text{H}^+ + \text{L} \rightleftharpoons \text{H}_m\text{L}$ $\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}$ $2 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4$	β_{Hm} β_{H1} β_{H2} β_{H3}	Якщо L – ліганд, H^+ комплексоутворювач, то β_{Hm} – це β_{1m}
$\text{H}^+ + \text{H}_{m-1}\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_m\text{L}$ $\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4$	K_{Hm} K_{H1} K_{H2} K_{H3}	K_{Hm} – ступінчаті константи стійкості $K_{Hm} = \beta_{Hm} / \beta_{H(m-1)}$
$\text{H}_{m+1}\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_m\text{L} + \text{H}^+$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{a(N-m)}$ K_{a1} K_{a2} K_{a3}	Ступінчата константа іонізації кислоти H_NL , $K_{a(N-m)} = 1 / K_{H(m+1)}$

$m M + n OH \rightleftharpoons M_m(OH)_n$	β_{mm}	Константи стійкості гідроксокомплексів (окремого випадку комплексів)
$2 Fe^{3+} + 2 OH \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+}$	β_{22}	
$Hg^{2+} + OH \rightleftharpoons HgOH^+$	β_1	
$Hg^{2+} + 2 OH \rightleftharpoons Hg(OH)_2$	β_2	
$Hg^{2+} + 3 OH \rightleftharpoons Hg(OH)_3^-$	β_3	

2. Константи кислотно-основних рівноваг (продовження)

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

3. Константи гетерогенних реакцій

$L \rightleftharpoons L(\text{opr}), \text{ або } L \rightleftharpoons \bar{L}, \bar{\bar{L}}$ $Br_2 \rightleftharpoons Br_2(CCl_4), \text{ або } Br_2 \rightleftharpoons \bar{Br}_2$	K_D	Константа розподілу (в дужках – розчинник)
$Al^{3+} + 3 HOx_{in}(\text{opr}) \rightleftharpoons AlOx_{in}_3(\text{opr}) + 3 H^+$	K_{ex}	Загальна константа екстракції
$L(g) \rightleftharpoons L$ $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2$	K_p	Закон Генрі, p в атмосферах
$L(s) \rightleftharpoons L, L(l) \rightleftharpoons L,$ $I_2(s) \rightleftharpoons I_2, Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2,$	K_s	Розчинність (s – тверда, l – рідка речовина)
$M_m L_n(s) \rightleftharpoons m M L_q + (n - m q) L$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2 I^-$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons HgI^+ + I^-$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons HgI_2$ $HgI_2(s) + I^- \rightleftharpoons HgI_3^-$ $HgI_2(s) + 2 I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	K_{sq} K_{s0} K_{s1} K_{s2} K_{s3} K_{s4}	Добуток розчинності ($q = 0$ можна опускати), $K_{sq} = K_{s0} \beta_q$. Нижче – складний випадок, де слідом за K_s у дужках наведено продукти у розчині.

Концентраційні константи. Константу рівноваги, виражену через рівноважні концентрації (3) називають *концентраційною*. Підставляючи вираз (6) у ЗДМ (3), приходимо до його аналога із рівноважними концентраціями замість активностей,

$$K^c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b \cdot \gamma_C^{-c} \cdot \gamma_D^{-d}$$

$$\frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$$

Або дотримуючись алгебраїчного підходу в записі реакцій і рівнянь, маємо:

$$\prod_{j=1}^s [A_j]^{\alpha_j} = K^c = K \cdot \left(\prod_{j=1}^s \gamma_j^{\alpha_j} \right)^{-1},$$

$$\lg K^c = \lg K - \sum_{j=1}^s \lg (\gamma_j^{\alpha_j}) = \lg K - \sum_{j=1}^s \alpha_j \lg \gamma_j. \quad (15)$$

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

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

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

Наприклад, для реакції
 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3(\text{s}) \rightleftharpoons 5 \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + 3 \text{PO}_4^{3-}$, $\lg K_s = -55,91 [I=0]$,

$\lg K_s^c$ у середовищі $c(\text{NaClO}_4) = 0,1$ моль/л обчислюємо так. Електроліт NaClO_4 – сильний,

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

Без внеску від продуктів реакції іонна сила

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

За формулою Девіса,

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

Підставляючи її у вираз (6), маємо

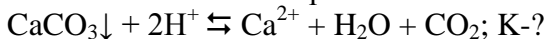
$$\lg K_s^c = \lg K_s - \left\{ \sum_{j=1}^s \alpha_j z_j^2 \right\} \lg \gamma = -55,91 - \{5 \cdot 2^2 + 1 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot (-3)^2\} \cdot (-0,105) = -55,91 + 30 \cdot 0,105 = -52,76.$$

Лінійні комбінації реакцій

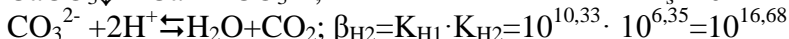
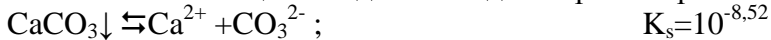
Ми вже мали змогу звернути увагу, що рівняння приєднання кількох протонів до багатозарядного аніону (або кількох лігандів до іону-комплексоутворювача) характеризуються загальною константою, яка дорівнює добутку ступінчастих констант: $\beta_n = K \cdot K \cdot \dots \cdot K_n$.

Аналогічним чином можна обчислити константу більш складної рівноваги, використовуючи константи простих рівноваг.

Приклад 1. Розглянемо рівновагу розчинення малорозчинної солі слабкої кислоти в розчині сильної кислоти.



Розв'язання. Реакція складається з двох простих рівноваг:



Значить константа рівноваги вихідної реакції:

$$K = K_s \beta_{\text{H}_2} = 10^{-8,52} \cdot 10^{16,68} = 10^{8,16};$$

$$\text{Відповідь: } K = 1,45 \cdot 10^8.$$

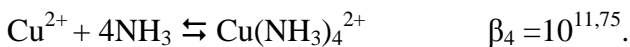
Приклад 2. Рівновага розчинення малорозчинного гідроксиду в розчині аміаку:



Розв'язання. Вихідною речовиною є осад гідроксиду, значить першою рівновагою слід розглянути рівновагу розчинення:



Утворені іони Cu^{2+} взаємодіють із молекулами аміаку:

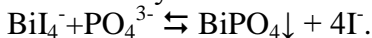


Константа рівноваги вихідної реакції:

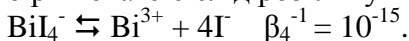
$$K = K_s \cdot \beta_4 = 10^{-19,32} \cdot 10^{11,75} = 10^{-7,57}.$$

Відповідь: $K = 2,69 \cdot 10^{-8}$.

Приклад 3. Рівновага утворення осаду при руйнуванні комплексної сполуки



Розв'язання. Вихідними є комплексні аніони, значить першою рівновагою слід розглянути рівновагу дисоціації:



Утворені іони Vi^{3+} взаємодіють із аніонами фосфату



Константа рівноваги вихідної реакції:

$$K = \beta_4^{-1} \cdot K_s^{-1} = 10^{-15} \cdot 10^{22,9} = 10^{7,9};$$

Відповідь: $K = 7,94 \cdot 10^7$.

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

Розглянемо вихідні реакції



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



із стехіометричними коефіцієнтами – лінійними комбінаціями коефіцієнтів вихідних реакцій.

Логарифмуючи рівняння ЗДМ для реакції (7), маємо

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

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

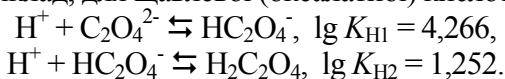
$$(\sum k_i \alpha_{ij}) \lg a_j = \sum \lg K_i = \lg K, \quad (18)$$

де K – константа ЗДМ лінійної комбінації (тобто реакції 8). Не ускладнюючи рівнянь ЗДМ, k_i вибираємо так, щоб коефіцієнти

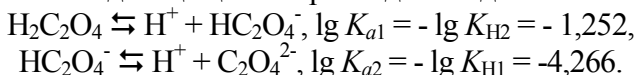
($\sum k_i \alpha_{ij}$) при деяких реагентах обертались на 0 (реагенти «скорочувались»), і відповідна активність у ЗДМ не входила. Комбінуючи n реакцій, «скорочуємо» принаймні $(n - 1)$ реагентів. Лінійна комбінація задовольняє вимозі, що число атомів кожного елемента у реакції зберігається, бо їй задовольняють вихідні реакції.

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

Розглянемо найчастіше вживані лінійні комбінації. Найпростіша з них – зворотна реакція, комбінація з однієї реакції, із множителем (-1). Наприклад, для шавлевої (оксалатної) кислоти маємо



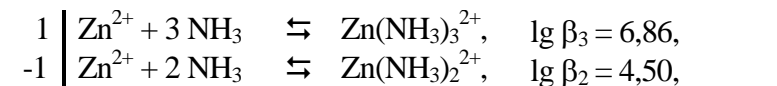
Реакції кислотної дисоціації – зворотні до наведених:

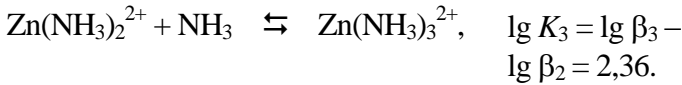


Нумерація констант також обернена. Для констант стійкості її починають від основи Бренстеда, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, другий індекс при $\lg K_{\text{H}i}$ відповідає номеру іону H^+ , що приєднується до $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Для констант кислотої дисоціації її починають від $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,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

$$\begin{aligned} \lg a(\text{HC}_2\text{O}_4^-) - \lg a(\text{H}^+) - \lg a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) &= \lg K_{\text{H2}}, \\ \lg a(\text{H}^+) + \lg a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - \lg a(\text{HC}_2\text{O}_4^-) &= \lg K_{a1} = -\lg K_{\text{H2}}. \end{aligned}$$

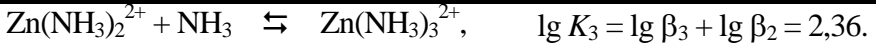
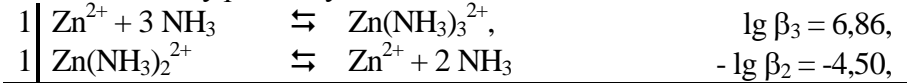
Другий типовий випадок – перехід між загальними та ступінчастими константами. Так, для Zn^{2+} та NH_3 маємо





Тут реакції подано «у стовпчик», ліворуч – множники k_i . Радимо користуватися подібною наочною формою запису.

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



Із ЗДМ впливає перехід до константи лінійної комбінації,

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

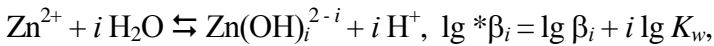
$$\lg a(\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}) - \lg a(\text{Zn}^{2+}) - 2 \lg a(\text{NH}_3) = \lg \beta_2,$$

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

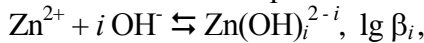
Легко узагальнити цей результат,

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

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

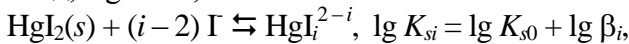


де β_i – загальна константа стійкості гідросокомплексу,

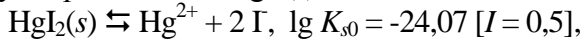


а K_w – константа автопротолізу води.

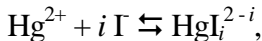
Для реакції твердої фази з утворенням комплексів власного аніону, наприклад, Hg^{2+} із Γ , маємо



де K_{s0} – добуток розчинності $\text{HgI}_2(s)$,



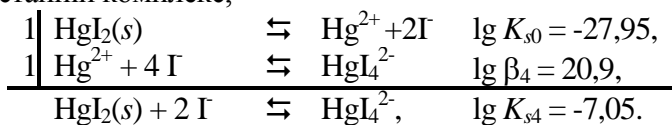
β_i – загальна константа стійкості продукту – іодидного комплексу ртуті,



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

При $i = 1$ стехіометричний коефіцієнт $(i-2)$ є від'ємним, але ми вже звикли ставитись до реагентів так, як і до членів алгебраїчних рівнянь, переносючи їх із однієї частини рівняння в іншу зі зворотним знаком. Коефіцієнт (-1) зліва означає, що відповідний реагент є про-

дуктом реакції. Наведемо запис у стовпчик для реакцій, продуктом яких є останній комплекс,



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



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

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

$$\lg K = -v_e k E^0. \quad (20)$$

Формою ЗДМ для напівреакції є рівняння Нернста,

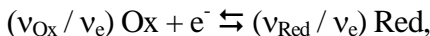
$$\begin{aligned} E &= E^0 - (k E^0 / v_e) (v_{\text{Red}} \lg a_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}} \lg a_{\text{Ox}}), \\ k &= F / (2,3 RT), \end{aligned} \quad (21)$$

де E – окисний потенціал, k – множник Нернста, F – постійна Фарадея, R – газова постійна, T – абсолютна температура, пов'язує потенціал напівреакції з логарифмом її константи. При 273,15 К

(25 °C) коефіцієнт k дорівнює 0,0591 В. Окисний потенціал відповідає логарифмові активності електрона

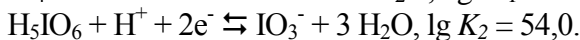
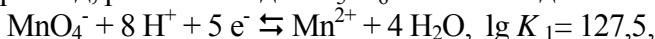
$$\lg a_e = - E / k. \quad (22)$$

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

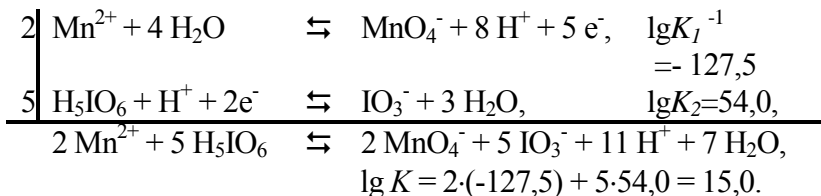


у ній братимуть участь $(v_{Ox} / v_e) Ox$ та $(v_{Red} / v_e) Red$, еквіваленти окисненої і відновленої форми. Множник при E^0 у формулі (11) відсутній.

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

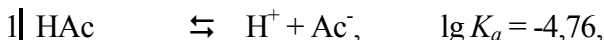


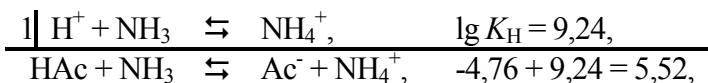
Запишемо першу у зворотному напрямі, щоб не вживати від'ємних коефіцієнтів,



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

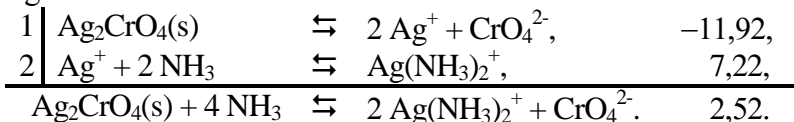
Наприклад, вирішуючи, у який бік зміщено рівновагу реакції взаємодії оцтової кислоти з аміаком, розглянемо лінійну комбінацію реакцій





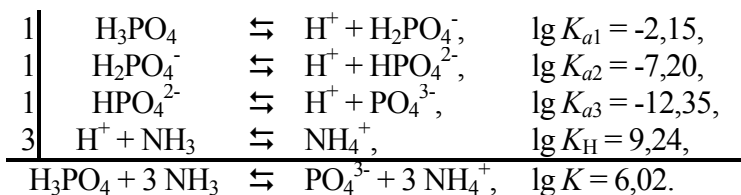
із якої вилучено іони H^+ . Велика константа лінійної комбінації, $K = 10^{5,52}$, свідчить про зміщення рівноваги праворуч.

Розглянемо, чи може $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ помітно розчинятися в водянному NH_3 . Складімо лінійну комбінацію реакцій, із якою вилучено іон Ag^+ .



Константа досить велика, отже можна сподіватись на помітний зсув реакції праворуч і розчинення $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.

Складніший приклад – зміщення рівноваги реакцій взаємодії фосфорної кислоти, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,10$ моль/л із аміаком, $c(\text{NH}_3) = 0,50$ моль/л. Для 3 ступенів іонізації фосфорної кислоти маємо лінійну комбінацію реакцій,



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

Щоб не помилитися, розглянемо процес крок за кроком. На першому етапі константа лінійної комбінації є досить великою. Перейдемо до граничного складу – наближення, за яким реакція протікає до кінця. Замість «шкільних» пропорцій використаємо іншу форму стехіометричних розрахунків – через число перебігів реакції (змінну де-Донде),

$$\xi = \Delta n_j / \alpha_j, \quad (23)$$

постійне для усіх реагентів відношення зміни кількості речовини у перебігу реакції до стехіометричного коефіцієнта. Із (23) маємо

$$\Delta n_j = n_j^* - n_j = \alpha_j \xi, \quad (24)$$

де n_j та n_j^* – кількість речовини A_j відповідно перед і після реакції.

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

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

Тут \min – знак мінімального значення серед множини з елементами (c_j / α_j) .

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

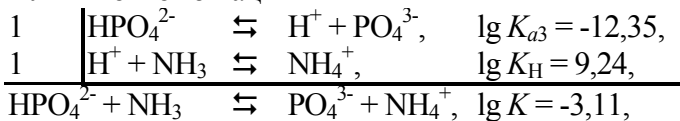
1	H_3PO_4	\rightleftharpoons	H^+	$+ \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-2,15,
1	$\text{H}^+ + \text{NH}_3$	\rightleftharpoons	NH_4^+		9,24,
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
c	0,5	0,1	0	0	7,09,
Δc_{lim}	-0,1	-0,1	0,1	0,1	
c_{lim}	0,4	0	0,1	0,1	

Із двох величин, $(-0,5 \text{ моль/л}) / (-1) = 0,5 \text{ моль/л}$ для H_3PO_4 та $(-0,1 \text{ моль/л}) / (-1) = 0,1 \text{ моль/л}$ для NH_3 , виберемо меншу. Це $x_{\text{lim}} = 0,1 \text{ моль/л}$. На другому етапі, використовуючи як вихідні граничні концентрації з попереднього етапу, маємо

1	H_2PO_4^-	\rightleftharpoons	H^+	$+ \text{HPO}_4^{2-}$	-7,20,
1	$\text{H}^+ + \text{NH}_3$	\rightleftharpoons	NH_4^+		9,24,
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
c	0,4	0,1	0,1	0	2,04,
Δc_{lim}	-0,1	-0,1	0,1	0,1	

$$c_{\text{lim}} \quad | \quad 0,3 \quad 0 \quad 0,2 \quad 0,1$$

На третьому етапі ухиляємось від переходу до граничного складу, бо для лінійної комбінації



константа є малою.

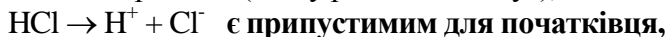
Як записувати рівняння реакцій у лабораторних журналах?

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

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



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



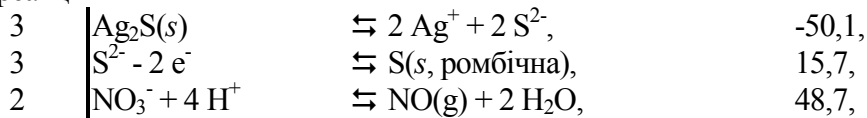
але краще і його уникати, залишаючи в уяві.

Записуємо ті форми (у тому числі слабких електролітів), що, за наближеним розрахунком, переважають у конкретній системі. Це можуть бути як молекули, так і іони. Слідкуйте, щоб у реакціях (крім самого автопротолізу води) не зустрічались одночасно іони H^+ та OH^- . Який із них слід залишити у реакції, визначаємо логічно – кислоту чи лужну реакцію створюють у системі додані реагенти. Вирішити це здебільшого легко, бо для бажаних ефектів у систему ча-

сто вводять у надлишку або кислоту або основу. Якщо все ж у реакції маємо H^+ та OH^- , слід, включивши автопротоліз води у лінійну комбінацію, вилучити з неї небажаний іон.

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

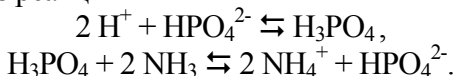
Не варто прагнути до надмірного лаконізму в записях. Часто краще навести декілька реакцій – спочатку тих, за якими перетворюються вихідні реагенти. У наближених теоретичних обґрунтуваннях для таких реакцій зазвичай переходимо до граничного складу. Уже наприкінці записуємо так звані «аналітичні» реакції за участю переважаючих компонентів, що приводять до появи сигналу (утворення чи розчинення осаду, забарвлення тощо), чи до зменшення сигналу від заважаючих речовин. Так, розчиняючи $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ в азотній кислоті, $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, записуємо лінійну комбінацію реакцій



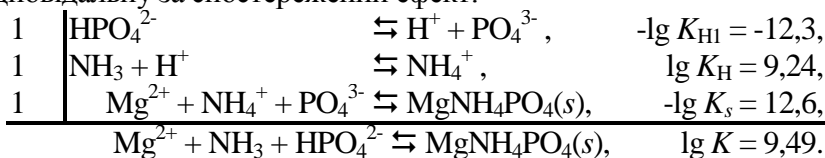
де про процес дисоціації сильної кислоти HNO_3 навіть не згадуємо.

Розглянемо ще приклад – якісну пробу на присутність Mg^{2+} . До 2 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та 2 краплі насиченого водяного розчину Na_2HPO_4 . По краплях, перемішуючи, додають розчин із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. У присутності Mg^{2+} випадає білий осад $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)$, розчинний у кислотах.

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



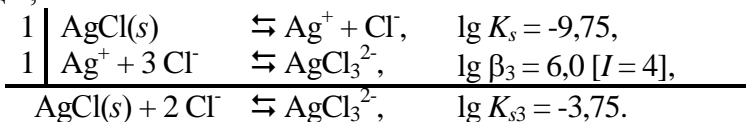
Абстрагуючись від цієї послідовності, можна записати лише нейтралізацію H^+ (від сильної HCl) основою NH_3 та лінійну комбінацію, відповідальну за спостережений ефект:



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

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

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



Із ЗДМ цієї реакції,

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

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

Якби утворювався лише комплекс AgCl_2^- , за реакцією



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

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

6. КОНЦЕНТРАЦІЙНО-ЛОГАРИФМІЧНІ ДІАГРАМ (КЛД)

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

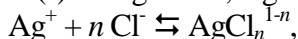
Концентраційно-логіарифмічні діаграми (КЛД) – це сукупність графіків логарифмів рівноважних концентрацій продуктів реакцій як функцій так званої «головної змінної», показника для одного з реагентів, $pX = -\lg [X]$. Здебільшого, X – або іон водню H^+ (тоді $pX = pH$), або ліганд L у комплексах, або електрон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

$$pe = E/k,$$

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

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

Розглянемо приклад – КЛД (головна змінна pCl) для комплексів у насиченому розчині $AgCl(s)$. Логарифми констант – для $20^\circ C$ та $I = 4$:



$$\lg \beta_n = 3,45 (n = 1), 5,57 (n = 2), 6,0 (n = 3).$$

Крок 1. Складімо лінійні комбінації реакцій так, щоб у них із твердої фази, $AgCl(s)$, та пов'язаних із головною змінною іоном Cl^- , утворювався один певний продукт, та розрахуємо

$$\lg K_{sn} = \lg K_{s0} + \lg \beta_n.$$

Здобуваємо:

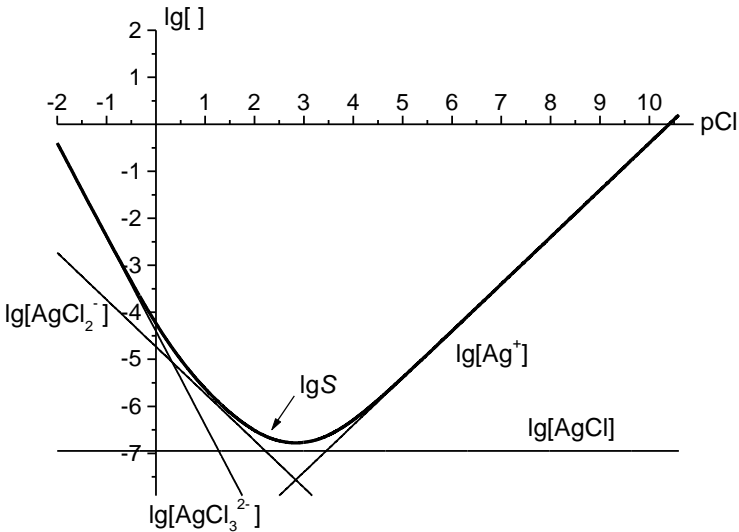
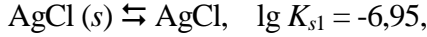
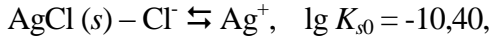


Рис. 1. КЛД для системи $\text{AgCl}(s) - \text{pCl}$.

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

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

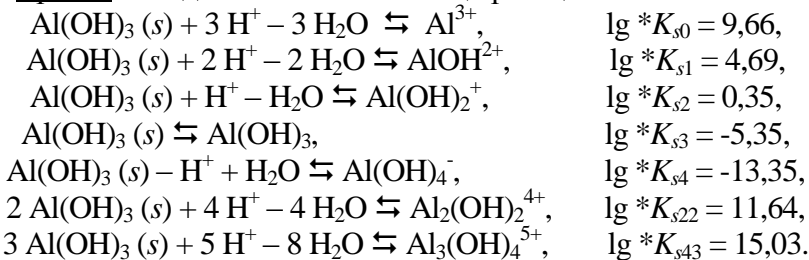
будуємо прямі (рис. 1). Рівняння для них можна і не записувати. Достатньо уявляти, що прямі перетинають вісь ординат у точках $\lg K_{sn}$ та йдуть із тангенсами кутів нахилу, що дорівнюють (із точністю до знака) коефіцієнтам при Cl^- у наведених вище реакціях. Оскільки $\text{AgCl}(s)$ незаряджений, а у Cl^- заряд дорівнює (-1), то відповідний тангенс дорівнює зарядові продукту реакції. Напрямок нахилу легко збагнути через хімічні уявлення. Так, із зростом pCl зменшується

$[\text{Cl}^-]$, і, через зсув відповідних рівноваг, зростає $[\text{Ag}^+]$ та $\lg [\text{Ag}^+]$, не змінюється $[\text{AgCl}]$ та зменшуються рівноважні концентрації аніонних комплексів.

Будуючи пряму, обчислимо координати двох її точок. Одну з них, на осі ординат, уже маємо. Другу виберемо далеко від першої, зменшуючи похибки відтворення графіка за лінійкою. Для $\lg [\text{Ag}^+]$ другу точку виберемо на осі абсцис. Тангенс дорівнює 1, й зріст абсциси й ординати однаковий. Отже, графік проводимо через точки (0; -10,40) та (10,40; 0). Для $\lg [\text{AgCl}_3^{2-}]$ тангенс дорівнює (-2), і його можна провести через точки (0; -4,40) та $(-4,40 / 2 = -2,2; 0)$. Інші графіки будуюмо аналогічно. Абсциси рCl їх точок перетину дорівнюють логарифмам ступінчатих констант стійкості.

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

Крок 1. Складемо лінійні комбінації реакцій:



Логарифми констант лінійних комбінацій пов'язані з довідковими даними співвідношенням

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

(перевірте його!!).

Крок 2. Будуємо прямі (рис. 2)

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

Як і у попередньому прикладі, рівняння для них майже очевидні: прямі перетинають вісь ординат у точках $\lg *K_{sji}$ та йдуть із тангенсами кутів нахилу, що дорівнюють зарядові продукту реакції. Напряму нахилу легко збагнути через хімічні уявлення. Так, зі зростанням рН зменшується $[\text{H}^+]$, і, через зсув відповідних рівноваг, зменшується $[\text{Al}^{3+}]$, $\lg [\text{Al}^{3+}]$ та відповідні величини для катіонних ком-

плексів, не змінюється $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, зростають рівноважні концентрації аніонних комплексів. Подібні уявлення важливі для самоконтролю при побудові КЛД у вправах.

Не радимо відкладати на осі ординат великі $\lg *K_{sji}$, бо такі концентрації нездійсненні (хто може зробити розчин із $[\text{AlOH}^{2+}] = *K_{sji} = 10^{4,69}$ моль/л?!), і КЛД не виправдано витягнеться вгору. Краще вибрати інші точки, наприклад, перетину з віссю абсцис. Оскільки тангенс кута нахилу тут дорівнює (-2), зарядові іону зі зворотним знаком, то спуск від точки (0; 4,69) до осі абсцис приведе до зміни абсциси на $4,69 / 2 \approx 2,3$ (оцінка наближена, бо точніше на графіку не відкладеш!), і координати точки (2,3; 0). Як другу можна взяти відносно далеку точку, з абсцисою 10. Різниця абсцис двох точок дорівнює $10 - 2,3 = 7,7$, а різниця ординат удвічі більша, тобто $2 \cdot 7,7 = 15,4$. Координати другої точки (10; -15,4). Аналогічно будемо інші графіки.

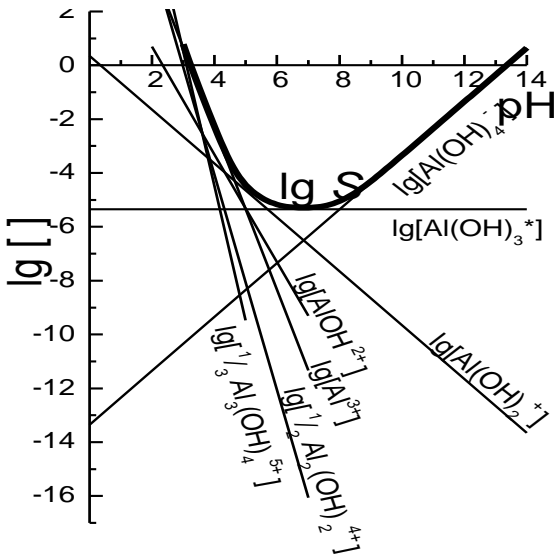
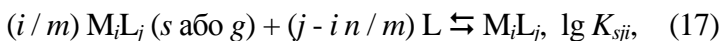


Рис. 2. КЛД для системи $\text{Al}(\text{OH})_3 (s) - \text{pH}$.

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

1. Лінійними комбінаціями привести реакції до



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

2. Побудувати прямі

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

або

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

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

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

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

$$S(AgCl) = [Ag^+] + [AgCl] + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{2-}] = \Sigma [AgCl_j^{1-j}].$$

Логарифм суми приблизно дорівнює логарифмові найбільшого доданка.

Для прикладу з багатоядерними комплексами розчинність – це $S(Al(OH)_3) = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3] + [Al(OH)_4^-] + 2 [Al_2(OH)_2^{4+}] + 3 [Al_3(OH)_4^{5+}] = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3] + [Al(OH)_4^-] + [(1/2) Al_2(OH)_2^{4+}] + [(1/3) Al_3(OH)_4^{5+}]$.

Логарифм суми приблизно дорівнює логарифмові найбільшого доданка.

На рис. 1 та 2 графіки логарифмів розчинності наведено жирними лініями. З графіків можна оцінити область мінімуму (значення

pCl чи pH), де найефективніше компонент відокремлюється з розчину. Графік

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

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

Умови переважання у гомогенних системах. Розглянемо області pH, де переважають продукти кислотно-основних перетворень,



оцтової кислоти. Згідно ЗДМ,

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

Там, де переважає HAc, тобто там, де $[HAc] > [Ac^-]$, маємо

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

$$\lg K_H + \lg [H^+] = \lg K_H - pH > 0, \quad \lg K_H > pH.$$

Там, де переважає Ac^- , тобто там, де $[Ac^-] > [HAc]$, маємо

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

$$= \lg K_H - pH < 0,$$

$$\lg K_H < pH.$$

Можна знайти межі цих областей, де

$$[HAc] = [Ac^-], \quad [HAc] / [Ac^-] = K_H [H^+] = 1, \quad \lg \{K_H [H^+]\} = 0,$$

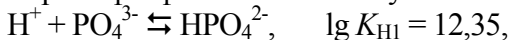
$$\lg K_H + \lg [H^+] = \lg K_H - pH = 0, \quad \lg K_H = pH.$$

Неважко визначити, що переважає права сторона й ліва сторона цієї межі. Зі спадом pH (зростанням $[H^+]$) рівновага реакції зміщується праворуч, у бік зв'язування H^+ . Отже, при pH, менших за значення на межі, переважатиме HAc, а при pH, більших за значення на межі, переважатиме Ac^- .

Зобразимо наочно області переважання на осі pH,

HAc			Ac ⁻	
0	4,76		10	14 pH

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

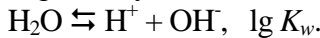




Межею областей для HPO_4^{2-} та PO_4^{3-} є $\text{pH} = \lg K_{\text{H1}} = 12,35$, межею областей для H_2PO_4^- та HPO_4^{2-} є $\text{pH} = \lg K_{\text{H2}} = 7,20$, а межею областей для H_3PO_4 та H_2PO_4^- є $\text{pH} = \lg K_{\text{H3}} = 2,15$,

H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
0 2,15	7,20	12,35	pH

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



Тут немає аналогу M , бо концентрацію H_2O не вводимо до ЗДМ.

Залежність $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ -

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

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

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

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

Колір індикаторів. Перехідному забарвленню приблизно відповідає окіл межі областей переважання

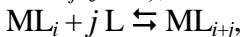
$$\lg K_{\text{Hi}} - 1 < \text{pH} < \lg K_{\text{Hi}} + 1.$$

Ускладнення у визначенні областей переважання

Якщо послідовність усіх N ступінчатих констант спадна,

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

то у всіх $N+1$ реагентів існують області переважання, з межами $\text{pL} = \lg K_i$. Якщо ж $K_i < K_{i+1}$ (аномальна послідовність), то ML_i не має області переважання. Якщо сусідніми є області переважання ML_i і ML_{i+j} ($j > 1$), то



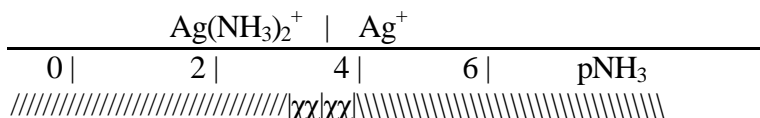
$$\lg K = \lg \beta_{i+j} - \lg \beta_i = \lg K_{i+1} + \lg K_{i+2} + \dots + \lg K_{i+j}, \quad (\lg \beta_0 = 0),$$

і, згідно ЗДМ,

$$\lg ([\text{ML}_{i+j}] / [\text{ML}_i]) = \lg K - j \text{pL}.$$

Межа областей переважання, $[\text{ML}_{i+j}] = [\text{ML}_i]$ при $\text{pL} = (\lg K) / j$, середньому від логарифмів констант.

Розглянемо приклад – комплекси Ag^+ із NH_3 . Тут $\lg K_1 = 3,31$, $\lg K_2 = 3,91$, отже послідовність констант є аномальною, $K_1 < K_2$. На допоміжній смузї схеми косим штрихом (\\\\ або //) позначено області, де над AgNH_3^+ переважають інші комплекси. Згідно ЗДМ, $[\text{AgNH}_3^+] < [\text{Ag}^+]$ при $\text{pNH}_3 > \lg K_1 = 3,31$; $[\text{AgNH}_3^+] < [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ при $\text{pNH}_3 < \lg K_2 = 3,91$. Ці області перекриваються,



Отже, у проміжному комплексі AgNH_3^+ немає області переважання. Реагенти з областями переважання взаємно перетворюються за реакцією



Для $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, як частинний випадок загальної умови, маємо межу областей, $\text{pNH}_3 = (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$.

Алгоритм побудови областей переважання:

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

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

КЛД для систем із одноядерними комплексами. Для гомогенних реакцій, змінюючи головну змінну $\text{pX} = \text{pL}$ (або pH чи pe), міняємо дві залежних змінних – логарифми рівноважних концентрацій двох реагентів, і рівняння прямої вже несправедливе. Наближену асимптоту маємо, приймаючи, що майже весь M перетворився у переважаючий продукт ML_i , і одна із залежних змінних є майже постійною, $\lg [\text{ML}_i] \approx \lg t(\text{M})$, де $t(\text{M})$ – загальна концентрація ком-

поненту M . Графік іншої змінної стає лінійним. Наближення тим краще, чим глибше ми у області переважання ML_i . У областях для різних ML_i асимптоти різні, й наближений графік - ламана.

Розглянемо приклад – кислотно-основні перетворення ацетату, $t(\text{HAc}) = t = 0,10$ моль/л. HAc переважає, якщо $\text{pH} < \lg K_{\text{H}} = 4,76$. Для $[\text{HAc}] \approx t(\text{Ac}^-) = t$ наближеним графіком є $\lg [\text{HAc}] \approx \lg t$, горизонтальний промінь від $(-\infty)$ до так званої точки системи (ТС), із абсцисою $\lg K_{\text{H}}$. Правіше за неї переважає Ac^- , $[\text{Ac}^-] \approx t = 0,10$ моль/л, і, згідно ЗДМ

$$\lg [\text{HAc}] = \lg K_{\text{H}} + \lg [\text{Ac}^-] - \text{pH} \approx \lg K_{\text{H}} + \lg t - \text{pH},$$

асимптота, промінь униз під кутом 45° (тангенс -1) із ТС – кінця горизонтальної асимптоти. Підставляючи $\text{pH} = \lg K_{\text{H}}$ у рівняння для $\lg [\text{HAc}]$, одержуємо $\lg t$. Значить, й ця гілка наближеного графіка йде через ТС.

Алгоритм побудови КЛД для систем із одноядерними продуктами. У простих випадках не записуємо реакцій та ЗДМ. Тангенс кута нахилу є різницею стехіометричних індексів при X у формулах частинок – тієї, що відповідає графіку, й переважаючої у відповідній області.

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

$$[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = t/2, \quad \lg [\text{HAc}] = \lg [\text{Ac}^-] = \lg t - \lg 2,$$

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

КЛД, рис. 3, доповнено графіками $\lg [\text{H}^+]$ і $\lg [\text{OH}^-]$. Пряма $\lg [\text{H}^+]$ йде через початок координат, а $\lg [\text{OH}^-]$ – через точку

($pH = -\lg K_w, 0$). Тангенси їх кутів нахилу відповідно дорівнюють (-1) й 1.

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

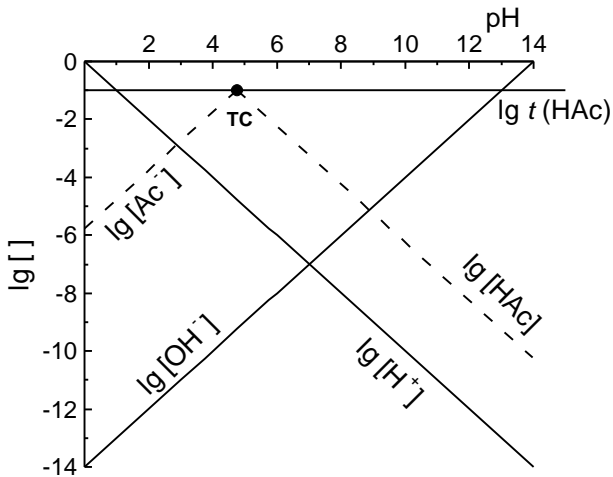


$$\lg [ML_k] = (\lg \beta_k - \lg \beta_i) + \lg [ML_i] + (i - k) pL \approx$$

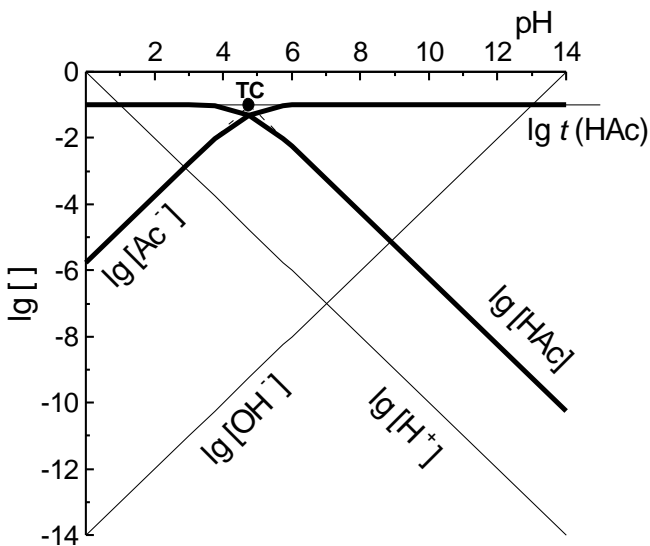
$$\approx (\lg \beta_k - \lg \beta_i) + \lg t(M) + (i - k) pL.$$

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

- Обчислити значення головної змінної pL на межах областей переважання окремих частинок.
- Нанести на діаграму точки системи (ТС) з абсцисами, що обчислені на кроці 1, і ординатою $\lg t(M)$.
- Почати наближений графік $\lg [ML_k]$ із відрізка, кінці якого у ТС на межах області переважання ML_k , а для частинки, що не має області переважання – у ТС на межах областей переважання частинок, найближчих за складом до розгляданої.



a



b

Рис. 3. КЛД для кислотно-основных превращений ацетата, $t(\text{HAc}) = t = 0,10$ моль/л: (а) эскиз перед побудовою спряжень; (б) КЛД.

Продовжити графік $\lg [ML_k]$ ламаною у область переважання ML_i . Тангенс кута нахилу відрізків ламаної дорівнює $(i - k)$, різниці стехіометричних індексів при L для частинки ML_i , що переважає у відповідній області, та ML_k . Кінці відрізка – на межах областей (під ТС).

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

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

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

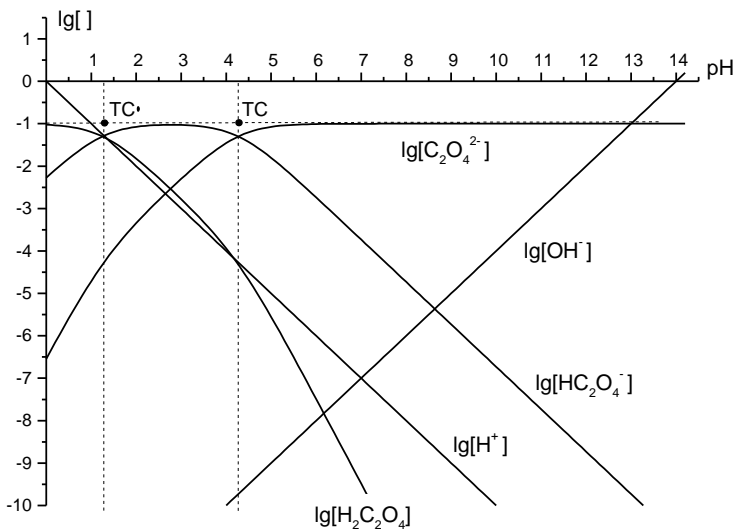


Рис. 4. КЛД для кислотно-основних перетворень оксалату, $t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = t = 0,10$ моль/л.

Розглянемо КЛД для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = t = 0,10$ моль/л, головна змінна рН. Для продуктів приєднання іону H^+ до іона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\lg K_{\text{H1}} = 4,266$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,256$ [$I = 0$]. Це рН на межах областей переважання (крок 1). На кроці 2 наносимо ТС із координатами (1,3, -1) та (4,3, -1), ордината $\lg t = -1$. На кроці 3 будуємо наближені графіки. Графік $\lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ починаємо з горизонтального променя на висоті -1, від $-\infty$ до лівої ТС, графік $\lg [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ – із відрізка між обома ТС, а $\lg [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ – із променя від правої ТС на $+\infty$. На кроці 4 графік $\lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ продовжуємо праворуч (де переважає іон HC_2O_4^- , що відрізняється від $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на іон H^+) відрізком із тангенсом кута нахилу (-1). Напряму ухилу є очевидним, бо графік порівняно з горизонтальним відрізком може лише спадати. Після правої ТС, де переважає $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, графік продовжуємо променем із тангенсом кута нахилу (-2). Аналогічно будуємо похилі ділянки графіків $\lg [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ та $\lg [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, тільки тут вже наявні ділянки зростання функцій. На кроці 5 спрягаємо всі зломи (рис. 4).

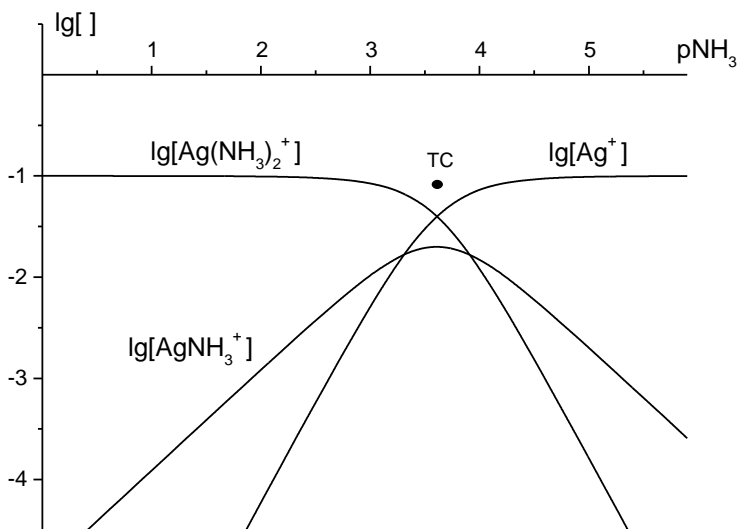


Рис. 5. КЛД для комплексів Ag^+ із NH_3 , головна змінна pNH_3 , $t(\text{Ag}^+) = t = 0,10$ моль/л.

На КЛД для $t(\text{Ag}^+) = t = 0,10$ моль/л, головна змінна pNH_3 , області переважання мають Ag^+ та $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Горизонтальні відрізки наближених графіків $\lg [\text{Ag}^+]$ та $\lg [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ переходять у похилі з тангенсами ± 2 , бо переважаючі комплекси, відокремлені межею, $\text{pNH}_3 = (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$, відрізняються на 2 ліганди NH_3 . Асимптоти перетинають горизонтальну лінію $\lg [] = \lg t$ у точках із абсцисами – логарифмами ступінчатих констант. Для AgNH_3^+ ці точки не співпадають з ТС. Приймемо

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

бо ступінчаті константи дуже близькі, й проведемо асимптоти графіка $\lg [\text{AgNH}_3^+]$ через ту саму ТС двома променями з тангенсами ± 1 . У ТС

$$\lg [\text{Ag}^+] = \lg [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx \lg [\text{AgNH}_3^+] \approx \lg (t / 3) = - 1,5$$

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

7. РОЗРАХУНКИ РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ РОЗЧИНІВ

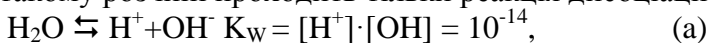
Більшість методів і методик аналізу побудовані так, щоб визначати загальну концентрацію елемента. У розчинах можуть бути присутні одночасно кілька іонів, утворених одним елементом. Взаємозв'язок між їх концентраціями виражається з участю констант рівноваг, а загальна концентрація елемента рівнянням матеріального балансу.

Метод матеріального балансу при розрахунках рівноважного складу розчинів

При розчиненні у воді сполук – сильних електролітів (які повністю розпадаються на іони) – за умови іони, що утворюються у розчині не вступають в інші реакції, рівноважний склад частково можна описати на основі рівнянь матеріального балансу.

Приклад 1. Розчиненням у воді солі MgCl_2 приготували розчин із концентрацією 0,25 моль/л. Який рівноважний склад розчину?

Розв'язання. При розчиненні у воді MgCl_2 кожна умовна молекула породжує 1 іон Mg^{2+} та два іони Cl^- . Значить $[\text{Mg}^{2+}] = 0,25$ моль/л, а $[\text{Cl}^-] = 0,50$ моль/л. Оскільки за участю води в такому розчині проходить тільки реакція дисоціації



то матеріальний баланс по протонам (або по гідроксид-іонам) має вид:

$$t(\text{H}^+) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (\text{b})$$

з рівняння (а) виразимо рівноважну концентрацію іона гідроксиду $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ і підставимо в рівняння (б):

$$[\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+] = 0$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_w = 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$\text{І в результаті } [\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-7} = 10^{-7}$$

$$\text{Відповідь: } [\text{Mg}^{2+}] = 0,25; [\text{Cl}^-] = 0,50 \text{ моль/л; } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

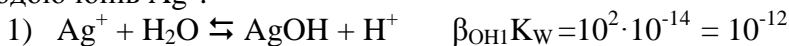
Якщо іони, що утворились при розчиненні солі беруть участь в інших реакціях із утворенням нової частинки, кожна така реакція характеризується окремою константою рівноваги, а значить формується незалежне рівняння константи рівноваги

закону діючих мас. У результаті число рівнянь дорівнює числу нових невідомих рівноважних концентрацій іонів і молекул. Із указанного в цьому абзаці впливає висновок про те, що об'єднання рівнянь матеріального балансу та рівнянь констант ЗДМ для рівноважної системи розчину з відомими загальними концентраціями класів компонентів забезпечує розрахунки рівноважного складу.

Приклад 2. Розчиненням у воді солі HCOOAg приготували розчин з концентрацією 0,1 моль/л. Який рівноважний склад розчину? (HCOO^- – аніон мурашиної кислоти, формиат-іон).

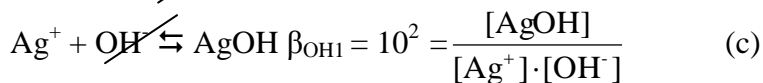
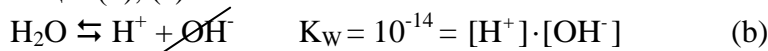
Розв'язання. У розчині присутні такі частинки: Ag^+ , HCOO^- , H^+ , OH^- , AgOH , $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$, HCOOH .

Коментарі: Перші дві частинки утворились при розчиненні у воді мурашинокислого срібла. Наступні дві – при дисоціації води. Гідроксокомплекси срібла утворились при взаємодії з водою іонів Ag^+ .



$$\beta_{\text{OH1}}K_{\text{W}} = \frac{[\text{AgOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+]}. \quad (\text{a})$$

Константа ЗДМ для реакції (1) складається з констант двох реакцій (b), (c):

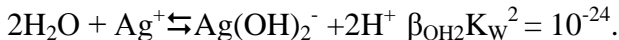


Аналогічно константа ЗДМ (d) для реакції (2) складається з констант двох реакцій (e), (g):

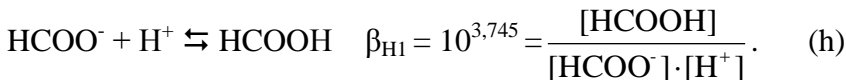


$$\beta_{\text{OH2}}K_{\text{W}}^2 = \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_2^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]}. \quad (\text{d})$$





Остання частинка – недисоційована форма мурашиної кислоти, утворюється в результаті взаємодії з протонами води форміат-іону:



Звертаємо увагу! Щоб назвати всі частинки, що утворюються у розчині, необхідно проконтролювати наявність констант ЗДМ (див. довідкові таблиці констант рівноваг) між іонами, що утворились при розчиненні сполуки у воді, катіонів з іонами OH^- аніонів з іонами H^+ .

Іони і молекули, що присутні в розчині утворюють класи частинок – групи іонів та молекул, до складу яких входить один і той же атом, або одна і та ж група атомів. У нашій задачі утворилось три класи частинок:

- 1) клас іонів срібла: Ag^+ , AgOH , $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$;
- 2) клас форміат іонів: НСОО^- , НСООН ;
- 3) клас іонів водню: H^+ , OH^- , AgOH , $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$, НСООН .

Для кожного з трьох класів записують рівняння матеріального балансу:

$$t(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}] + [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] = c(\text{НСООAg}) = 0,1 \quad (\text{k})$$

$$t(\text{НСОО}^-) = [\text{НСОО}^-] + [\text{НСООН}] = c(\text{НСООAg}) = 0,1 \quad (\text{l})$$

$$t(\text{H}^+) = [\text{H}^+] + [\text{НСООН}] - [\text{OH}^-] - [\text{AgOH}] - 2[\text{Ag}(\text{OH})_2^-] = 0 \quad (\text{m})$$

З рівнянь (а), (d), (h) виражають відповідно $[\text{AgOH}]$, $[\text{Ag}(\text{OH})_2^-]$, $[\text{НСООН}]$ підставляють їх у рівняння (k) та (l) і отримують відповідно вирази для $[\text{Ag}^+]$ та $[\text{НСОО}^-]$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c(\text{НСООAg})}{1 + \beta_{\text{OH}_1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}_2}[\text{OH}^-]^2}, \quad (\text{n})$$

$$[\text{НСОО}^-] = \frac{c(\text{НСООAg})}{1 + \beta_{\text{H}_1} \cdot [\text{H}^+]}. \quad (\text{o})$$

Після підстановки рівнянь (n) і (o) в рівняння ЗДМ (а), (d), (h) виражають $[\text{НСООН}]$, $[\text{AgOH}]$, $[\text{Ag}(\text{OH})_2^-]$ і підставляють у рівняння матеріального балансу по водню (m), додатково замі-

нують $[\text{OH}^-]$ на $K_w/[\text{H}^+]$. У результаті отримують рівняння, в якому лише одна невідома. Це –

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{H}^+] + \frac{\beta_{\text{H}_1} \cdot c(\text{HCOOAg}) \cdot [\text{H}^+]}{1 + \beta_{\text{H}_1} \cdot [\text{H}^+]} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{c(\text{HCOOAg})}{(1 + \beta_{\text{OH}_1} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \beta_{\text{OH}_2} (\frac{K_w}{[\text{H}^+]})^2)} - 2 \frac{\beta_{\text{OH}_2} K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{c(\text{HCOOAg})}{1 + \beta_{\text{OH}_1} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \beta_{\text{OH}_2} \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2}} = 0. \quad (p)$$

Для формування системи рівнянь для розрахунку рівноважного складу розчину методом матеріального балансу зручно скористатися матрицею стехіометричних коефіцієнтів:

1) Виділяють незалежні компоненти багатокомпонентної системи – компоненти, які присутні в розчині і не утворюються при взаємодії з іншими іонами (молекулами). При взаємодії з іншими частинками в розчині кожний із незалежних компонентів утворює окремий клас. Для прикладу 2 – це Ag^+ , HCOO^- і H^+ .

2) Будують матрицю стехіометричних коефіцієнтів.

У 2-4 стовпчиках матриці вказують стехіометричні коефіцієнти в реакціях утворення продуктів за участю незалежних компонентів. 5 стовпчик – це продукти реакції, серед яких у верхній частині вказують і незалежні компоненти. Це значить, що серед продуктів будуть усі іони і молекули, що присутні в розчині. У 6 стовпчику вказують логарифми констант рівноваги утворення кожного з продуктів. Для незалежних компонентів константа рівноваги тотожна одиниці. Рівноважна концентрація кожного з продуктів дорівнює добутку константи рівноваги і рівноважних концентрацій незалежних компонентів у степенях відповідних стехіометричних коефіцієнтів. Наприклад, (див. 7 строчку): $[\text{Ag}(\text{OH})_2^-] = 10^{-24} [\text{Ag}^+] [\text{H}^+]^{-2}$.

Матриця стехіометричних коефіцієнтів

№ п\п	Стехіометричні коефіцієнти при взаємодії незалежних компонентів			Продукт реакції	lgK
	Ag ⁺	HCOO ⁻	H ⁺		
1	1	0	0	Ag ⁺	0
2	0	1	0	HCOO ⁻	0
3	0	0	1	H ⁺	0
4	0	1	1	HCOOH	lgβ _{H1} =3,745
5	0	0	-1	OH ⁻	lgK _w = -14
6	1	0	-1	AgOH	lgβ _{OH1} +lgK _w = -12
7	1	0	-2	Ag(OH) ₂ ⁻	lgβ _{OH2} +2lgK _w = -24

Рівняння матеріального балансу для кожного класу (див. рівняння (k, l, m)) дорівнюють сумі добутків рівноважних концентрацій продуктів (стовпчик 5) та стехіометричних коефіцієнтів відповідного незалежного компонента.

Підстановка в рівняння матеріального балансу по водню (m) дає рівняння (p).

Після зведення у рівнянні (p) до спільного знаменника чисельник утворює рівняння з невідомим у 5 степені.

$$\beta_{H1} \cdot c(\text{HCOOAg})\beta_{OH1}K_w \cdot [H^+]^5 + (\beta_{H1} - \beta_{H1} \cdot K_w \cdot c(\text{HCOOAg})) [H^+]^4 + ((1 + \beta_{OH2}K_w^2\beta_{H1} \cdot c(\text{HCOOAg}) + 2\beta_{H1} \cdot \beta_{OH2}K_w^2 \cdot c(\text{HCOOAg})) - (K_w \cdot c(\text{HCOOAg}) + K_w)[H^+]^3 - (\beta_{OH2}K_w^3\beta_{H1} + \beta_{OH1}K_w^2 + 2\beta_{OH2}K_w^2 \cdot c(\text{HCOOAg})) [H^+]^2 - \beta_{OH2}K_w^3 = 0$$

Звертаємо увагу!

Після підстановки значень отримуємо:

$$10^{3,745} \cdot 10^{-1} \cdot 10^2 10^{-14} \cdot [H^+]^5 + (10^{3,745} - 10^{3,745} \cdot 10^{-14} \cdot 0,1) [H^+]^4 + ((1 + 10^4 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{3,745} + 2 \cdot 10^{3,745} \cdot 10^4 \cdot 10^{-28} \cdot 0,1) - (10^{-14} \cdot 0,1 + 10^{-14})) [H^+]^3 - (10^4 \cdot 10^{-42} \cdot 10^{3,745} + 10^2 10^{-28} + 2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-28} 0,1 \cdot [H^+]^2 - 10^4 \cdot 10^{-28} = 0. 10^{-9,45} [H^+]^5 + 10^{3,745} [H^+]^4 + [H^+]^3 + 10^{-25,824} \cdot [H^+]^2 - 10^{-24} = 0.$$

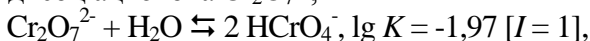
Після зведення подібних:

$$[H^+]^5 + 10^{13,195} [H^+]^4 + 10^{9,45} [H^+]^3 + 10^{-16,374} \cdot [H^+]^2 - 10^{-14,55} = 0.$$

Після розв'язання рівняння значення рівноважної концентрації $[H^+]$ підставляють у рівняння (b), (n), (o) – знаходять $[OH^-]$, $[Ag^+]$, $[HCOO^-]$. Виходячи з останніх за рівняннями (a), (c) знаходять концентрації $[Ag(OH)]$, $[Ag(OH)_2^-]$.

Зрозуміло, що розв'язання такого рівняння високої степені досить громіздке, воно незручне для створення комп'ютерних програм розв'язання, потребує алгебраїчних спрощень. Щоб не мати справу з громіздкими рівняннями, треба виділити серед хімічних рівноваг у розчині таку рівновагу (таку хімічну реакцію), для якої значення константи рівноваги з участю переважаючих компонентів (часто вони є незалежними) найбільша. Якщо таку рівновагу вдалося знайти, то використовують рівняння закону діючих мас для цієї рівноваги і розраховують рівноважні концентрації учасників реакції за схемою М. П. Комаря.

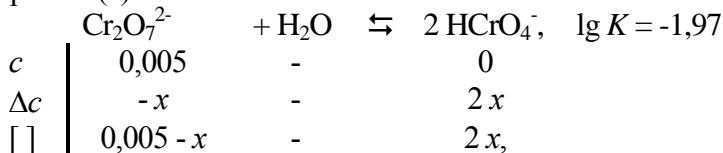
Стехіометрія реакції та рівень концентрацій реагентів. Якщо константа ЗДМ досить близька до 1, а її логарифм до 0, висновок, у який бік зміщено рівновагу, не такий тривіальний. Для реакції (1) розмірність концентраційної константи ЗДМ – це $(\text{моль/л})^\alpha$, де $\alpha = \sum \alpha_j$ – сума стехіометричних коефіцієнтів при усіх реагентах, крім розчинника, H_2O та реагентів у твердих фазах. Тривіальна оцінка є справедливою, якщо $\alpha = 0$, або якщо концентрації за порядком величини близькі до 1 моль/л (тоді розмірність K^c істотно не впливає на висновок про напрям реакції). Вплив стехіометричних коефіцієнтів тим більший, чим більше концентрації за порядком величини відрізняються від 1 моль/л. У сумнівних випадках оцінюємо величину зсуву реакції, підставляючи до ЗДМ оцінки концентрацій c^*_j . Розглянемо дисоціацію іона $Cr_2O_7^{2-}$,



якщо (a) $c(Cr_2O_7^{2-}) = 0,005$ моль/л; (b) $c(Cr_2O_7^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Хоч константа досить мала ($K \approx 0,01$), а позитивна сума усіх стехіометричних коефіцієнтів, $(-1) + 2 = 1$, та мала вихідна концентрація сприяють зсуву рівноваги реакції праворуч. Оцінюючи цей ефект, розраховуємо рівноважний склад, підставляючи до ЗДМ вирази

$$[A_j] \approx c^*_j = c_j + x \cdot \alpha_j.$$

Для варіанта (а)



Підставляючи формули з рядка [] у ЗДМ, маємо рівняння

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

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

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

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

Частка вихідного $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, що залишилася при переході до рівноваги, це

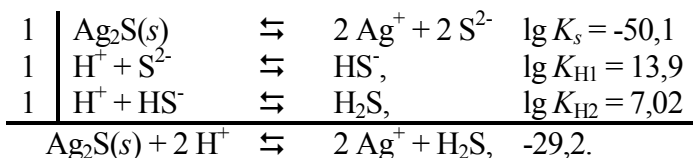
$$x / 0,005 = 0,512, \text{ або } 51,2 \text{ \%}.$$

Аналогічні розрахунки для варіанта (b) дають

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

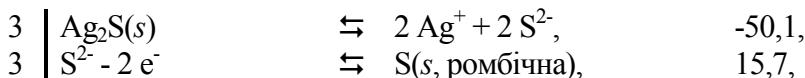
$$[\text{HCrO}_4^-] = 2x = 9,82 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } x / 5 \cdot 10^{-5} = 0,982, \text{ або } 98,2 \text{ \%}.$$

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



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

Другій можливості відповідає лінійна комбінація

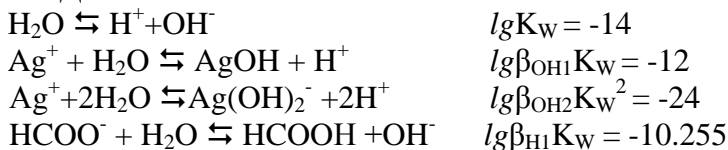


Приклади обчислень рівноважних концентрацій розчинів за схемою Комаря М. П.

Розглянемо **приклад 2**, який наведено в розділі «Метод матеріального балансу»

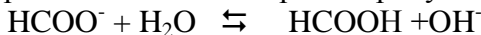
Розв'язання. При розчиненні солі HCOOAg у воді – у розчині будуть такі переважаючі компоненти: Ag^+ , HCOO^- , H_2O .

Запишемо всі рівноваги в розчині і наведемо значення констант ЗДМ:



Серед наведених реакцій для останньої – реакції гідролізу формиат-іонів – константа ЗДМ ($10^{-10.255}$) найбільша. Розглянемо останню рівновагу детальніше.

У першій строчці після рівняння реакції вказують вихідні дані, у другій – координату реакції, а в третій – рівноважний склад (x – рівноважна концентрація продуктів реакції)



1) C_0	0,1	-	-
2) ΔC	$-x$	x	x
3) []	$0,1-x$	x	x

Підставляють рівноважні концентрації з 3-ї строчки в рівняння ЗДМ:

$$10^{-10.255} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{x \cdot x}{0.1-x}$$

Розв'язуючи квадратне рівняння, знаходять рівноважні концентрації $[\text{HCOOH}]$ та $[\text{OH}^-]$.

$$x^2 + 10^{-10.255}x - 10^{-11.255} = 0.$$

Якщо прийняти умову $x \ll 0,1$, то $x^2 = 10^{-11.255}$ і $x = 10^{-5.647}$ моль/л (умова справджується, значить розв'язання правильне).

$$\text{Таким чином, } [\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-] = 10^{-5.65} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{HCOO}^-] = 0,1 - 10^{-5.65} \approx 0,1 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{Ag}^+] \approx C(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ моль/л;}$$

$$[H^+] = K_W/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-5,65} = 10^{-8,35} \text{ моль/л, рН} = 8,35;$$

$$[AgOH] = [Ag^+] \beta_{OH1} K_W/[H^+] = 0,1 \cdot 10^{-12}/10^{-8,35} = 10^{-4,65} \text{ моль/л.}$$

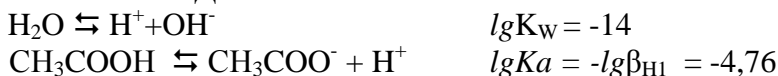
Відповідь: $[HCOOH] = [OH^-] = 10^{-5,65}$ моль/л, $pH = 8,35$
 $[HCOO^-] = 0,1$ моль/л; $[Ag^+] = 0,1$ моль/л, $[H^+] = 10^{-8,35}$ моль/л,
 $pH = 8,35$, $[AgOH] = 10^{-4,65}$ моль.

Розглянемо ще кілька достатньо простих прикладів з використанням концентраційних констант.

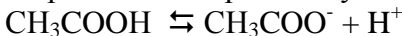
Приклад 3. Розрахувати рН та рівноважний склад розчину оцтової кислоти з концентрацією 0,1 моль/л.

Розв'язання. У розчині будуть такі переважаючі компоненти: CH_3COOH (оцтова кислота), H_2O .

Запишемо рівноваги в розчині і наведемо значення термодинамічних констант ЗДМ:



Зрозуміло, що константа другої рівноваги значно вища. Тому детально розглядаємо рівновагу дисоціації оцтової кислоти.



1) C_0	0,1	-	-
2) ΔC	-x	x	x
3) []	0,1-x	x	x

Після підстановки рівноважних концентрацій з 3-ї строчки в рівняння ЗДМ:

$$K_{a1} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{0,1-x} = 10^{-4,76}.$$

Якщо прийняти умову $x \ll 0,1$, то $x^2 = 10^{-5,76}$ і $x = 10^{-2,88}$ моль/л (умова справджується, значить розв'язання правильне).

Таким чином,

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = 10^{-2,88} \text{ моль/л; рН} = 2,88. [OH^-] = K_W/[H^+] = 10^{-14}/10^{-2,88} = 10^{-11,12} \text{ моль/л, } [CH_3COOH] = 0,1 - 10^{-2,88} = 0,09868 \text{ моль/л.}$$

Обчислимо значення концентраційних констант.

Іонна сила розчину: $I = 1/2([H^+] \cdot 1^2 + [CH_3COO^-] \cdot 1^2) = 10^{-2,88}$.
 Іони OH^- не вносять значимого внеску в іонну силу.

Коефіцієнт активності однозарядного іона:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,15I = -\frac{0,5 \cdot 10^{-1,44}}{1+10^{-1,44}} + 0,15 \cdot 10^{-2,88} = -0,0173;$$

$$\lg K^c = \lg K - \sum_{j=1}^s \lg (\gamma_j^{\alpha_j}) = -4,76 + 1 \cdot (-0,0173) + 1 \cdot (-0,0173) = -4,79;$$

$$\frac{x^2}{0,1-x} = 10^{-4,79}; \text{ Якщо } x \ll 0,1 \text{ то } x^2 = 10^{-5,79}, \text{ а } x = 10^{-2,9}.$$

У результаті отримуємо:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-2,9} \text{ моль/л; pH}=2,9. [\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 0^{14}/10^{-2,9} = 10^{-11,1} \text{ моль/л, } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 10^{-2,9} = 0,09874 \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-2,9}$ моль/л; pH = 2,9.

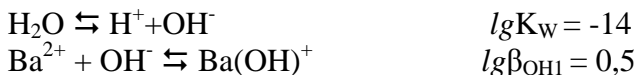
$[\text{OH}^-] = 10^{-11,12}$ моль/л, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,09874$ моль/л.

Примітка. Як видно при співставленні, рівноважні концентрації, розраховані з використанням термодинамічної та концентраційної константи, відрізняються мало.

Приклад 4. Розрахувати pH та рівноважний склад розчину гідроксиду барію з концентрацією 0,01 моль/л.

Розв'язання. у розчині будуть такі переважаючі компоненти: $[\text{Ba}^{2+}]$, $[\text{OH}^-]$, H_2O .

Запишемо рівноваги в розчині і наведемо значення констант ЗДМ:



Оцінімо іонну силу розчину і концентраційні константи.

$$I = 1/2([\text{Ba}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{OH}^-] \cdot 1^2) = 1/2(0,01 \cdot 4 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03.$$

Обчислимо значення коефіцієнта активності однозарядного іона:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,15I = -\frac{0,5 \cdot 10^{-0,476}}{1+10^{-0,476}} + 0,15 \cdot 10^{-1,852} = 0,0045 - 0,0738 = -0,0693; \gamma_{\pm} = 0,852.$$

Концентраційна константа першої рівноваги:

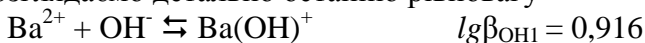
$$\lg K_w^c = \lg K_w - \lg \gamma_{\text{H}^+} - \lg \gamma_{\text{OH}^-} = -14 - 2 \cdot (-0,0693) = -13,86$$

Концентраційна константа другої рівноваги:

$$\lg \beta_{\text{ОН}^-}^{\text{C}} = \lg \beta_{\text{ОН}^-} - \lg \gamma_{\text{Ba}^{2+}} - 2 \lg \gamma_{\text{ОН}^-}; \quad \lg \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 2^2 \cdot \lg \gamma_{1\pm} = -0,2772;$$

$$\lg \beta_{\text{ОН}^-}^{\text{C}} = 0,5 - (-0,2772) - 2 \cdot (-0,0693) = 0,9158.$$

Розглядаємо детально останню рівновагу



- | | | | |
|-------------------|--------|--------|---|
| 1) C ₀ | 0,01 | 0,02 | - |
| 2) ΔC | -x | -x | x |
| 3) [] | 0,01-x | 0,02-x | x |

Після підстановки рівноважних концентрацій у ЗДМ

$$10^{0,916} = \frac{[\text{Ba}(\text{ОН})^+]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{ОН}^-]} = \frac{x}{(0,01-x)(0,02-x)}$$

$$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}x - 1 \cdot 10^{-2}x + x^2 = 0,1213x$$

$$x^2 - 0,1513x + 2 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x_1 = 0,1499, \quad x_2 = 1,28 \cdot 10^{-3}$$

У результаті маємо:

$$x_2 = [\text{Ba}(\text{ОН})^+] = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 - 1,28 \cdot 10^{-3} = 8,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{ОН}^-] = 0,002 - 1,28 \cdot 10^{-3} = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{ОН}^-] = 10^{-13,86} / 10^{-1,728} = 10^{-12,13} \text{ моль/л. pH} = 2,13.$$

$$\text{Відповідь: } [\text{Ba}^{2+}] = 8,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [\text{ОН}^-] = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12,13} \text{ моль/л. pH} = 12,13.$$

Приклад 5. Розрахувати рівноважний склад і рН насиченого розчину гідроксиду кальцію при наявності NaOH з концентрацією 0,1 моль/л.

Розв'язання. У насиченому розчині справджується константа «добуток розчинності» (K_s).

У вихідному розчині ($c(\text{NaOH}) = 0,1$) іонна сила $I = 0,1$ (не-ревірте самостійно).

Коефіцієнт активності однозарядного іона:

$$\lg \gamma_{1\pm} = -\frac{0,5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,15I = -\frac{0,5 \cdot 0,3162}{1,3162} + 0,15 \cdot 0,1 = -0,1051.$$

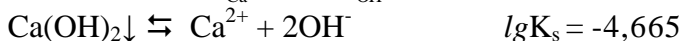
Коефіцієнти активності іонів-учасників рівноваги:

$$\lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 2^2 \cdot \lg \gamma_{1\pm} = 4 \cdot (-0,1051) = -0,4204;$$

$$\lg \gamma_{\text{ОН}^-} = \lg \gamma_{1\pm} = -0,1051.$$

Обчислимо значення логарифму концентраційної константи

$$\lg K_s^C = \lg K_s - \lg \gamma_{Ca^{2+}} - 2 \lg \gamma_{OH^-} = -5,19 + 0,420 + 0,105 = -4,665;$$



C_0		$0,1$
ΔC	$-x$	x
$[]$	x	$0,1+x$

$$10^{-5,19} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = x(0,1+x)^2.$$

При умові $x \ll 0,1$ маємо: $x = [Ca^{2+}] = 10^{-4,665} / 0,01 = 10^{-2,665}$ моль/л.

$$[OH^-] = 0,1 + 10^{-2,665} = 0,1022 \text{ моль/л.}$$

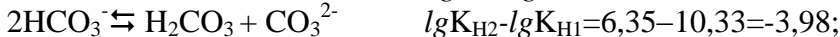
$$[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 10^{-0,991} = 10^{-13,009} \text{ моль/л, pH} = 13.$$

$$[Na^+] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

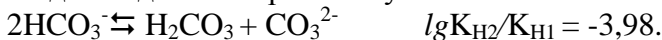
Відповідь: $[Ca^{2+}] = 0,0696$ моль/л; $[OH^-] = 0,1022$ моль/л; $[Na^+] = 0,1$ моль/л, $[H^+] = 10^{-13,009}$ моль/л, $\text{pH} = 13$.

Приклад 6. Розрахувати pH та рівноважний склад розчину гідрокарбонату натрію з концентрацією 0,1 моль/л.

Розв'язання. У розчині кислій солі (переважаючі компоненти – Na^+ , HCO_3^- , H_2O) мають місце такі рівноваги:



Розглядаємо детально рівновагу



Виконаємо розрахунки концентраційної константи.

$$\text{Іонна сила розчину: } I = ([HCO_3^-] + [Na^+])^2 / 2 = 0,1.$$

Обчислимо значення коефіцієнта активності однозарядного

$$\text{іона: } \lg \gamma_{1\pm} = -\frac{0,5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,15I = -\frac{0,5 \cdot 0,3162}{1,3162} + 0,15 \cdot 0,1 = -0,1051.$$

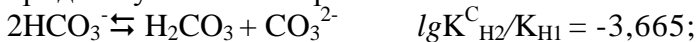
$$\text{Значить } \lg \gamma_{CO_3^{2-}} = 2^2 \cdot \lg \gamma_{1\pm} = 4 \cdot (-0,1051) = -0,4204;$$

$$\lg \gamma_{HCO_3^-} = \lg \gamma_{1\pm} = -0,1051.$$

Обчислимо значення логарифму концентраційної константи

$$\lg K_s^C = \lg K_s + \lg \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - 2 \lg \gamma_{\text{HCO}_3^-} = -3,98 + 0,420 - 0,105 = -3,665.$$

Продовжуємо аналіз рівноваги



C_0	0,1		
ΔC	-2x	x	x
[]	0,1-2x	x	x

Після підстановки рівноважних концентрацій у ЗДМ

$$10^{-3,665} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{x \cdot x}{(0,1-2x)^2}.$$

$$10^{-1,833} = 0,0147 = \frac{x}{0,1-2x}, \quad 0,00147 = 1,0294 x.$$

$$x = [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,1 - 2[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0971 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} 10^{-10,33} = 10^{-8,5} \quad \text{pH} = 8,5.$$

$$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-8,5} = 10^{-5,5} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $[\text{HCO}_3^-] = 0,0971 \text{ моль/л; } [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$

$$[\text{H}^+] = 10^{-8,5}; \text{pH} = 8,5; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5,5} \text{ моль/л.}$$

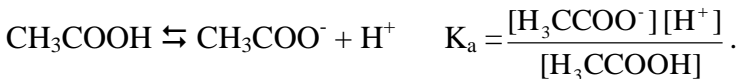
8. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

Якщо для розчину характерна властивість зберігати значення будь-якої рівноважної концентрації (активності) при його розведенні або додаванні до нього інших реактивів, то такий розчин називають *буферним* відносно цього компонента або показника, який розраховують через рівноважну концентрацію (активність) компонента. Відомі буферні розчини рН ($pH = -\lg[H^+]$), рМ ($pM = -\lg[M^{n+}]$), pe^- ($pe = -\lg[e^-] = f([Ox]/[Red])$). Останні з названих підтримують значення окислювально-відновного потенціалу який є мірою рівноважної концентрації (активності) незв'язаних електронів.

Біологічні системи проявляють буферні властивості відносно рН і pe^- .

Властивість протидіяти змінам зовні називають **буферністю**. Буферність вимірюють буферною ємністю. Наприклад, для буферних розчинів рН буферну ємність розраховують за рівнянням:

$\omega = \Delta C(H^+)/\Delta pH = (при \Delta C \rightarrow 0) = dC(H^+)/dP_H$. Класичне визначення – це концентрація сильної кислоти (або лугу), додавання яких змінює рН на $\pm 1,0$. Буферний розчин рН містить два компоненти, що перетворюються один в одного, приєднуючи або втрачаючи протон. Для розчину слабкої кислоти й її солі (наприклад, оцтової) справджується константа дисоціації:



Після логарифмування маємо: $pH = pK_a + \lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$.

Значення водневого показника такого розчину визначається значенням константи дисоціації та співвідношенням рівноважних концентрацій кислоти та її аніону. При введенні в розчин слабкої кислоти та солі цієї ж кислоти рівноважні концентрації кислоти й аніона відрізняються від введених на незначну величину. Якщо змінювати співвідношення концентрацій від 1:100 до 100:1 можна змі-

нювати рН розчину від $pK_a - 2$ до $pK_a + 2$. Саме в цьому діапазоні ($pK_a \pm 2$) на практиці готують буферні розчини рН.

Наприклад: нижченаведені значення pK_a слабких кислот:



Обчислимо діапазони рН, в яких можна приготувати відповідні буферні розчини. Оцтово-ацетатні буферні розчини можна приготувати в діапазоні $pH = 4,76 \pm 2 = 2,76 - 6,76$. Амонійно-аміакові буферні розчини готують у діапазоні $pH = 9,24 \pm 2 = 7,24 - 11,24$. А фосфатні буферні розчини можна приготувати в діапазонах $pH = pK_{a1} \pm 2 = 0,15 - 4,15$; $pH = pK_{a2} \pm 2 = 5,2 - 9,2$; $pH = pK_{a3} \pm 2 = 10,35 - 14$.

Слід звернути увагу на те, що в сильноокислому ($pH \leq 2$) та сильнолужному ($pH \geq 12$) середовищах на практиці розчини слабких кислот не використовують. При необхідності такі середовища створюють розчинами сильних кислот та сильних основ (лугів).

Розрахунки рН буферних розчинів.

Розглянемо кілька прикладів.

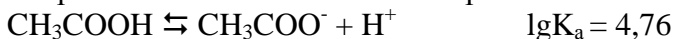
Приклад 1. Визначити рН буферного розчину, який приготували змішуванням розчинів: 55 мл оцтової кислоти ($c_0(\text{HAc}) = 0,15$ моль/л) та 120 мл розчину ацетату натрію ($c_0(\text{NaAc}) = 0,22$ моль/л).

Розв'язання. Обчислимо загальні концентрації в розчині.

$$c(\text{HAc}) = c_0(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc}) / (V(\text{HAc}) + V(\text{NaAc})) = 0,15 \cdot 0,055 / (0,055 + 0,120) = 0,0471 \text{ моль/л.}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = c_0(\text{NaAc}) \cdot V(\text{NaAc}) / (V(\text{HAc}) + V(\text{NaAc})) = 0,22 \cdot 0,120 / (0,055 + 0,120) = 0,1509 \text{ моль/л.}$$

Скористаємося схемою М. П. Комаря.



c	0,0471	0,1509	
Δc	-x	x	x
[]	0,0471 - x	0,1509 + x	x

Зробимо підстановку в рівняння константи ЗДМ

$$-\lg x = \text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOON}]} = 4,76 + \lg \frac{(0,1509+x)}{0,0471-x}.$$

Приймаючи умови $0,0471 \gg x$, $0,1509 \gg x$ маємо: $\text{pH} = 5,27$.

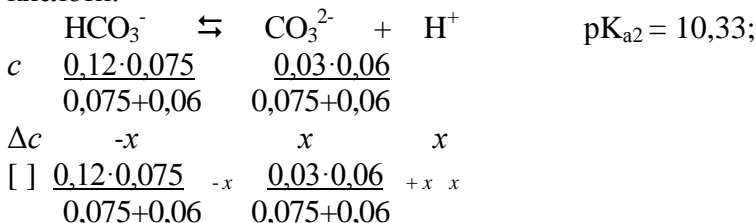
Умови справджуються $0,0471 \gg 10^{-5,27}$, $0,1509 \gg 10^{-5,27}$. Зна-

чить розв'язання вірне.

Відповідь: $\text{pH} = 5,27$.

Приклад 2. Визначити pH буферного розчину, який приготували змішуванням розчинів: 75 мл гідрокарбонату натрію ($c_0(\text{NaHCO}_3) = 0,12$ моль/л) та 60 мл розчину карбонату натрію ($c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,03$ моль/л).

Розв'язання. У розчині співіснують іони HCO_3^- та CO_3^{2-} . Ці два іони співіснують в другій ступінчастій рівновазі дисоціації вугільної кислоти:



Приймаючи умови $x \ll 0,12 \cdot 0,075$ та $x \ll 0,03 \cdot 0,06$, виражаємо значення $-\lg x$ з константи рівноваги

$$-\lg x = \text{pH} = \text{pK}_{a2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,33 + \lg \frac{0,03 \cdot 0,06}{\frac{0,12 \cdot 0,075}{0,075 + 0,06}} = 9,63.$$

Відповідь: $\text{pH} = 9,63$.

Звертаємо увагу, що добуток концентрації на об'єм розчину можна замінити на кількість речовини (n). При цьому pH буферного розчину залежить від співвідношення кількостей речовини іонів, що утворюють буферну систему ($n_{\text{HA}} / n_{\text{A}^-}$) і не залежить від об'єму розчину, в якому вони знаходяться. Саме тому розведення буферного розчину водою не змінює (значимо) його pH .

Приготування буферних розчинів із заданим pH

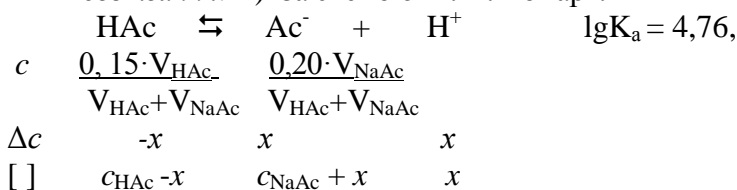
Буферний розчин із заданим pH з відомою парою буферуючих компонентів можна приготувати трьома способами:

- змішуючи в необхідному співвідношенні кількості речовини; розчини слабкої кислоти і розчинної солі цієї кислоти («кислотою» може виступати кисла сіль багатоосновної кислоти);
- змішуючи в необхідному співвідношенні кількості речовини; розчин слабкої кислоти і розчин луку;
- змішуючи в необхідному співвідношенні кількості речовини; розчин солі слабкої кислоти і розчин сильної кислоти.

Приклад 3. У якому співвідношенні треба змішати розчини, щоб отримати буфер з $pH = 5,0$?

- 1) 0,20 моль/л NaAc і 0,15 моль/л HAc;
- 2) 0,20 моль/л NaAc і 0,15 моль/л HCl;
- 3) 0,20 моль/л NaOH і 0,15 моль/л HAc.

Розв'язання. 1) За схемою М. П. Комаря.



Знехтувавши змінами введених концентрацій кислоти і солі, враховуючи, що $x = 10^{-pH} = 10^{-5}$, зробимо підстановку в вираз константи ЗДМ і прологарифмуємо з негативним знаком.

$$pH - pK_a = \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} ;$$

$$5,0 - 4,76 = \lg \frac{0,20 \cdot V_{\text{NaAc}}}{0,15 \cdot V_{\text{HAc}}} ;$$

$$10^{0,24} \frac{0,15}{0,20} = \frac{V_{\text{NaAc}}}{V_{\text{HAc}}} ;$$

$$\frac{V_{\text{NaAc}}}{V_{\text{HAc}}} = 1,30.$$

Відповідь: Для приготування буферного розчину з $pH = 5,0$ треба змішати 0,15 моль/л HAc і 0,20 моль/л NaAc у співвідношенні 1:1,3 (або до 100 мл 0,15 моль/л HAc додати 130 мл 0,20 моль/л NaAc).

2) Розглянемо рівняння реакції протонування ацетат-іона.



$$n \quad 0,20 \cdot V_{\text{NaAc}} \quad 0,15 \cdot V_{\text{HCl}} \quad -$$

Після змішування розчинів

$$c_{\text{Ac}} = (0,20 \cdot V_{\text{NaAc}} - 0,15 \cdot V_{\text{HCl}}) / (V_{\text{NaAc}} + V_{\text{HCl}});$$

$$c_{\text{HAc}} = 0,15 \cdot V_{\text{HCl}} / (V_{\text{NaAc}} + V_{\text{HCl}});$$

$$c \quad c_{\text{Ac}} \quad - \quad c_{\text{HAc}}$$

$$\Delta c \quad x \quad x \quad -x$$

$$[] \quad c_{\text{Ac}} + x \quad x \quad c_{\text{HAc}} - x$$

$x = 10^{-5}$; $c_{\text{Ac}} + x = c_{\text{Ac}}$; $c_{\text{HAc}} - x = c_{\text{HAc}}$. Підставляємо в ЗДМ:

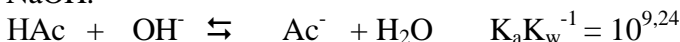
$$K_H = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = 10^{4,76} = \frac{0,15 \cdot V_{\text{HCl}}}{(0,20 \cdot V_{\text{NaAc}} - 0,15 \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-5,0}};$$

$$10^{0,24} = 1,333 \cdot V_{\text{NaAc}} / V_{\text{HCl}} - 1,0;$$

$$\frac{V_{\text{NaAc}}}{V_{\text{HCl}}} = 2,05 \quad \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaAc}}} = 0,487.$$

Відповідь: Для приготування буферного розчину з рН = 5,0 треба змішати 0,15 моль/л HCl і 0,20 моль/л NaAc у співвідношенні 1:2,05 або до 100 мл 0,20 моль/л NaAc додати 48,7 мл 0,15 моль/л HCl.

3) Розглянемо рівняння реакції нейтралізації HAc розчином NaOH.



$$n \quad 0,15 \cdot V_{\text{HAc}} \quad 0,20 \cdot V_{\text{NaOH}} \quad -$$

Після змішування розчинів

$$c_{\text{Ac}} = 0,20 \cdot V_{\text{NaOH}} / (V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HAc}});$$

$$c_{\text{HAc}} = (0,15 \cdot V_{\text{HAc}} - 0,20 \cdot V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{NaAc}} + V_{\text{HCl}});$$

$$c \quad c_{\text{HAc}} \quad - \quad c_{\text{Ac}}$$

$$\Delta c \quad x \quad x \quad -x$$

$$[] \quad c_{\text{HAc}} + x \quad x \quad c_{\text{Ac}} - x$$

$x = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$; $c_{\text{HAc}} + x = c_{\text{HAc}}$; $c_{\text{Ac}} - x = c_{\text{Ac}}$. Підставляємо в ЗДМ

$$K_a K_w^{-1} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{OH}^-]} = 10^{9,24} = \frac{0,20 \cdot V_{\text{NaOH}}}{(0,15 \cdot V_{\text{HAc}} - 0,20 \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot 10^{-9,0}};$$

$$10^{9,24-9,0} = 10^{0,24} = \frac{1}{\frac{(0,15 \cdot V_{\text{HAc}} - 0,20 \cdot V_{\text{NaOH}})}{0,20 \cdot V_{\text{NaOH}}}};$$

$$10^{-0,24} = 0,75 \frac{V_{\text{HAc}}}{V_{\text{NaOH}}} - 1,0;$$

$$\frac{V_{\text{HAc}}}{V_{\text{NaOH}}} = 2,10 \quad \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}}} = 0,476 \cdot$$

Відповідь: Для приготування буферного розчину з рН = 5,0 треба змішати 0,15 моль/л HAc і 0,20 моль/л NaOH у співвідношенні 2,10:1 або до 100 мл 0,15 моль/л HAc додати 47,6 мл 0,20 моль/л NaOH.

9. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ З ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Аналіз катіонів за кислотно-основною схемою

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

Таблиця 5

Взаємодія катіонів із деякими реагентами

Іон	Реагент			
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	OH ⁻	NH ₃ ·H ₂ O
Na ⁺	-	-	-	-
K ⁺	-	-	-	-
NH ₄ ⁺	-	-	↑NH ₃	-
Mg ²⁺	-	-	↓Mg(OH) ₂	↓Mg(OH) ₂
Ca ²⁺	↓CaSO ₄	-	↓Ca(OH) ₂ *	-
Sr ²⁺	↓SrSO ₄	-	↓Sr(OH) ₂ *	-
Ba ²⁺	↓BaSO ₄	-	↓Ba(OH) ₂ *	-
Al ³⁺	-	-	↓Al(OH) ₃ → AlO ₂ ⁻	↓Al(OH) ₃
Sn ²⁺	-	-	↓Sn(OH) ₂ → Sn(OH) ₄ ²⁻	↓Sn(OH) ₂
Pb ²⁺	↓PbSO ₄	↓PbCl ₂	↓Pb(OH) ₂ → Pb(OH) ₄ ²⁻	↓Pb(OH) ₂
Sb ²⁺	-	↓SbOCl	↓Sb(OH) ₃ → Sb(OH) ₄ ⁻	↓Sb(OH) ₃
Bi ³⁺	-	↓BiOCl	↓Bi(OH) ₃	↓Bi(OH) ₃
Cr ³⁺	-	-	↓Cr(OH) ₃ → Cr(OH) ₄ ⁻	↓Cr(OH) ₃
Mn ²⁺	-	-	↓Mn(OH) ₂	↓Mn(OH) ₂
Fe ²⁺	-	-	↓Fe(OH) ₂	↓Fe(OH) ₂
Fe ³⁺	-	-	↓Fe(OH) ₃	↓Fe(OH) ₃
Co ²⁺	-	-	↓Co(OH) ₂ *	Co(NH ₃) ₆ ²⁺
Ni ²⁺	-	-	↓Ni(OH) ₂ **	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺
Cu ²⁺	-	-	↓Cu(OH) ₂ **	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺
Ag ⁺	↓Ag ₂ SO ₄	↓AgCl	↓Ag ₂ O	Ag(NH ₃) ₂ ⁺
Zn ²⁺	-	-	↓Zn(OH) ₂ → ZnO ₂ ²⁻	Zn(NH ₃) ₆ ²⁺
Cd ²⁺	-	-	↓Cd(OH) ₂	Cd(NH ₃) ₄ ²⁺
Hg ²⁺	-	-	↓HgO	↓Hg(NH ₃) ₄ ²⁺
Hg ₂ ²⁺	↓Hg ₂ SO ₄	↓Hg ₂ Cl ₂	↓Hg ₂ O → HgO + Hg	↓HgNH ₂ +Hg

* – осад випадає з концентрованого розчину,

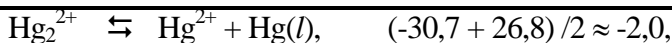
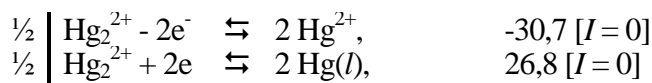
** – утворюються також основні солі.

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

1-а група катіонів

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

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



частина іону Hg_2^{2+} окиснюється, а інша відновлюється. Згідно ЗДМ, $[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}_2^{2+}] \approx 10^{-2,0}$. Якщо розчин зберігати у рівновазі з рідким ртутієм, $\text{Hg}(l)$, то тільки близько 1 % ртутію (II) лишається невідновленим. Але досить ввести у розчин аніони, розчинність солей яких із ртутієм (II) значно менше, ніж з ртутієм (I), як внаслідок диспропорціонування випадає суміш осадів елементного ртутію і солі ртутію (II).

Лабораторна робота № 1. Реакції катіонів 1-ї групи.

Оформлення записів у лабораторних журналах

Рекомендуємо заповнювати таблицю. У табл. 6 наведено її зразок для перших із дослідів, поданих нижче. У стовпчику «Операція» вказуємо формулу наданого реагенту. За традиціями кафедри вказуємо осад літерою **P** (від англійського «precipitate»), розчин літерою **F** (від англійського «fluid»). Наводимо скорочено колір осаду чи розчину.

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

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

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

Таблиця 6

Зразок запису результатів дослідження властивостей об'єктів у лабораторному журналі

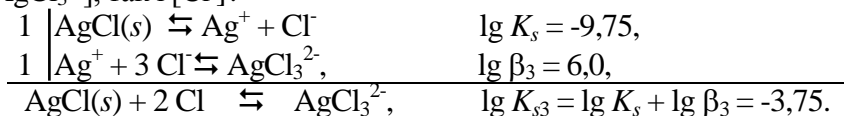
Номер досліджу	Об'єкт вивчення	Операція	Результат спостереження	Висновки та рівняння реакцій
1.1.1	Ag^+	3 моль/л HCl	Рбілий	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$, $-\lg K_s = 9,74$
1.1.2	$\text{AgCl} \downarrow$	12 моль/л HCl	Рбілий $\rightarrow \mathbf{F}$	$\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, $\lg K_s = -9,74$ $\text{Ag}^+ + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-}$, $\lg \beta_3 = 6,0$, $\text{AgCl} \downarrow + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-}$, $\lg K_{s3} = \lg K_s + \lg \beta_3 = -3,74$
	AgCl_3^{2-} , 12 моль/л HCl	Розведено водою	Рбілий	Положення рівноваги попередньої реакції зміщується ліворуч, оскільки у ЗДМ, $[\text{AgCl}_3^{2-}] / [\text{Cl}^-]^2 = K_{s3}$ знаменник, зі ступенем 2, із розведенням розчину зменшується швидше, ніж чисельник.
1.1.3	$\text{AgCl} \downarrow$	3 моль/л NH_3	Рбілий $\rightarrow \mathbf{F}$	1 $\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, $\lg K_s = -9,74$ 1 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\lg \beta_2 = 7,22$ $\text{AgCl} \downarrow + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$, $\lg K = \lg K_s + \lg \beta_2 = -2,52$
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Cl^-	HNO_3	Рбілий	1 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$, $-\lg \beta_2 = -7,22$ 2 $\text{H}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, $\lg K_H = 9,24$ 1 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$, $-\lg K_s = 9,74$ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$, $\lg K = -\lg \beta_2 + 2\lg K_H - \lg K_s = 21,0$
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Cl^-	KI	Р світло-жовтий	1 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$, $-\lg \beta_2 = -7,22$ 1 $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow$, $-\lg K_s(\text{Ag}^+, \text{I}^-) = 16,08$ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow + 2\text{NH}_3$, $-\lg \beta_2$ $\lg K_s = 8,86$

Таблиця 6 (продовження)

Номер доследу	Об'єкт вивчення	Операція	Результат спостереження	Висновки та рівняння реакцій
1.1.4	Ag ⁺	NaOH	Р бурий	$Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons (1/2) Ag_2O \downarrow + (1/2) H_2O,$ $-\lg K_s(Ag^+, OH^-) = 7,71$
	Ag ₂ O ↓	HNO ₃	Р бурий → F	1 $(1/2) Ag_2O \downarrow + (1/2) H_2O \rightleftharpoons Ag^+ + OH^-,$ $\lg K_s(Ag^+, OH^-) = -7,71,$ 1 $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O,$ $-\lg K_w = 14,00,$ (1/2) Ag ₂ O ↓ + H ⁺ ⇌ Ag ⁺ + H ₂ O, $\lg *K_s = 7,29$
	Ag ⁺	K ₂ CrO ₄	Р червоно-бурий	$2 Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 \downarrow,$ $-\lg K_s(2 Ag^+, CrO_4^{2-}) = 11,92$
	Ag ₂ CrO ₄ ↓	HNO ₃	Р червоно-бурий	1 $Ag_2CrO_4 \downarrow \rightleftharpoons 2 Ag^+ + CrO_4^{2-},$ $\lg K_s(2 Ag^+, CrO_4^{2-}) = -11,92,$ 1 $H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons HCrO_4^-,$ $\lg K_{H1} = 5,74 [I=1],$ 1 $H^+ + HCrO_4^- \rightleftharpoons H_2CrO_4,$ $\lg K_{H2} = -0,7 [I=1]$
	Ag ⁺	Na ₂ S	Р чорний	$2 Ag^+ + S^{2-} \rightleftharpoons Ag_2S \downarrow -\lg K_s(2 Ag^+, S^{2-}) = 50,1$
	Ag ₂ S ↓	HNO ₃ , загрівання	Р чорний → F	3 $Ag_2S \downarrow \rightleftharpoons 2 Ag^+ + S^{2-},$ $\lg K_s(2 Ag^+, S^{2-}) = -50,1,$ 3 $S^{2-} - 2 e^- \rightleftharpoons S \downarrow$ $\lg K = 16,5,$ 2 $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO \uparrow + 2H_2O,$ $\lg K = 48,7$

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

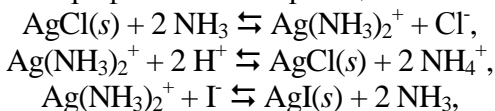
Частину відокремленого розчину відберіть у пробірку й перемішайте з рівним об'ємом води. Поясніть спостереження зміщенням рівноваги, якщо розведення зменшить вдвічі концентрації як [AgCl₃²⁻], так і [Cl⁻]?



1.1.3. Розчинення AgCl(s) у розчині амоніаку, c(NH₃) = 3 моль/л. До осаду, що здобутий у операції 1.1.1 (друга

пробірка), додайте, перемішуючи, розчин NH_3 до повного розчинення. Розділивши розчин на 2 пробірки, у першу з них додайте 3-5 крапель розчину з $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, а у другу рівний об'єм розчину з $c(\text{KI}) = 0,5$ моль/л.

Розрахуйте логарифми констант реакцій



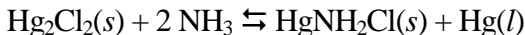
склавши відповідні лінійні комбінації реакцій із довідкової літератури. Чи пояснюють ці величини Ваші спостереження?

1.1.4. Забарвлені малорозчинні сполуки аргентуму. У 3 пробірки внесіть по 2 краплі розчину AgNO_3 . У 1-у додайте рівний об'єм розчину гідроксиду натрію, $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, а у 2-у – розчину сульфиду натрію, $c(\text{Na}_2\text{S}) = 2$ моль/л, а у 3-у – розчину хромату калію, $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,3$ моль/л. Визначте кольори осаду й запишіть рівняння реакцій. Осади відокремте на центрифугу, промийте водою, і у кожну пробірку додайте по 2-3 краплі розчину з $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л. Перемішайте, визначте зміни. Якщо осад не розчиняється, підігрійте пробірку на водяній бані. Запишіть рівняння реакцій і знайдіть їх логарифми констант.

1.2. Меркурій (I), Hg_2^{2+} . Усі відходи меркурію (отрута!) слід збирати у спеціальну банку.

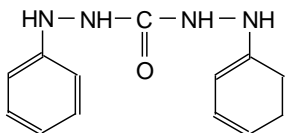
1.2.1. Осадження $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$. Вмістіть у пробірку 3 краплі розчину із $c(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,25$ моль/л, додайте 3 краплі розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л. Осад відокремити на центрифугу, промити двічі дистильованою водою і залишити для досліду 1.2.2.

1.2.2. Взаємодія $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ з аміаком. До осаду, що одержаний у досліді 1.2.1, додайте 3 краплі розчину з $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. При реакції



утворюється осад інтенсивно чорного кольору, що переходить у сірий. Це пояснюють зміною розміру крапельок $\text{Hg}(l)$ на фоні білого $\text{HgNH}_2\text{Cl}(s)$. Раніше зміни пояснювали утворенням і подальшим розкладом нестійкої гіпотетичної чорної сполуки $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}(s)$, продукту меркурію (I).

1.2.3. Забарвлені малорозчинні продукти, утворені меркурієм (I). У 4 окремих гніздах білої крапельної пластинки вмістити по 1 краплі розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. У 1-е гніздо додайте 1 краплю розчину з $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, у 2-е – розчин KI , у 3-є – розчин K_2CrO_4 , у 4-у – розчин дифенілкарбазиду,



Відзначте колір осадів. Запишіть рівняння реакцій, зваживши, що у лужному середовищі меркурій (I) диспропорціонує на меркурій (0) та меркурій (II).

1.3. Пломбум (II), Pb^{2+} .

1.3.1. Осадження $\text{PbCl}_2(s)$. Вмістіть у пробірку 5 крапель розчину з $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л й додайте 5 крапель розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л. Осад відокремте на центрифугі, додайте 25 крапель дистильованої води і нагрійте у киплячій водяній бані, періодично перемішуючи. Охолодіть. Відзначте зміни. Як температура впливає на розчинність? Для звичайної температури побудуйте КЛД із головною змінною $p\text{Cl}$. Порівняйте теоретичну повноту осадження $\text{AgCl}(s)$ та $\text{PbCl}_2(s)$.

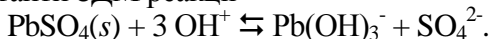
1.3.2. Осадження $\text{PbI}_2(s)$. До 1-2 крапель розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину KI . Відокремте осад на центрифугі, додайте декілька крапель дистильованої води та розчину оцтової кислоти, $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л, нагрійте у киплячій водяній бані, періодично перемішуючи, поки осад не розчиниться. Різко охолодіть, підставивши пробірку під струмінь води, і спостерігайте утворення блискучих золотавих кристалів.

Умови реакції: слабко кисле середовище ($p\text{H} = 3-5$), уникати значного надлишку KI , щоб Pb (II) не втрачати у аніонних іодокомплексах.

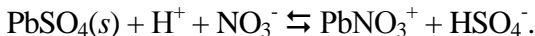
1.3.3. Осадження $\text{PbSO}_4(s)$. У 3 пробірки внесіть по 2 краплі розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, додайте по 2 краплі розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л. Відокремте осад на центрифугі, двічі промийте дистильованою водою й залишіть для дослідів 1.3.4 та 1.3.5. Дослі-

діть за КЛД (головна змінна $p\text{SO}_4$) вплив концентрації реактиву на повноту осадження.

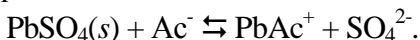
1.3.4. Розчинність $\text{PbSO}_4(s)$ у лугах. До осаду, що одержаний у 1-й пробірці досліду 1.3.3 додайте розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Нагрійте на водяній бані, перемішуючи. Відзначте зміни. Розрахуйте логарифм константи ЗДМ реакції



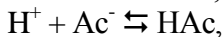
1.3.5. Розчинність $\text{PbSO}_4(s)$ у азотній кислоті. До осаду у 2-й пробірці досліду 1.3.3 додайте 10 крапель розчину із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л. Нагрійте на водяній бані, перемішуючи. Чи змінилась кількість осаду? Розрахуйте логарифм константи ЗДМ реакції



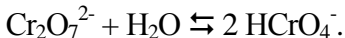
1.3.6. Розчинність $\text{PbSO}_4(s)$ у розчині ацетату амонію. До осаду, що одержаний у 3-й пробірці досліду 1.3.3, додайте 10 крапель насиченого розчину NH_4Ac . Нагрійте на водяній бані, перемішуючи. Чи змінилась кількість осаду? Розрахуйте логарифм константи ЗДМ реакції



1.3.7. Осадження $\text{PbCrO}_4(s)$. У 2 окремих гнізда білої крапельної пластинки вмістіть по 1 краплі розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. У 1-е гніздо додайте 1 краплю розчину K_2CrO_4 , а у 2-е – розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та ацетату натрію, NaAc . Упевніться, що осадки однакові (умови осадження – нейтральне або слабко кисле середовище). Запишіть рівняння реакцій, розрахуйте їх логарифми констант ЗДМ, склавши у 2-му випадку відповідну лінійну комбінацію реакцій із довідкової літератури, де роль NaAc слабка аніонна основа,



що зміщує рівновагу



Реакції катіонів I-ї аналітичної групи

Реактив	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl (розведена), хлориди.	$\text{AgCl}(s, \text{білий})$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s, \text{білий})$	$\text{PbCl}_2(s, \text{білий})$
NaOH, KOH (без надлишку)	$\text{Ag}_2\text{O}(s, \text{бурий})$	$\text{HgO}(s), \text{Hg}(l), \text{сірий}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2(s, \text{білий})$
розчин NH_3	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, безбарвний	$\text{HgNH}_2\text{Cl}(s), \text{Hg}(l), \text{сірий}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2(s, \text{білий})$
H_2SO_4 (розведена)	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(s, \text{білий})$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4(s, \text{білий})$, із концентрованого розчину	$\text{PbSO}_4(s, \text{білий})$
KI	$\text{AgI}(s, \text{жовтий})$	$\text{Hg}_2\text{I}_2(s, \text{зелений})$	$\text{PbI}_2(s, \text{жовтий})$
K_2CrO_4	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s, \text{цегляно-червоний})$	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4(s, \text{червоний})$	$\text{PbCrO}_4(s, \text{жовтий})$

1.3.8. Осадження $\text{Pb}(\text{OH})_2(s)$. До 3-4 крапель розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину з $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Осад відокремте на центрифугу, двічі промийте дистильованою водою, скаламутьте, розділіть на 2 частини й залиште для досліду 1.3.9.

1.3.9. Розчинність $\text{Pb}(\text{OH})_2(s)$ у азотній кислоті та надлишкові гідроксиду натрію. До 1-ї порції осаду, що одержаний у досліді 1.3.8, додайте 2-5 краплі розчину з $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, до 2-ї – розчину з $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Чи змінилась кількість осаду? Запишіть рівняння реакцій.

2-а група катіонів

Лабораторна робота № 2.

Катіони 2-ї аналітичної групи Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} утворюються елементами 2-ї групи періодичної системи. У них зовнішній електронний шар p^6 , ступінь окиснення у водяних розчинах постійна, М (II). Солі з безбарвними аніонами не забарвлені. Їх, малорозчинні, у сульфати зручно відокремлювати від решти катіонів. Розчинність малорозчинних сульфатів, карбонатів, фосфатів, хроматів та оксалатів катіонів 2-ї групи періодичної системи закономірно змінюється

зі зростанням їх іонного радіуса (від Ca^{2+} до Ba^{2+}). Повністю осадити іон Ca^{2+} розчином H_2SO_4 у воді неможливо, і щоб повніше вилучити Ca^{2+} в осад переходять до змішаного розчинника вода-етанол. Гідроксиди катіонів 2-ї групи проявляють основні властивості, що зростають зі зростанням іонного радіуса (у гідросококомплексів, $\lg K_1$, дорівнюють: 1,15 для Ca^{2+} , 0,7 для Sr^{2+} та 0,5 для Ba^{2+}). На другому ступені усі $\lg K_2$ є малими. Зі зростанням іонного радіуса зростає і розчинність гідроксидів. Іони здатні утворювати стійкі внутрішньоконплексні сполуки з деякими органічними реагентами. Характерними є й реакції забарвлення полум'я.

2.1. Барій (II), Ba^{2+} .

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

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

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

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

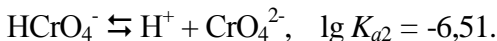
2.1.3. Осадження $\text{BaCrO}_4(s)$. У 3 окремих гнізда білої крапельної пластинки внесіть по 1 краплі розчину BaCl_2 . У 1-е гніздо додайте краплю розчину з $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,3$ моль/л, у 2-е – розчину з

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

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



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

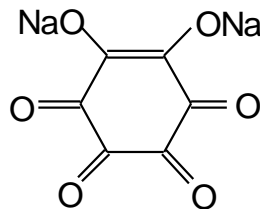


Ацетатний буфер з HAc і надлишку Ac^- забезпечує $\text{pH} = 4-5$, у якому переважає іон CrO_4^{2-} , і осадження $\text{BaCrO}_4(s)$ стає достатньо повним.

Реакції порівняння Ba (II), Sr (II) та Ca (II) із хроматом. Повторіть описані вище операції, замінивши розчин BaCl_2 на розчини з $c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л або з $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л. Врахувавши, що $\lg K_s(\text{Ba}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}) = -9,67$, $\lg K_s(\text{Sr}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}) = -4,44$, $\lg K_s(\text{Ca}^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}) = -3,15$, поясніть, чому $\text{SrCrO}_4(s)$ та $\text{CaCrO}_4(s)$ не осаджуються при $\text{pH} = 4-5$, реакція є селективною для визначення Ba^{2+} в присутності Sr^{2+} та Ca^{2+} й може застосовуватися, щоб відокремити Ba^{2+} від Sr^{2+} та Ca^{2+} .

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

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



2.1.5. Осадження $\text{BaC}_2\text{O}_4(s)$. До 2-3 крапель розчину BaCl_2 додайте 1-2 краплі розчину оксалату амонію, $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,3$ моль/л. Осад розділіть на 2 частини. До 1-ї додайте 2 краплі розчину із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, до 2-ї – 2 краплі розчину з $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л при нагріванні. Що відбувається? Запишіть рівняння реакцій.

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

2.2. Стронцій (II), Sr^{2+} .

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

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

2.2.2. Переведення Sr (II) із $\text{SrSO}_4(s)$ у розчин. Із $\text{SrSO}_4(s)$ повторіть операції й теоретичні обґрунтування, аналогічні описаним у досліді 2.1.2, для $\text{BaSO}_4(s)$. Порівняйте результати.

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

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

2.2.4. Осадження $\text{SrC}_2\text{O}_4(s)$. До 2-3 крапель розчину $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину оксалату амонію, $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,3$ моль/л. Осад розділіть на 2 частини. До 1-ї додайте 2 краплі розчину з $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, до 2-ї – з $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л (при нагріванні). Що відбувається? Запишіть рівняння реакцій. Чи можна дією $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ відокремити Sr (II) від Ba (II)?

2.2.5. Осадження $\text{SrSO}_4(s)$ гіпсовою водою. До 3-5 крапель розчину $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ додайте 3-4 краплі гіпсової води (насиченого розчину гіпсу, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Нагрійте на водяній бані, перемішуючи, поки не утвориться каламуть. Те, що утворюється лише каламуть, пояснюється порівняно малою концентрацією іонів SO_4^{2-} у розчині малорозчинного $\text{CaSO}_4(s)$. Іон Ba^{2+} утворює осад раніше, ніж Sr^{2+} , бо $\text{BaSO}_4(s)$ ще менш розчинний, ніж $\text{SrSO}_4(s)$.

2.2.6. Забарвлення полум'я від стронцію. Скляну паличку опустіть у розчин $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, потім внесіть у полум'я газового пальника. Солі стронцію забарвлюють безбарвне полум'я у карміново-червоний колір.

2.3. Кальцій (II), Ca^{2+} .

2.3.1. Осадження $\text{CaSO}_4(s)$. До 10 крапель розчину з $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л додайте 3 краплі розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л. Осад відокремте на центрифугі, промийте декількома краплями дистильованої води й залишіть для досліду 2.3.2.

Запишіть рівняння реакцій. Побудуйте КЛД для системи $\text{CaSO}_4(s) - \text{pSO}_4$ і порівняйте її з КЛД для систем $\text{BaSO}_4(s) - \text{pSO}_4$ та $\text{SrSO}_4(s) - \text{pSO}_4$. Чи можна зменшити розчинність $\text{CaSO}_4(s)$, збільшуючи надлишок SO_4^{2-} ?

2.3.2. Переведення Ca (II) із $\text{CaSO}_4(s)$ у розчин. З осадом $\text{CaSO}_4(s)$ повторіть операції й теоретичні обґрунтування, аналогічні описаним у досліді 2.1.2, для $\text{BaSO}_4(s)$. Порівняйте результати.

2.3.3. Мікрокристалоскопічна реакція на кальцій

Розведена H_2SO_4 та розчини сульфату утворюють із катіонами Ca^{2+} голчасті кристали гіпсу, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

На предметне скло нанесіть краплю розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, краплю розведеного розчину H_2SO_4 , трохи упарте, поки з'явиться облямівка по краях краплі. Кристали, що утворились – оберемки невеликих голок – розгляньте під мікроскопом (фото 1, збільшення у 17 разів, окуляр 7^x).

Якщо концентрація $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 3$ моль/л, то суміш не випаровують, а лише підсушують. Утворюються кристали у формі окремих білих голок (фото 2, збільшення у 17 разів, окуляр 7^x).

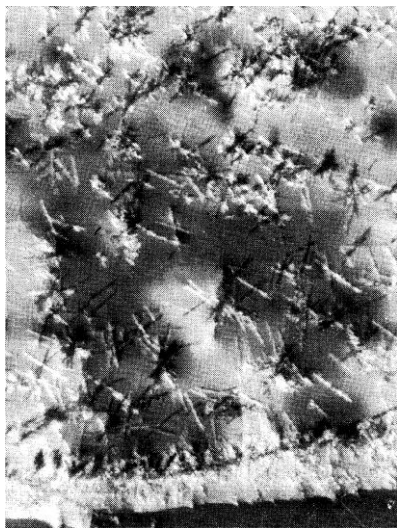


Фото 1.



Фото 2.

2.3.4. Утворення родизонату кальцію. На фільтрувальний папір нанесіть краплю розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, краплю попередньо розведеного розчину NaOH (розводячи розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, до його краплі додайте 3 краплі дистильованої води) й краплю розчину родизонату.

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

2.3.5. Осадження $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$. До 2-3 крапель розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину оксалату амонію. Осад розділити на 2 частини. До 1-ї додайте 2 краплі розчину з $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, до 2-ї – з $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л при нагріванні. Що при цьому відбувається? Запишіть рівняння реакцій. Чи можна дією $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ виявити $\text{Ca}(\text{II})$ у присутності $\text{Sr}(\text{II})$ та $\text{Ba}(\text{II})$?

2.3.6. Реакція $\text{Ca}(\text{II})$ із гексаціанофератом (II). У 3 окремих гнізда чорної крапельної пластинки вмістіть: у 1-е краплю розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, у 2-е – розчин $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, у 3-є – розчин BaCl_2 . До кожного гнізда додайте по краплі розчинів з $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 4$ моль/л та з $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0,3$ моль/л. В якому випадку утворився осад і якого кольору?

Запишіть рівняння реакції утворення $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6(s)$. Чи можна її використовувати, щоб виявити кальцій при наявності стронцію та барію?

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

Таблиця 8

Реакції катіонів 2-ї аналітичної групи

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

Лабораторна робота № 3. Аналіз катіонів 1-2-ї груп.

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

Катіони 1-2-ї груп осаджуємо сумісною дією на об'єкт аналізу розчинів з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л. Приблизно $\frac{1}{2}$ об'єкта (розчину з осадом, якщо він є) вмістіть у пробірку. Додаючи HCl чи NaOH , довести рН до 5-9. Потім додайте подвійний об'єм розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, перемішайте й відокремте на центрифугі. Додайте 3-4 краплі розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, відокремте на центрифугі й упевніться у повноті осадження хлоридів, додаючи ще краплю HCl до прозорого

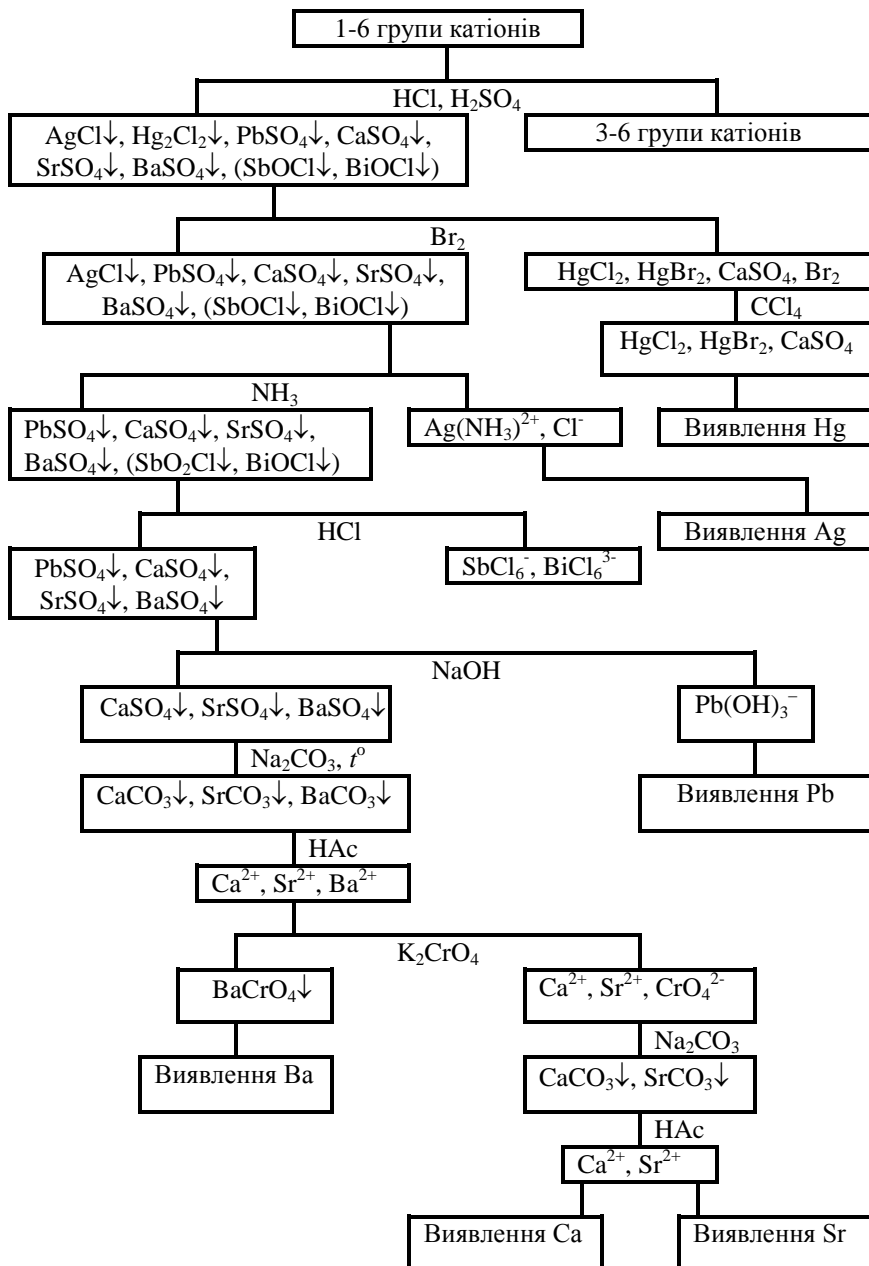
розчину над осадом. Уникаймо надлишку HCl , щоб запобігти втраті Ag^+ у комплексі AgCl_3^{2-} . Осад може містити хлорид аргентума та сульфати барію, стронцію, кальцію, а також осихлориди стибію та бісмуту, а розчин – Ca^{2+} та катіони 3-6-ї груп. Суспензію відокремте на центрифuzі, осад промийте двічі чи тричі холодною дистильованою водою.

Якщо, за умовами практикуму для студентів біологічного факультету, у задачі можлива наявність іону Hg_2^{2+} , то до осаду додайте, по краплях та перемішуючи, бромну воду (розчин Br_2 у воді) аж до стійкого слабкого забарвлення розчину надлишком броду. Хлорид меркурію (I) розчиняється, окиснюючись до комплексних сполук меркурію (II) із Cl^- та Br^- (координаційне число меркурію (II) дорівнює 4, константи стійкості можливих різнолігандних комплексів із Cl^- та Br^- невідомі). Решта сполук катіонів 1-ї та 2-ї групи не змінюють окисного стану та лишаються в осаді. Утворений меркурій (II) виявити реакцією відновлення з SnCl_2 . Перед цією реакцією слід вилучити надлишок окисника Br_2 , екстрагуючи його рівним об'ємом CCl_4 або CHCl_3 . Додавши розчинник, суміш інтенсивно перемішайте, дайте рідинам розділитись та відокремте неводний шар піпеткою. До водяного розчину додайте (по краплях) розчин SnCl_2 . Поява білого осаду $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ свідчить про наявність у задачі меркурію (I). Якщо, за умовою, іон Hg_2^{2+} , відсутній, то зразу починають із наступної операції.

До осаду додайте розчин із $c(\text{NH}_3) = 15$ моль/л й перемішайте. Відокремлений на центрифuzі розчин підкисліть, додаючи $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л. Помутніння, спричинене руйнуванням амінокомплексів й утворенням $\text{AgCl}(s)$, є ознакою наявності Ag^+ у вихідній задачі. Якщо Ag^+ виявлено, осад обробить порціями розчину NH_3 , поки реакція відокремленої порції із HNO_3 не перестане спричиняти змутніння.

Відокремлюючи $\text{PbSO}_4(s)$ від осадів сульфатів катіонів 2-ї групи, осад обробить при нагріванні 1-2 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Якщо осад повністю розчинився, то у вихідній задачі відсутні Ba^{2+} та Sr^{2+} . Виявляючи пльомбум, його

Схема ходу аналізу катіонів 1-2-ї груп



гідроксокомплекси руйнуємо, додаючи до лужного розчину оцтову кислоту до $\text{pH} = 4\text{-}5$. До окремих порцій підкисленого розчину додайте розчини KI або K_2CrO_4 . При наявності плюмбуму утворюються жовті осади відповідно $\text{PbI}_2(s)$ та $\text{PbCrO}_4(s)$. Виявивши плюмбум, осад сульфатів обробіть новими порціями розчину NaOH , поки, за пробою із розчинами оцтової кислоти та K_2CrO_4 , $\text{PbSO}_4(s)$ не відокремиться повністю.

Осад, що не розчинився у NaOH , може містити $\text{BaSO}_4(s)$, $\text{SrSO}_4(s)$ та $\text{CaSO}_4(s)$. Перетворюючи їх у карбонати, додайте до осаду у 5-6 разів більшу за об'ємом порцію насиченого розчину Na_2CO_3 і нагрійте на водяній бані. Розчин відокремте, осад обробіть новою порцією Na_2CO_3 . Цю послідовність операцій повторіть 3-4 рази. Потім відокремлений осад промийте дистильованою водою і розчиніть у 1-2 мл оцтової кислоти. Якщо осад розчиняється не повністю, збережіть його, щоб перевести у карбонати у разі, якщо не виявите Ba^{2+} ($\text{BaSO}_4(s)$ найважче перетворити у карбонат!).

До частини оцтовокислого розчину додайте розчин K_2CrO_4 . При наявності барію утворюються жовтий кристалічний осад $\text{BaCrO}_4(s)$. Якщо барій виявлено, відокремте його з решти оцтовокислого розчину як $\text{BaCrO}_4(s)$: додайте розчин K_2CrO_4 , відокремте розчин та додайте насичений розчин Na_2CO_3 , щоб осадити Sr^{2+} та Ca^{2+} (якщо вони присутні) як $\text{SrCO}_3(s)$ та $\text{CaCO}_3(s)$. Впевнившись у повноті осадження, осад промийте водою та розчиніть у невеликій порції оцтової кислоти. Звичайно, якщо Ba^{2+} не виявлено, то решту оцтовокислого розчину живають без додаткової обробки.

В окремих порціях оцтовокислого розчину, що не містить Ba^{2+} , виявіть Sr^{2+} та Ca^{2+} . Щоб виявити Sr^{2+} , спочатку розчин нейтралізуйте NH_3 (за індикаторним папером), нанесіть 1-2 його краплі на фільтрувальний папір, додайте краплю розчину родизонату натрію. Утворення червоно-брунатної плями свідчить про наявність Sr^{2+} . Якщо пляма щезає під впливом розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, то це підтверджує її походження від родизонату стронцію, а не барію.

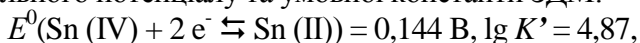
Щоб виявити кальцій, краплю оцтовокислого розчину наносять на чорну крапельну пластинку, додають по краплі розчину NH_4Cl , етанолу та розчину $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Утворення білого осаду свідчить про наявність Ca^{2+} .

Звітна картка. Результати дослідження оформіть у звітну картку, зразок якої наведено у табл. 8. Позначення тут засновано на тих самих принципах, що вживаються при записі спостережень, коли вивчаємо властивості відомих об'єктів (розділ «Лабораторна робота 1. Реакції катіонів 1-ї групи», підрозділ «Оформлення записів у лабораторних журналах»). Як і у табл. 6, осад позначаймо як **P**, а розчин – як **F**. Але, оскільки тепер склад об'єкта наперед невідомий, ці позначення вживаймо не тільки у стовпчику таблиці «Результат», а й у стовпчику «Об'єкт». Конкретизуючи, який саме розчин чи осад вжито, згадані позначення у стовпчику «Об'єкт» супроводжуємо числом – номером операції, у якій здобуто певний осад чи розчин (цей номер запозичуємо з першого стовпчика). Для вихідних осаду та розчину вживаємо номер 0, так що відповідні позначення для них мають вигляд відповідно **P0** та **F0**. Якщо для досліду беремо частину осаду чи розчину, то перед відповідним символом ставимо літеру **p** (скорочення від англійського «part»). Так з'являються позначення, такі як **pF6**. Цілком зрозумілими є й припустими позначення, такі як $\frac{1}{2}$ **F6**. Структура таблиці ясна з прикладу, табл. 9.

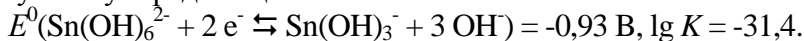
3-я група катіонів

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

Катіонам Zn^{2+} та Al^{3+} , із заповненими зовнішніми 8- та 18-електронними оболонками, властива постійна ступінь окиснення. Хром та станум, зі змінною ступінню окиснення, дією пероксиду водню у середовищі NaOH окиснюють до CrO_4^{2-} та $Sn(OH)_6^{2-}$. Окисно-відновні властивості проявляються по різному у кислому та лужному середовищі. Відновні властивості Sn (II) посилюються зі збільшенням рН. У середовищі з $c(HCl) = 0,53$ моль/л маємо такі значення реального потенціалу та умовної константи ЗДМ:



а в лужному середовищі маємо



Таблиця 9

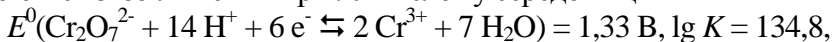
Приклад звітної картки для катіонів 1-ї та 2-ї груп

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
1	pF0	індикатор	забарвлений	pH~5	-	-
2	pP0 + pF0	3 моль/л HCl, 3 моль/л H ₂ SO ₄	P білий	Є 1-2 група	AgCl, PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄	H ⁺ , HSO ₄ ⁻ , Ca(II)
3	P2	15 моль/л NH ₃	P лишився		PbSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄	Ag(NH ₃) ⁺ , Cl ⁻
4	F3	3 моль/л HNO ₃ ,	P білий	Є Ag ⁺	AgCl	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻
5	P3	6 моль/л NaOH	P лишився		BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄	Pb(OH) ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺
6	F5	HAc	-	pH ≈ 4–5	-	Pb ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Ac ⁻
7	pF6	KI	P жовтий	Є Pb ²⁺	PbI ₂	Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Ac ⁻ , K ⁺ , I ⁻
		K ₂ CrO ₄	P жовтий		PbCrO ₄	Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Ac ⁻ , K ⁺ , CrO ₄ ²⁻
8	P5	Насичений Na ₂ CO ₃ , t°	P залишився		BaCO ₃ , SrCO ₃ , CaCO ₃ , BaSO ₄	Na ⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻
9	P8	HAc	P		частина BaSO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , CO ₂ ²⁻ , Ac ⁻

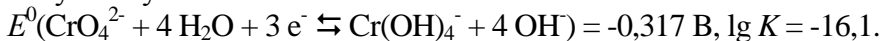
Таблиця 9 (продовження)

10	F9	K_2CrO_4	Р жовтий	$\text{Є } Ba^{2+}$	$BaCrO_4$	$Ca^{2+}, Sr^{2+},$ $Ac^-, K^+,$ CrO_4^{2-}
11	F10	Насичений Na_2CO_3	Р білий	-	$SrCO_3,$ $CaCO_3$	$Na^+, CO_3^{2-},$ K^+, CrO_4^{2-}
12	P11	НAc	F	-	-	$Ca^{2+}, Sr^{2+},$ Ac^-, CO_2
№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
13	F12	3 моль/л NH_3	-	pH~7	-	$Ca^{2+}, Sr^{2+},$ NH_4^+, Ac^-
14	pF13	$Na_2C_6O_6$	Р пегляно-червоний	$\text{Є } Sr^{2+}$	частина $BaSO_4$	$Ca^{2+}, Sr^{2+},$ $Ba^{2+}, CO_3^{2-},$ Ac^-
15	P14	3 моль/л HCl	Р → F			$Sr^{2+},$ $H_2C_6O_6,$ H^+, Cl^-
16	pF13	$NH_4Cl,$ $C_2H_5OH,$ $K_4Fe(CN)_6$	Р білий	$\text{Є } Ca^{2+}$	$Ca(NH_4)_2$ { $Fe(CN)_6$ }	$Sr^{2+}, NH_4^+,$ $Ac^-, K^+,$ $Fe(CN)_6^{4-}$
Висновок: у об'єкті виявлено катіони $Ag^+, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$ та Ca^{2+}.						

Реакції станума вивчено недостатньо через різноманітність можливих комплексів: у кислому середовищі маємо лише умовні величини (у реакції зазначено тільки окисний стан), а для лужного деякі довідники не наводять останню реакцію. У складних сумішах хром (VI) – типовий окисник. Як і для стануму (II), відновні властивості хрому (III) посилюються, а окиснювальні хрому (VI) послаблюються зі збільшенням pH. У кислому середовищі



а в лужному



Усі катіони 3-ї групи утворюють комплекси. Для Zn^{2+} характерні амінокомплекси, $Zn(NH_3)_j^{2+}$, а для Sn (IV) – хлорокомплекси, $SnCl_j^{4-j}$, де $j = 1-6$.

Хлориди, нітрати, сульфати катіонів 3-ї групи розчинні у воді. Сполуки катіонів Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} та Sn^{4+} безбарвні, усі сполуки хрому забарвлені: Cr^{3+} синьо-зелений, CrO_4^{2-} жовтий, $Cr_2O_7^{2-}$ оранжевий.

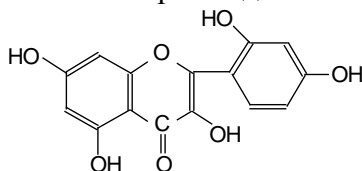
Лабораторна робота № 4. Реакції катіонів 3-ї групи.

4.1. Алюміній

4.1.1. Осадження $Al(OH)_3(s)$, його амфотерність. У пробірку налийте 3 краплі розчину $Al(NO_3)_3$ й додайте 3 краплі розчину аміаку. Розчин з осадом поділіть на 2 пробірки. Осади відокремте на центрифугу, промийте. У 1-у пробірку додайте розчин із $c(HNO_3) = 3$ моль/л, а у 2-у – розчин із $c(NaOH) = 6$ моль/л до розчинення. До розчину в 2-й пробірці додайте рівний об'єм розчину NH_4Cl й нагрійте суміш на водяній бані.

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

4.1.2. Реакція Al (III) із морином. Нанесіть на цупкий фільтрувальний папір краплю насиченого спиртового розчину (бажано нещодавно приготованого) моринолу, жовтого барвника з екзотичних дерев, підсушіть й нанесіть



на неї краплю розчину $Al(NO_3)_3$. Папір опроміньте ультрафіолетовим (УФ) світлом. Відзначте колір флуоресценції лаку $Al(OH)_3$ із морином.

4.2. Цинк (II)

4.2.1. Осадження $Zn(OH)_2(s)$ та його амфотерність. Виходячи з розчину $Zn(NO_3)_2$, здійсніть операції, вказані у досліді 4.1.1 для $Al(OH)_3$.

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

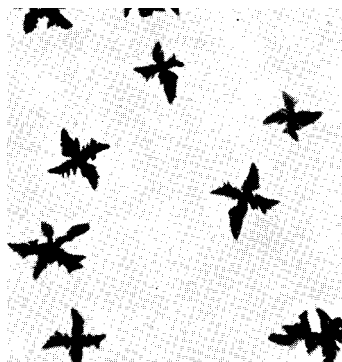
4.2.2. Реакція Zn (II) із $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCH})_4$. *Пересторога:* залишки солей ртуті (отрута!), що входить до складу реактиву, зливати у спеціальний посуд.

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

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



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



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

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

4.2.4. Екстракційне відокремлення комплексу цинку (II) з тіоціанатом. 3 краплі розчину $Zn(NO_3)_2$ підкисліть рівним об'ємом розчину з $c(HCl) = 3$ моль/л, додайте 3-4 краплі розчину NH_4SCN . Ця суміш не має бути забарвленою (при рожевому забарвленні через домішки феруму (III) у реактивах додайте NaF , маскуючи ферум (III) у стійкі безбарвні комплекси).

До суміші додайте рівний об'єм метилізобутилкетона й енергійно перемішайте. Органічну фазу відберіть піпеткою в окрему пробірку, куди внесіть рівний об'єм розчину з $c(NH_3) = 3$ моль/л. Перемішайте. Відберіть водяний шар реекстракта, підкисліть його оцтовою кислотою (перевірте середовище) й виявіть Zn (II), як описано у попередньому пункті. Аналогічні операції здійсніть із розчином $Al(NO_3)_3$ й $SnCl_2$, щоб переконатись, що вони не дають реакції. Хром (VI) у кислому середовищі окиснює тіоціанат і заважає реакції, але під час аналізу хром (VI) відокремлюють раніше за цинк (II).

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

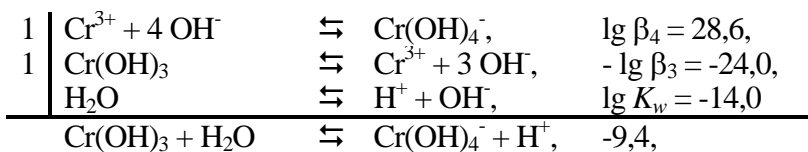
4.3. Хром

4.3.1. Осадження $Cr(OH)_3(s)$ та його амфотерність. До 3 крапель розчину $Cr(NO_3)_3$ у пробірці додайте 3 краплі розчину аміаку. Розчин із осадом поділіть на 2 пробірки. Осади відокремте на центрифугі й промийте. До осаду в 1-й пробірці додайте розчин із $c(HNO_3) = 3$ моль/л, а в 2-й – розчин із $c(NaOH) = 6$ моль/л до розчинення.

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

4.3.2. Окиснення хрому (III) до хрому (VI). До 2-3 крапель розчину $Cr(NO_3)_3$ у пробірці поступово додайте розчин із $c(NaOH) = 6$ моль/л до розчинення осаду $Cr(OH)_3(s)$, що випадає спочатку, а потім 2-3 краплі розчину H_2O_2 із масовою часткою 3 %. Підігрійте суміш на водяній бані до переходу кольору розчину в жовтий, властивий іонові CrO_4^{2-} .

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



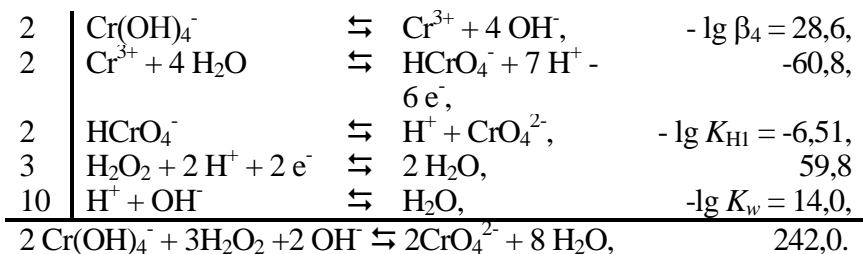
звідки, за ЗДМ,

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

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

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

Константу перетворення між переважаючими при $9,4 < \text{pH} < 11,65$ продуктами обчислімо з лінійної комбінації реакцій

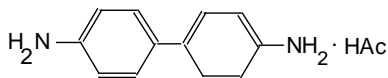


При $\text{pH} > 11,65$ переважаючим учасником, замість H_2O_2 , стає HO_2^- .

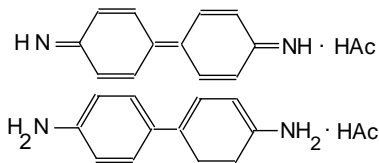
Які окисники можна запропонувати для окислення хрому (III) у кислому середовищі? Запишіть рівняння реакцій і обчислити їх $\lg K$.

4.3.3. Реакція CrO_4^{2-} із бензидином.

На фільтрувальний папір нанесіть краплю попередньо розведеного роз-

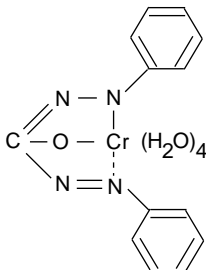
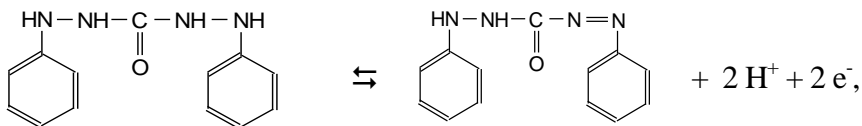


чину K_2CrO_4 (1:20), а поруч краплю оцтовокислого бензидину. На перетині плям утворюється синє забарвлення «бензидинові сині»,



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

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



4.4. Станум (II) та станум (IV)

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

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

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

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

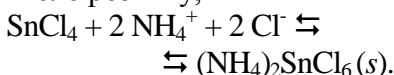
(б) *Відновлення $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, тетрадека-оксододекамолібдофосфату (VI) триамонію.* До 2 крапель розчину NaHPO_4 додайте 10 крапель молібденової рідини (розчину $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ у азотній кислоті). Після того, як склад пробірки охолоне, розведіть його, додавши 2 мл дистильованої води, й по краплях додайте розчин SnCl_2 . З'являється колоїдна «молібденова синь», що містить молібден у різних ступенях окиснення.

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

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

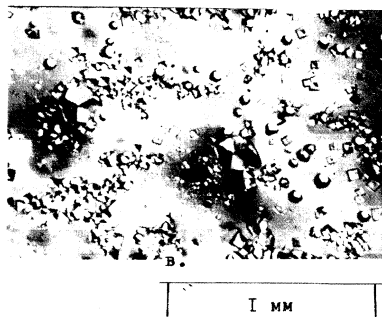
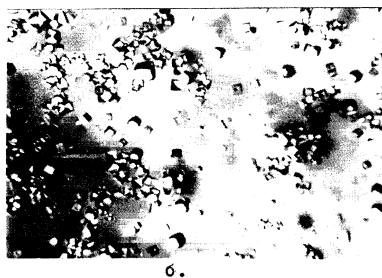
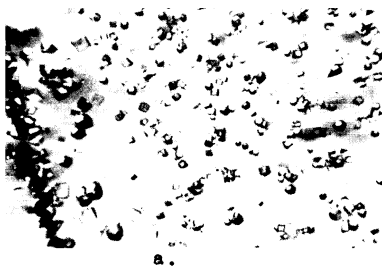
Запишіть рівняння реакцій відновлення хлорокомплексів стануму (VI) й обчисліть їх умовні $\lg K$.

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



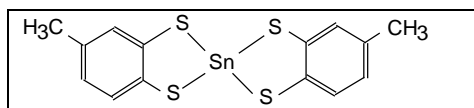
Зразок охолодіть, поставте на предметний столик мікроскопу, встановіть збільшення у межах 56 й спостерігайте візуально (можлива фоторегістрація).

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



1 мм

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



4.4.6. Забарвлення полум'я. У чашку внесіть 1-2 краплі розчину солі станума у будь-якому окисному стані, додайте 5-6 крапель

розчину з $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л й шматочок металевого цинку. У велику пробірку налийте водопровідної води як охолоджуючого засобу. У рідину, що знаходиться в чашці, встроміть дно пробірки і внесіть на деякий час у безбарвне полум'я газового пальника. На дні пробірки з'являються вогники волошково-синього кольору, що бігають. Слід вносити пробірку в кінець полум'я, неглибоко. Заощаджуйте час, інакше весь станум відновиться до металу продуктами неповного згорання газу й ефект зникне.

Таблиця 10

Реакції катіонів 3-ї аналітичної групи

Реактиви	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn(II) , Sn(IV)
NaOH , KOH або NH_3 , без надлишку	$\text{Al(OH)}_3 \downarrow$, , білий гель	$\text{Cr(OH)}_3 \downarrow$, сіро-зелений або сіро-фіо- летовий	$\text{Zn(OH)}_2 \downarrow$, білий	$\text{Sn(OH)}_2 \downarrow$ або $\text{Sn(OH)}_4 \downarrow$, білі
NaOH або KOH у надлишку	Al(OH)_4^- , безбарв- ний роз- чин	Cr(OH)_4^- , зелений роз- чин	Zn(OH)_4^{2-} , безбарвний розчин	Sn(OH)_3^- , Sn(OH)_5^- , безбарвні розчини
NH_3 у над- лишку	$\text{Al(OH)}_3 \downarrow$, білий гель	$\text{Cr(OH)}_3 \downarrow$, сіро-зелений	$\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$, безбарвний розчин	$\text{Sn(OH)}_2 \downarrow$, або $\text{Sn(OH)}_4 \downarrow$
H_2O_2 (луж- не середо- вище)	Al(OH)_4^- , безбарв- ний роз- чин	CrO_4^{2-} , жовтий роз- чин	Zn(OH)_4^{2-} , безбарвний розчин	Sn(OH)_5^- , безбарвний розчин
H_2O_2 (се- редовище HCl)	Al^{3+}	H_2CrO_6 , синій розчин	Zn^{2+}	SnCl_6^{2-} , безбарвний розчин
Алізарин	Червоний лак	Лак	Лак	Лак

Таблиця 10 (продовження)

Реактиви	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Sn(II), Sn(IV)
Дитизон із CCl ₄ (сильно лужне середовище)	-	-	Малинові розчини у воді й у CCl ₄	-
(NH ₄) ₂ {Hg(SCN) ₄ }	-	ZnHg(SCN) ₄ ↓, білий, у присутнос- ті дуже розведено- го розчину Co ²⁺ – голубий	-	-

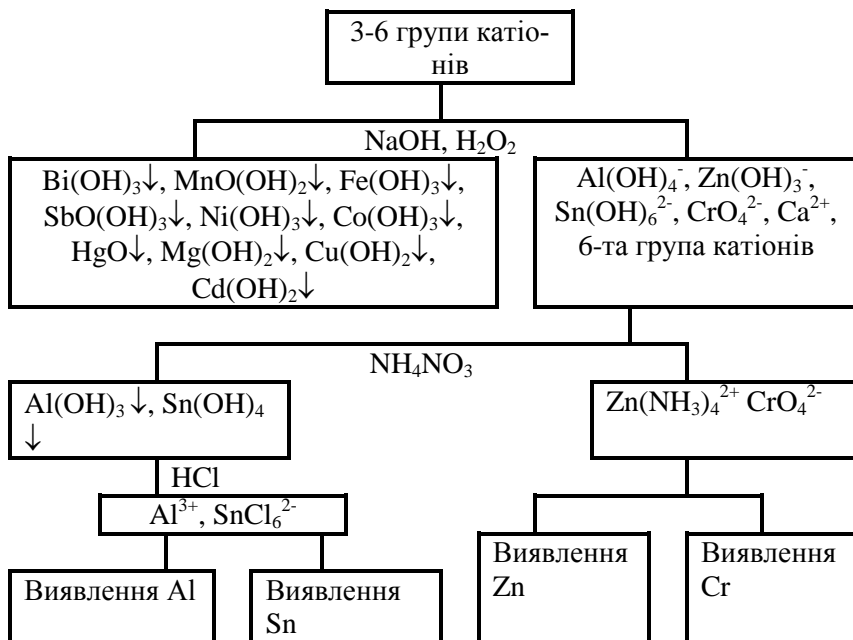
Лабораторна робота № 5. Аналіз катіонів 3-ї групи.

У систематичному аналізі катіонів розчин, із якого відокремлено 1-у та 2-у групи, є сильно кислим. Нейтралізуйте його, додаючи розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Тоді катіони 3-5-ї групи можуть утворювати осаді гідроксидів. Відокремлюючи катіони 3-ї групи від 4-5-ї груп, 10-15 крапель розчину, що нейтралізований (із осадом, якщо той утворився) вмістіть у порцелянову чашку, додайте 10-5 крапель пероксиду водню й 10-15 крапель розчину з $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Чашку нагрійте на піщаній бані, перемішуючи та не доводячи до кипіння. При цьому надлишок пероксиду водню розкладається, виділяючи пухирці кисню. Після такої обробки розчин містить оксо- та гідроксополуки елементів у таких окисних станах: Zn (II), Al (III), Cr (VI), Sn (IV), невеликі кількості Cu (II) та Cd (II), а також Ca (II) та лужних металів. Осад містить гідроксиди катіонів 4 -5-ї груп й може містити SnO(OH)₂(s), якщо в об'єкті аналізу є багато стануму. Цей осад залишають для аналізу 3 та 4-ї груп (дивись нижче, лабораторна робота 8, стор. 82). Розчин має бути безбарвним, а при наявності Cr (VI) – жовтим. Вміст чашки вилийте у пробірку й відокреміте на центрифугу від осаду. З прозорого розчину виявляють катіони 3 - ї групи.

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

Якщо станум виявлено, його слід відокремити, бо він заважає реакції виявлення алюмінію з морином. Відокремлюючи станум, до розчину додайте (у витяжній шафі) по краплях розчин Na_2S , контролюючи, чи досягнуто надлишку реагенту, крапельною реакцією з нітратом плумбуму на фільтрувальному папері. Під час осадження стануму середовище має залишатися кислим.

Схема ходу аналізу катіонів 3-ї групи



Відокремте осад $\text{SnS}_2(s)$ й до частини розчину додайте розчин NaAc до $\text{pH} \approx 4$. На фільтрувальний папір нанесіть 2-3 краплі розчину моринолу, підсушіть, освітіть УФ – випромінювачем й додайте 1 – 2 краплі розчину – або того, що утворився після вилучення $\text{SnS}_2(s)$, або того, у частині якого не виявили станум. Про наявність алюмі-

нію свідчить зелена флуоресценція, що не зникає, якщо продукт обробити розчином із $c(\text{HCl}) = 2$ моль/л.

Виявляючи цинк, до частини розчину, що залишився після відокремлення гідроксидів алюмінію та стануму, додайте оцтову кислоту до $\text{pH} = 5-7$, й нанесіть краплю розчину на годинникове скло. Додайте по краплі розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (дуже розведеного, «для цинку») й розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. Поверхню скла потріть скляною паличкою. Не пізніше ніж за 2 хвилини при наявності цинку має випасти блакитний (а не яскраво синій!!) осад. Рекомендуємо здійснювати контрольний дослід, порівнюючи результат із одержаним у системі без Zn^{2+} - іона.

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

4-а група катіонів

Катіони 4-ї групи є гідролізованими. Солі Bi (III) та Sb (III) легко гідролізуються у воді аж до осадів основних солей. В умовах відокремлення 3-ї групи від 4-ї та 5-ї (лужне середовище в присутності H_2O_2) утворюються осади $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$, $\text{MnO}(\text{OH})_2(s)$, $\text{SbO}(\text{OH})_3(s)$. На відміну від сполук катіонів 5-ї групи, вони не розчиняються в аміаку в присутності H_2O_2 .

У катіонів Zn^{2+} та Al^{3+} , із заповненими зовнішніми 8- та 18-електронними оболонками, постійна ступінь окиснення. Здатними до окисно-відновних перетворень є Fe , Mn , Bi та Sb , що існують у окисних станах: Fe (II) та Fe (III); Mn (II), Mn (IV), Mn (VI) та Mn (VII); Bi (III) та Bi (V); Sb (0), Sb (III) та Sb (V). Хром та станум дією H_2O_2 у середовищі NaOH окиснюються до CrO_4^{2-} та $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Окисно-відновні властивості проявляються по різному у кислому та лужному середовищах. Відновні властивості Sn (II) посилюються зі збільшенням pH .

Катіони 4-ї групи схильні до утворення комплексів. В аналізі використовують оранжевий комплекс BiI_4^- . У солянокислих розчинах стибій (III) та стибій (V) існують у хлоридних комплексах SbCl_6^{3-} та SbCl_6^- . Ферум (II) та ферум (III) часто маскують, переводячи їх у безбарвні комплекси. Якщо Mn (II), Bi (III) та Sb (III) є без-

барвними, то Fe^{2+} – блідо-зелений, гідролізований Fe^{3+} – жовтий, Mn^{2+} – блідо-рожевий, MnO_4^- – фіолетовий.

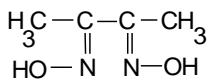
Лабораторна робота № 6. Реакції катіонів 4-ї групи.

6.1. Ферум (II) та ферум (III)

6.1.1. Осадження $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, їх властивості. В окремі пробірки налейте по 2-3 краплі розчинів FeSO_4 та FeCl_3 , у кожну додайте рівний об'єм розчину з $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Осади відокремте, розділіть на 2 частини й випробуйте їх розчинність у кислоті й у лузі.

Запишіть рівняння реакцій. Чому вживають свіжо приготований розчин FeSO_4 ? Як він змінюється під дією повітря? Знайдіть Іг К реакцій утворення гідросокомплексів феруму. Чому, готуючи розчини Fe (III), їх підкислюють? Дослідіть залежність розчинності $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ від рН за КЛД. Чи в умовах аналізу $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ є помітно амфотерним?

6.1.2. Реакція Fe (II) з диметилглюксимом (діацетилдіоксिमом),



До розчину FeSO_4 додайте кристалик виннокислого натрію, краплю розчину діацетилдіоксиму й 1-2 краплі розчину з $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Червоне забарвлення розчину обумовлене внутрішньокомплексною сполукою, що, на відміну від сполуки ніколу, розчинна у воді.

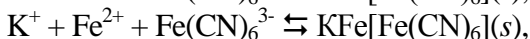
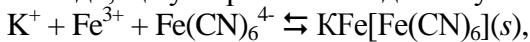
Запишіть рівняння реакцій. У чому роль амоніачного середовища? Які реакції феруму (II) маскують тартрати (солі винної кислоти)?

6.1.3. Реакція Fe^{3+} із тіоціанатом. До 2-3 крапель розчину FeCl_3 додайте рівний об'єм насиченого розчину NH_4SCN , із $c(\text{KSCN}) = 2$ моль/л.

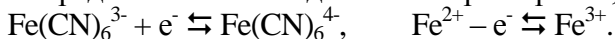
Запишіть Ваші спостереження й рівняння реакцій.

6.1.4. Реакції Fe^{3+} із $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ та Fe^{2+} із $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. В одну з пробірок вмістіть 1-2 краплі розчину FeCl_3 , а в іншу стільки ж розчину FeSO_4 . У першу додайте 1 краплю розчину $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, а в другу – розчину $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Порівняйте осад, що утворились. За одними уявленнями – це



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



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

6.1.5. Окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} . До 2-3 крапель розчину FeSO_4 додайте 2-3 краплі розчину з $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л й 5-10 крапель розчину H_2O_2 з масовою часткою 3 %.

Запишіть рівняння реакцій, у тому числі окиснення гідроксиду феруму (II) у гідроксид феруму (III) в лужному середовищі. Знайдіть їх $\lg K$.

6.2. Бісмут (III)

6.2.1. Осадження $\text{Bi}(\text{OH})_3(s)$. До 2 крапель розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ додайте 3-4 краплі розчину з $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Осад, не промиваючи, розділіть на 2 пробірки й перевірте його розчинність у $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. (Реакції здійснюють також на темній крапельній пластинці).

Запишіть рівняння реакцій (урахувати комплекси Bi^{3+} із Cl^-). Чи проявляє бісмут (III) амфотерні властивості?

6.2.2. Утворення хлориду бісмуту. До 2-3 крапель розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ додайте 1-2 краплі розчину з $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 4$ моль/л й розведіть суміш потрійним об'ємом води.

Відзначте колір осаду. Дослідіть його розчинність у $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій. Чому розчини солей бісмуту (III) готують із додаванням відповідних кислот?

6.2.3. Відновлення бісмуту (III) станумом (II). Повторіть дослід 4.4.2а.

6.2.4. Реакція бісмуту (III) із KI . До 1 краплі розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ додайте 1 краплю розчину з $c(\text{KI}) = 0,5$ моль/л. Випадає чорний осад. Додайте ще розчин KI , перемішуючи, поки осад розчиниться. Розчин розведіть водою, при чому осад утворюється знову.

Запишіть рівняння реакцій. Як впевнитись, що, взаємодіючи з бісмутом, іодид не окиснюється до елементного іоду, що також у розчині жовтий, у осаді темний й розчинний у KI?

6.3. Манган

6.3.1. Осадження $Mn(OH)_2(s)$, $MnO(OH)_2(s)$ та їх властивості.

У 2 пробірки налейте по 1-2 краплі розчину $Mn(NO_3)_2$, в одну з них додайте краплю розчину H_2O_2 із масовою часткою 3 %, потім у кожну пробірку по 2-3 краплі розчину з $c(NH_3) = 3$ моль/л.

Відзначте різницю у кольорах осадів, відокремте, промийте та подійте розчином із $c(HNO_3) = 3$ моль/л. До того з них, що не розчинився, додайте декілька крапель розчину H_2O_2 . Чи тепер осад розчинився?

Запишіть рівняння реакцій між формами, що переважають у відповідних областях рН. Знайдіть $\lg K$ реакцій.

6.3.2. Окиснення Mn^{2+} до MnO_4^- . У пробірку внесіть краплю розчину $Mn(NO_3)_2$, додайте дистильованої води до верху пробірки, вміст вилийте й додайте 5 крапель дистильованої води. Краплю розведеного розчину нанесіть на крапельну пластинку, додайте краплю розчину HAc й декілька кристаликів KIO_4 .

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

Таблиця 11

Реакції катіонів 4-ї аналітичної групи

Реактив	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}	Mn^{2+}	Sb(III) та Sb(V)
NaOH, KOH, або NH_3	$Fe(OH)_2$ ↓, брудно-зелений (поступово буріє)	$Fe(OH)_3$ ↓, червоно-бурий	$Bi(OH)_3$ ↓ , білий	$Mn(OH)_2$ ↓, білий (поступово буріє)	$Sb(OH)_3$ ↓ та $SbO(OH)_3$ ↓, білі
NH_3 та NH_4Cl	Розчин *)	$Fe(OH)_3$ ↓,	$Bi(OH)_3$ ↓ , білий	Розчин *)	Осади (дивись)

		червоно-бурий			вище)
Окисники (лужне середовище)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ↓, червоно-бурий	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ↓, червоно-бурий	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ ↓, білий	$\text{MnO}(\text{OH})_2$ ↓ чорно – бурий	$\text{SbO}(\text{OH})_3$ ↓, білі
Сильні окисники (кисле середовище)	Розчин $\text{Fe}(\text{III})$	Розчин $\text{Fe}(\text{III})$	Розчин $\text{Bi}(\text{III})$		Розчин комплексів $\text{Sb}(\text{V})$
Відновники	Розчин $\text{Fe}(\text{II})$	Розчин $\text{Fe}(\text{II})$	Bi ↓, чорний		Sb ↓, чорний
$\text{K}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	$\text{KFe}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ ↓, синій	Осади змінного складу		$\text{MnO}(\text{OH})_2$ ↓ чорно – бурий	
$\text{K}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	$\text{Fe}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ ↓, білий	$\text{KFe}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ ↓, синій		Білий осад змінного складу	
KSCN		$\text{Fe}(\text{SCN})_j$, червоний розчин	$\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$, жовтий розчин		

6.4. Стибій (III) та стибій (V)

6.4.1. Осадження $\text{Sb}(\text{OH})_3(s)$ та $\text{SbO}(\text{OH})_3(s)$, їх властивості.

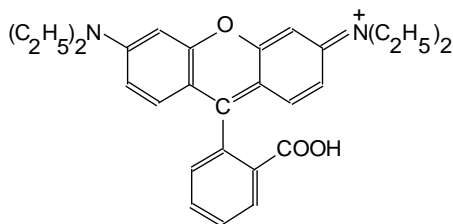
До 2 крапель розчинів SbCl_3 або SbCl_5 додайте 2 краплі розчину з $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л. Суспензію розділіть на 2 частини й випробуйте їх розчинність у кислоті й у лузі.

Запишіть рівняння реакцій.

6.4.2. Гідроліз солей стибію (III) та стибію (V). До 2 крапель розчинів SbCl_3 або SbCl_5 додайте потрібний об'єм дистильованої води. Перевірте розчинність осадів, що утворились, у розчині з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л. Якщо необхідно, підігрійте.

Запишіть рівняння реакцій.

6.4.3. Реакція стибію (V) з родаміном. На білу крапельну пластинку нанести краплю розчину SbCl_3 , додайте 2 краплі розчину з $c(\text{NaNO}_2) = 2$ моль/л, потім 2 краплі розчину родаміну Б



Як впливає NaNO_2 на окисний стан стибію? Запишіть рівняння реакцій.

5-а група катіонів

Катіони 5-ї групи Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} у лужному середовищі в присутності H_2O_2 (в умовах відокремлення 3-ї групи від 4-ї та 5-ї груп), як і катіони 4-ї аналітичної групи, утворюють осади відповідних гідроксидів та оксогідроксидів, $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$, $\text{Cd}(\text{OH})_2(s)$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(s)$, $\text{Co}(\text{OH})_3(s)$, $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ та $\text{HgO}(s)$. Ці осади, на відміну від катіонів 4-ї аналітичної групи, розчиняються в аміачно-амонійному буфері в присутності H_2O_2 , утворюючи амінокомплекси Cu (II), Cd (II), Ni (II), Co (II), Hg (II) та іон Mg^{2+} .

У водяних розчинах деякі аквакомплекси катіонів 5-ї групи забарвлені: Co^{2+} рожевий, Ni^{2+} зелений, Cu^{2+} блакитний. Зазвичай для таких комплексів, скорочуючи позначення, координовану воду не вказуємо, не записуючи формул типу $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Випаровуючи розчини або змінюючи розчинник, віднімаємо H_2O з координаційної сфери комплексів, змінюючи забарвлення катіонів. Так, не гідратований Co^{2+} є синім. Катіони 5-ї групи, крім аміно- та аквакомплексів, здатні утворювати безліч інших комплексів, наприклад, HgBr_4^{2-} , CdI_4^{2-} , $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ і т. ін.

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

Лабораторна робота № 7. Реакції катіонів 5-ї групи.

7.1. Купрум (II)

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

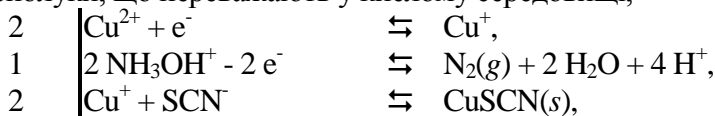
Поясніть Ваші спостереження, записавши рівняння реакцій, знайшовши їх $\lg K$ та побудувавши КЛД для системи $\text{Cu}(\text{OH})_2(s) - \text{pH}$. Чи можна в умовах відокремлення 3-ї групи катіонів вважати $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ за помітно амфотерний?

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

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

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

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



Зауважимо, що гідроксиламін часто використовують як відновник, забуваючи про його дволикість, аналогічну спорідненій сполуці

– H_2O_2 . Обидві сполуки термодинамічно нестабільні й можуть бути як окисниками, так і відновниками. Гідроксиламін є окисником у лужному середовищі.

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

Запишіть рівняння реакцій.

7.2. Кадмій (II)

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

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

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

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

7.3. Нікол (II)

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

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

7.3.2. Реакція Чугаєва. До 1-2 крапель розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ додайте 3 краплі розчину з $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л, декілька кристаликів

винної кислоти або її солі (тартрату) й 2-3 краплі спиртового розчину диметилглюксиму (дивись дослід 6.1.2).

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

7.4. Кобальт (II)

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

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

Знайдіть $\lg K$ реакцій розчинення $\text{Co}(\text{OH})_3(s)$ у кислоті у відсутності й присутності H_2O_2 . Зіставте розрахунки зі спостереженнями. Знайдіть $\lg K$ реакції окиснення оксигеном (киснем) повітря гідроксиду кобальту (II). Які зміни спостерігаємо у перебігу цих реакцій, беручи до уваги, що основна сіль $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)(s)$ є синьою, гідроксиду кобальту – рожевою, а гідроксиду кобальту (III) – темно-бурою?

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

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

7.5. Магній (II)

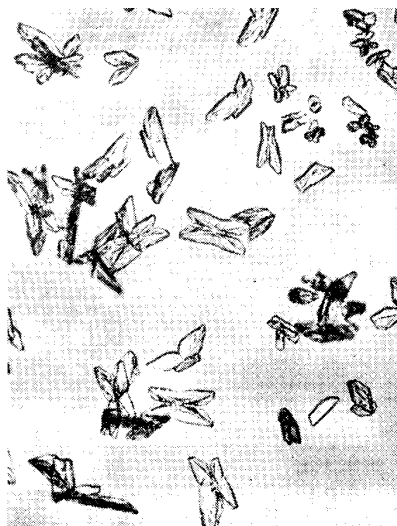
7.5.1. Осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ та його властивості. У 2 пробірки вмістіть по 3 краплі розчину MgCl_2 . У 1-у додайте 2 краплі розчину з $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л у 2-у – 4 краплі амоніачного буферу. Випробуйте розчинність осаду з 1-ї пробірки у розчинах із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л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

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

7.5.2. Реакція Mg^{2+} із Na_2HPO_4 та NH_3 . У пробірці змішайте 2 краплі розчину $MgCl_2$, 2 краплі розчину з $c(HCl) = 3$ моль/л та 2 краплі насиченого розчину Na_2HPO_4 . До суміші додайте по краплях, перемішуючи, розчин із $c(NH_3) = 3$ моль/л. Осад, що випав, розділіть на 2 пробірки й перевірте його розчинність у кислотах із $c(HCl) = 3$ моль/л та $c(HAc) = 6$ моль/л.

Запишіть рівняння реакції утворення $MgNH_4PO_4(s)$, беручи до уваги, що при $9,4 < pH < 10,8$ переважають NH_3 та HPO_4^- , знайдіть її $lg K$.

7.5.3. Мікрокристалоскопічний варіант попередньої реакції. На предметне скло нанесіть краплю розчину $MgCl_2$ й краплю розчину NH_4Cl . Обробіть випарами аміаку, перевернувши скло краплями вниз. Внесіть у краплю кристалик Na_2HPO_4 й під мікроскопом розгляньте утворені кристали $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Форма кристалів різна, відповідно до того, чи є кристалізація повільною (з розведених розчинів) або швидкою (з концентрованих розчинів).



7.5.4. Реакція Mg^{2+} із магнезоном. До 5 крапель розведеного розчину $MgCl_2$ додайте 2-3 краплі розчину магнезону (*n*-нітробензол азорезорцину) й струсіть. Якщо розчин забарвлюється у жовтий колір (ознака кислого середовища), додайте декілька крапель розчину $NaOH$. Зверніть увагу на різницю забарвлення магнезону в розчині й у адсорбаті на $Mg(OH)_2(s)$.

7.5.5. Відокремлення Mg^{2+} від інших катіонів 5-ї групи. До 2 крапель розчину $MgCl_2$ додайте 5 крапель розчину NaF . Желеподіб-

ний осад, що випав, відокремте на центрифугі й розчиніть у розчині борної кислоти. До здобутого розчину додайте розчин NaOH, щоб середовище стало лужним, а потім 2-3 краплі розчину магнезону.

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

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

7.6. Меркурій (II). *Попередження: залишки препаратів ртуті (отрута!!!) зливати у спеціальну банку. Із практикуму для студентів біологічного факультету взяті такі дослід.*

7.6.1. Осадження $HgO(s)$ та його властивості. До 3-4 крапель розчину $Hg(NO_3)_2$ додайте 3-4 краплі розчину з $c(NaOH) = 6$ моль/л. Осад промийте, відокремте, розділивши на 2 пробірки, й випробуйте його розчинність у розчині з $c(NH_3) = 3$ моль/л та амоніачно-амонійному буфері (розчині з близькими концентраціями NH_3 та NH_4NO_3).

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

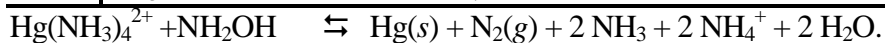
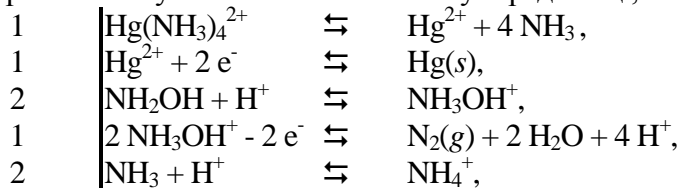
7.6.2. Реакція з KI. До 5 крапель розчину $Hg(NO_3)_2$ додайте 1-2 краплі розчину KI, потім подвійний об'єм розчину з $c(KOH) = 6$ моль/л та 2-3 краплі розчину NH_4Cl .

Запишіть рівняння реакцій. В останній реакції (Несслера на NH_3) продуктом є $(Hg_2N)_2 \cdot H_2O(s)$. Побудуйте КЛД для системи $HgI_2(s) - pI$.

7.6.3. Відновлення Hg^{2+} до металічного ртуті. До 2 крапель розчину $Hg(NO_3)_2$ додайте 8 крапель амоніачно-амонійного буферу й такий самий об'єм розчину $NH_2OH \cdot HCl$, що попередньо нейтралізований розчином із $c(NH_3) = 3$ моль/л. Якщо у суміші $pH \neq 9$, додайте ще аміачно-амонійного буферу. Розчин нагрійте. Відзначте утворення осаду та виділення газу. Перевірте повноту перетворення, додавши свіжу порцію нейтрального розчину $NH_2OH \cdot HCl$. Перевірте, чи розчиняється осад у розчині з $c(HCl) = 3$ моль/л.

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

Знайти $\lg K$ лінійної комбінації реакцій між частинками, що переважають у амоніачно-амонійному середовищі,



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

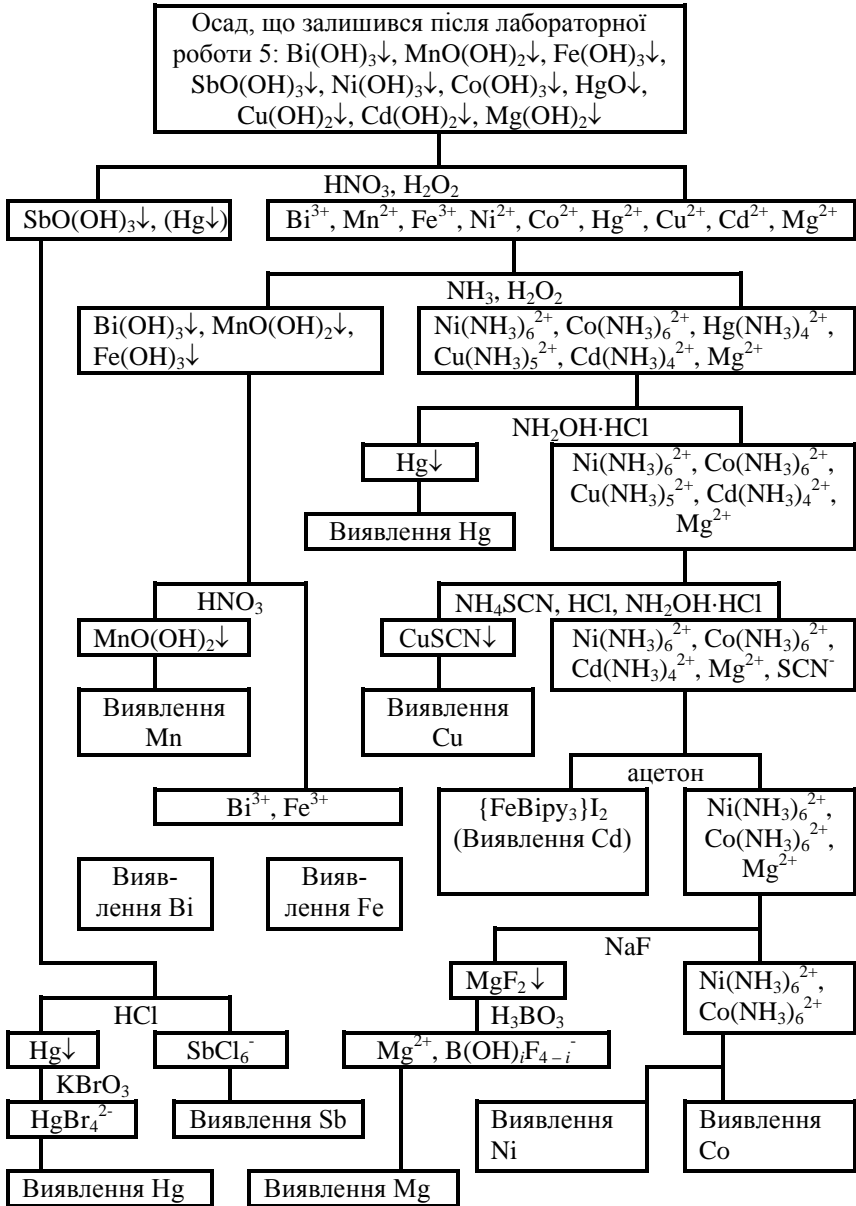
Повторіть дослід, замінивши амоніачно-амонійний буфер розчином HNO_3 . Знайдіть $\lg K$ лінійної комбінації реакцій між частинками, що переважають у кислому середовищі. Які ускладнення у систематичному ході аналізу може спричинити ця реакція?

Таблиця 12

Реакції катіонів 5-ї аналітичної групи

Реактив	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Mg^{2+}
NH_3 без надлишку	$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 \downarrow$, блакитно-зелений	$\text{CoOHCl} \downarrow$, синій	$(\text{NiOH})_2\text{SO}_4 \downarrow$, світло – зелений	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$, білий	$(\text{HgNH}_2)\text{Cl} \downarrow$, білий	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$, білий
NH_3 , надлишок	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, яскраво – синій	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, жовто – бурий	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, синій	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, безбарвний	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, безбарвний	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$, білий
NaOH , KOH ,	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$, блакитний	$\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$, рожевий	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$, світло – зелений	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$, білий	$\text{HgO} \downarrow$, жовтий	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$, білий
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_6\} \downarrow$, червоно – бурий	Зелений осад змінного складу	Блідо-зелений осад змінного складу	$\text{Cd}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_6\} \downarrow$, білий	$\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$, жовтий	
Реактив Чугасва	Розчинна сполука бурого кольору		$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 \downarrow$, яскраво – червоний			
Окисники		$\text{Co}(\text{III})$				
Відновники	Сполуки $\text{Cu}(\text{I})$, або елементний $\text{Cu}(0)$				Сполуки Hg_2^{2+} , осад $\text{Hg} \downarrow$	

Схема ходу аналізу катіонів 4-5-ї груп



Лабораторна робота № 8. Аналіз катіонів 4-5 груп.

Осад гідроксидів катіонів 4-5 груп, що здобутий у лабораторній роботі 5 (дивись стор. 69) відокремте на центрифугі, двічі промийте дистильованою водою. Якщо Вам видали як задачу суміш сполук 4-5 груп, починайте з неї.

Щоб відокремити стибій, додайте розчин із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та пероксид водню й нагрійте на водяній бані, перемішуючи. За винятком $\text{SbO}(\text{OH})_3(s)$, у розчин переходять усі оксо- та гідроксосполуки елементів 4-5 груп, деякі з них – зі зміною окисного стану, оскільки дією пероксиду водню $\text{Mn}(\text{IV})$ відновлюється до $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ до $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{III})$ до $\text{Ni}(\text{II})$. Осад $\text{SbO}(\text{OH})_3(s)$ відокремте й переведіть у розчин, додаючи по краплях хлороводневу кислоту з $c = 12$ моль/л та перемішуючи. Виявляючи стибій, краплю цього розчину вмістіть на білу крапельну пластинку й додайте розчин родаміну Б. Фіолетовий осад свідчить про наявність стибію. Якщо колір розчину змінився, а осад відсутній, то реакцію повторіть, попередньо розвівши пробу (1 крапля розчину + 10 крапель води). Якщо для цієї лабораторної роботи студентові видано суміш катіонів 4-5 груп (без Sb), то роботу починаємо безпосередньо з наступної операції.

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

Виявляючи манган, невелику кількість (на кінчику палички) промитого осаду вмістіть у окрему пробірку, прилийте 5-6 крапель дистильованої води, 2-3 краплі розчину з $c(\text{HAc}) = 6$ моль/л та декілька кристаликів KIO_4 . Пробірку нагрійте на водяній бані. Якщо з'явиться осад, відокремте його на центрифугі. Малинове забарвлення розчину свідчить про наявність мангану.

Виявляючи ферум, до 5-7 крапель азотнокислого розчину, що може містити ферум (III) та бісмут (III), додайте декілька крапель

розчину KSCN. Червоне забарвлення розчину свідчить про наявність феруму.

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

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

Щоб виявити нікол, кобальт та кадмій, використайте окремі порції розчину, з якого у попередніх операціях відокремлено купрум.

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

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

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

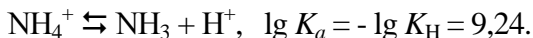
Відокремлюючи та виявляючи магній, до решти розчину додайте рівний об'єм розчину NaF. Якщо випадає желеподібний осад, його відокремте на центрифuzі, промийте й розчиніть, додаючи розчин борної кислоти. До здобутого розчину додайте розчин із $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л до лужного середовища, й потім 2-3 краплі роз-

чину магнезону. Синє забарвлення осаду свідчить про наявність магнею.

6-а група катіонів

Сполуки катіонів Na^+ , K^+ та NH_4^+ , як правило, добре розчинні у воді й інших полярних розчинниках. Саме тому для цієї групи відсутній груповий реагент. Лише з деякими великими за розміром аніони 6-ї групи утворюють малорозчинні сполуки, наприклад, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}\{\text{Co}(\text{NO}_2)_6\}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SbO}_4$, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Тому реагенти з відповідними аніонами використовують, щоб виявити катіони 6-ї групи. Ці сполуки схильні до утворення пересичених розчинів, тому у відповідних методиках виявлення потрібне ретельне перемішування розчинів, іноді потирання стінок посуду скляною паличкою, щоб утворити центри кристалізації. Характерну форму кристалів використовують у мікрокристалоскопічних реакціях.

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



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

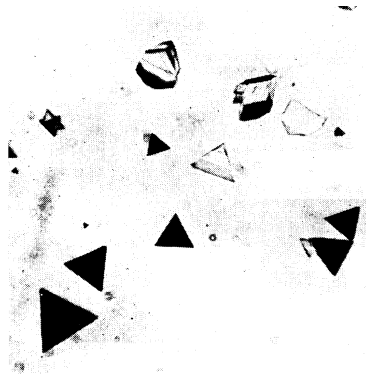
Ступінь окиснення іонів Na^+ та K^+ є сталою, вони не беруть участі в окисно-відновних реакціях. Катіон NH_4^+ окиснюють (до елементного нітрогену) досить сильні окисники, як хлорна вода, «царська горілка» тощо.

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

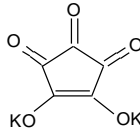
Лабораторна робота № 9. Реакції катіонів 6-ї групи.

9.1. Натрій

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



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



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

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

9.2. Калій

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

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

Повторіть дослід, замінивши NH_4NO_3 на KNO_3 .

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

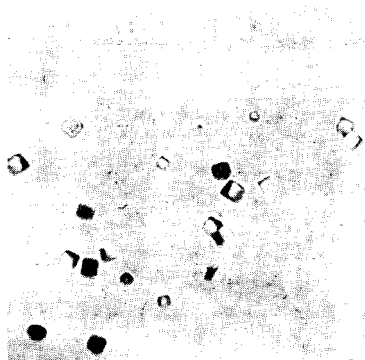
9.2.2. Реакція з $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. До 1-2 крапель розчину KNO_3 додайте рівний об'єм розчину $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$.

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

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

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

9.2.4. Мікрокристалоскопічне виявлення K^+ . На чисте, сухе предметне скло нанесіть краплю розчину солі K^+ , випарте насухо, охолодіть й обробіть краплею розчину $\text{Na}_2\text{Pb}\{\text{Cu}(\text{NO}_2)_6\}$, гексанітрокупрата(II) натрію – плюмбу-му. Через хвилину чорні кубічні кристали $\text{K}_2\text{Pb}\{\text{Cu}(\text{NO}_2)_6\}$, що утворились, розгляньте під мікроскопом.



9.3. Амоній

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

Запишіть рівняння реакції.

9.3.2. Реакція NH_4^+ з реактивом Несслера. До 1-2 крапель попередньо розведеного розчину NH_4Cl додайте 1-2 краплі розчину

реактиву Несслера. Утворюється червоно-бурий осад $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}(s)$.

Нагадуємо, що розчини з вмістом ртуті слід збирати у спеціально призначеній банці.

9.3.3. Вилучення NH_4^+ . Розчин об'єкта, з якого слід вилучити NH_4^+ , вмістіть у чашку, підкисліть декількома краплями розчину з $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л, випарте насухо, сухий залишок прожарте, поки сіль амонію, NH_4Cl , повністю не сублімується (проба з реактивом Несслера (дослід 9.3.2)).

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

Таблиця 13

Реакції катіонів 6-ї аналітичної групи

Реактив	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
NaHC ₄ O ₄ O ₆ , гідротартрат натрію	KHC ₄ O ₄ O ₆ ↓, білий		(NH ₄)HC ₄ O ₄ O ₆ ↓, білий
Na ₃ {Co(NO ₂) ₆ }	K ₂ Na{Co(NO ₂) ₆ }↓, жовтий		(NH ₄) ₂ Na{Co(NO ₂) ₆ }↓, жовтий
Na ₂ Pb{Cu(NO ₂) ₆ }	K ₂ Pb{Cu(NO ₂) ₆ }↓, чорний (кубічні кристали)		(NH ₄) ₂ Pb{Cu(NO ₂) ₆ }↓, чорний (кубічні кристали)
K{Sb(OH) ₆ }		Na{Sb(OH) ₆ }↓, білий	
UO ₂ Ac ₂		NaAc·UO ₂ Ac ₂ ↓, зеленкувато – жовтий (тетраедри)	
NaOH, KOH			NH ₃ (g)
K ₂ {HgI ₄ } + KOH			(Hg ₂ N)I·H ₂ O↓, червоно – бурий, аморфний

Лабораторна робота № 10. Аналіз катіонів 6-ї групи.

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

- присутність катіону NH₄⁺ заважає виявленню катіону K⁺ усіма реактивами та катіону Na⁺ реактивом K[Sb(OH)₆];
- реакції виявлення катіону NH₄⁺ дією лугів при нагріванні та реактивом Несслера є специфічними;
- реакції виявлення катіону Na⁺ дією диоксиуранацетату є специфічною.

Зважаючи на це, сформулюємо особливості ходу аналізу.

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

1. Для аналізу слід одержати водний розчин суміші.

2. Визначте середовище у розчині об'єкту аналізу; для цього краплю розчину скляною паличкою нанесіть на смужку індикаторного паперу, порівняйте її колір із шкалою й визначте рН; слабкокисле середовище може бути обумовленим наявністю катіону NH_4^+ .

3. *Виявлення катіону NH_4^+ .*

- Проба на присутність катіону NH_4^+ дією лугу при нагріванні (дивись дослід 9.3.1).
- Проба на присутність катіону NH_4^+ дією реактиву Несслера (дивись дослід 9.3.2).

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

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

5-6 крапель розчину об'єкта вмістять у порцеляновий тигель № 1 випарте й прожарте сухий залишок, поки «білий дим» не припинить виділятися (дивись дослід 9.3.3).

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

5. *Виявлення катіону K^+ .* Розчиніть сухий залишок, що здобутий після операції 4, у 3-4 краплях дистильованої води. Розчин має бути прозорим. Звичайно, якщо NH_4^+ не виявлено, замість цього розчину у подальшому використайте частину розчину, здобутого після операції 1.

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

На основі цих проб зробіть висновок про наявність або відсутність катіона K^+ .

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

На основі цих проб робимо висновок про наявність або відсутність катіону Na^+ .

Аналіз катіонів 6-ї групи з суміші катіонів усіх груп. Аналіз починаємо з виявлення катіона NH_4^+ .

Щоб аналізувати інших катіонів не заважали катіони 1-5 груп, останні можна відокремити, нейтралізувати розчин доданками HCl або NH_3 , а потім додати розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до повноти осадження відповідних карбонатів або гідроксидів. Відокреміть розчин, випарте й прожарте, щоб розкласти й вилучити сполуки амонію. Залишок розчиніть у воді та з розчину виявте Na^+ та K^+ , як описано вище.

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

Аніони

Для аніонів характерне велике різноманіття хімічних властивостей. Деякі з них здатні до окисно-відновних перетворень (табл. 13), так що в розчинах можуть бути несумісними, й розкладатися при підкисленні з утворенням газоподібних продуктів (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^-), тощо. Це утруднює алгоритми підготовки проб (зокрема, розчинення твердих зразків) та систематичного аналізу. Тому велике значення мають попередні випробування на окисники, відновники, наявність нестійких продуктів. Окисно-відновні перетворення здебільшого полегшуються у кислому середовищі. Якщо вихідний розчин був лужним, уникаємо його підкислення, бо воно може істотно змінити аніонний склад. А такі сильні окисники, як MnO_4^- , несумісні з відновниками навіть у лужному середовищі. Реагенти для випробувань на окисно-відновні властивості аніонів (дивись нижче, досліді 11.1.3 та 11.1.4), наведено у табл. 13.

Таблиця 14

Окисно-відновні властивості аніонів

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

Якщо вихідним об'єктом для аналізу є тверда речовина, то перш за все її намагаються розчинити у воді. Якщо вона розчиняється повністю і розчин не є кислим, то його піддають аналізу під назвою «водяна витяжка» (ВВ). Від ВВ відмовляються, якщо розчинення не є повним або розчин є кислим. Тоді до речовини додають розчин Na_2CO_3 й нагрівають, перемішуючи. Аніон CO_3^{2-} створює лужне середовище, а у мало розчинних солях об'єкт конкурує за катіони, утворюючи малорозчинні карбонати й вивільняючи аніони з цих солей. Утворений розчин піддають аналізу під назвою «содова витяжка» (СВ). Звичайно, деякі солі з дуже малим добутком розчинності (наприклад, $\text{PbS} \downarrow$ або $\text{AgI} \downarrow$) не обмінюються аніоном із розчином карбонату, тому їх аніон не представлено у СВ.

Ми застосовуємо аналіз аніонів за Добінсом, пристосований до практикуму І. У. Мартинченком та М. П. Комарем. Груповими реактивами, що осаджують солі відповідних аніонів, є ацетати кальцію, барію, кадмію та аргентуму (табл. 14). Додаючи їх, уводимо в систему іон ацетату. Отже, вміст останнього у системі слід виявляти в окремії порції об'єкта, до якої ще не додавали групових реагентів.

Класифікація аніонів за реакціями осадження

№ групи	Реагент, що додають, утворюючи осад	Склад групи
1	$c(\text{CaAc}_2) = 0,5$ моль/л	$\text{SiO}_3^{2-}, \text{SiF}_6^{2-}, \text{IO}_3^-$ (1-а підгрупа)
		$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{As}(\text{OH})_4^-, \text{AsO}_4^{3-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{IO}_3^-$ (2-а підгрупа)
2	$c(\text{BaAc}_2) = 0,5$ моль/л	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{B}(\text{OH})_4^-$
3	$c(\text{CdAc}_2) = 0,5$ моль/л	$\text{S}^{2-}, \text{B}(\text{OH})_4^-$
4	AgAc , насичений	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SCN}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$
5	-	$\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-$

Лабораторна робота № 11. Реакції аніонів.

11.1. Попередні випробування

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

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

11.1.3. Проби на присутність аніонів-відновників.

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

б) До 3-4 крапель розчину, що підкислений рівним об'ємом розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, додайте 1-2 краплі розчину KMnO_4

Якщо KMnO_4 знебарвлюється, то можлива присутність іонів SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- та Br^- . Останні, окиснюючись, переходять відповідно у I_2 та Br_2 , і з'являється відповідне забарвлення.

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

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

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

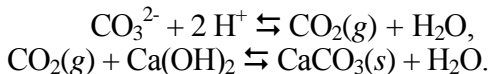
11.2. Реакції іона борату $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

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

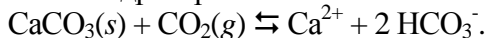
11.2.2. Декілька крапель розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ випарте у чашці насухо, змочіть краплею концентрованої H_2SO_4 , додайте CH_3OH й підпаліть. Утворюється борно-метиловий ефір, що забарвлює край полум'я у зелений колір.

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

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



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



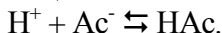
Підкислюючи розчин із SO_3^{2-} чи $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, утворюємо $\text{SO}_2(\text{g})$, від якого вапняна води також мутніє. Тому ці іони попередньо окиснюють у лужному середовищі до SO_4^{2-} , або перед підкисленням уводять розчин H_2O_2 (масова частка 3 %).

У пробірку з газовідвідною трубкою вмістіть декілька крапель розчину Na_2CO_3 та рівний об'єм розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л.

Пробірку закрийте пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої введено в іншу пробірку з вапняною водою. Опишіть Ваші спостереження?

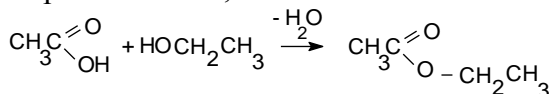
11.4. Реакції іона ацетату, CH_3COO^- .

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



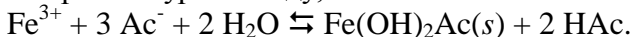
11.4.2. У пробірку вмістіть 3-4 краплі розчину NaAc , додайте 3-4 краплі концентрованої H_2SO_4 й рівний об'єм етанолу, нагрійте на водяній бані 2-3 хв. й швидко вилийте суміш у стакан із холодною дистильованою водою. Спостерігайте за виглядом та запахом компонентів суміші.

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



11.4.3. У пробірку вмістіть 2-3 краплі розчину NaAc , додайте рівний об'єм розчину FeCl_3 , розведіть у 2-3 рази дистильованою водою і нагрійте.

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



11.5. Реакції іона тїоціанату, SCN^- .

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

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

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

11.5.2. Реакція Fe^{3+} з тіоціанатом. Пригадайте дослід 6.1.3.

11.5.3. Руйнування іона SCN^- прожаруванням. Вмістіть у чашку декілька кристаликів KSCN й ретельно прожарте. Охолодіть, розчиніть у воді й пробою з FeCl_3 впевніться, що іон SCN^- повністю відсутній.

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

11.6.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки додайте по декілька крапель розчину Na_2SiO_3 та додайте у них розчини відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Випробуйте розчинність осадів у розчинах із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.6.2. Осадження гелю силіцієвої кислоти. Розведіть водою декілька крапель розчину Na_2SiO_3 , додайте рівний об'єм розчину NH_4Cl й нагрійте на киплячій водяній бані. Відзначте зовнішній вигляд осаду та випробуйте його розчинність у розчинах із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та $c(\text{NaOH}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.6.3. Реакція з молібдатом амонію та бензидином. На білу крапельну пластинку нанесіть по краплі розчинів Na_2SiO_3 , льодяної оцтової кислоти та молібденової рідини, перемішайте. Додайте 1-2 краплі розчину бензидину й надлишок сухого NaAc. Знову перемішайте, відзначте зміну кольору. Щоб порівняти, якісно зробіть контрольний дослід – із тими ж реаكتивами, але без Na_2SiO_3 .

Пояснюючи цей процес, майте на увазі, що: (а) силікат та молібдат утворюють у кислому середовищі силікомолібденову гетерополікислоту, $\text{H}_8\{\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6\}$; (б) окисні властивості молібдену (VI) у цій сполуці вищі, ніж у вихідному молібдаті, й вона окиснює бензидин до синього продукту, як у досліді 4.3.3; (в) гетерополікислота відновлюється до синього продукту, що містить як молібден (VI), так і молібден (V), склад точно невідомий.

11.7. Реакції іона гексафторосилікату, SiF_6^{2-} .

11.7.1. Відношення до групових реагентів. Вмістіть у 4 пробірки по декілька крапель розчину Na_2SiF_6 , додайте у них розчини відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Випробуйте розчинність осадів у розчині з $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій і розрахуйте їх константи рівноваги.

11.7.2. Реакція з розчином амоніаку. Змішайте у пробірці розчини Na_2SiF_6 та NH_3 . Чи знайомий Вам зовнішній вигляд осаду? Запишіть рівняння реакції.

11.8. Реакції іона нітриту, NO_2^- .

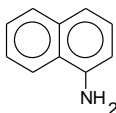
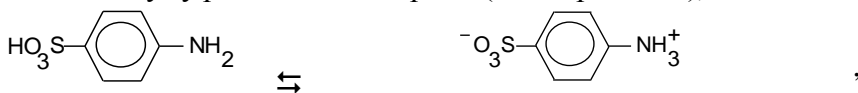
11.8.1. Відношення до групових реагентів. Випробуйте, чи утворюються осадки у сумішах розчину NaNO_2 та розчинів відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc ?

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

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

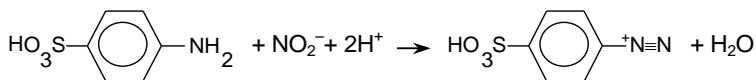
11.8.3. Реакція Грісса. У пробірку із 1 краплею розчину $c(\text{NaNO}_2) = 2$ моль/л, додайте 10 крапель дистильованої води. До 1 краплі розведеного розчину додайте 3-5 крапель розчину HAc та 10 крапель реактиву Грісса. Перемішайте, відзначте забарвлення розчину.

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

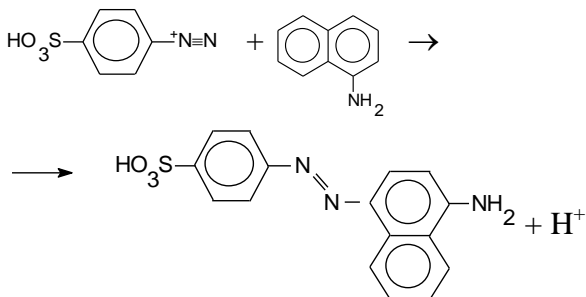


У цій дуже чутливій реакції та α -нафтиламіну,

сульфанілову кислоту діазотують, утворюючи діазоній-іон,



який азосполучують із α -нафтиламіном,

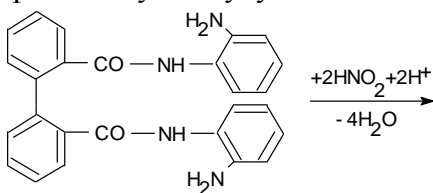


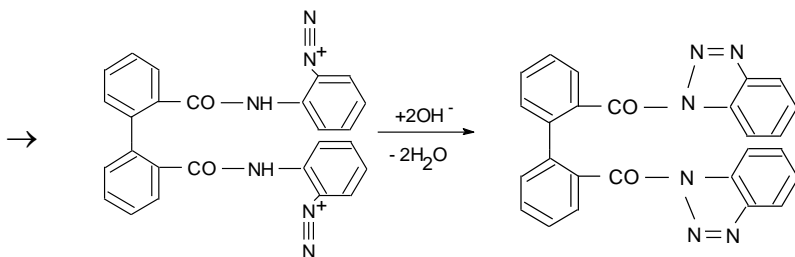
Утворюється азобарвник рожевого кольору.

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

11.8.4. Відокремлення NO_2^- , що заважає виявленню NO_3^- , найзручніше здійснювати реактивом Мартинченко-Красовицького (о-аміноанілідом дифенової кислоти), що має назву «нітритон».

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



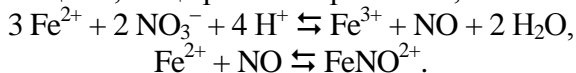


Візьміть у пробірку 5 крапель розведеного (як у досліді 11.8.3) розчину NaNO_2 , підкисліть його краплею розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л і додайте розчин реагенту у сірчаній кислоті до повного осадження. Додайте розчин NaOH до лужного середовища, відокремте осад центрифугою й упевніться (за реакцією 11.8.3), що NO_2^- вилучено повністю.

11.9. Реакції іона нітрату, NO_3^- .

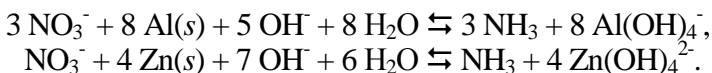
11.9.1. Відношення до групових реагентів. Випробуйте, чи утворюються осад, змішуючи розчин NaNO_3 та розчини відповідно CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc .

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



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

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



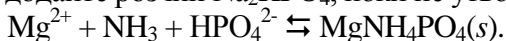
За запахом або за посинінням лакмусового паперу виявить NH_3 . Природно, що вихідні реагенти не повинні містити солей амонію.

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

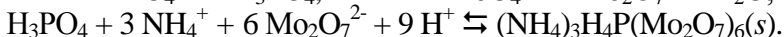
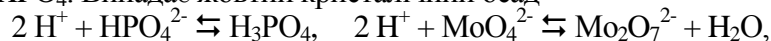
11.10.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки вмістіть по декілька крапель розчину Na_2SiF_6 та додайте відповідно розчини CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc . Випробуйте розчинність осадів у розчинах із $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та з $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л.

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

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



11.10.3. У пробірку вмістіть 5-6 крапель молібденової рідини, нагрійте до $\approx 40^\circ\text{C}$ та, перемішуючи, додайте 1-2 краплі розчину Na_2HPO_4 . Випадає жовтий кристалічний осад



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

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

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

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

Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

11.11.2. Утворення сульфїду арсену (III), $As_2S_3(s)$. До 2-3 крапель розчину $NaAs(OH)_4$ у пробірці додайте рівний об'єм розчину Na_2S , перемішайте. Осад не утворюється. Підкисліть розчином із $c(HCl) = 3$ моль/л. Відзначте колір осаду, що поступово утворюється.

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

11.11.3. Реакція з солями купруму (II). У пробірку вмістіть 1 краплю розчину $Cu(NO_3)_2$, налейте доверху воду, перемішайте. Відберіть в іншу пробірку 3-4 краплі розведеного розчину, додайте 1 краплю розчину з $c(NaOH) = 3$ моль/л, 2 краплі розчину $NaAs(OH)_4$, нагрійте протягом декількох хвилин на водяній бані. Випадає червоний осад $Cu_2O(s)$.

Запишіть рівняння реакцій, знайдіть відповідний $Ig K$.

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

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

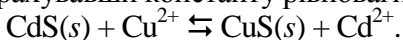
Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте їх константи рівноваги.

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

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

11.13. Реакції іона сульфїду, S^{2-} .

11.13.1. Відношення до групових реагентів. У 4 пробірки вмістіть по декілька крапель розчину Na_2S та додайте відповідно розчини $CaAc_2$, $BaAc_2$, $CdAc_2$ та $AgAc$. Де утворюються осади й якого кольору? Подійте на осад $CdS(s)$ розчином $Cu(NO_3)_2$. Поясніть зміну кольору осаду, підрахувавши константу рівноваги для реакції

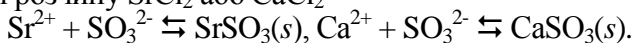


11.13.2. Утворення газоподібного $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$. До декількох крапель розчину Na_2S додайте розчин із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, струсіть, внесіть (не торкаючись стінок!) смужку фільтрувального паперу, змочену розчином $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Якщо потрібно, підігрійте. Спостерігайте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

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

11.14. Реакції іона сульфїту, SO_3^{2-} .

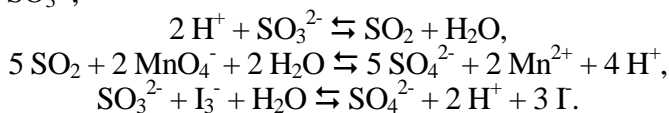
11.14.1. У пробірку з 2-3 краплями розчину Na_2SO_3 додайте рівний об'єм розчину SrCl_2 або CaCl_2



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

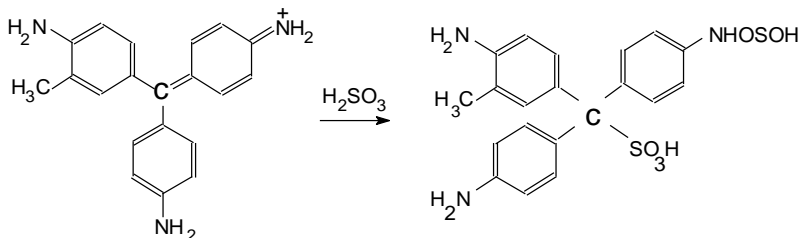


11.14.2. В одну пробірку вмістіть 1-2 краплі розчину KMnO_4 , додайте 3-4 краплі розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л й по краплях розчин Na_2SO_3 , аж поки суміш не знебарвиться. В іншу пробірку вмістіть 1-2 краплі розчину KI_3 , 1 краплю розчину крохмалю й по краплях розчин Na_2SO_3 , аж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



Розрахуйте константи рівноваги наведених реакцій.

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

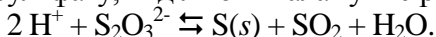


11.14.4. Приклад несумісності аніонів у розчині. У пробірку внесіть декілька кристаликів Na_2SO_3 , трохи розчину Na_2S , перемішайте. Додайте рівний об'єм розчину з $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, щоб, перемішавши, здобути кислий розчин. Перемішавши, спостерігаємо поступове помутніння (білого кольору),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

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

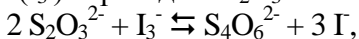
11.15. Реакції іона тіосульфату, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

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

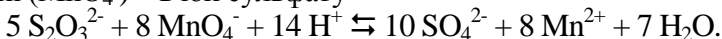


11.15.2. В одну пробірку до 2-3 крапель розчину KI_3 додають 2-3 краплі розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В іншу пробірку додають 1-2 краплі розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, 2-3 краплі розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ й краплю розчину KMnO_4 . Спостерігають знебарвлення.

Слабкі окисники (I_3^-) переводять $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в іон тетратіонату



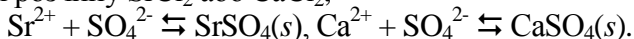
а сильні (MnO_4^-) – в іон сульфату



Обчисліть константи наведених реакцій.

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

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



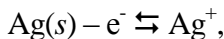
Додаючи розчин із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л, дослідіть розчинність осаду.

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

11.16.3. Реакція на «сірчану печінь». У порцеляновому тиглі змішайте суху сіль Na_2SO_4 із потрібною кількістю KNaCO_3 та з порошком деревного вугілля (або цукру). Закрийте тигель кришкою, щоб утруднити доступ кисню і ретельно прожарте його на газовому пальнику до топлення. Охолодивши, відокремте шматочок стопу,

покладіть на попередньо очищену поверхню срібної пластинки або монети й змочіть краплею води. Після 3-5 хв. відокремте стоп і розгляньте поверхню монети.

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

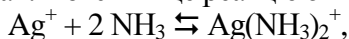


бере участь кисень повітря, і в результаті утворюється плівка Ag_2S .

11.17. Реакції іона хлориду, Cl^-

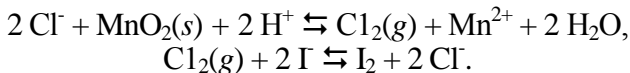
11.17.1. Відношення до групових реактивів. Використавши розчин NaCl , упевніться, що з групових реактивів тільки солі Ag^+ утворюють осад із Cl^- . Пригадайте властивості $\text{AgCl}(s)$ (досліди 1.1.2 та 1.1.3).

11.17.2. Відношення до реактиву Фаургольта. Осад $\text{AgCl}(s)$ промийте й розділіть на 2 пробірки. До 1-ї додайте 20 крапель розчину з $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л, до 2-ї – такий же об'єм реактиву Фаургольта (з $c(\text{AgNO}_3) = 0,01$ моль/л, $c(\text{NH}_3) = 0,25$ моль/л). Відокремте розчини від осаду (якщо останній залишився) й утворіть у них кисле середовище, додавши HNO_3 . Порівняйте кількість осаду, що випадає в обох випадках. Поясніть це реакцією



що обумовлює Ag^+ -буферні властивості реактиву Фаургольта. Розрахуйте розчинність $\text{AgCl}(s)$ у обох пробірках, використовуючи реакцію між осадом і розчином, у якому утворюється переважаючий комплекс $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

11.17.3. Окиснення іона Cl^- . У пробірку вмістіть 4-5 крапель розчину NaCl , додайте 2-3 краплі концентрованої H_2SO_4 , трохи $\text{MnO}_2(s)$ і нагрійте (під тягою!). До отвору пробірки піднесіть вологий іодкрохмальний папір. Виділяється хлор, із характерним запахом,



Іодкрохмальний папір синіє.

11.18. Реакції іона хлорату, ClO_3^-

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

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

11.19. Реакції іона броміду, Br^- .

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

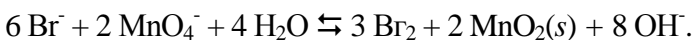
11.19.2. Відношення до реактиву Фаургольта. Здобувши осад $\text{AgBr}(s)$ із розчинів NaBr та AgNO_3 , здійсніть із ним ті ж операції, що й із $\text{AgCl}(s)$ у досліді 11.17.2. Розрахуйте розчинність $\text{AgBr}(s)$ у обох пробірках, використовуючи реакцію між осадом і розчином із переважаючим комплексом $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, й порівняйте її з оцінками розчинності $\text{AgCl}(s)$.

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

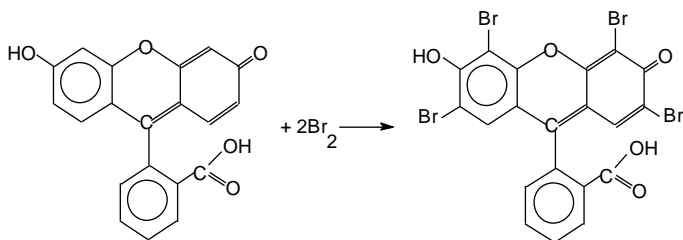
11.19.3. Окиснення іону Br^- . У пробірку вмістіть 5 крапель розчину KBr і стільки ж розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, потім додайте 3-4 краплі хлороформу або чотирихлористого вуглецю і стільки ж хлорної води, закрийте пробірку пробкою і ретельно струсіть. Спостерігайте за забарвленням шару органічного розчинника в жовтогарячий колір



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



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



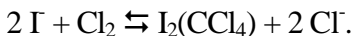
Реакції не заважає іон іодиду, що в цих умовах окиснюється до IO_3^- ,
 $\text{I}^- + 2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{IO}_3^- + 2 \text{OH}^-$.

11.20. Реакції іона іодиду, I^- .

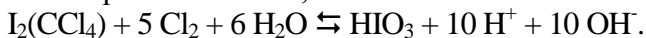
11.20.1. Відношення до групових реактивів. Використавши розчин KI , упевніться, що з групових реактивів тільки солі Ag^+ утворюють осад із аніоном I^- . Випробуйте розчинність $\text{AgI}(\text{s})$ у розчині з $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Випробуйте свій висновок, спробувавши підкислити розчин доданком HNO_3 , як це робили із осадами $\text{AgCl}(\text{s})$ та $\text{AgBr}(\text{s})$. Підтвердіть висновок теоретичними оцінками.

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

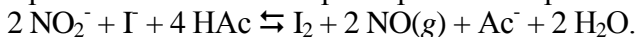
11.20.2. Окиснення іона I^- . (a) У пробірку вмістіть 0,5 мл. дистильованої води, додайте по 1 краплі розчинів із $c(\text{KI}) = 0,5$ моль/л та $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, 5-8 крапель CHCl_3 або CCl_4 . Додайте кілька крапель хлорної води, закрийте пробірку пробкою і сильно струсіть. Спостерігайте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



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



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



11.21. Реакції іона іодату, IO_3^-

11.21.1. Відношення до групових реактивів. Використавши розчин KIO_3 , випробуйте, з якими розчинами групових реактивів –

CaAc_2 , BaAc_2 , CdAc_2 та AgAc – утворюються осаді. Випробуйте розчинність осадів у розчинах із $c(\text{HAc}) = 3$ моль/л, $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л та $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Розрахуйте константи, що відповідають процесам розчинення.

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

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

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

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

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

Запишіть рівняння реакцій.

Лабораторна робота № 12. Аналіз аніонів.

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

Аналіз починаємо з попередніх випробувань за методиками розділу 11.1. Протокол цих проб записуємо в лабораторному журналі

й висновки з нього використовуємо у подальшому аналізі. Ці проби логічно вмістити у загальну звітну карту аналізу аніонів.

Дерево, що відображає подальший аналіз, ми відобразити не будемо – дуже багато аніонів з усіх аналітичних груп воно мало б охопити. Наслідуючи методичні розробки професора Л. П. Адамовича, подамо звітну картку для випадку наявності всіх аніонів, що вивчались у навчальному процесі (табл. 16). У ній попередні випробування не внесено. Подробиці операцій подано в описі лабораторної роботи 11 та у коментарях, що наведено після таблиці. Номери коментарів відповідають номерам операцій у звітній картці.

Коментарі до звітної картки (табл. 16)

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

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

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

4-5. *Виявлення SO_3^{2-} (2-а підгрупа 1-ї групи)*. Додаючи BaCl_2 до підкисленого мінеральною кислотою F3, осаджуймо BaSO_4 , якщо іон SO_4^{2-} попав сюди через часткову розчинність CaSO_4 , або утворився через окиснення інших аніонів, що містять сульфур. Цей осад

відкидаємо, а до розчину додаємо H_2O_2 , що окиснює SO_3^{2-} до SO_4^{2-} . Нагріваємо, руйнуючи надлишок H_2O_2 . Утворена тепер каламуть може містити BaSO_4 , тоді наявний SO_3^{2-} .

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

7. *Виявлення PO_4^{3-} .* 5 крапель F3 + 10 крапель молібденової рідини нагріваємо до $\approx 40^\circ\text{C}$ й потremo стінки пробірки скляною паличкою. Жовтий кристалічний осад свідчить про наявність PO_4^{3-} . Аналогічний осад із AsO_4^{3-} не утворюється, бо арсен маскуємо у стійкий комплекс із іонами тартрату. Іони SO_3^{2-} чи $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ відновлюють осад до «молібденової сині».

Таблиця 16

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

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
1	P0 + K ₂ CrO ₄	H ₂ SO ₄ , 3 моль/л	CO ₂ ↑, P білий у поглина- чі із роз- чином Ca(OH) ₂	CO ₃ ²⁻	CaCO ₃	-
2	F0	CaAc ₂	P білий	Є 1-а група	CaSiO ₃ , CaCO ₃ , CaSiF ₆ , CaSO ₃ , CaSO ₄ , Ca(IO ₃) ₂ , Ca ₃ (AsO ₄) ₂ , CaHPO ₄ , Ca ₅ OH(PO ₄) ₃ , Ca ₄ (OH) ₂ (PO ₄) ₆	
3	P2	НАс, 3 моль/л	P лиши- вся	Є 1-а підг- рупа	CaSiO ₃ , CaSiF ₆ , CaSO ₄ , H ₂ SiO ₃ , Ca(IO ₃) ₂	SO ₂ , As(OH) ₃ , HAsO ₄ ⁻ , HPO ₄ ⁻ , H ₂ SiO ₃ , IO ₃ ⁻
4	pF3 + HCl	BaCl ₂	P білий	-	BaSO ₄	SO ₂
5	pF4	H ₂ O ₂ , t°	P білий	SO ₃ ²⁻	BaSO ₄	SO ₂
6	pF3 + HCl, 3 моль/л	Na ₂ S	P жовтий	As(OH) ₃ ⁻	As ₂ S ₃	-
7	pF3 + HNO ₃ , конц.	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + (NH ₄) ₂ Mo O ₄	P жовтий	PO ₄ ³⁻	(NH ₄) ₃ H ₄ P(M o ₂ O ₇) ₆	

Таблиця 16 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчи-
8	pF3 + HNO ₃ , конц.	(NH ₄) ₂ MoO ₄	Р жовтий	AsO ₄ ³⁻ , якщо не було	(NH ₄) ₃ H ₄ As(Mo ₂ O ₇) ₆	
9	P8	NH ₃	F	-	-	AsO ₄ ³⁻ , PO ₄ ³⁻
10	F9	MgCl ₂	Р білий	-	Mg(NH ₄)PO ₄ , Mg(NH ₄)AsO ₄	-
11	P10	HCl + KI + CCl ₄	фіолетовий шар CCl ₄	AsO ₄ ³⁻		I ₂
12	P3	HCl, 3 моль/л	Р → F (частково)		H ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , Ca(IO ₃) ₂	SiF ₆ ²⁻ , IO ₃ ⁻
13	pF12	NaAc	Р білий	SiF ₆ ²⁻	CaSiF ₆	
14	P12	HCl, конц.	Р → F (частково)	-	H ₂ SiO ₃ (гель)	H ₂ SiO ₃ (золь), IO ₃ ⁻
15	pF14	Na ₂ SO ₃ + CCl ₄	фіолетовий шар CCl ₄	IO ₃ ⁻		I ₂ , I ₃ ⁻
16	P14 + F14	t ≈ 150°C				
17	P16	HCl, 3 моль/л	Р білий	-	SiO ₂	
18	P17	KNaCO ₃ , t ^o	топлення		Na ₂ SiO ₃	
19	P18	H ₂ O	вилуговування			SiO ₂

Таблиця 16 (продовження)

20	F19	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ + бензидин	Р синій	$\boxed{\text{SiO}_3^{2-}}$	молібденова синь + бензи- динова синь	-
21	F2	BaAc_2	Р жовт.	Є 2-а гру- па	BaCrO_4 , BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{BO}_3)_2$	3 – 5 групи, $\text{B}(\text{OH})_4^-$
22	pF0	висушити + H_2SO_4 , конц. + CH_3OH	зелене полум'я	$\boxed{\text{B}(\text{OH})_4^-}$		$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$
23	P21	HCl , 3 моль/л	Р → F (частко- во)	-	BaSO_4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
24	pF23	Перевірина реакція на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, за 4.3.3 чи 4.3.4.				
25	P23	Перевірина реакція на SO_4^{2-} , за 11.9.				
26	F21	CdAc_2	Р жовт.	Є 3-а гру- па	CdS , $\text{Cd}(\text{BO}_2)_2$	4, 5 групи
27	pF26	CuSO_4	Р жовтий → Р чорн.	$\boxed{\text{S}^{2-}}$	CuS	-
28	pF26 + HCl	$\text{I}_2 + \text{KI}$	знебарв- лення	$\boxed{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$		$\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$
		FeCl_3	F фіоле- товий (забарв- лення нестійке)	$\boxed{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$		$\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$
26 а	F26	H_2SO_4 , 3 моль/л, t°	$\text{SO}_2 \uparrow, \text{S} \downarrow$		SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- , 5-а група	
29	F26 або F26а	AgNO_3	Р білий	-	AgSCN , AgCl , AgBr ,	5-а група + NO_3^-

Таблиця 16 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
30	pP29	NaCl, конц.			AgSCN, AgCl, AgBr, AgI	SCN ⁻ , Cl ⁻ ,
31	F30	FeCl ₃	F рожевий	$\boxed{\text{SCN}^-}$		FeSCN ²⁺
32	P29	прожарити			Ag, AgCl, AgBr, AgI	
33	P32	H ₂ SO ₄ , 3 моль/л + Zn	P білий → P чорний	-	Ag, Zn	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , Zn ²⁺ , SO ₄ ²⁻
Якщо SCN ⁻ не виявлено, то операції 34-38 здійснюють безпосередньо з F26 (якщо S ₂ O ₃ ²⁻ відсутній), або із F26а.						
34	pF33	Cl ₂ + CCl ₄	фіолетовий шар CCl ₄	$\boxed{\text{I}^-}$		I ₂
35	F34	надлишок Cl ₂	жовтий шар CCl ₄	$\boxed{\text{Br}^-}$		Br ₂
36	pF33	AgNO ₃	P білий		AgCl, AgBr, AgI	
37	P36	NH ₃ або розчин Фарургольта	P → F (частково)	Є Cl ⁻ ?	AgBr, AgI	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ , Cl ⁻
38	F37	HNO ₃ , 3 моль/л	P, біла каламуть	$\boxed{\text{Cl}^-}$	AgCl	
39	F26	AgAc	P	-	Ag ₂ S ₂ O ₃ , Ag ₂ S, AgSCN, AgCl, AgBr,	5-а група
40	pF39	реактив Грісса	рожеве забарвлення	$\boxed{\text{NO}_2^-}$		азобарвник
Якщо NO ₂ ⁻ виявлено, то						

Таблиця 16 (продовження)

№	Об'єкт	Реактив	Результат	Висновок	Імовірний склад	
					Осаду	Розчину
41	F39	нітритон	Р білий		похідне триазолу	NO_3^- , ClO_3^-
42	pF41	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$	буре кільце	NO_3^-		FeNO^{2+}
43	pF41	NaOH	Р		Ag_2O , $\text{Cd}(\text{OH})_2$	NO_3^- , ClO_3^-
44	pF43	стоп Деварда	$\text{NH}_3 \uparrow$	NO_3^-	Cu	Cl^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$
45	pF44 + HNO_3	AgNO_3	Р білий	ClO_3^-	AgCl	
<p>Якщо в об'єкті не виявлено SO_3^{2-} або $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, а також іонів – окисників (таблиця 12), то операції 48 – 49 здійснюємо безпосередньо з F0, інакше SO_3^{2-} та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окиснюємо, а окисники осаджуємо в операціях 46 та 47.</p>						
46	pF0	H_2O_2 , t°	-	-	-	-
47	pF0 або F46	хлориди (або нітрати) іонів – осадників відповідних	Р	-	-	-
48	pF0 або F46 чи F47	H_2SO_4 , 3 моль/л	запах HAc	Ac^-	-	-
49	pF0 або F46 чи F47	конц. H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	запах складного ефіру	Ac^-	-	-

8-11. Виявлення AsO_4^{3-} . 5 крапель F3 + 10 крапель концентрованої HNO_3 + 10 крапель молібденової рідини нагріймо до $\approx 40^\circ\text{C}$ й

потремо стінки пробірки скляною паличкою. Якщо PO_4^{3-} не виявлено, то жовтий кристалічний осад свідчить про наявність AsO_4^{3-} . Якщо ж PO_4^{3-} виявлено, то F8 переводять у $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)$ та у $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4(s)$. Тільки As (V), якщо він міститься в осаді, здатен у операції 11 окиснити I. Реакції не дає P (V).

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

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

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

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

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

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

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

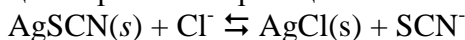
24. *Виявлення* SO_4^{2-} . Оскільки на цьому етапі роботи як нерозчинений може залишитися не тільки осад BaSO_4 , а й, наприклад, SiO_2 , то осад слід перевірити на наявність у ньому сульфур-ру – за реакцією «сірчаної печені», 11.9.3).

25-26. *Осадження 3-ї групи та виявлення* S^{2-} . Жовтий осад, що випадає за операцією 26, є ознакою іона S^{2-} . Щоб це перевірити, осад змочимо краплею розчину CuSO_4 . Осад CdS має змінити колір на чорний. Іон $\text{B}(\text{OH})_4^-$ у цьому осаді не виявляють.

27. *Виявлення* $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Розчин іона I_3^- у цих умовах може знебарвити лише іон $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Утворення нестійкого фіолетового комплексу $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ спостерігаємо, якщо відсутній SCN^- .

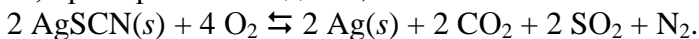
28. *Вилучення* $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Виявивши $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, його руйнуємо у всьому об'ємі F26, нагріваючи останній із розчином H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, поки не зникне запах SO_2 . Сульфур (сірку), що випав, відокремлюємо.

29-31. *Виявлення* SCN^- . Частину розчину, що містить 4-у та 5-у групи аніонів, але без $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, обробляємо надлишком розчину AgNO_3 . Промитий осад струшуємо із насиченим розчином NaCl . Через зміщення рівноваги реакції

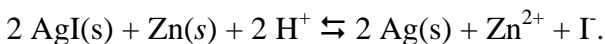


у розчині встановлюється невелика концентрація іонів SCN^- , яку виявляємо за блідо-рожевим забарвленням, коли додають краплю розчину FeCl_3 .

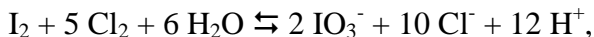
32-33. *Руйнування* SCN^- й *одержання розчину галогенідів*. Оскільки SCN^- заважає виявленню іонів галогенідів, то його слід вилучити, прожарюючи осад P29,



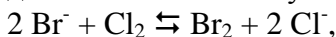
Галогеніди аргентуму в цих умовах стоплюються, не змінюючись хімічно. Якщо надалі стоплену решту осаду піддати дії Zn й H_2SO_4 , то у розчин переходять іони галогенідів, наприклад,



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



а бром окиснюється до елементного стану



забарвлюючи шар CCl₄ у жовтий колір.

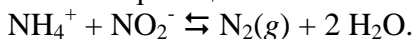
36-38. *Виявлення Cl⁻*. Із суміші AgCl(s) та AgI(s) розчин NH₃ діє лише на AgCl(s) із добуток розчинності, набагато більшим, ніж для AgI(s). Отже, якщо AgBr(s) відсутній, то РЗ6 обробляють розчином із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. Підкислюючи здобутий розчин, каламуть спостерігаємо лише при наявності Cl⁻. Для суміші AgCl(s) та AgBr(s) розчин лише NH₃ як засіб відокремлення непридатний, бо він помітно розчиняє AgBr(s). Тоді вживаємо реактив Фаургольта (Ag⁺ – буферний розчин із переважаючими компонентами Ag(NH₃)₂⁺ та NH₃). Наявність у ньому продукту розчинення, іона Ag(NH₃)₂⁺, послаблює розчинність як AgCl(s), так і AgBr(s). Останній майже не розчиняється, дозволяючи виявити іон Cl⁻ у присутності Br⁻.

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

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

41. *Відокремлення NO₂⁻*, що заважає виявленню NO₃⁻, зручно здійснювати дією реактиву Мартинченко-Красивицького (дослід 11.7.3. Доданок NaOH після реакції осаджує надлишок реагенту,

а у розчині шукаємо NO_3^- та ClO_3^- . Якщо нітритон відсутній, то до F39 додаємо $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ й кип'ятимо протягом 30 хв. При цьому NO_2^- вилучається за реакцією



Проте деякою мірою відбувається й перетворення NO_2^- у NO_3^- ,



тому цей процес не можна вважати за цілком задовільний.

42-45. *Виявлення NO_3^-* . До F41 можна застосувати реакцію «бурого кільця» (дослід 11.6.1). Оскільки F41 порівняно із F0 є вельми розведеним, а реакція не є досить чутливою, то рекомендуємо, випаривши його, попередньо сконцентрувати разів у 5-8 й здійснити ще одну реакцію виявлення NO_3^- через відновлення до NH_3 (дослід 11.6.2). Іон ClO_3^- при цьому відновлюється до Cl^- , який можна виявити описаними вище реакціями (дослід 11.3.1).

46-49. *Виявлення As^-* . Операція 46 подібна до окиснення SO_3^{2-} у операції 5. Інакше запах $\text{SO}_2(\text{g})$ заважатиме виявленню продуктів As^- за їх запахом. Окисники небезпечні, бо можуть руйнувати реагенти для реакцій визначення As^- (особливо з $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у середовищі концентрованої H_2SO_4 у операції 49). Звичайно, осаджуючи іони, що заважають, маємо додавати (до повноти процесу) не ацетати відповідних катіонів, а хлориди чи (якщо хлориди відсутні у лабораторії) нітрати. Операції 48 та 49 здійснюємо, як описано у дослідях 11.4.1 та 11.4.2.

ПИТАННЯ ДО КОЛОКВІУМУ ЗА ТЕМОЮ «ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ»

Відповідаючи на запитання, наводьте, де необхідно, рівняння реакцій та теоретичні обґрунтування на їх основі.

Кислотно-основна схема систематичного аналізу катіонів

- 1) Що таке груповий реактив?
- 2) Які реагенти називають селективними, специфічними?
- 3) Що таке проба на повноту осадження? Чому вона потрібна?
- 4) Який реактив є груповим на 1-у аналітичну групу? Чому не NaCl або NH₄Cl?
- 5) Черговість випадіння осадів хлоридів 1-ї аналітичної групи катіонів.
- 6) Вибір концентрації групового реагенту.
- 7) Чи можливо практично повністю осадити катіон Pb²⁺ дією HCl?
- 8) Як виконують реакцію відкриття Pb²⁺ дією KI?
- 9) Як вилучити PbCl₂(s) з осаду хлоридів катіонів 1-ї групи?
- 10) Про що свідчить повне розчинення осаду хлоридів аргентуму, меркурію(I) та плюмбуму при вилученні з нього PbCl₂(s)?
- 11) На чому ґрунтується розчинення осаду AgCl(s) в розчині амоніаку?
- 12) Що відбудеться при дії розчину амоніаку на осад Hg₂Cl₂(s)?
- 13) З осаду хлоридів 1-ї групи вилучили хлорид плюмбуму. Залишок повністю розчиняється в розчині амоніаку? Що наявно в системі?
- 14) Як руйнують комплекс аргентуму з амоніаком? Що при цьому спостерігається?
- 15) Довести розрахунками, що, розводячи розчин AgCl(s) у концентрованій HCl, знову одержуємо осад AgCl(s).
- 16) Які ускладнення в аналізі викликає велика концентрація іонів хлориду?
- 17) Які ускладнення викликає іон Hg₂²⁺ у досліджуваному розчині?
- 18) Чи можливо використовувати іони сульфідів, щоб виявити катіон Pb²⁺? Чи не заважатиме утворення Ag₂S(s)?
- 19) Яка порівняна розчинність сульфатів різних катіонів 2-ї групи?
- 20) Як знизити розчинність сульфату кальцію?
- 21) Як переводять у розчин сульфати катіонів 2-ї групи?

- 22) Як розчиняють карбонати катіонів 2-ї групи?
- 23) Яким реактивом виявляють Ba^{2+} при наявності Sr^{2+} і Ca^{2+} ?
- 24) Які умови практично повного осадження $\text{BaCrO}_4(\text{s})$ дією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
- 25) Чому усувають катіон Ba^{2+} перед виявленням Sr^{2+} та Ca^{2+} ?
- 26) Чому при дії «гіпсової води» на катіон Sr^{2+} утворюється не осад, а лише «каламуть» SrSO_4 ?
- 27) Як виконують мікрокристалоскопічну реакцію на катіон Ca^{2+} ?
- 28) Як усунути Pb^{2+} з осаду сульфатів катіонів 2-ї групи?
- 29) Чому слід усунути сульфат п्लомбуму осаду сульфатів 1-ї та 2-ї груп?
- 30) Для чого, осаджуючи сульфати Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} , додають етанол?
- 31) Реакції відокремлення та виявлення катіонів 1-ї та 2-ї груп.
- 32) Як проводити аналіз, якщо «задача» містить осад? Які можуть виникнути ускладнення?
- 33) Який із осадів випаде першим, якщо змішати:
 - а) розчин із $c(\Gamma) = 0,1$ моль/л та $c(\text{Cl}^-) = 0,3$ моль/л із розчином $c(\text{AgNO}_3) = 1,0$ моль/л;
 - б) розчин із $c(\text{Ag}^+) = 0,1$ моль/л та $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,3$ моль/л із розчином $c(\text{HCl}) = 1,0$ моль/л;
 - в) розчин із $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,3$ моль/л та $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,1$ моль/л із розчином $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л;
 - г) розчин із $c(\text{Ag}^+) = 0,01$ моль/л та $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,1$ моль/л із розчином $c(\text{KI}) = 1,0$ моль/л.
- 34) Яка властивість гідроксидів катіонів 3-ї групи дозволила виділити їх в окрему аналітичну групу?
- 35) Для яких катіонів 3-ї групи характерні окисно-відновні перетворення?
- 36) Які аніони утворюються при окисненні Cr^{3+} у лужному середовищі? У кислому середовищі?
- 37) Як отримують $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ та $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s})$ із розчину алюмінату та станату?
- 38) Яким реактивом відокремлюють Zn^{2+} від інших катіонів 3-ї групи?

- 39) Чому перед реакцією на хром з бензидином необхідно розчин, оброблений лугом і пероксидом водню, нагрівати, поки не припиниться виділення кисню?
- 40) Про що свідчить відсутність забарвлення розчину суміші катіонів 3-ї групи?
- 41) В якому середовищі виявляють іон цинку дією дитизону?
- 42) Чому, виявляючи цинк дією $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$, додають дуже розведений розчин CoCl_2 ?
- 43) З якою метою, виявляючи Al^{3+} алізарином крапельним методом, додають $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
- 44) Які властивості гідроксидів 4-ї групи?
- 45) Чому, розділяючи катіони 3-ї та 4-ї груп, крім надлишку лугу, рекомендують додати пероксид водню?
- 46) На чому базується відокремлення Mg^{2+} від інших катіонів 4-ї групи?
- 47) Яка властивість сполук $\text{Sb}(\text{III})$ та $\text{Sb}(\text{V})$ є основою їх виявлення?
- 48) Які катіони 4-ї групи можливо виявити, вживаючи окисно-відновні реакції?
- 49) Які катіони 4-ї групи можливо виявити дробним методом?
- 50) При дії лугів на суміш катіонів 4-ї групи випав білий осад. Які катіони були відсутні у розчині?
- 51) Яка роль H_2O_2 при розчиненні $\text{MnO}(\text{OH})_2(\text{s})$ у розведених розчинах?
- 52) Яка роль нітрату аргентуму при окисненні Mn^{2+} пероксодисульфатом амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$?
- 53) Який іон утвориться при реакціях Mn^{2+} із сильними окисниками у кислому середовищі? Яке його забарвлення?
- 54) Як розділити суміш: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ?
- 55) Дією якого реагенту можна розділити основні солі $\text{Bi}(\text{III})$ та $\text{Sb}(\text{III})$?
- 56) За якою властивістю катіони 5-ї групи виділяють в окрему групу?
- 57) Чому амінокомплекс $\text{Co}(\text{III})$ утворюється лише при значному надлишку амоніаку?
- 58) В який колір забарвлено амоніакати катіонів 5-ї групи?

- 59) Що відбудеться при підкисленні амінокомплексу Cu (II)? Як при цьому зміниться забарвлення розчину?
- 60) Яким реактивом можливо осадити іони купруму як їх сульфід?
- 61) Які умови утворення комплексу $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$?
- 62) Який характер взаємодії солей ртуті (II) з іодидом калію?
- 63) Дією концентрованого розчину амоніаку на суміш катіонів 5-ї групи отримано безбарвний розчин. Які катіони відсутні у суміші?
- 64) Якими реагентами можливо розділити такі катіони: Zn^{2+} та Cu^{2+} ; Al^{3+} та Ni^{2+} ; Mg^{2+} та Cd^{2+} ; Mg^{2+} та Fe^{3+} ; Cu^{2+} та Cd^{2+} ?
- 65) Які катіони можуть бути в аналізованій суміші, якщо розчиняючи її у воді, утворюється білий осад?
- 66) Діючи на суміш катіонів 3-5 груп надлишку лугу та пероксиду водню, утворився чорно-білий осад. Які катіони могли це спричинити?
- 67) Як розчинити осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$?
- 68) Чим відрізняється 4-а група катіонів кислотно-основної класифікації від інших груп?
- 69) Чому, виявляючи K^+ гідротартратом натрію, необхідне нейтральне середовище?
- 70) Чи можливо катіон K^+ осадити винною кислотою практично повністю?
- 71) Чи можливо виявити катіон K^+ при наявності катіона NH_4^+ ?
- 72) Чи можливо виявити катіон Na^+ при наявності катіона NH_4^+ ?
- 73) Яка з реакцій виявлення катіона NH_4^+ є специфічною?
- 74) Чому, виявляючи NH_4^+ через виділення NH_3 , слід нагріти розчин й змочити індикаторний папір?
- 75) Які реактиви використовують, щоб виявити K^+ ?
- 76) Як виявляють Na^+ дією UO_2Ac_2 мікрокристалоскопічним методом?
- 77) Чому, аналізуючи суміш катіонів 6-ї групи, спочатку виявляють катіон NH_4^+ ?
- 78) Як усунути катіон NH_4^+ із аналізованого розчину?
- 79) Як перевірити, чи повністю усунуто іон NH_4^+ ?
- 80) Схема аналізу суміші катіонів 1-2 аналітичних груп.
- 81) Схема аналізу суміші катіонів 3-ї аналітичної групи.

82) Схема аналізу суміші 4-5 аналітичних груп.

Інші схеми систематичного аналізу катіонів

83) Сірководнева схема систематичного аналізу катіонів

а) назвіть групові реагенти і склад груп;

б) які властивості об'єднують катіони у групи?

84) Фосфатно-амоніакова схема систематичного аналізу катіонів

а) назвіть групові реагенти і склад груп;

б) які властивості об'єднують катіони у групи?

85) Які переваги та недоліки кислотно-основної, сірководневої та фосфатно-амоніакової схем систематичного аналізу?

86) Які органічні реагенти застосовують у якісному аналізі катіонів?

87) За якими реакціями виявляють катіони дробним методом?

Систематичний якісний аналіз аніонів

88) Які особливості якісного аналізу аніонів порівняно з аналізом катіонів?

89) Назвіть групові реагенти і склад груп систематичного аналізу аніонів.

90) Що таке «водяна витяжка» і «содова витяжка»?

91) Попередні випробування на присутність окисників, відновників, летких та нестійких сполук. Їх необхідність та суть.

92) Схема аналізу суміші аніонів 1-ї аналітичної групи.

93) Схема аналізу суміші аніонів 2 та 3-ї аналітичних груп.

94) Схема аналізу суміші аніонів 4 та 5-ї аналітичних груп.

95) За якими реакціями виявляють аніони CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; CrO_4^{2-} ; VO_2^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ; NO_2^- ; NO_3^- . Обґрунтуйте їх умови.

96) Які аніони перешкоджають виявленню PO_4^{3-} за реакцією з молібдатом амонію дробним методом?

97) Які аніони можна виявити реакцією «сірчане печиво»? Як її застосувати, щоб виявити іон SO_4^{2-} .

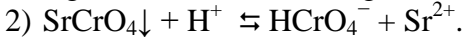
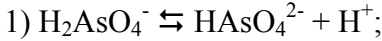
98) Чому іон I^- окиснюється хлорною водою до IO_3^- , а Br^- - іон не окиснюється до BrO_3^- ?

99) Який склад реактивів Фаургольта та Грісса? Які продукти реакцій?

МОДУЛЬ 1.

Приклади розв'язання задач

1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:

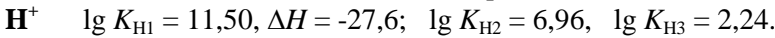


Розв'язок:



Це константа дисоціації мишякової кислоти за другим ступенем. З таблиць констант знаходимо:

AsO_4^{3-} , арсенат-іон



Враховуємо зв'язок між константами дисоціації та константами протонування:

$$K_{a2} = K_{\text{H2}}^{-1} = 10^{-6,96}$$

$$\text{ЗДМ: } K_{a2} = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}.$$

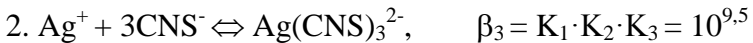


Рівновага складається з двох процесів:

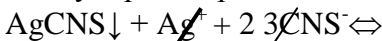
1) Рівновага розчинення осаду з константою добутку розчинності



2) рівновага комплексоутворення з загальною константою β_3



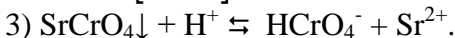
Сумарний процес:



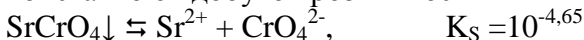
(константа сумарного процесу дорівнює добутку

~~$K_S \cdot \beta_3 = 10^{-11,97} \cdot 10^{9,5} = 10^{-2,47}$)~~

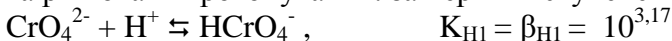
ЗДМ:
$$\frac{[\text{Ag}(\text{CNS})_3^{2-}]}{[\text{CNS}^-]^2}$$



Це рівняння складається з: рівноваги розчинення осаду з константою «добуток розчинності»



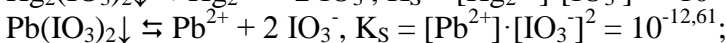
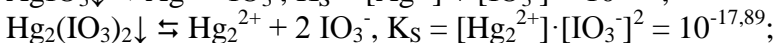
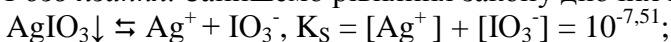
та рівноваги протонування: за першим ступенем



$$\begin{aligned} \text{SrCrO}_4 \downarrow + \text{H}^+ &\rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{Sr}^{2+}, \quad K_S \cdot K_{H1} = 10^{-4,65} \cdot 10^{3,17} = \\ &= 10^{-1,48} = \frac{[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{Sr}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

2. Який з осадів випаде першим, якщо осаджувати суміш катіонів однакових концентрацій, $c = 0,1$ моль/л, (Ag^+ ; Hg_2^{2+} ; Pb^{2+}) IO_3^- ?

Розв'язання. Запишемо рівняння закону діючих мас



$$[\text{IO}_3^-]_{\text{Ag}^+} = K_S / [\text{Ag}^+] = 10^{-7,51} / 10^{-1} = 10^{-6,51};$$

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{Hg}_2^{2+}} = (K_S / [\text{Hg}_2^{2+}])^{1/2} = (10^{-17,89} / 10^{-1})^{1/2} = 10^{-8,44};$$

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{Pb}^{2+}} = (K_S / [\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = (10^{-12,61} / 10^{-1})^{1/2} = 10^{-5,65}.$$

Відповідь: першим буде випадати $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2 \downarrow$, другим – $\text{AgIO}_3 \downarrow$, третім – $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 \downarrow$.

3. Обчисліть рН насиченого розчину $\text{CO}_2 \uparrow$, якщо його розчинність при 20°C складає $2,2$ г/л.

Дано:

$$S = 2,2 \text{ г/л}$$

рН - ?

Розв'язання. Для розрахунку молярної концентрації використо-

вуємо рівняння: $c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$, де, n – кількість речовини, m –

маса, $M = 44$ – молярна маса, $n = \frac{m}{M}$, V – об'єм розчину

$$n = \frac{2,2}{44} = 0,05, \quad c = \frac{n}{V} = \frac{0,05 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 0,05 \text{ моль/л},$$



C	0.05	-	-
ΔC	-x	+x	+x
[]	0.05-X	X	x

$$\text{ЗДМ: } \frac{x^2}{0,05 - x} = 10^{-6,35};$$

$$x \approx \sqrt{10^{-6,35} \cdot 10^{-1,3}} = \sqrt{10^{-7,65}} = 10^{-3,83},$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-3,83} = 3,83.$$

Відповідь: pH = 3,83.

Задачі для самостійного розв'язання

Вправа 1. Обчисліть логарифми констант рівноваг

- (1) $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + (j-3) \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_j^{3-j}$, для $j = 1-4$;
- (2) $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + (j-2) \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_j^{2-j}$, для $j = 1-4$;
- (3) $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + (j-3) \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_j^{3-j}$, для $j = 1-4$;
- (4) $\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + (j-2) \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_j^{2-j}$, для $j = 1-4$;
- (5) $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + (j-2) \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_j^{2-j}$, для $j = 1-4$;
- (6) $\text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + (j-2) \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_j^{2-j}$, для $j = 1-4$;
- (7) $\text{AgOH}\downarrow + (j-1) \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{OH})_j^{1-j}$, для $j = 1-2$.

Вправа 2. Знайти лінійні комбінації реакцій та величини логарифмів їх констант ЗДМ, що пояснюють такі спостереження:

- 1) $\text{AgCl}(s)$ розчиняється у водянному NH_3 ;
- 2) $\text{PbSO}_4(s)$ розчиняється у розчині NaOH ;
- 3) $\text{BaSO}_4(s)$ перетворюється у $\text{BaCO}_3(s)$ дією розчину Na_2CO_3 ;
- 4) синій розчин $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ переходить у жовтий дією H_2O_2 у лужному середовищі;
- 5) $\text{BiI}_3(s)$ дає жовто-оранжевий розчин із надлишком розчину KI ;
- 6) $\text{HgI}_2(s)$ дає жовто-оранжевий розчин із надлишком розчину KI ;

- 7) білий осад $\text{Bi}(\text{OH})_3(\text{s})$ переходить у чорний дією розчину SnCl_2 у середовищі HCl ;
- 8) із розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ випадає сірий осад дією розчину $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ у суміші HCl й надлишку водяного NH_3 ;
- 9) із розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ випадає сірий осад дією розчину H_2O_2 у суміші HCl й надлишку водяного NH_3 ;
- 10) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ розчиняється у водяному NH_3 ;
- 11) із суміші розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та KI випадає забарвлений осад, а з розчину можна вилучити I_2 у розчинник CCl_4 , що не змішується із водою і I_2 у якому дає фіолетовий розчин.

Вправа 3. Обчисліть рН розчинів:

- 1) фосфатної кислоти, H_3PO_4 , якщо $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,010$ моль/л;
- 2) гідрогенсульфіду (сірководневої кислоти), H_2S , якщо $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,10$ моль/л;
- 3) розчину CO_2 (вугільної кислоти), $c(\text{CO}_2) = 0,10$ моль/л;
- 4) розчину SO_2 (сірчистої кислоти), $c(\text{SO}_2) = 0,10$ моль/л;
- 5) цитринової (лимонної) кислоти, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, або H_3L , $c(\text{H}_3\text{L}) = 0,010$ моль/л;
- 6) амоніаку, NH_3 , якщо $c(\text{NH}_3) = 0,010$ моль/л;
- 7) метиламіну, CH_3NH_2 , $c(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 0,010$ моль/л;
- 8) піридину, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 0,010$ моль/л;
- 9) ацетату натрію (сильної солі), NaAc , $c(\text{Na}^+) = c(\text{Ac}^-) = 0,010$ моль/л;
- 10) формиату натрію (сильної солі), $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCOO}^-) = 0,010$ моль/л.

Вправа 4. Обчисліть за балансом реакцій розчинність у воді, враховуючи кислотно-основні перетворення:

- (1) $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{HCO}_3^-$;
- (2) $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{AgOH} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$;
- (3) $\text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{HCO}_3^-$;
- (4) $\text{PbCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{HCO}_3^-$;
- (5) $\text{ZnS}(\beta) \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{HS}^-$;
- (6) $\text{CaSO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HSO}_3^-$;
- (7) $\text{FeS} \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{HS}^-$;

Вправа 5. До розчину, що містить суміш катіонів:

- 1) (Ag^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+}) з концентрацією $0,01$ моль/л додають аніон-осаджувач – карбонат (CO_3^{2-});

- 2) (Ag^+ , Cu^{2+} , Sr^{2+}) з концентрацією 0,01 моль/л додають аніон-осаджувач – карбонат (CO_3^{2-});
- 3) (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) з концентрацією 0,01 моль/л додають аніон-осаджувач – хлорид (Cl^-);
- 4) (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) з концентрацією 0,01 моль/л додають аніон-осаджувач – фторид (F^-);
- 5) (Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+}) з концентрацією 0,01 моль/л додають аніон-осаджувач – сульфат (SO_4^{2-});

1. Який із катіонів буде осаджуватись першим, другим, третім?
2. Вкажіть концентрації всіх катіонів на момент початку осадження кожного з них.

Вправа 6. Обчислити концентрацію іона:

- (1) $[\text{Fe}^{3+}]$ в 0,01 моль/л розчину FeCl_3 , до якого було додано 0,1 моль KCNS ;
- (2) $[\text{Cd}^{2+}]$ в 0,01 моль/л розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, до якого було додано 0,1 моль KCN ;
- (3) $[\text{Ni}^{2+}]$ в 0,1 моль/л розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, до якого було додано 1,0 моль NH_3 ;
- (4) $[\text{Cu}^{2+}]$ в 0,05 моль/л розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, до якого було додано 1,0 моль NH_3 ;
- (5) $[\text{Hg}^{2+}]$ в 0,1 моль/л розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, до якого було додано 1,0 моль KI .

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ.

МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Теорія похибок і статистична обробка результатів вимірювань

При проведенні експериментальних досліджень вимірювання повторюють кілька (n) разів – отримують паралельні значення вимірюваного параметру: $x_1, x_2 \dots x_n$; (n – число паралельних вимірювань). Ці значення близькі, але не співпадають, вони відрізняються один від одного. Різницю між вимірним значенням x_i і дійсним x_{real} називають **абсолютною похибкою** вимірювання або «абсолютним відхиленням»:

$$\Delta x_i = |x_i - x_{real}| \quad (1)$$

Оскільки відхилення x_i від x_{real} може бути зі знаком «+» або «-» абсолютну похибку обчислюють за модулем (абсолютним значенням). Кожний паралельний дослід має свою характерну абсолютну похибку. Щоб знайти **відносну похибку**, треба абсолютну розділити на значення вимірюваної величини:

$$\Delta x_{відн.} = \Delta x / x_{real} \approx \Delta x / x_i \quad (2)$$

Похибки бувають випадкові і систематичні.

Випадкова похибка – це складова похибки вимірювання, що змінюється випадковим чином при повторних вимірюваннях однієї і тієї ж величини.

Випадкові похибки зобов'язані своїм походженням низці причин, дія яких неоднакова в кожному досліді і не може бути врахована. Вони мають різні значення навіть для вимірювань, виконаних однаково.

Систематична похибка – це складова похибки вимірювання, що залишається постійною або закономірно змінюється при повторних вимірюваннях однієї і тієї ж величини.

Сукупність вимірних значень одного і того ж параметру – це **вибірка** або **ряд**. Якщо вимірні значення розташовані за рангом (зростаючий ряд $X_1 < X_2 < \dots < X_N$ або спадаючий $X_1 > X_2 > \dots > X_N$), такий ряд називають **ранжированим рядом**.

Різницю між найбільшим і найменшим значеннями результатів спостережень називають **розмахом варіювання** ($w = x_{\max} - x_{\min}$). У зростаючому ранжированому ряді це – $w = X_N - X_1$.

Статистичну обробку результатів вимірювань починають із перевірки відповідності даних вибірки функціональної залежності нормального розподілу даних.

У деяких випадках виявляється, що результат одного виміру різко відрізняється від результатів інших вимірів, виконаних при тих же контрольованих умовах. У цьому випадку говорять про грубу похибку (промах у вимірюванні).

Для виявлення грубих промахів у вибірці відомо кілька різних статистичних критеріїв. Найпростіший серед них Q -критерій. Для перевірки крайніх значень у ранжированому ряді розраховують значення $Q_{\text{експеримент}}$ (3) і порівнюють з табличним значенням $Q_{\text{табл}}(n, P)$ (див. табл.1), де n – число паралельних вимірювань у вибірці, P – довірча ймовірність. В аналітичній хімії прийнято використовувати довірчу ймовірність $P = 0,95$. У біології, медицині частіше використовують довірчу ймовірність $P = 0,99$.

$$Q_{\text{експеримент}} = \frac{|X_n - X_{n-1}|}{|X_n - X_1|} \leq Q(n, P) ;$$

$$Q_{\text{експеримент}} = \frac{|X_1 - X_2|}{|X_n - X_1|} \leq Q(n, P) . \quad (3)$$

Якщо у вибірку попадає значення з великою похибкою X_l або X_n – то це вимірне значення видаляють з вибірки і при статистичній обробі не враховують.

Дійсним значенням вимірюваної величини, якщо воно невідоме до вимірювань, вважають **середнє арифметичне** з паралельних значень вимірювань

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} . \quad (4)$$

Таблиця 1

Теоретичні значення Q – критерію. при різних довірчих імовірностях P

n	Q(n. P)		
	P = 0.90	P = 0.95	P = 0.99
3	0.89	0.94	0.99
4	0.68	0.77	0.89
5	0.56	0.64	0.76
6	0.48	0.56	0.70
7	0.43	0.51	0.64
8	0.48	0.55	0.68
9	0.44	0.51	0.64
10	0.41	0.48	0.60

Щоб знайти середнє значення абсолютної похибки, виконують такі обчислення:

- розраховують **дисперсію** значень вимірюваного параметра (рівняння (5, 5a));
- розраховують **стандартне відхилення** (рівняння (6)).

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1} \quad (5)$$

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - 2\bar{x}\sum_{i=1}^n x_i + n(\bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n(\bar{x})^2}{n-1} \quad (5a)$$

$n-1 = f$ – ступінь свободи.

$$s_x = \sqrt{s_x^2} \quad (6)$$

Величину s_x ще називають «**середньоквадратичне відхилення**» або «**середньоквадратична похибка**».

Коли відомі середнє значення і дисперсія, можна використати більш строгий підхід до виявлення грубих помилок –

«промахів». Розраховують з вибірки експериментальних значень вимірюного параметра значення β критерію для $x_k = x_{\max}, x_{\min}$ або X_1, X_n з ранжированого ряду.

$$\beta_{\text{експеримент}} = \frac{(x_k - \bar{x})}{s} \leq \beta(n, \alpha). \quad (7)$$

де, $\alpha = 1 - P$ – імовірність отримати «промах»;

Розраховане значення порівнюють із теоретичним значенням (див. таблицю 2).

У випадку, коли сумнівне значення параметра признається похибкою, його виключають із вибірки і по $n-1$ значенням обчислюють нові значення середнього, дисперсії та стандартного відхилення.

Використовуючи середнє значення і стандартне відхилення формують інтервал (*довірчий інтервал*) значень навколо середньої величини, який з заданою наперед імовірністю ($P = 0,95; 0,99$) накриває дійсне значення вимірюваного параметра. При розрахунках граничних значень довірчого інтервалу використовують рівняння (8):

$$\Delta = \bar{x} \pm \frac{s_x \cdot t(P, n - 1)}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

Значення $t(P, n - 1)$ наведено в таблиці 3. Цей критерій називають « t -критерій Стьюдента». «Стьюдент» – псевдонім англійського математика Госсета.

Таблиця 2

Значення критерію грубої похибки β

n	β		
	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$	$\alpha = 0.001$
2	15.561	77.964	779.696
3	4.969	11.460	36.486
4	3.558	6.530	14.468
5	3.041	5.043	9.432
6	2.777	4.355	7.409
7	2.616	3.963	6.370
8	2.508	3.711	5.733
9	2.431	3.536	5.314
10	2.372	3.409	5.014
11	3.327	3.310	4.791
12	2.291	3.233	4.618
13	2.261	3.170	4.481
14	2.236	3.118	4.369
15	2.215	3.075	4.276
16	2.197	3.038	4.198
17	2.181	3.006	4.131
18	2.168	2.997	4.074
19	2.156	2.953	4.024
20	2.145	2.932	3.979
21	2.135	2.912	3.941
22	2.127	2.895	3.905
23	2.119	2.880	3.874
24	2.112	2.865	3.845
25	2.105	2.852	3.819
26	2.099	2.840	3.796
27	2.094	2.830	3.775
28	2.088	2.820	3.755
29	2.083	2.810	3.737
30	2.079	2.802	3.719
40	2.048	2.742	3.602
60	2.018	2.683	3.402
120	1.988	2.628	3.388
∞	1.960	2.576	3.291

Таблиця 3

Значення t-критерію Стьюдента

f	P				
	0.90	0.95	0.99	0.995	0.999
1	6.3130	12.7060	63.6560	127.6560	636.619
2	2.9200	4.3020	9.9240	14.0890	31.599
3	2.35340	3.1820	5.8400	7.4580	12.924
4	2.13180	2.7760	4.6040	5.5970	8.610
5	2.01500	2.5700	4.0321	4.7730	6.863
6	1.9430	2.4460	3.7070	4.3160	5.958
7	1.8946	2.3646	3.4995	4.2293	5.4079
8	1.8596	2.3060	3.3554	3.8320	5.0413
9	1.8331	2.2622	3.2498	3.6897	4.7800
10	1.8125	2.2281	3.1693	3.5814	4.5869
11	1.7950	2.2010	3.1050	3.4960	4.4370
12	1.7823	2.1788	3.0845	3.4284	4.1780
13	1.7709	2.1604	3.1123	3.3725	4.2200
14	1.7613	2.1448	2.9760	3.3257	4.1400
15	1.7530	2.1314	2.9467	3.2860	4.0720
16	1.7450	2.1190	2.9200	3.2520	4.0150
17	1.7396	2.1098	2.8982	3.2224	3.9650
18	1.7341	2.1009	2.8784	3.1966	3.9216
19	1.7291	2.0930	2.8609	3.1737	3.8834
20	1.7247	2.0860	2.8453	3.1534	3.8495
21	1.7200	2.0790	2.8310	3.1350	3.8190
22	1.7117	2.0739	2.8188	3.1188	3.7921
23	1.7139	2.0687	2.8073	3.1040	3.7676
24	1.7109	2.0639	2.7969	3.0905	3.7454
25	1.7081	2.0595	2.7874	3.0782	3.7251
30	1.6973	2.0423	2.7500	3.0298	3.6460
40	1.6839	2.0211	2.7045	3.9712	3.5510
50	1.6759	2.0086	2.6778	3.9370	3.4060
60	1.6706	2.0003	2.6603	3.9146	3.4602
70	1.6689	1.9944	2.6479	3.8987	3.4350
80	1.6640	1.9900	2.6380	2.8870	3.4160
90	1.6620	1.9867	2.6316	2.8779	3.4019
100	1.6602	1.9840	2.6259	2.8707	3.3905

Приклад 1. При визначенні масової частки іонів цинку(II) в крупі було отримано такі результати: 0,230; 0,239;

0,237; 0,235; 0,237 мг/кг. Зробити статистичну обробку результатів вимірювань.

Розв'язання. Сформуємо ряд за рангом: 0,230, 0,235, 0,237, 0,237, 0,239. Перевіримо крайні значення на можливі похибки (див. рівняння (3)):

$$Q_{\text{експерим,1}} = \frac{|0,239 - 0,237|}{|0,239 - 0,230|} = 0,222 \leq Q(n = 5, P = 0,95) = 0,64$$

$$Q_{\text{експерим,2}} = \frac{|0,235 - 0,230|}{|0,239 - 0,230|} = 0,556 \leq Q(n = 5, P = 0,95) = 0,64.$$

Це значить, що найбільше і найменше значення в ряді, що виміряли, не є похибками.

Обчислимо середнє значення (див. рівняння (4)):

$$\bar{\omega} = (0,230 + 0,235 + 0,237 + 0,237 + 0,239) / 5 = 0,2356.$$

Обчислимо дисперсію (s^2_{ω} , див. рівняння (5)) і стандартне відхилення (s_{ω} , див. рівняння (6)):

$$s^2_{\omega} = \frac{(0,230 - 0,2356)^2 + (0,235 - 0,2356)^2 + (0,237 - 0,2356)^2 + (0,237 - 0,2356)^2 + (0,239 - 0,2356)^2}{5 - 1} = 1,18 \cdot 10^{-05}$$

$$s_{\omega} = \sqrt{1,18 \cdot 10^{-05}} = 0,0034.$$

І на завершення обчислимо довірчий інтервал

$$\Delta = 0,2356 \pm \frac{0,003 \cdot t(P = 0,95, f = 0,95)}{\sqrt{5}} =$$

$$= 0,2356 \pm \frac{0,2356 \pm 0,003 \cdot 2,776}{\sqrt{5}} = 0,236 \pm 0,004$$

Відповідь: Результат аналізу крупни виражається довірчим інтервалом навколо середньої величини: [0,232 – 0,240], або $\omega = 0,236 \pm 0,004$.

Одна з задач, яку можна розв'язати з використанням статистичних методів – це задача про можливість об'єднання двох виборок, отриманих у різних умовах.

Наприклад, одну і ту ж характеристику – масову частку компонента в об’єкті, виміряно двома різними методами: $x_{11}, x_{12}, x_{13}, \dots, x_{1n}; x_{21}, x_{22}, x_{23}, \dots, x_{2m}$. Чи можна об’єднати вибірки в одну, яка має $n + m$ значень?

Розв’язання такої задачі передбачає відповіді на два запитання:

- чи є вибірки однорідні (виконані з однаковою точністю)?
- чи вибірки не містять систематичних похибок?

Щоб відповісти на ці питання обчислюють середнє значення для кожної вибірки \bar{x}_1, \bar{x}_2 та дисперсії $s_{x_1}^2, s_{x_2}^2$. Співвідношення більшої дисперсії до меншої порівнюють зі статистичним критерієм Фішера – $F(n_2-1, n_1-1, P)$ (див. таблицю 4).

$$\text{при } s_{x_2}^2 > s_{x_1}^2 \quad \frac{s_{x_2}^2}{s_{x_1}^2} \leq F(n_2, n_1, P)$$

$$\text{при } s_{x_2}^2 < s_{x_1}^2 \quad \frac{s_{x_1}^2}{s_{x_2}^2} \leq F(n_1, n_2, P) \quad (9)$$

Якщо співвідношення експериментальних дисперсій не перевищує значення критерію Фішера це значить, вибірки однорідні, а значення рівноточні.

Для перевірки можливої систематичної похибки за рівнянням (11) досліджують різницю між середніми значеннями двох виборок. Відношення цієї різниці до середньозваженого стандартного відхилення (s_{12}) не повинно перевищувати критерій Стьюдента.

$$s_{1,2} = \sqrt{\frac{(n-1)s_1^2 + (m-1)s_2^2}{n+m-2}}; \quad (10)$$

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{12}} \cdot \sqrt{\frac{n+m}{n \cdot m}} \leq t(P, n_1 + n_2 - 2) \quad . \quad (11)$$

Виконання умов за рівняннями (9) і (11) дозволяють об’єднати дві вибірки і обчислити для нової об’єднаної вибірки середнє значення і стандартне відхилення.

Приклад 2. Визначити, яка систематична похибка в результатах однієї з виборок не буде помічена при співставленні

на об'єднання двох виборок: $x_{1j} = 2,39 \quad 2,33 \quad 2,32 \quad 2,39 \quad 2,32$
 $x_{2i} = 2,36 \quad 2,40 \quad 2,37 \quad 2,39 \quad 2,30$

Розв'язання. Обчислимо середні значення і стандартні відхилення для обох виборок: $\bar{x}_1 = 2,349 \quad \bar{x}_2 = 2,363$
 $s_{x1} = 0,075 \quad s_{x2} = 0,075$. Зрозуміло, що тест на однорідність вибірки проходять. Середньозважене стандартне відхилення залишиться таким же $s_{12} = s_{x1} = s_{x2} = 0,075$. Різниця між середніми значеннями двох виборок за рівнянням (11) повинна задовольняти умові

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq t(P, n_1 + n_2 - 2) \cdot s_{12} \cdot \sqrt{\frac{n \cdot m}{n + m}},$$

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq \Delta x_{\text{граничн}} = 2,306 \cdot 0,075 \cdot \sqrt{\frac{5 \cdot 5}{5 + 5}} = 2,306 \cdot 0,075 \cdot 0,63 = 0,109$$

Різниця двох середніх значень:

$$\Delta x_{12} = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = |2,349 - 2,363| = 0,014.$$

Значить різниця $\Delta x_{\text{адд}} = \Delta x_{\text{граничн}} - \Delta x_{12} = 0,095$ може бути додана до всіх вимірних значень першої вибірки. Допустима від'ємна систематична похибка для першої вибірки $\Delta x_{\text{адд}} = \Delta x_{\text{граничн}} + \Delta x_{12} = 0,123$. Для другої вибірки допустимі систематичні похибки міняють знак.

Таким чином до всіх вимірних значень першої вибірки можна додати позитивну систематичну похибку $\Delta x_{\text{адд}} = 0,095$ або негативну систематичну похибку $\Delta x_{\text{адд}} = -0,123$. До всіх вимірних значень другої вибірки можна додати позитивну систематичну похибку $\Delta x_{\text{адд}} = 0,123$ або негативну систематичну похибку $\Delta x_{\text{адд}} = -0,095$ і такі систематичні похибки при співставленні цих двох виборок не вдасться виявити за допомогою статистичних методів обробки.

Таблиця 4

Значення критерію Фішера,
 $F(f_1, f_2, P = 0,95)$. $s_{x1}^2 > s_{x2}^2$

	$f_1=n-1$										
$f_2=$ $m-1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15
1	162	200	216	225	230	234	237	239	241	242	246
2	18.5	19.0	19.2	19.25	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.72
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.62
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.53
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.46
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40

При обробці результатів хімічного аналізу систематичні похибки повинні бути виявлені й усунуті або, принаймні, оцінені. Один зі способів виявлення систематичної похибки (перевірка правильності) — *варіювання величини проби*. Подвоюючи (спосіб подвоєння) або збільшуючи розмір проби в кратне число разів, можна виявити по зміні знайденого вмісту

компонента, що визначають (див. рис. 1.3) постійну систематичну похибку.

Існує також спосіб «уведено-знайдено», коли до проби, яку аналізують, додається точно відома кількість компонента, який визначають. Компонент повинен бути доданий у тій же формі, в якій він перебуває в аналізованому об'єкті і проведений через усі стадії аналізу. При цьому компонент може бути введений у матрицю зразка, що не містить компонента, який визначають, або доданий до зразка, що містить точно встановлену кількість компонента. Якщо на останній стадії аналізу введена кількість компонента визначається з достатньою точністю, то результат аналізу вважається правильним.

Ще одним способом перевірки правильності є порівняння результату аналізу з результатом, отриманим іншим *незалежним методом*. При цьому хімік повинен бути впевнений у тому, що обраний для порівняння метод (методика) дає правильний результат і є дійсно незалежним, тобто в основу визначення компонента покладені різні принципи. Наприклад, при перевірці правильності визначення компонента спектрофотометричним методом бажане для порівняння використовувати хроматографічний, полярографічний або потенціометричний метод, але не спектрофотометричний із застосуванням іншого реагенту.

Загальноприйнятий засіб оцінки правильності — *аналіз стандартного зразка*. Це найбільш надійний спосіб виявлення систематичної похибки. Стандартні зразки виготовляють із матеріалу, сполука й властивості якого надійно встановлені й офіційно засвідчені. Зазвичай стандартні зразки (на один або більше компонентів) аналізують різними методами в декількох лабораторіях, тому вміст компонентів, зазначений у свідоцтві про склад зразка, можна ухвалювати як дійсне значення. Неодмінна умова застосування стандартного зразка в хімічному аналізі — максимальна близькість сполуки й властивостей стандартного зразка і проби. При використанні стандартного зразка для оцінки правильності методу або методики проводять багаторазовий хімічний аналіз зразка й порівнюють знайдений вміст із дійсним (паспортним) вмістом обумовленого компонента.

Оцінка правильності методу або методики повинна проводитися для декількох різних вмістів обумовленого компонента, тобто з використанням двох або декількох стандартних зразків. Стандартні зразки використовують не тільки для перевірки правильності кінцевого результату визначення компонента, але й на окремих стадіях хімічного аналізу з метою виявлення систематичних похибок.

Зараз відомі державні стандартні зразки (зразки 1-го розряду) для металів, сплавів, продуктів і напівпродуктів хімічної промисловості, лікарських препаратів і т. п. Особливо складне виготовлення стандартних зразків складних (багатокомпонентних, багатofазних, нестійких у часі) речовин: руд, гірських порід, харчових продуктів, біомас, об'єктів навколишнього середовища. У цих випадках стандартні зразки виготовляють на основі реальних об'єктів, проводячи багаторазові, складні хімічні аналізи зусиллями різних установ, галузей і навіть країн (створення міжнародних стандартних зразків).

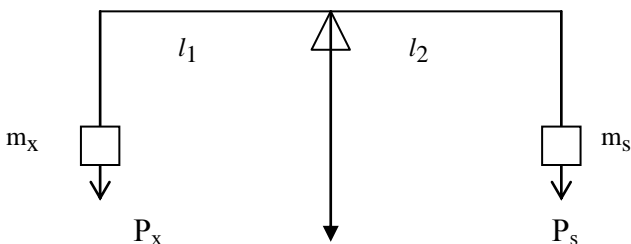
Для розв'язку низки проблем, у тому числі й для перевірки правильності, застосовують стандартні зразки 2-го розряду, створені в окремих галузях народного господарства, наукових і виробничих організаціях, окремих лабораторіях. Хіміки-аналітики іноді використовують для перевірки правильності складені або синтезовані суміші компонентів, надійно проаналізовані хімічні речовини.

1. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

1.1. Терези і принцип зважування

Масу речовини m вимірюють, зважуючи речовину. Вага P є пропорційною масі $P = mg$, де g – прискорення сили тяжіння.

Зважуючи, силу притягування порівнюють із відомою за величиною силою, створеною пружиною, пневматичним, гідравлічним або електродинамічним устроєм. Найпоширенішим є «класичний» метод: силу притягування зрівноважують вантажем відомої маси на важелі.



В умовах рівноваги співпадають моменти сил

$$M_x = M_s, \quad P_x l_1 = P_s l_2, \quad m_x g l_1 = m_s g l_2,$$

де $l_1 = l_2$ то $m_x = m_s$, M_x , M_s – моменти сил тяжіння, l_1, l_2 довжини плеч коромисла, m_x, m_s маси об'єкта і гирь – відомого вантажу порівняння. Показання засобів вимірювання ваги, що застосовані на цьому принципі, не залежать від прискорення сили тяжіння.

Терези класифікують, виділяючи: зразкові – Ia, I, II, III, IV розрядів; лабораторні загального призначення 1, 2, 3, 4 класів. Відповідно класифікують і гирі.

Конструкція аналітичних терезів

У сучасні аналітичні терези вмонтовано інтерфейси, що сполучають устрої. У них повністю автоматичне внутрішнє градування з урахуванням температури, пристрої для тарування у всьому діапазоні зважування, що наділені уніфікованим набором засобів автоматизації. На рис. 1 показано аналітичні терези фірми Sartorius.

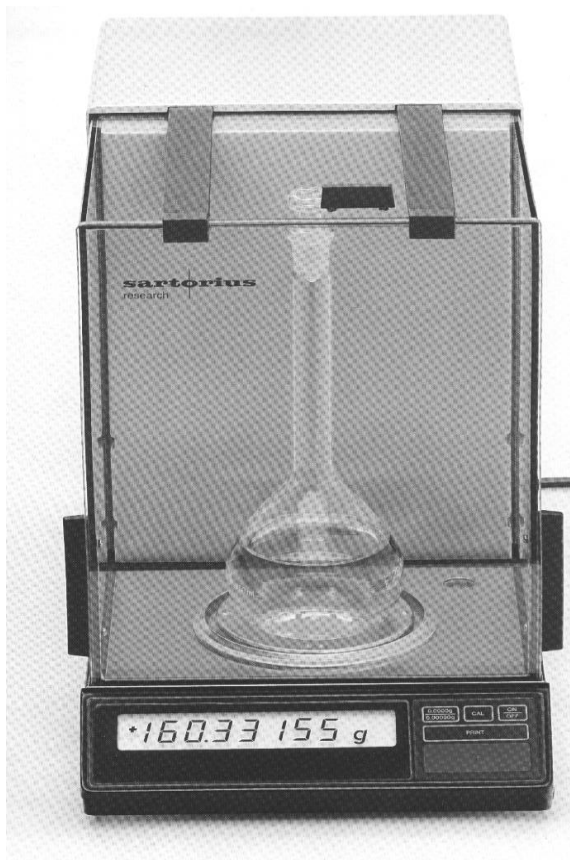


Рис. 1.1

Однією з найбільш поширених у нашій країні моделей аналітичних терезів є ВЛР-200г, схему яких наведено на рис. 2. У них вмонтовано гири на неповну наважку і шкалу. Основні вузли терезів: основа (1), коромисло (10) зі стрілкою, сережки (8) з підвісками (3), заспокоювачі коливань (5) коромисла, гирьовий механізм (15), ізолятор (6), оптичний устрій з екраном (17) для відліку, ділильний устрій (16), кожух, трансформатор. На основі закріплено стійку (13), нижню частину якої закрито кожухом (4).

Ручкою, що розташована під основою в центрі, підстроюють чіткість зображення шкали. Двома з трьох ніжок (18), що вкручені в

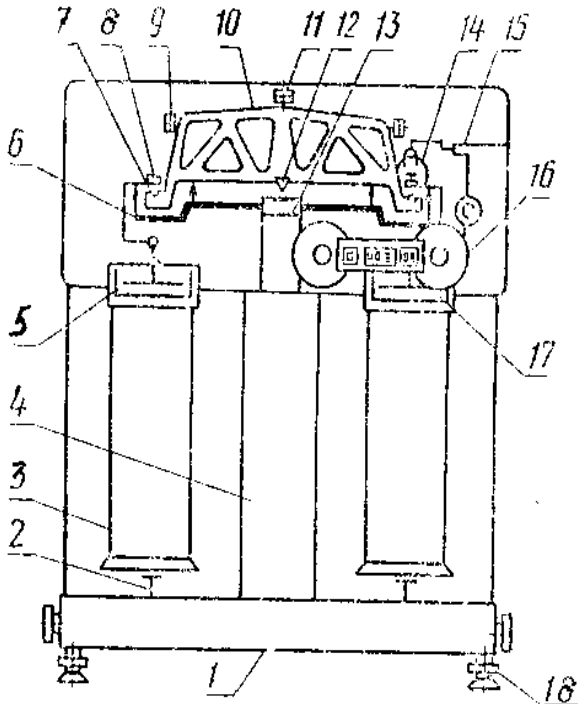


Рис. 1.2

основу, встановлюють її у горизонтальне положення.

На коромислі закріплено: опорну призму (12), сідла з вантажоприймальними призмами (7). Положення рівноваги коромисла регулюють гвинти з тарувальними гайками (9), що вкручено ліворуч і праворуч у коромисло. Центр ваги рухомої частини регулюють гвинтом (11) з відповідними гайками. Повітряні заспокоювачі коливань коромисла – це 2 пари корпусів, верхніх (станків) і нижніх, закріплених на платі терезів. Гирьовий механізм накладає вмонтовані гири (14) на планку правої сережки або зні-

має їх. На бокову стінку кожуха терезів винесено ручку керування механізмом. Її поворотам відповідають цифри у вікні кожуха, що вказують масу (у сотнях міліграмів – за лімбом гирьового механізму). На оптичну шкалу нанесено позначки: 101 оцифрована (від 0 до 100), а обабіч їх – по 12 запасних. Вони дають відлік у десятках і одиницях міліграмів. Відлік у сотих частках міліграму – за диском ділильного пристрою.

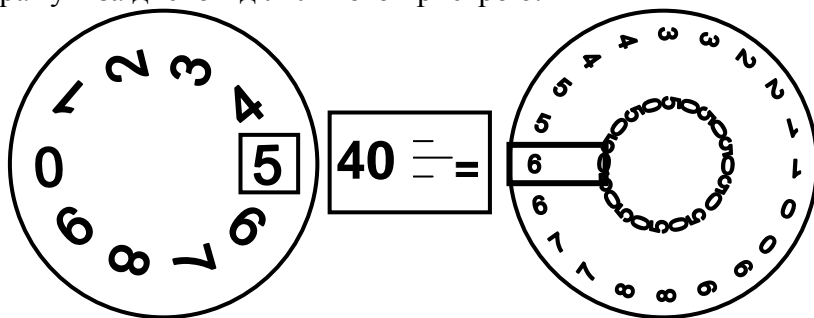


Рис. 1.3.

Сумарний відлік – 0,54060 г.

Щоб знімати показання шкали, на екрані є позначка – два паралельних штрихи. Ручку механізму регулювання нульової позиції шкали винесено на бокову стінку кожуха.

Терези вмикають поворотом будь-якої ручки у верхнє положення. Повертаючи їх у нижнє положення, вимикаємо терези: ізолюємо коромисло і сережки; а пружинні аретири дотикаються шальок. У механізм ізолюру входять: валик з ексцентриками, штанга ізолюру, важелі з підхватами, аретири (2), і дві ручки, що винесені на бокові стінки основи терезів.

Технічні характеристики терезів ВЛР-200

Найбільша границя зважування –	200 г
Ціна поділок шкали –	1 мг
Дискретність відліку –	0,05 мг
Границі похибок зважування по шкалі –	± 0,15 мг
Розмах і непостійність показань ненавантажених терзів –	<0,15 мг
Похибка, зумовлена нерівноплечістю –	<1 мг

Гранична похибка при наважці: до 25 г	± 0,25 мг
від 25 до 100 г	± 0,5 мг
від 100 до 200 г	± 0,75 мг
Час заспокоєння коливань	< 25 с

1.2. Порядок зважування на терезах типу ВЛР-200.

Увага! Вмикає терези слід при закритих бокових шторках. Ставити об'єкт зважування на ліву шальку, а гирі – на праву. Змінювати навантаження можна тільки при вимкнених терезах. Гирі слід брати тільки пінцетом.

1. Вмикають терези. Через 20-25 с перевіряють положення нульової позначки. Якщо позначка «0» не співпадає з відліковою позицією, то її корегують ручкою встановлення нуля. Вмикають терези, повертаючи ручку вгору.

2. Встановлюють зважувальний об'єкт, на ліву шальку терезів. Пінцетом на праву шальку встановлюють гирю з набору, маса якої орієнтовно близька до маси об'єкта.

3. Терези вмикають, поступово повертаючи ручку так, щоб тільки з'ясувати, яка зі шальок переважає. **Заборонено** різко опускати вниз ручку, що вмикає терези.

4. Підбирають сукупність гирь, маса яких дорівнює масі об'єкта або менша за неї на величину, що не перевищує 1 г. Для цього гирі додають (якщо переважає шалька з об'єктом) або знімають (якщо переважає шалька з гирями). Примітка: у комплекті гирь наявні гирі з однаковою (номінальною) масою, наприклад, 2 г. (їх фактичні маси дещо відрізняються від номіналу і одна від одної); щоб розрізнити такі гирі, над числом – масою другого зразка гирі ставлять крапку; щоб при повторному зважуванні відтворити попередній набір гирь, домовляємось не ставити на шальку гирю «з крапкою», якщо на шальці ще не стоїть відповідна гиря «без крапки».

5. Коли маса об'єкта не перевищує масу гирь на 1 г, підбирають гирі з вмонтованого гирьового механізму.

6. Якщо при повному оберті ручки вниз відлікова позначка є в межах оцифрованої шкали, то за допомогою диску ділильно-

го устрою доводять найближчу верхню риску шкали до відлікової позиції.

7. Реєструють результат зважування і вимикають терези.

Лабораторна робота № 1.1. Гравіметричне визначення води в твердих тілах. (для самостійного ознайомлення)

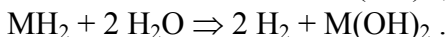
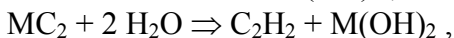
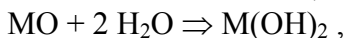
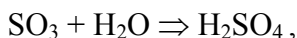
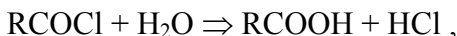
Мета: 1. Визначити масову частку води в кристалогідраті непрямим методом.

2. Здобути навички обґрунтування умов обезводнення кристалогідратів та практичні навички гравіметричних вимірювань.

1. Загальні відомості

Методи визначення води поділяють на прямі та непрямі. *Прямі методи* ґрунтуються на відповідних стехіометричних реакціях, з високою відтворюваністю і титруванні продуктів або надлишку реагенту або на вимірюванні маси води, що виділилась при нагріванні і конденсована або абсорбована.

Більшість реакцій, що придатні для визначення води, – це гідроліз реагенту з утворенням зручного для титрування продукту. Як реагенти придатні хлорангідриди і ангідриди кислот, альдегіди, кетони, ефіри, нітрили, оксиди, карбіди, гідриди металів. Наприклад:



Непрямі методи ґрунтуються на втраті маси зразка при висушуванні. Правильність методів залежить від таких умов:

- втрата маси зумовлена тільки втратою води;
- за певних умов виділяється практично вся вода і маса зразка стає постійною.

Вибираючи умови дегідратації, використовують термограми – залежності втрати маси зразка від температури і часу. Як приклади, на рис. 4 наведено термограми кристалогідратів. Крім температури, беруть до уваги можливість хімічних реакцій при нагріванні між компонентами аналізованого матеріалу, матеріа-

лом фільтра і компонентами повітря (дивись рис. 5, приклади термограм; зріст маси солі при нагріванні зумовлено такими реакціями).

2. Підготовка до роботи

Об'єктом, в якому визначають кристалізаційну воду, може бути сіль неорганічних та органічних кислот. Виконавець має обґрунтувати умови обезводнення кристалогідрату, що вказаний викладачем, та вибрати осушувач для ексикатору, використовуючи таблицю.

3. Обладнання

Бюкси;
Ексикатор з осушувачем;
Шафа сушильна;
Піч муфельна;
Щипці муфельні;
Шпателі;
Терези аналітичні (типу ВЛР-200).

4. Хід роботи

Регулюють температуру сушильної шафи (або муфельної печі). Якщо кристалогідрат втрачає воду при $t > 250\text{ }^\circ\text{C}$, то використовують фарфорові тиглі.

У чисті, доведені до постійної маси (m_0), пронумеровані бюкси беруть наважки кристалогідрату масою $\sim 0,4 - 0,6$ г на аналітичних терезах. Записують масу бюксу з наважкою кристалогідрату m_1 .

Відкритий бюкс з наважкою кристалогідрату висушують у шафі. Через 1 год. закритий бюкс (або тигель) охолоджують в ексикаторі протягом 30 хв. у ваговій кімнаті. Зважують бюкс із висушеною наважкою, маса m_2 .

Повторюють нагрівання, охолодження і зважування, досягаючи того, щоб два послідовних зважування співпали в межах 0,5 мг.

5. Обробка результатів

Результати зважування заносять до таблиці:

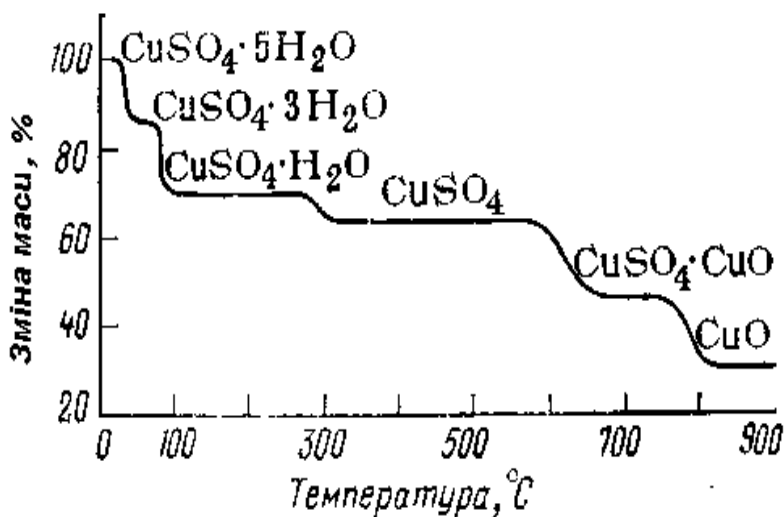
№ бюкса (тиг-	Маса бюкса	Маса бюкса (тигля), з	Маса бюкса (тигля), з	Маса води в	ω , %

ля)	(тигля), m_{0i} , Г	наважкою кристалогі- драту, m_{1i} , Г	висушеною наважкою m_{2i} , Г	наважці криста- ло- гідрату, $m_{2i}-$ m_{1i} , Г	
1	1) 2)	1)	1) 2) ...	1)	
2	1) 2)	2)	1) 2)	1)	

Масову частку розраховують за формулою

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 100 \% \cdot (m_2 - m_1) / (m_1 - m_0).$$

Результати, що одержано кількома виконавцями в однакових умовах, обробляють статистично.



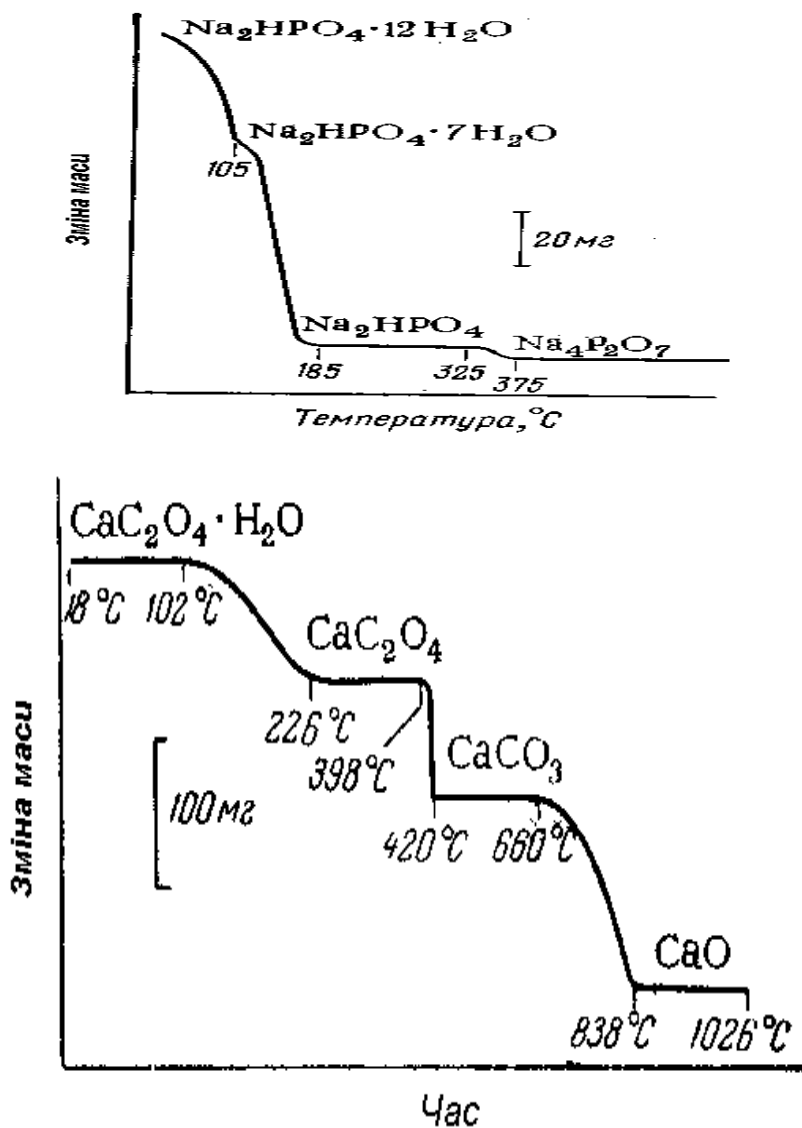


Рис. 1.4. Термограми кристалогідратів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [2]
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3], $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2]

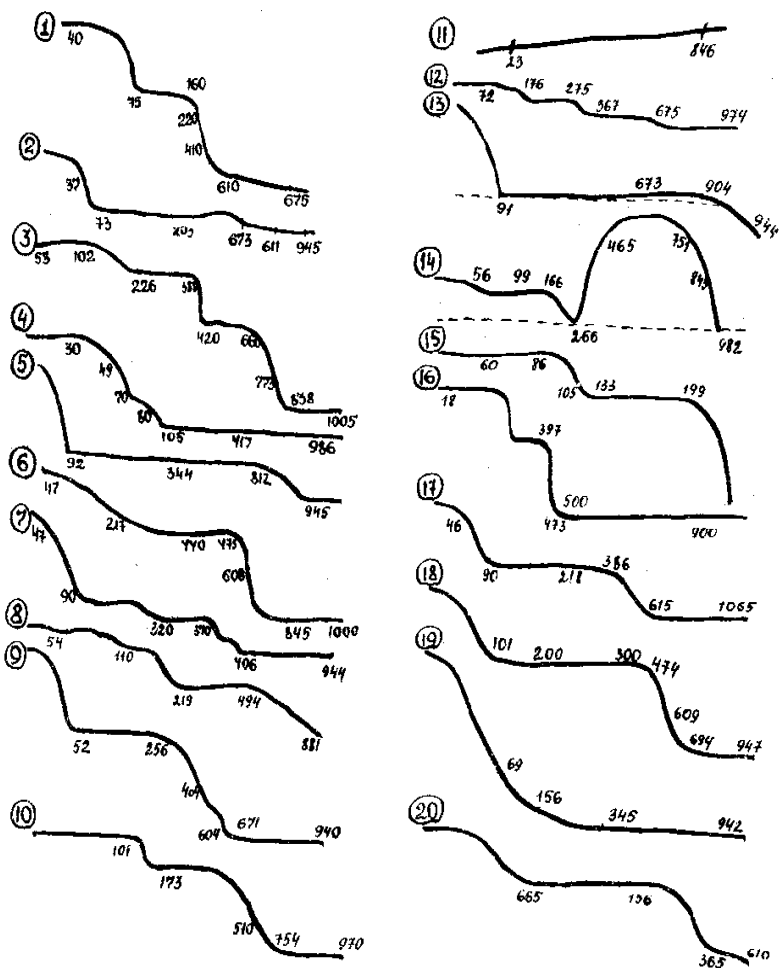


Рис. 1.5. Криві термолізу [4].

1-Фільтрувальний папір, 2-асбест, 3-оксалат кальцію, 4-сульфат кальцію, 5-хромат срібла, 6-гідроксид хрому, оса-
джений аміаком, 7-гідроксид хрому, осаджений тіосемикарба-
зидом, 8-кобальтинітрид цезію, 9-хромат ртуті, 10-неокупферонат заліза, 11-арсенат срібла, 12-сульфід сурми,
13-хромат свинцю, 14-сульфід міді, 15-оксинат магнію, 16-оксалат магнію, 17-вольфрамат оксину, 18-іодат торію,
19-фосфат титану, 20-сульфат бензидину.

Таблиця 1

Умови висушування деяких кристалогідратів

Кристалогідрат	Умови висушування	Над безводною сіллю Маса водяної пари (мг / л)
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120 °C	
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250 °C	0,36
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170-200 °C	0,003
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	350 °C	2,8
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300 °C	
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>285 °C у потоці HCl	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	>320 °C	
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	>380 °C	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	105 °C	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	>112,5 °C	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280-700 °C	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	100 °C	
Осушувач		
	CaO	0,003
	H_2SO_4	0,003
	Al_2O_3	0,001
	BaO	0,0007
	P_2O_5	0,00003

Література

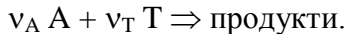
1. Уильямс Дж. Определение анионов : Справочник / Дж. Уильямс; Пер. с англ. – М. : Химия, 1982. – 624 с.
2. Митчелл Дж. Акватметрия : Научная монография; Пер. с англ./ Дж. Митчел, Д. Смит. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1980. – 600 с.
3. Лайтинен Г. А. Химический анализ. Учебник. Пер. с англ. / Г. А. Лайтинен – М.: Химия, 1966. – 656 с.
4. Комарь Н.П. Обработка осадков. Методические указания по количественному анализу / проф. Н. П. Комарь. – Харьков, 1976. – 43 с.

2. ТИТРИМЕТРИЯ

2.1. Загальні відомості

У таких методах хімічного аналізу, як гравіметрія та так звані фізико-хімічні методи, використовують градуйовочну залежність між складом об'єкта та фізичною властивістю (масою або об'ємом виділеної фази, оптичними властивостями – випромінюванням, поглинанням, заломленням або обертанням площини поляризації світла, електричними властивостями – електропровідністю, е. р. с. гальванічних ланцюгів, граничним током на поляризованому електроді, і т. ін.). У термінах метрології – науки про вимірювання – це методи відхилення.

Титриметрія – метод, в якому в систему вводять змінну міру – реагент Т (його називаємо титрантом). Він реагує з аналітом – компонентом А, що його визначають (титрують) за реакцією

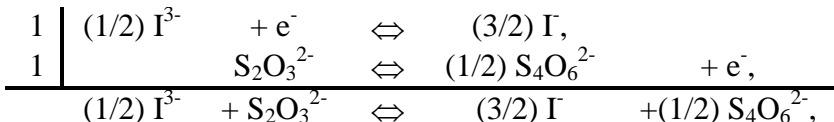
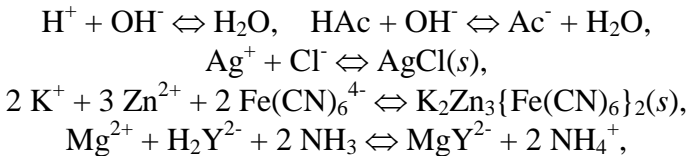


Титруючи, вимірюють кількість речовини Т, що відповідає А за стехіометрією реакції. Кількості речовини $n(A)$ відповідає число перебігів реакції

$$\xi = n(A)/v_A = n^{st}(T)/v_T,$$

тут і далі верхній індекс «st» вказує на стехіометричний доданок титранту.

Приклади реакцій, вживаних у титриметрії:



де аналіти в послідовності запису реакцій - це H⁺ (або OH⁻), HAc, Cl⁻, Zn²⁺, Mg²⁺, I³⁻, а титранти – OH⁻ (або H⁺), OH⁻, Ag⁺, Fe(CN)₆⁴⁻, H₂Y₂⁻ (Y⁴⁻ – аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти), S₂O₃²⁻. Допоміжні реагенти, такі як K⁺ і компоненти рН-буферного середо-

вища, NH_3 та NH_4^+ , вводять у надлишку, їх кількість речовини задають приблизно.

Титрант вводять у систему поступово, намагаючись досягнути $n^{\text{st}}(\text{T})$, «точки стехіометрії» (її часто називають «точкою еквівалентності»). Насправді реєструють близьку до неї «кінцеву точку» і розбіжність між цими точками спричиняє похибку титрування. У термінах метрології титриметрія – компенсаційний метод, де вплив аналіту компенсують змінною мірою – доданком титранту. Наочний приклад компенсаційного методу в механічних вимірюваннях – зважування на терезах, де момент гравітаційної сили, створений невідомою масою на одному з плеч важеля, компенсують моментом від міри – комплекту гирь на іншому плечі. Повній компенсації відповідає нульова позначка стрілки терезів («нульовий метод»), а малий її відхил – малій поправці до компенсуючої маси гирь. В електричних вимірюваннях «нульові методи» – вимірювання з різними мостами.

В околі точки стехіометрії є характерною мала буферність системи: малі відхилення у доданку титранту змінюють рівноважні концентрації реагентів на декілька порядків. Тоді легше відзначити зміну фізичних властивостей, що свідчить про близькість до точки стехіометрії та закінчити титрування при близькій до неї кінцевій точці титрування. Її і визначають, спостерігаючи за зміною фізичних властивостей, у найпростішому випадку – забарвлення розчину, в якому створено невелику концентрацію спеціальної речовини – індикатора, що утворює продукти з різним забарвленням. Переходячи через точку стехіометрії, різко змінюємо рівноважні концентрації А та Т, а з ними – області переважання продуктів, що утворює індикатор, а отже і забарвлення розчину. Індикатори можуть не тільки утворювати продукти реакцій із контрастною зміною забарвлення, а й осадити або кольорові продукти адсорбції на осадах.

Титрування з індикатором приваблює простотою, бо не потребує складних приладів – досить візуального спостереження. Вживають і «інструментальні методи титрування», знаходячи координати кінцевої точки за функціональною залежністю між виміряною приладом властивістю і витратою титранту. Наприклад,

кінцеву точку ототожнюють зі зламом залежності світлопоглинання, різкою зміною – «стрибком» е. р. с. гальванічного елемента і т. ін.

Відповідно до типу реакцій, на яких ґрунтується титриметричне визначення, титриметричні методики поділяються на декілька груп. Для кожної з них є характерними вибір титрантів, типові індикатори тощо. Деякі з них ми розглянемо.

Титрант можна поступово додавати до системи у будь-якому вигляді, хоч у пігулках твердої речовини. Найзручніше вживати розчин титранту, відмірюючи його об'єм бюреткою. Мірний посуд, зокрема бюретка, є необхідним у титриметрії, і ми маємо вивчити як методи роботи з ним, так і методи перевірки.

2.2. Мірний посуд та робота з ним

Який мірний посуд вживають у хімічних аналізах?

Одиниці об'єму. Одиницею об'єму в інтернаціональній системі одиниць (СІ) є кубічний метр (м^3). Вживаємо і дольні одиниці $1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$ та $1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$. Позасистемною одиницею без обмеження терміну використання є літр (л), який тепер прирівнюють кубічному дециметрові. Термін «об'єм» рекомендують, щоб характеризувати простір, що займає тіло або речовина, а «місткість» – для об'єму внутрішнього простору. Термін «ємність» вживати не рекомендують.

Посуд, що використовують у титриметрії. Об'єми розчинів у титриметрії вимірюють, заповнюючи ними посуд відомої місткості. У титриметрії використовують колби, піпетки та бюретки. Мірними циліндрами вимірюють об'єми з меншою точністю, і ми їх тут не розглядаємо.

Посуд (звичайно – мірні колби) називають градуйованим «на наповнення», якщо його місткість відповідає об'ємові рідини всередині посуду. Відповідно до їх використання, піпетки та бюретки градуують «на виливання», їх об'єм відповідає об'ємові рідини, що виливається з заповненого за певними правилами посуду, без врахування тієї рідини, що змочує стінки посуду.

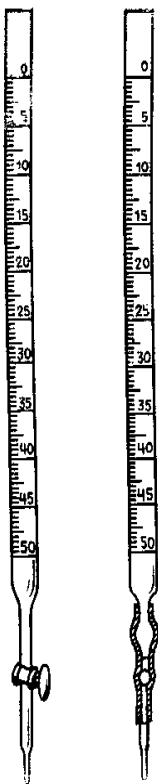


Рис.2.1

Бюретка – довга градуйована трубка однакового діаметра по всій довжині. Її закріплюють вертикально у штативі. Внизу бюретки – пристрій, через який поступово зливають розчин. Пристроєм є або скляний кран, або гумова трубка зі скляним наконечником, в середину якої вміщують скляну кульку, що перекриває виток розчину. Вихід для нього відкривають, відтягаючи гуму, що облягає кульку посередині. Натискають легко, не за діаметром кульки, а за хордою, трохи зміщуючи натиск вгору від кульки. Якщо натиснути нижче від неї, а потім відпустити, то повітря може ввійти в частину нижче кульки (як при користуванні медичинською піпеткою). Перед початком рівень розчину встановлюють проти позначки «0».

Щоб уникнути похибки від паралаксу – такої, коли на об'єкт та позначку дивляться косо, під кутом, – слід спостерігати за шкалою так, щоб лінія від ока до позначки була під прямим кутом до бюретки.

На рисунку показано як правильний відлік (посередині), так і відліки з похибками від паралаксу. Намагайтесь закріпити бюретку на

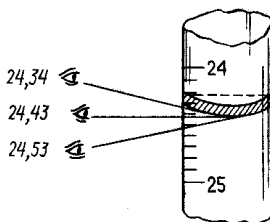


Рис. 2.2

висоті, що відповідає Вашому зросту – так, щоб можна було дивитись на будь-яку поділку під прямим кутом, може, лише трохи пригинаючись або встаючи навшпиньки.

На жаль, на використаному нами типі бюреток поділки занадто короткі – не те що кільцеві на колбах чи піпетках! Отже доводиться вживати спеціальних заходів, щоб зменшити похибку від паралаксу. Зауважимо, що бюретку жорстко закріплюють на робочому столі в штативі і вільно рухати її відносно ока, як колбу, не можна.

Щоб зменшити похибку при роботі, на звичайних бюретках вміщують позаду білий

екран з чорною горизонтальною смугою. Його переміщують угору чи вниз, аж поки смуга не розміститься трохи нижче меніску, що, завдяки оптичним явищам, виглядатиме як чорний на білому фоні – тоді відлік чіткіший. Спостерігати за рівнем розчину зручніше на спеціальних бюретках таких, де поділки для цілих значень у формі кільця, або з вузькою кольоровою смугою на білому фоні на протилежному (від спостерігача) боці бюретки, де, завдяки зламові світла у меніску, цю смугу бачимо як розірвану на 2 загострених відтинка прямої, що сходяться у точці відліку.

Ми у практикумі використовуємо переважно бюретки місткістю 25 мл та ціною поділки 0,1 мл. З розвитком електроніки шкалами витісняються пристрої з числовим відліком, але важко уявити просту модифікацію бюретки в цьому напрямі! Прилади зі шкалами створювали так, щоб відстань між поділками не була замалою, щоб не утруднювати відлік. Прагнучи точності, на око розбивають проміжок між поділками на 3 частини і записують відлік, наприклад,

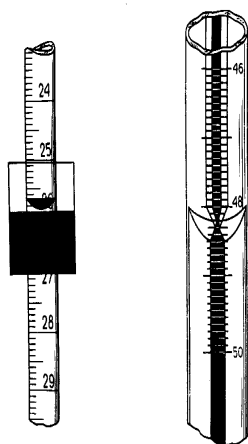


Рис. 2.3

як 19,23 мл (не сперечатимемось, чи це не 19,22 мл або 19,24 мл – ці нюанси суб'єктивні). До речі, об'єм краплі як раз близький до цієї 1/3 відстані між поділками, отже, титруючи з таким обладнанням – макрометодом – ми не намагаємось зменшити об'єм краплі.

Мірна колба – плоскодонна. Рідина, що налита в колбу до позначки – тонкого кола навкруги горла – має займати об'єм, що записаний на колбі, при стандартній температурі (20 °С).

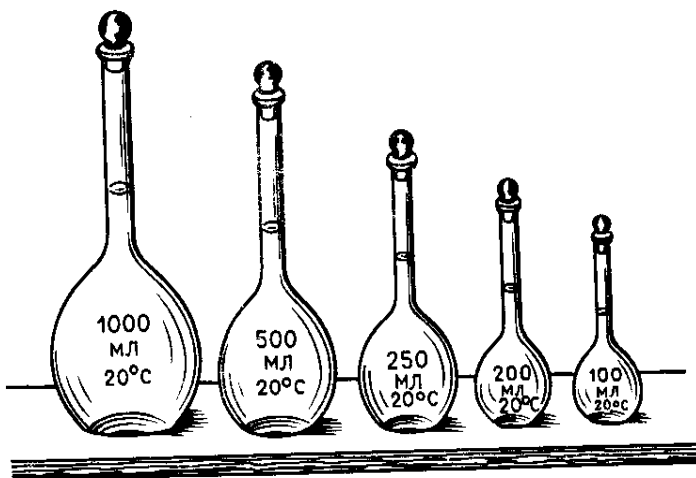


Рис. 2.4.

Заповнюючи колбу, тримаємо її перед собою так, щоб передня та задня частина мітки зливалися перед очима в одну лінію, і щоб цієї лінії доторкалася нижня опукла частина меніску рідини. Так уникають похибки від паралаксу. Горло колби відносно вузьке, малі зміни об'єму помітно впливають на висоту меніску і похибки відліку невеликі. Відстань від мітки до пробки достатня, щоб зручно перемішувати рідину.



Рис. 2.5

Піпетка з однією рисою – це скляна трубка з розширенням посередині. Нижній її кінець відтягнуто у капіляр. На верхній частині витравлено кільцеву мітку. Вона вказує, до якого місця слід заповнити піпетку, щоб об'єм рідини, що її виливають з піпетки за певними правилами, відповідав номіналові.

Існують також градуйовані піпетки – вузькі трубки з багатьма поділками. Ці піпетки дозволяють вимірювати різні об'єми рідини, як і бюретки. У титриметрії їх застосовують лише на допоміжних операціях.

Використання мірного посуду

Перевірка чистоти й очистка посуду

Слід використовувати чистий посуд, без видимих забруднень, і щоб дистильована вода рівномірно стікала з її внутрішньої поверхні, не лишаючи ані крапель, ані жирних плям, що не змочуються водою. Проти жирних плям хромова суміш не завжди ефективна. Кращі результати дає змішування її компонентів безпосередньо на стінках посуду, які спочатку змочують розчином дихромату (краще більш розчинного у воді $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Надлишок розчину виливають назад у банку і у посуд вводять невелику кількість концентрованої H_2SO_4 . Кислота, змішуючись з водою, розігрівається, і свіжа суміш, утворена на стінці, ще й тепла. Суміш виливають у спеціальну банку (щоб не руйнувати каналізаційні комунікації) і повторно не використовують. Звичайно, від бюретки перед миттям від'єднують гумовий кінчик. Хороший миючий засіб – гарячий розчин Na_2CO_3 або Na_3PO_4 , яким можна терти стінки посуду смугою чи-

стої ганчірки. Вимиваючи бюретку, ганчір'яний тампон закріплюємо на дротяному шомполі.

Виготовлення розчинів. Готуючи розчин, у колбу вміщують наважку речовини або порцію її розчину, відміряну піпеткою (дивись нижче). Наважку зважують у бюксі (якщо це розчин чи гігроскопічна речовина), на «годинниковому склі» (скляній пластинці у формі кола, з опуклістю, що збирає речовину в нижній частині) або у «собачці» (мікропробірці, що часто для зручності маніпулювання має напаяні розгалудження – «лапки» і «хвостик»). Наважку зазвичай переносять у мірну колбу через воронку, і відповідним розчинником (дистильованою водою, розчином кислоти тощо) ретельно змивають (через ту ж воронку) решту речовини зі стінок «годинникового скла» або пробірки, заповнюючи колбу приблизно на $\frac{3}{4}$ її місткості.

Виготовляючи розчин, звертаємо увагу на температуру. При точних дослідженнях колби з розчинами витримують у термостатах. Для нас досить використовувати розчинник, що витриманий у робочому приміщенні та прийняв його температуру, яку вимірюють і, в разі необхідності, вводять у вимірянний об'єм температурні поправки, як описано нижче. Якщо температури води і приміщення відрізняються, або речовина розчиняється зі значним тепловим ефектом (наприклад, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – з ендотермічним), то, не доводячи розчин до мітки, колбу витримують у примітивному термостаті – великій посудині з водопровідною водою, що має температуру приміщення.

Робота з піпеткою. Піпеткою переносять певний об'єм рідини з однієї посудини в іншу. Застосовують або чисту суху піпетку або злегка змочену дистильованою водою, якою її вимили. В останньому випадку слідкують, щоб вода не попала в посудину з розчином: витирають піпетку зовні шматочком фільтрувального паперу, зразу втягують у неї трохи розчину, сполоскують ним піпетку і виливають в окрему посудину. Сполоскування повторюють тричі.

Працюючи з піпеткою, уникають тримати рукою її середню розширену частину, де міститься більша частина розчину, бо інакше розчин нагріється і його об'єм зміниться. Піпетку беруть

за верхню частину великим і середнім пальцями правої руки і, тримаючи піпетку вертикально, зануюють її кінець у розчин. Відсосуючи повітря через верхній отвір піпетки, затягують у неї порцію розчину трохи вище мітки. Хоча досвідчений хімік вміє затягнути розчин і власним ротом, все ж, особливо працюючи з їдкими та отруйними розчинами, повітря слід відсосувати невеличкою гумовою грушею.

Заповнивши піпетку, закривають верхній отвір вказівним пальцем правої руки і виймають її з посудини з розчином. Послаблюючи обережно натиск пальця, випускають надлишок розчину до мітки – звичайно, у допоміжну посудину (якщо зовсім зняти палець, то важко піймати ту мить, коли його слід повернути). Зовнішня поверхня піпетки, що перед тим була занурена у розчин, звичайно мокра, і цю додаткову краплю не слід приєднувати до відміряного розчину. Краплю знімають, доторкнувшись заздалегідь приготованою смужкою фільтровального паперу до бічної поверхні піпетки (до отвору не торкаємось, щоб не спричинити прорскоку повітря у піпетку!). Нарешті піпетку вносять у посудину, в яку відмірюють порцію розчину, і тримаючи вертикально, відпускають палець, щоб розчин вільно стікав. Видувати розчин не слід. Час вільного витікання наведено у таблиці.

Зливши розчин, чекають 15 с. і торкаються кінцем нахиленої піпетки до внутрішньої стінки посудини, в яку зливали розчин. Розроблено піпетки, в які рідину набирають і виливають, натискаючи кнопку поршня.

Час витікання рідини (за стандартом ДСТУ)

Місткість, см ³	Час вільного витікання, с			
	Піпетки		Бюретки	
	1 клас	2 клас	1 клас	2 клас
50	35-40	30-40	40-55	30-50
25	25-30	15-25	30-45	15-40
20	25-30	15-25		
15	25-30	15-25		
10	25-30	15-25		

Відбір аліквоти. Різні етапи методики вимірювання узгоджують за величиною вхідного і вихідного сигналів. На початкових етапах методики хімічного аналізу сигнал передається матеріальним носієм – порцією речовини, чи то аналіту, чи пов'язаного з ним продукту. Такий сигнал підсилюють різноманітними методами концентрування, що впливають на концентрацію, отже, на діючу порцію речовини. А якщо сигнал потрібно послабити? З фізики відомо, що в електричних вимірюваннях сигнал часто послаблюють спеціальними схемами з прецизійних резисторів (звернули увагу на так званий «поділювач напруги»?). У хімічному аналізі сигнал послаблюють, поділяючи порцію речовини, найчастіше відбором аліквоти. Ось його суть: порцію речовини спочатку розводять у мірній колбі, а потім піпеткою відбирають точно виміряну частину цієї порції. Якщо речовину розвели у колбі місткістю $V_k = 200,00$ мл і відбрали порцію (аліквоту) піпеткою місткістю $V_n = 20,00$ мл, то аліквота містить $(V_n / V_k) = 0,1000$ вихідної речовини. Розраховуючи результати аналізу, не забувайте це «аліквотне відношення». Радимо його обчислити для Вашого комплекту посуду і записати на першій сторінці лабораторного журналу.

Аліквоту часто вживають, щоб з меншою трудомісткістю дослідити відтворюваність певних етапів методики аналізу. З одного розчину у колбі можна відібрати і дослідити не одну, а де-

кілька (наприклад, 2 чи 3) «паралельних аліквот». Відтворюваність вивчають статистичною обробкою результатів, що відповідають цим паралельним аліквотам. У деяких алгоритмах методик вказують, що за результат аналізу приймають середнє з 2 чи 3 аліквот. Проте відборів аліквоти, як і будь-якому етапові методики вимірювання, властиві свої похибки. Тому, стандартизуючи розчини титрантів у подальших роботах, намагаємось уникнути відбору аліквоти, вживаючи «зразкову речовину» з достатньо великою молярною масою. Похибки попередніх етапів аналізу (наприклад, зважування наважки) не впливають на відтворюваність аналізів аліквот, залишаючись систематичною складовою похибки для усіх цих аліквот.

Робота з бюреткою. Бюретка – основний прилад у титруванні. Чисту бюретку принаймні двічі ополіскують розчином титранту, заливаючи його зверху. Якщо економити розчин, ретельно ополіскують стінки, похитуючи лійки, і виливають порцію «промивного» розчину, що ще не заповнила всієї бюретки. Потім бюретку заповнюють розчином через невелику лійку. У нижній частині бюретки – у скляному кінчику і під гумою – не повинно бути бульбашок повітря. Їх видаляють, зливаючи невелику порцію розчину через відігнутий вгору нижній кінець або наповнюючи 1-ий раз бюретку знизу – як піпетку.

Перед кожним титруванням бюретку заповнюють до верхньої поділки «0». Титрують повільно, щоб титрант повністю стікав зі стінок. Під кінець титрант додають окремими краплями, слідкуючи за індикацією. Вправляючись з бюреткою однією рукою, другою хитають колбу для титрування, перемішуючи її вміст. Закінчивши титрування, чекають щонайменше 30 с. (поки титрант повністю не збіжить зі стінок) і реєструють показання.

Закінчивши роботу, бюретку не залишають з розчином. Її ретельно промивають дистильованою водою, і якщо для бюретки відведено постійне робоче місце, заповнюють водою і лишать у штативі, накривши зверху ковпачком. В умовах практикуму доводиться після роботи воду вилити і бюретку укласти в шафу, закривши від пилу кінець паперовим ковпачком.

2.2.1. Перевірка місткості посуду

Загальні засади. Згідно ДСТУ, допускають такі відхилення від номінальної місткості ($\pm \text{см}^3$)

для колб	Місткість, см^3	1000	500	250	200	100	50
	1-й клас	0,30	0,15	0,10	0,10	0,10	0,05
	2-й клас	0,60	0,30	0,20	0,20	0,20	0,10
для піпеток	Місткість, см^3	50	25	20	15	10	
	1-й клас	0,05	0,04	0,03	0,03	0,022	
	2-й клас	0,10	0,08	0,06	0,06	0,04	

Виробники калібрують посуд, наносячи мітки. Їх точність може виявитись недостатньою. Запобігти зросту похибок аналізу через невідповідну калібровку, посуд перевіряють. Якщо у заводських лабораторіях впевнюються, що місткість посуду в межах, передбачених стандартом, то місткість вважають за відповідну номіналові (тобто лаборант у розрахунках не враховує поправки), в іншому разі посуд знищують. Здобуваючи вищу освіту, студенти в змозі дещо ускладнити розрахунки, враховуючи поправки на місткість посуду.

Перевіряючи посуд, зважують дистильовану воду, що відміряна посудом в умовах його звичайного використання. За законами фізики, об'єм V дорівнює відношенню маси m до густини ρ ,

$$V = m / \rho.$$

Розраховуючи поправки, відхил ρ (густина води, що змінюється з температурою) від величини $\rho \approx 1000 \text{ г/дм}^3$ вважають за ефект (А). Корегують і такі ефекти:

- вплив зважування у повітрі (відповідно законів Архімеда); воду зважують гирями з умовною густиною 8 г/см^3 . (ціле число поміж значеннями густини двох матеріалів, з яких виготовлюють лабораторні гирі – аустенітної сталі і латуні), отже їх об'єм приблизно у 8 разів менший, ніж у води;

- теплове розширення скляного посуду (порівняно зі стандартною температурою 20 °С).

Ефекти враховують, використовуючи замість ρ ефективну величину ρ^* , так що

$$V = m / \rho^*.$$

Розрахунок ρ^* розглянуто у підручниках, а таблиці значень – у довідниках, з якими слід ознайомитися. Наведемо ρ^* і тут. Розмірність густини, г/дм³, відповідає літрові як розмірності об'єму при виразі концентрацій.

Таблиця 3

Ефективна густина води, ρ^* , г/дм³, що використовується у перевірці мірного посуду, та сума поправок (А + В + С), г/дм³

t, °С	15	16	17	18	19	20
ρ^*	997,94	997,81	997,67	997,51	997,35	997,17
A+B+C	2,06	2,19	2,33	2,49	2,65	2,83
t, °С	21	22	23	24	25	
ρ^*	996,99	996,79	996,59	996,37	996,14	
A+B+C	3,01	3,21	3,41	3,63	3,86	

Величини з таблиці інтерполюють, враховуючи частки градусу. У лінійній інтерполяції використовуємо два значення функції з таблиці, найближчих до потрібного, оцінюючи нахил залежності функції від аргумента – температури. Наприклад, якщо температура 17,3 °С, знайдемо у таблиці функцію ρ^* для найближчих значень температури. Це 997,67 г/дм³ при 17 °С та 997,51 г/дм³ при 18 °С. Функція спадна, її зменшенню відповідає нахил – відношення різниці

$$\Delta \rho^* / \Delta t = (997,51 - 997,67) / (18 - 17) = - 0,16 \text{ г}/(\text{дм}^3 \cdot \text{град}).$$

Функцію для заданої температури знаходимо, виправляючи її значення в одній з наведених у таблиці точок відповідно до нахилу. У прикладі для $t = 17,3\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\rho^* = 997,67 + (17,3 - 17,0) \cdot (-0,16) = 997,62\text{ г/дм}^3.$$

Зручніше інтерполювати не ρ^* , з багатьма десятковими знаками, а зростаючу функцію

$$(A+B+C) = 1000 - \rho^*,$$

що наведена у довідкових таблицях. У нашому прикладі

$$\Delta(A+B+C) / \Delta t = (2,49 - 2,33) / (18 - 17) = 0,16\text{ г/(дм}^3 \cdot \text{град)},$$

а тоді для $t = 17,3\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$(A+B+C) = 2,33 + (17,3 - 17,0) \cdot 0,16 = 2,38\text{ г/дм}^3,$$

а звідси при цій температурі

$$\rho^* = 1000 - (A+B+C) = 1000 - 2,38 = 997,62\text{ г/дм}^3,$$

що співпадає з раніше обчисленим значенням.

Використовуючи величини $(A+B+C)$, розроблено також наближений метод розрахунку поправки $\Delta V = V - V_{\text{номінал}}$, особливо зручної для перевірки місткості колби. Цей метод розглянуто на прикладі розрахунків у наступній роботі.

Температурні поправки до об'ємів, що відміряні мірним посудом. Якщо усьому циклові роботи – стандартизації розчинів титранту, відбору аліквоти і титруванню – відповідає та сама температура, то відхилення об'ємів через відхилення температури від номіналу, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, взаємо компенсуються. Температурні поправки вводять, якщо робота розтягується на декілька діб і стабільність температури не зберігається. Про всяк випадок температуру приміщення бажано зазначати в робочому журналі. Для скляного посуду і розведених водяних розчинів обчислено поправки на теплове розширення, наведені у наступній таблиці.

Таблиця 4

Поправки для об'ємів (в см³), що виміряні мірним посудом (каліброваним для температури 20 °С), якщо ним користуються при різних температурах

Вимірний об'єм, см ³	Температура, °С						
	14	16	18	20	22	24	26
10	+0,01	+0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01
20	+0,02	+0,01	+0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,03
25	+0,02	+0,02	+0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,03
30	+0,03	+0,03	+0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,04
40	+0,04	+0,03	+0,01	0,00	-0,02	-0,03	-0,05
50	+0,05	+0,03	+0,02	0,00	-0,02	-0,04	-0,06

Приклади

1) Піпеткою місткістю 50,08 см³ (при 20 °С) відібрано розчин при 14 °С. Який об'єм розчину при 20 °С? (Відповідь: 50,08 + 0,05 = 50,13 см³).

2) Бюретку використано при 26 °С, відлік 23,70 см³. Яким він був би 20 °С? (Відповідь: 23,70 - 0,03 = 23,68 см³).

Лабораторна робота № 2.1. Перевірка місткості посуду. (для самостійного ознайомлення)

Мета роботи: 1. Знайти поправки до номінальної місткості комплекту мірного посуду, що з ним працюватиме студент, з тим, щоб враховувати ці поправки у подальших лабораторних роботах.

- Здобути практичні навички перевірки місткості посуду.
- Опанувати розрахунками, що застосовуються у перевірці місткості посуду.

1. Реактиви й обладнання

Комплект мірного посуду: колба, піпетка, бюретка;
Дистильована вода, що зберігається у ваговій кімнаті і прийняла її температуру, що вимірюється зануреним у посуд з водою термометром з ціною поділки 0,1 К;

Терези аналітичні і технохімічні;
Бюкс скляний з кришкою;
Штатив для бюретки;
Стакан скляний для тари, матеріал для тарування.

2. Хід роботи

Перевірка місткості мірної колби. Нагадаємо, що наші колби калібровано «на наповнення». Колба має бути чистою і сухою. Її миють і сушать – краще, продуваючи в неї знепилене тепле повітря. Ми використовуємо і промивання летким розчинником перед продуванням повітря, що прискорює висушування.

Використовуємо технохімічні терези, на яких зважуємо з похибкою, що не перевищує 0,01 г. методом заміщення. Цей метод вилучає похибку, спричинену нерівноплечестю терезів. Спочатку пусту суху колбу вміщуємо на правій шальці терезів разом з гирями, маса яких (у грамах) чисельно дорівнює номінальному об'ємові колби (у кубічних сантиметрах).

На ліву шальку вміщуємо тару – склянку, в яку додаємо дріб або скалки скла, поки не досягнемо рівноваги. Потім колбу, як описано вище, заповнюємо дистильованою водою, що витримана у приміщенні з терезами і прийняла її температуру (яку вимірюємо з точністю 0,1 °С термометром, зануреним у посудину з запасом води). Колбу з водою ставимо на праву шальку, з якої на цей раз гирі знімаємо. На ліву шальку вміщуємо ту саму тару. Терези урівноважуємо, додаючи на праву шальку невеликі за масою гирі (включаючи оформлені як кільця, що їх навішують спеціальним маніпулятором; шалька права, оскільки через поправки А і В вага води менша за вагу знятих гирь). Масу гирь g записуємо. Зливаємо трохи води, знову доводимо до мітки і зважуємо, як раніше. Вимірюємо масу гирь щонайменше тричі, результати відрізняються одне від одного не тільки похибками зважування, а й непевністю доведення рівня води до мітки. Дані порівнюємо й обробляємо методами математичної статистики. Оскільки вода або гирі діють на те саме плече важеля терезів (на іншому плечі – тара), похибки терезів, спричинені різницею у довжині плеч важелів, не ведуть до похибок у вазі води.

Розглянемо варіанти розрахунків. Маса води у колбі (у грамах) дорівнює $1000 \cdot V_0 - g$, де V_0 – номінальна мілтикість колби, дм^3 . Не обурюйтесь, що ми сполучаємо в алгебраїчній сумі різні за природою та розмірностями величини, об'єм і масу. Щоб не вигадувати «на хвилинку» додаткових алгебраїчних позначень, ми не уводили в формулу явно множник, що перетворює розмірність об'єму в розмірність маси, і число $(1000 \cdot V_0)$ – це не об'єм, а маса. Розраховуючи об'єм V і поправку до нього, ΔV , можна використати згадану вище ефективну густину ρ^* , $V = (1000 \cdot V_0 - g) / \rho^*$. $\Delta V = V - V_0 = (1000 \cdot V_0 - g) / \rho^* - V_0$.

Зручнішим є спрощений підхід, що використовує суму $\Sigma = (A+B+C)$. В останню формулу підставимо величину $(1000 - \Sigma)$ замість рівному їй ρ^* і поділимо на 1000 чисельник і знаменник,

$$\Delta V = V - V_0 = (V_0 - 10^{-3} \cdot g) / \{1 - 10^{-3} \cdot \Sigma\} - V_0.$$

Дріб $1 / (1 - 10^{-3} \cdot g)$ розкладемо у ряд за ступенями малої поправки у знаменнику, $1/(1 - 10^{-3} \cdot \Sigma) = 1 + (10^{-3} \cdot \Sigma) + (10^{-3} \cdot \Sigma)^2 + \dots$, і знехтуємо тут і в подальших виразах доданками, що містять малий множник (10^{-3}) у ступенях вище за першу. А тоді

$$\Delta V = V - V_0 \approx (V_0 - 10^{-3} \cdot g) \cdot \{1 + 10^{-3} \cdot \Sigma\} - V_0 \approx 10^{-3} \cdot \{\Sigma \cdot V_0 - g\}.$$

Розглянемо ці підходи на прикладі. Читачеві вибирати, який до смаку.

3. Приклад розрахунків

Перевіряючи колбу номінальної місткості 200 мл ($V_0 = 0,2$ л), застосували воду з температурою $17,3^\circ\text{C}$. Значення величини g для 3-х заповнень дорівнюють 0,60 г, 0,62 г та 0,60 г.

Статистичну обробку почнемо безпосередньо зі значень g . Опускаючи подробиці, наведемо результат: середнє 0,607 г, середнє квадратичне $s_g = 0,011$ г.

Обчислюючи через ефективну густину, маємо

$$V = (1000 \cdot V_0 - g) / \rho^* = (1000 \cdot 0,2 - 0,607) / 997,62 = 0,19987 \text{ дм}^3,$$

$$\Delta V = (0,19987 \text{ дм}^3) - (0,2 \text{ дм}^3) = -0,13 \text{ дм}^3.$$

Обчислюючи через суму поправок, маємо той самий результат,

$$\Delta V \approx 10^{-3} \cdot (\Sigma \cdot V_0 - g) = (10^{-3} \text{ дм}^3/\text{г}) \cdot \{(2,38 \text{ г}/\text{дм}^3) \cdot (0,2 \text{ дм}^3) - (0,607 \text{ г})\} = -0,13 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = -0,13 \text{ см}^3,$$

$$V = (0,2 \text{ дм}^3) - (-0,13 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3) = 0,19987 \text{ дм}^3.$$

Розсіяння результатів вимірювання g те ж, що і величин $(10^{-3} \cdot \Delta V)$ або $(10^{-3} \cdot V)$, де ΔV та V у літрах. Множник Стьюдента $t = 4,30$ для довірчої ймовірності $P = 0,95$ та числа ступенів свободи $f = 2$. Використовуючи його, маємо

$$(\Delta V \cdot 10^3) = -0,13 \pm (4,30 \cdot 0,011 / \sqrt{3}) = (-0,13 \pm 0,03) \text{ см}^3.$$

Примітка. Результати перевірки мірного посуду за водою не слід вважати за дійсні, якщо їх використовувати для рідин з іншою в'язкістю та здатністю змочувати скло, наприклад, до спиртових розчинів. Різниця цих властивостей для не дуже концентрованих водяних розчинів (< 1 моль/л) не завадить вживати повірений за водою мірний посуд.

Перевірка місткості піпетки. Перевіряючи місткість піпеток та бюреток, використовуємо аналітичні терези, зважуючи на них воду, відібрану з мірного посуду, з похибкою, близькою до 0,001 г. Непотрібною є вся точність терезів, бо вона набагато перевищить похибку збіжності результатів вимірювання. Похибка через нерівноплечість терезів неістотна.

Із зазначеною вище точністю зважують бюкс (не обов'язково сухий!). Піпетка має бути чистою, але сушити її, на відміну від колби (на заповнення!) не обов'язково. Її наповнюють водою і випорожнюють у бюкс, як описано вище, у підрозділі «робота з піпеткою». Бюкс зважують, і за різницею зважувань визначають масу води, що вилілася з піпетки. Ці операції повторюють ще 2-3 рази. Можна користуватися даними останнього зважування бюксу, якщо нова порція води вільно вміститься у ньому. Наведемо приклад запису в робочому журналі та розрахунків для піпетки номінальною місткістю 20 см^3 , температура $17,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

№	Маса бюксу перед доданком води з піпетки, г	Маса бюксу після доданку води з піпетки, г	Маса води, що відібрана піпеткою, г	Місткість піпетки, см ³
1	56,392	76,141	19,749	19,796
2	76,141	95,899	19,758	19,805
3	56,486	76,246	19,757	19,804
4	76,246	96,000	19,754	19,801
Середнє				19,8025

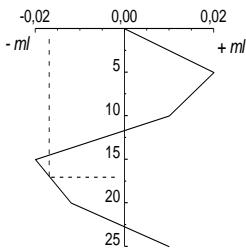
Розрахунок дає середнє квадратичне, $s_V = 4,0 \cdot 10^{-3}$ см³, множник Стюдента $t = 3,18$ (для довірчої ймовірності $P = 0,95$ та числа ступенів свободи $f = 3$), отже довірчий інтервал дорівнює $V = (19,803 \pm 0,006)$ см³. Як видно з норм, що наведені у розділі «Перевірка місткості посуду», підрозділі «Загальні засади», піпетку не можна віднести до 2-го класу точності, оскільки поправка ($- 0,20$ см³) більша за норму ($\pm 0,06$ см³).

Перевірка місткості бюретки. Її здійснюють для усіх поділок, що кратні 5 мл, так як і перевірку місткості піпетки. Як і при роботі з бюреткою, відмірюючи кожну дозу, заповнюють бюретку до поділки 0, рідину випускають повільно, приблизно за 30 с. і, упевнюючись, що похибка натікання відсутня, чекають ще 5 с. Останню краплю з носика знімають на внутрішню поверхню бюксу.

Наведемо приклад запису в робочому журналі та розрахунків для бюретки місткістю 25 мл, температури води 24,0 °С (дивись наступну таблицю). У статистичних розрахунках оцінюємо дисперсії, порівнюємо і об'єднуємо їх (у об'єднаній оцінці число ступенів свободи $f = 5$, чому відповідає множник Стюдента $t = 2,57$ для $P = 0,95$), розрахунок загальної для всіх відліків ширини довірчого інтервалу $\pm 0,02$. Отже, в нашому прикладі всі поправки в межах випадкової складової похибки дорівнюють 0 («статистичні нулі»), і їх можна не враховувати.

Інтервал, см ³	Маса води, г *)			Об'єм, см ³	Поправка, см ³
	1-а доза	2-а доза	Середнє		
0,00 – 5,00	58,924	63,619	5,000	5,018	+0,02
	53,919	58,924			
	5,005	4,995			
0,00 – 10,00	73,887	83,858	9,970	10,006	+0,01
	63,919	73,887			
	9,968	9,971			
0,00 – 15,00	98,769	113,710	14,926	14,980	-0,02
	83,858	98,769			
	14,911	14,941			
0,00 – 20,00	133,611	74,310	19,921	19,994	-0,01
	113,710	54,387			
	19,910	19,932			
0,00 – 25,00	99,229	124,150	24,920	25,010	+0,01
	74,310	99,229			
	24,919	24,921			

) У двох колонках – результати для двох окремих доз води; масу води як різницю двох зважувань бюксів обчислено «в стовпчик» безпосередньо в таблиці; ефективна густина $\rho^ = 996,37$ г/л.



Розглянемо, що робити, якщо нам повезло б менше, і поправки довелось би враховувати. Тоді будемо їх графік (дивись рисунок). Щоб зручніше ним користуватися, психологічно краще вісь об'єму розмістити вертикально, з напрямом зверху вниз – як і шкала на бюретці.

Точки, здобуті з експерименту, сполучають ламаною, не намагаючись її згладити. За графіком знаходять поправки для будь-якого об'єму титранту. Для нашого прикладу відлікові 22,5 мл відповідає поправка, що дорівнює 0, а відлікові 17,5 мл – поправка

- 0,016 мл, що означає: у точних розрахунках слід використовувати не 17,5 мл, а $17,5 - 0,016 = 17,48$ мл.

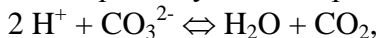
2.3. Кисотно-основне титрування

Методики ґрунтуються на кислотно-основних перетвореннях – передачі іону водню від аналіту до титранту або навпаки. Титрантами зазвичай є сильні кислоти або сильні основи (луги), аналітами – відповідно основи або кислоти (в різних методиках сильні або слабкі).

Еквіваленти. Розрахунки результатів аналізу можна пов'язати з загальним виразом через число перебігів реакції

$$\xi = n(A)/v_A = n^{st}(T)/v_T$$

що наведено на початку розділу «Титриметрія. Загальні відомості». Часто стехіометричні коефіцієнти, що стоять у знаменниках, об'єднують з кількістю речовини, вводячи еквіваленти. Для кислотно-основного титрування еквівалент пов'язують з кількістю протонів H^+ , якими обмінюються аналіт і титрант. Наприклад, якщо титруємо іон карбонату CO_3^{2-} за реакцією



то замість того, щоб вживати співвідношення

$$n(CO_3^{2-}) = n^{st}(H^+) / 2,$$

виведене із загального виразу, підраховують кількість речовини еквіваленту, умовної частинки – половинки CO_3^{2-} , і записати співвідношення без знаменника,

$$n((1/2)CO_3^{2-}) = 2 n(CO_3^{2-}) = n^{st}(H^+).$$

Співвідношення між кількостями речовини реагента і його еквівалента легко і наочно уявити: число «половинок CO_3^{2-} » удвічі більша за число самих «формульних одиниць» CO_3^{2-} (точнісінько як число половинок яблук удвічі більша за число самих яблук). Замість молярної концентрації вихідного реагенту вживаємо молярну концентрацію еквівалента, наприклад,

$$c((1/2) CO_3^{2-}) = 2 c(CO_3^{2-}).$$

Для наочності згадаємо про половинки яблук. Замість молярної маси вихідного реагенту вживають молярну масу еквівалента, наприклад

$$M((1/2) CO_3^{2-}) = (1/2) M(CO_3^{2-}), M((1/2) Na_2CO_3) = (1/2) M(Na_2CO_3).$$

це легко уявити: маса моля «половинок Na_2CO_3 » удвічі менша за масу моля «формульних одиниць» Na_2CO_3 (аналогія з половиною яблука).

Звичайно, для розрахунків і виведення формул досить лише стехіометричних співвідношення для реакції, без еквівалентів. Останні спрощують уявлення. Так, реакцію розбивають на дві, відщеплення і приєднання протонів відповідними реагентами, і не записують у конкретних випадках однієї або й обох реакцій – складників. Ми проти терміну «закон еквівалентів», вживаного у деяких підручниках. Якщо за «закон» вважати правило: «1 еквівалент реагує з 1 еквівалентом», то це лише наслідок раціонального визначення еквівалентів!

Увага! Нещодавно зміст терміна «еквівалент» змінили (раніше це була не умовна частинка, а її кількість речовини). Позитивний наслідок – єдність одиниць виміру кількості речовини для всіх видів частинок. Негативною ще довго буде плутанина у термінах, вживаних у старій і новій літературі, а ще й хіміками старої і нової підготовки! Студентам корисно розуміти зміст як нового, так і – в перехідний період – і старого визначення.

Титранти. Найпоширеніша кислота, що вживана як титрант, це хлороводнева (соляна). Її розчини відомих концентрацій одержують, розводячи наважку кислоти відомої концентрації (звичайно дистильовану азеотропну суміш, склад якої залежить від атмосферного тиску при дистиляції, цю залежність ретельно вивчено і занесено у довідкові таблиці). Проте частіше, реактив – хлороводневу кислоту – не піддають трудомісткій процедурі дистиляції, а зразу розводять водою, щоб потім, титруючи здобутим розчином наважку аналіту відомого складу – зразкової речовини – уточнити концентрацію здобутого титранту. Розвиваючи титриметрію, запропоновано багато різних зразкових речовин, які можна титрувати або безпосередньо, або перед тим піддати наважку хімічним перетворенням (наприклад, прожарити оксалат натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, щоб перевести його у Na_2CO_3). Щоб підвищити точність визначення, вибирають зразкові речовини з більшою молярною масою еквівалента. Їм відповідають більші наважки, відносна помилка зважування яких менша, ніж для малих.

Тоді титрують розчини окремих наважок: відбирання аліквоти, як більш довга ланка аналітичних операцій, накопичує помилки.

Досліди, проведені на кафедрі за участю студентів ще у 1969-1970 навчальному році, показали, що жоден продажний реагент безпосередньо як зразкова речовина непридатний, оскільки фактичний вміст кристалізаційної води у ньому не відповідає певній стехіометричній формулі. Серед двох найпоширеніших зразкових речовин, тетраборату натрію, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, та карбонату натрію, Na_2CO_3 , з різним вмістом кристалізаційної води, більш точні результати при помірно невеликій попередній підготовці отримано для безводного карбонату натрію, що здобутий прожаренням реактиву при 270-300 °С. Опис цієї роботи подано нижче.

Крім хлороводневої, як титрант вживають хлорну і (рідше) сірчану кислоти. Як луги – титранти вживають переважно гідроксид натрію NaOH і, рідше, – калію і барію. Дуже шкідливими домішками у розчинах лугів є карбонати, і багато зусиль витрачають, щоб їх вилучити з розчину і зберігати розчин без контакту з атмосферним діоксидом вуглецю. Протягом кількох років студенти на практикумі працювали з титрантом NaOH і бачили готову установку для захисту титранту від повітря. Сподіваємось, що згодом ці роботи буде відновлено. Для лугів запропоновано багато зразкових речовин, з яких чи не найзручнішою є гідрофталат калію $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

Лабораторна робота № 2.2. Стандартизація розчину хлорводневої кислоти.

Мета роботи: 1. Уточнити концентрацію розчину HCl.

2. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторів.

3. Ознайомитись з приготуванням і перевіркою концентрації розчинів-титрантів.

1. Реактиви й обладнання

Карбонат натрію, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,9890$ г/моль,
 $M((1/2)\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,9945$ г/моль, прожарений при $t^0 = 200 - 250$ °C;

Хлороводнева кислота, $c(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/л.

Бромкрезоловий зелений, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1$ % у водно-етанольній суміші (8:2 за об'ємом);

Фенолфталеїн, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1$ % у водно-етанольній суміші (4:6 за об'ємом);

Дистильована вода;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпателі.

2. Хід роботи

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

Наважку розчиняють у приблизно 25 мл води, вносять кілька крапель розчину фенолфталеїну і титрують розчином HCl, що його стандартизують, на холоді до знебарвлення ($\text{pH} \approx 8$), що відбувається дещо пізніше першої стехіометричної точки (перехід карбонату у гідрокарбонат). Додають кілька крапель розчину бромкрезолового зеленого і титрують далі, до першого появу зеленого забарвлення, що відповідає 98 % від теоретичної кількості кислоти ($\text{pH} \approx 8$). Розчин кип'ятять, щоб вилучити CO_2 . Якщо кінцева точка є близькою, то по охолодженні розчину спо-

стерігається пурпурове забарвлення, що зумовлене сумішшю кольорів – червоного фенолфталеїну та синього бромкрезолового зеленого (розчин гідрокарбонату натрію, $\text{pH} \approx 8,4$). Подальше титрування переводить забарвлення у синє, а потім у зелене. Останній перехід приймають за кінцеву точку.

3. Обробка результатів

Результати зважувань і титрування занести до таблиці:

Маса наважки, m , г	Об'єм титранту, V , мл	Розрахована концентрація, c , моль/л
1)	1)	1)
2)	2)	2)
...

Концентрацію кислоти розраховують за формулою

$$c = 1000 \cdot m / (v \cdot 52,9945),$$

де m – маса наважки, г; v – витрата розчину титранту, мл; 52,9945 г/моль – молярна маса еквівалента, $M((1/2) \text{Na}_2\text{CO}_3)$. Результати, що одержані кількома виконавцями в однакових умовах, обробляють статистично.

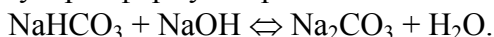
Лабораторна робота № 2.3. Титрування сумішей NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 .

Мета роботи: Здобути практичні навички титрування складних сумішей.

1. Попередні зауваження

Якщо, готуючи систему до титрування, суміш NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 переведено у розчин, то проблема визначення всіх трьох речовин втрачає сенс. Розчинені реагенти реагують один із одним

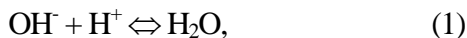
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $\lg K_{a2} - \lg K_w = 3,67 [I=0]$,
або через «молекулярні формули» реагентів



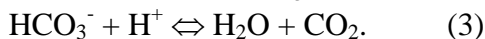
Неможливо розрізнити Na_2CO_3 , що був внесений у систему, і що утворено за реакцією. У термінах компонентів, вживаних у хімічній термодинаміці, проблему формулюємо так. На додаток до розчинника H_2O система містить ще 2 компоненти, концентрації

яких визначають склад системи в цілому. Як компоненти придатна вибрати будь-яка пара речовин – NaOH і Na₂CO₃, або NaOH і NaHCO₃, або Na₂CO₃ і NaHCO₃, навіть NaOH і CO₂. У цьому абстрактно математизованому термодинамічному підході декого з технологів може шокувати, якщо деякі з концентрацій від’ємні. Тому підбирають компоненти з додатним, і, може, нульовими концентраціями. Правда, якщо невід’ємність порушено, легко переосмислити відповідь у бажаному напрямі. За традицією, у результатах аналізу недостатньо того, що концентрації компонентів невід’ємні. Дійсно, завжди невід’ємні концентрації для компонентів NaOH і CO₂, або, в межах умови, де CO₂ не фігурує, NaOH і NaHCO₃. Але такі компоненти одночасно не переважають, бо їх аніони реагують один з одним. Які з продуктів у певних областях рН переважають, наочно представляють графіки КЛД. Із них видно також можливість титрування до певних кінцевих точок. Теоретично досліджуючи зміст роботи, студентові корисно побудувати та дослідити ескіз КЛД для відносно великої загальної концентрації карбонатів, що характерна для титриметрії.

Отже, титриметричний аналіз має визначити 2 переважаючих компоненти: карбонат Na₂CO₃ (як вихідний, так і утворений за наведеною реакцією), а також NaOH або NaHCO₃ (тільки надлишок). Це і є варіанти традиційного вибору. Визначаючи компоненти, використовують 2 кінцеві точки титрування з різними індикаторами. Першим титруємо NaOH, проте різких змін рН тут не спостерігається (поясніть це, спираючись на КЛД!), і фіксуємо наступну стехіометричну точку. Їй відповідає як NaOH (якщо він був у системі), так і Na₂CO₃,



Далі додаючи кислоту, титруємо HCO₃⁻ – як утворений у попередній реакції, так і внесений з NaHCO₃



Щоб зразу вибрати компоненти, порівнюємо об'єми V_1 , що відповідають реакціям (1) і (2), та V_2 , що відповідають всім трьом реакціям. Реакції (3) відповідає різниця ($V_2 - V_1$). А тоді:

- (а) якщо $V_1 = (V_2 - V_1)$, то у системі був тільки Na_2CO_3 , витрати кислоти на який за реакціями (2) та (3) однакові;
- (б) якщо $V_1 > (V_2 - V_1)$, то у системі не було NaHCO_3 , а були Na_2CO_3 та NaOH , на останній пішла додаткова частина об'єму V_1 за реакцією (1);
- (в) якщо $V_1 < (V_2 - V_1)$, то у системі не було NaOH , а були Na_2CO_3 та NaHCO_3 , на останній пішла додаткова частина різниці об'ємів ($V_2 - V_1$) за реакцією (3).

Об'єми V_1 та V_2 можна визначати як відповідні кінцевим точкам за різними індикаторами. У точній роботі краще користуватися окремими аліквотами, і V_2 визначати як у лабораторній роботі № 2, а для V_1 використовувати змішаний індикатор: взяту для співвідношення об'ємів 3:1 суміш розчинів з масовими частками 0,1 % індикаторів тимолового синього і крезолowego червоного (пурпурове трудомісткістю) V_1 та V_2 визначаємо з однієї аліквоти: V_1 за фенолфталеїном, що знебарвлюється і не заважає фіксувати V_2 за доданим забарвленням у розчині карбонату переходить у синє, з проміжним рожевим у кінцевій точці. У нашій роботі (менш точно, але і з меншою (після V_1) бромкрезоловим зеленим. Кип'ятіння, на відміну від лабораторної роботи № 2, не застосовуємо.

2. Реактиви й обладнання

Хлороводнева кислота, $c(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/л, точну концентрацію якої встановлено у попередній роботі;

Бромкрезоловий зелений, розчин з масовою часткою $\omega \approx 0,1$ % у водно-етанольній суміші (склад розчинника 8:2 за об'ємом);

Фенолфталеїн, розчин із масовою часткою $\omega \approx 0,1\%$ у водно-етанольній суміші (склад розчинника 4:6 за об'ємом);

Дистильована вода;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпателі.

3. Хід роботи

Якщо для аналізу запропоновано тверду речовину, беремо її наважку з тим, щоб розчинити у колбі і в подальшому працювати з аліквотами. Якщо для аналізу запропоновано розчин, то відповідно до його концентрації, або безпосередньо відбираємо проби піпеткою, або розводимо відібраний об'єм, щоб у подальшому працювати з аліквотами. В усіх випадках бажано, щоб на повне титрування відібраної проби чи аліквоти пішло не більше ніж 25 мл розчину титранту.

До конічних колб відбирають піпеткою проби чи аліквоти об'єкта, додають кілька крапель розчину фенолфталеїну і титрують стандартизованим розчином HCl . Знебарвленню індикатору відповідає об'єм v_1 , см^3 . Додають кілька крапель розчину бромкрезолового зеленого і титрують далі до зеленого забарвлення, і фіксують об'єм v_2 , см^3 .

4. Обробка результатів

Менша з величин v_1 та $(v_2 - v_1)$,

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \min \{v_1, (v_2 - v_1)\},$$

для будь-яких компонентів, відповідає карбонатові. Маса карбонату у порції, що ми титрували, m (Na_2CO_3) г, дорівнює

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,105989 \cdot \{v_1 - v(\text{Na}_2\text{CO}_3)\},$$

оскільки молярна маса карбонату $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,9890$ г/моль.

Якщо $v_1 > v(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, то у системі наявний NaOH . Його маса, $m(\text{NaOH})$, г, дорівнює $m(\text{NaOH}) = 0,040 \cdot \{v_1 - v(\text{Na}_2\text{CO}_3)\}$, оскільки молярна маса гідроксиду $M(\text{NaOH}) = 40,00$ г/моль.

Якщо $(v_2 - v_1) > v(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, то у системі наявний NaHCO_3 . Його маса, m (NaHCO_3) г, дорівнює $m(\text{NaHCO}_3) = 0,084 \cdot \{(v_2 - v_1) - v(\text{Na}_2\text{CO}_3)\}$,

оскільки молярна маса гідроксиду $M(\text{NaHCO}_3) = 84,00$ г/моль.

Залежно від постановки задачі, ці маси перераховуємо, зважаючи на те:

(1) чи відбирали аліквоту – якщо так, всі маси поділяємо на аліквотне відношення, $(V_{\text{п}}/V_{\text{к}})$;

(2) чи використовували наважку – якщо так, усі маси (враховуючи пункт 1) поділяємо на масу наважки, переходячи до масової частки;

(3) чи вимірювали об'єм порції вихідного розчину, якщо так, усі маси (з урахуванням пункту 1) поділяємо на цей об'єм.

Результати паралельних титрувань піддають статистичній обробці.

Лабораторна робота № 2.4. Титриметричне визначення аміаку в амонійних солях.

Мета роботи: Здобути практичні навички титрування складних сумішей.

1. Загальні відомості

Визначення амонію засноване на відокремленні дистиляцією аміаку і титруванні його кислотою. Додаючи до наважки зразку розчин лугу, створюють умови переважання аміаку в рівновазі



Летючий аміак відокремлюють дистиляцією. Якщо проба містить ціаніди або тіоціанати, що у сильнолужному середовищі можуть утворювати аміак, рекомендується замість лугу використовувати MgO.

Щоб уникнути втрат аміаку, вихідний форштос холодильника приладу для дистиляції занурюють у колбу-приймач з розчином кислоти. Якщо це сильна кислота, то кількість її має бути попередньо виміряною, й її надлишок титрують розчином лугу (зворотне титрування). Зручніше вживати слабку борну кислоту. Кількість її задають приблизно, і в її присутності дистилят титрують розчином сильної кислоти (пряме титрування). Борна кислота не перешкоджає цій операції, оскільки (за константами рівноваги) кислотні властивості іону борату, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, майже такі, як у аміаку. Вплив надлишку борної кислоти радимо проаналізувати, застосовуючи КЛД.

У практиці хімічного аналізу розглядані процедури використовують як кінцеві у важливому методі Кельдаля визначення азоту в органічних сполуках. Попередньою є операція «кельдалізації», де наважку органічної сполуки розкладають гарячою

сірчаною кислотою, до якої додають сульфат калію (щоб підвищити температуру кипіння, а отже температуру реакційної суміші) і каталізатор (солі міді, ртуті або селену). Азот переходить у сульфат амонію, з якого одержують аміак, як описано вище. Часто вміст азоту перераховують на вміст протеїнів. Протеїни у суміші кров'яної плазми (глобулін та альбумін) і протеїни харчів містять 16 % азоту, і вміст азоту для перерахунку на вміст протеїнів множать на 6,25. Якщо зразок містить переважно гама-глобулін, то вживають фактор 6,24, а якщо альбумін, то фактор 6,37.

2. Реактиви й обладнання

Хлороводнева кислота, стандартизований розчин

$c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л;

Бромкрезоловий зелений, розчин із масовою часткою $\omega \approx 0,1$ % у водно-етанольній суміші (8:2 за об'ємом);

Борна кислота $c(\text{H}_3\text{BO}_3) \approx 0,1$ моль/л;

Круглодонна колба місткістю 50-100 мл;

Повітряний холодильник;

Лійка з краном;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Дистильована вода;

Терези аналітичні;

Газовий пальник;

Штатив, муфта, лапки;

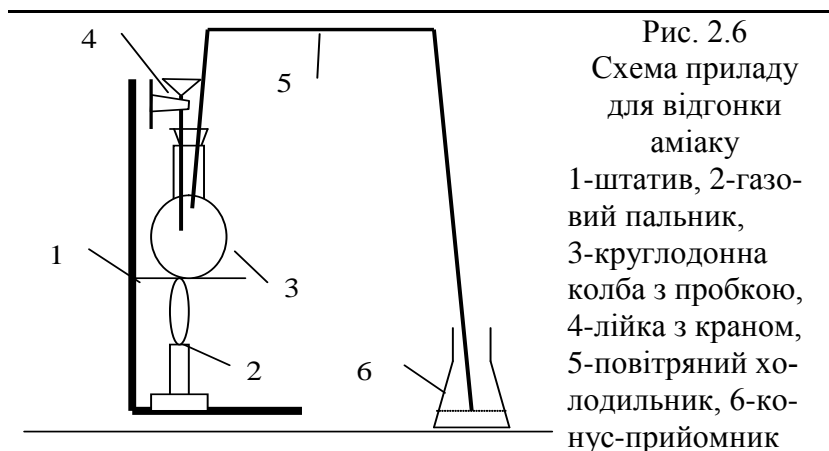
Пробірки, шпателі, гумова груша.

3. Хід роботи

Збирають прилад для дистиляції, схему якого наведено нижче.

Наважку амонійної солі, що містить 0,030-0,036 г амонію, розчиняють у колбі для дистиляції, додають 200 мл дистильованої води. На дно колби опускають кип'ятильники (капіляри зі скла або кусок неглазурованого фарфору) і закривають колбу пробкою з повітряним холодильником. У конус-приймник вводять 15 мл розчину борної кислоти і 100 мл дистильованої води. Вихідний форштос холодильника занурюють у розчин у конусі-приймнику.

Відкривають кран (4) і через лійку вводять у колбу для дистиляції 25 мл розчину гідроксиду натрію. Кран закривають, не допускаючи втрати через нього газоподібного аміаку.



Газоподібний аміак відганяють протягом 20-25 хв. Коли з перегонної колби повітря витісниться аміаком і розчин в конусі-приймнику почне підійматись по трубці холодильника вгору, в лійку з краном (кран закритий) встановлюють гумову грушу, відкривають кран і, натискаючи на грушу, витісняють аміак із трубки холодильника повітрям у розчин колби-приймника. Цю процедуру повторюють 8-10 разів, щоб розчин борної кислоти разом із відігнаним аміаком не переходив через форштос приймника назад у колбу для дистиляції. Повітря продувають і припинивши нагрівання, аж поки не від'єднаємо конічну колбу.

Розчин охолоджують до кімнатної температури і титрують розчином HCl ($c = 0,1$ моль/л) за індикатором бромкрезоловим зеленим (2-3 краплі), і за об'ємом титранту обчислюють вміст (масову частку) амонію у твердій аналізованій речовині.

4. Обробка результатів

Результати зважувань і титрування заносять до таблиці:

Маса наважки, m , г	Об'єм титранту, V , мл	Масова частка аміаку ω , %
1)	1)	1)
2)	2)	2)
...

Масову частку аміаку розраховують за формулою

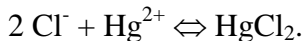
$$\omega, \% = 100 \cdot V \cdot M(\text{NH}_3) / m ,$$

де m – маса наважки солі амонію, що аналізують, г; V – витрата розчину титранту, л; M – молярна маса аміаку, г/моль.

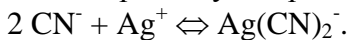
Результати паралельних титрувань піддають статистичній обробці.

2.4. Комплексометричне титрування

Реакції комплексоутворення здавна є основою деяких титриметричних визначень. Так, іони галогенідів визначають титруванням комплексоутворювачем – іонами Hg^{2+} (як титрант зазвичай використовують розчин $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), для іона Cl^- цьому відповідає реакція



Іони ціаніду визначають титруванням комплексоутворювачем – іонами Ag^+ (як титрант використовують розчин AgNO_3):

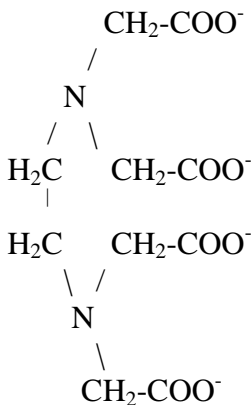


За останньою реакцією також визначають зворотнім титруванням різні іони перехідних металів, що утворюють стійкі ціанокомплекси: до розчину аналіту додають надлишок іона ціаніду (кількість якого відома), а тоді відтитровують його іонами Ag^+ .

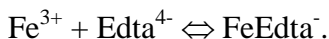
Але використання комплексоутворення як основи титрування набув справжнього розквіту, коли застосували спеціальні ліганди, що їх назвали «комплексами». Це полідентатні органічні ліганди – третинні амінокислоти, що утворюють хелатні цикли. Найбільш поширений із них – етилендіамінтетраоцтова кислота, ЕДТА. Динатрієва сіль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відома під різними комерційними назвами: комплексон III, хелатон 3, вер-

сен, секвестрен, нуллапон, титриплекс III, тетралон, трилон Б (російська комерційна назва).

Її аніон – етилендіамінтетраацетат (скорочено ЕДТА) є шестидентатним лігандом. З іоном металу координують 2 атоми N і 4 карбоксильні групи, з підвищеною електронною густиною. Хелатні цикли: метал - N-CH₂-CH₂-N – (замикаючись знову на тому самому металі) та метал – N-CH₂-COO⁻ (можливо, координуючись або на атомі O, або посередині двох атомів O, і знову замикаючись на тому самому металі).



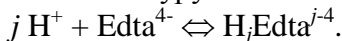
П'ятиатомні цикли є дуже стійкими, мало напруженими, бо у них валентні кути змінюються мало. Ліганд охоплює іон-комплексоутворювач з усіх боків, забезпечуючи вигідну для багатьох комплексів октаедричну координацію. Отже, крім стійкості, маємо ще просту стехіометрію комплексів – склад 1:1, наприклад,



Відомі також комплексоанти FeOHedta²⁻, Fe(OH)₂Edta³⁻ і FeHedta, де або один із координаційних центрів ліганду блокований іоном H⁺ (основні властивості ліганду!), або якесь з координаційних місць у комплексоутворювача (тут Fe³⁺) зайняте іншим лігандом, одnodентатним OH⁻. Проте вихід таких комплексів в умовах титрування відносно невеликий (тут – порівняно з FeEdta⁻), до того ж у їх складі не порушується просте стехіометричне відношення 1:1 між металом (звичайно, аналітом) і лігандом – комплексоном (звичайно, титрантом). З ЕДТА швидко взаємодіють майже всі катіони, крім кінетично інертних алюмінію (III) та хрому (III). Останні визначають зворотнім комплексонометричним титруванням.

Комплексоанти застосовують, визначаючи окремі метали у сумішах, хоч вони неселективні реагенти. Для цього часто вико-

ристовують велику різницю у стійкості комплексонатів різних іонів металів. Регулюючи рН буферного середовища, створюють такі умови, щоб потрібний іон металу практично повністю утворив комплекс, успішно конкуруючи з іонами водню у реакціях



Метали-домішки, що утворюють менш стійкі комплекси, можуть, через несприятливу для них конкуренцію з H^+ , практично не утворити помітної кількості комплексу навіть з надлишком ліганду, а отже не вплинути на титрування. Якщо ж вплив металів-домішок так усунути не вдається, їх доводиться маскувати спеціальними допоміжними реагентами або відокремлювати.

Визначаючи кінцеву точку в комплексонометричному титруванні, застосовують металохромні індикатори – речовини, що змінюють забарвлення, взаємодіючи з іонами металів.

Лабораторна робота № 2.5. Стандартизація розчину ЕДТА.

Мета роботи: 1. Уточнити концентрацію розчину ЕДТА.

2. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторних систем у комплексонометрії.

3. Ознайомитись із приготуванням і перевіркою концентрації розчинів титрантів у комплексонометрії.

1. Загальні відомості

Сіль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна очистити, довести до відповідного формулі стехіометричного складу, і розчин ЕДТА готувати з точної наважки солі. Проте концентрацію розчину солі, що продається, варто уточнювати, титруючи наважку зразкової речовини – часто металів цинку або вісмуту. Останній приваблює більшою молярною масою атома. Плівку оксиду, що покриває вісмут, вилучають хімічним травлінням.

Розчин $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ зберігають у поліетиленовій банці, щоб ЕДТА поступово не вимивав кальцій зі скляного посуду. Достатньо мати 1 банку на групу. Похибки від домішок кальцію у титранті неприємні тим, що їхній вплив різний при різних рН, що використовують, титруючи ті чи інші іони металів. Можливістю таких помилок пояснюють поширену в літературі рекомендацію перевіряти розчин ЕДТА за зразками тих металів, що визначатимуть у певній роботі.

2. Реактиви й обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію, розчин

$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,05$ моль/л;

Бісмут металічний, гранули якого оброблено 5-10 хв. холодною, розведеною (1:10) азотною кислотою, щоб вилучити плівку оксидів, і потім просушено фільтрувальним папером; гранули подрібнюють гострозубцями з нержавіючої сталі;

Азотна кислота: концентрований реагент розводять водою у відношенні 1:10;

Ксиленоловий оранжевий, розчин з масовою часткою 0,5 %;

Дистильована вода;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпателі.

3. Хід роботи

У кожному конічному колбу для титрування вміщують зважені на аналітичних терезах 0,10-0,12 г (не більше!) металу (розрахуйте, скільки розчину ЕДТА має піти на наважку). До кожної колби вливають 2,5-3 мл HNO_3 , відміряні невеликим циліндром, і підігрівають. З початком бурхливої реакції (запишіть її рівняння!) нагрівання припиняють, а по повному розчиненню наважки до колб вливають приблизно по 150 мл дистильованої води (оцініть розрахунком рН розчину, нехтуючи втратою кислоти на випаровування). Щоб титрувати, оптимальною є концентрація вільної кислоти 0,1-0,2 моль/л.

До кожної колби додають по 2-3 мл розчину ксиленолового оранжевого і титрують розчином ЕДТА до повного переходу забарвлення з малинового до лимонно-жовтого (запишіть рівняння реакцій, використовуючи скорочені позначення для органічних частинок).

4. Обробка результатів

Концентрацію розчину ЕДТА обчислюємо за формулою (виведіть її!):

$$c(\text{ЕДТА}) = (1 / 0,20898) \cdot (x / v) = 4,7851 \cdot (x / v),$$

де $c(\text{ЕДТА})$ – концентрація розчину, моль/л; v – його об'єм, мл; x – наважка бісмугу, г.

Концентрації, одержані в студентській групі, обробляють статистично і порівнюють з обчисленою за наважкою і повним об'ємом розчину титранту, якщо уявляти, що сіль чиста і відповідає формулі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Лабораторна робота № 2.6. Визначення цинку й алюмінію в алюмінієвому стопі.

Мета роботи: 1. Здобути практичні навички титрування і застосування індикаторних систем у комплексометрії.

2. Ознайомитись з методами комплексометричного титрування багатокомпонентних об'єктів.

1. Загальні відомості

З ЕДТА реагують практично всі метали, що входять в склад стопів. Щоб уникнути похибок через титрування аналіту спільно з іншими компонентами, використовують як відокремлення компонентів, так і маскування. У розгляданій проблемі відокремлення починаємо, вже розчиняючи стоп. Якщо розчиняти метали не в кислоті, а у лузі, то у розчин переходять тільки «амфотерні метали», що утворюють стійкі аніонні комплекси з іоном гідроксиду, тобто алюміній та цинк. Здобутий розчин підкислюємо, а основний компонент Al маскуємо у комплексах із фторидом, що не дає стійких комплексів із Zn (II).

В окремій порції розчину визначаємо суму вмісту алюмінію та цинку. Оскільки алюміній реагує з ЕДТА занадто повільно, вживаємо зворотнє титрування. До розчину додаємо надлишок реагенту (відому кількість) і нагріваємо розчин, пришвидшуючи утворення комплексу. Потім надлишок ЕДТА визначаємо, титруючи розчином солі цинку відомої концентрації.

Метод рекомендовано для аналізу стопів на основі алюмінію з масовою часткою цинку від 0,5 до 12 %.

2. Реактиви та обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,05$ моль/л, концентрацію якого точно визначено у попередній лабораторній роботі; етилендіамінтетраацетат натрію, попередній розчин, розведений (використовуючи піпетку та мірну колбу) у 4 рази, як-

що вміст цинку у стопі від 0,5 до 5 %, і у 2 рази, якщо вміст цинку у стопі від 5 до 12 % (цю операцію можна виконати для групи студентів);

Гідроксид натрію, розчин з масовою часткою 20 %;

Буферний розчин з $\text{pH} = 6$: 500 г ацетату натрію або амонію змішують з 20 см^3 концентрованої оцтової кислоти та розводять водою до об'єму 1000 см^3 ;

Азотна кислота, концентрована, розведена 1:10;

Кислота хлороводнева; $c(\text{HCl}) = 1,0$ моль/л; розведена (1:1);

Кистота сірчана, розведена 1:5;

Фторид натрію, розчин з масовою часткою 3,5 %;

Цинк металічний, гранульований;

Стандартний розчин солі цинку; $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,05$ моль/л; 3,2695 г металічного цинку розчиняють у 10 мл хлороводневої кислоти $c(\text{HCl}) = 1,0$ моль/л і доводять об'єм до 1 л.

Аміак водяний, розчин із масовою часткою 10 %;

Метилловий оранжевий, індикатор, розчин

Ксиленоловий оранжевий, індикатор, водяний розчин з масовою часткою 0,05 %;

Вісмут металічний, гранули якого оброблено 5-10 хв. холодною, розведеною (1:10) азотною кислотою, щоб вилучити плівку оксидів, і потім просушено фільтрувальним папером; в разі потреби гранули подрібнюють гострозубцями з нержавіючої сталі;

Ксиленоловий оранжевий, розчин із масовою часткою 0,5 %;

Дистильована вода;

Конічні колби місткістю 250-300 мл;

Терези аналітичні;

Штатив, муфта, лапки;

Пробірки, шпателі.

3. Хід роботи

Розчин стопу. Точну наважку стопу масою близько 0,5 г вносять у конічну колбу, додають 20 мл гідроксиду натрію, доливають 80 мл гарячої води, розмішують скляною паличкою і нагрівають до кипіння. По кінці реакції, що супроводжується виділенням водню, колбу охолоджують, занурюючи у водопровідну воду, відфільтровують у мірну колбу місткістю 200 мл,

промиваючи осад на фільтрі 25 мл дистильованої води, додають 25 мл HCl (1:1), розводять водою до мітки, перемішують.

Визначення цинку. Відбирають аліквоту 50 мл у конічну колбу для титрування, додають 50 мл фториду натрію, 10 мл аскорбінової кислоти, 10 мл тіосечовини, розчин аміаку до жовтого кольору за індикатором метиловим оранжевим, 20 мл буферного розчину та 10 крапель ($\approx 0,5$ мл) розчину ксиленолового оранжевого. Титрують розчином етилендіамінтетраацетату натрію до переходу рожевого кольору в жовтий.

Визначення суми вмісту алюмінію та цинку. У конічну колбу для титрування відбирають аліквоту 10 мл, додають 20 мл розчину етилендіамінтетраацетату натрію (0,05 моль/л), підігрівають до кипіння, охолоджують, додають розчин аміаку до жовтого кольору за індикатором метиловим оранжевим, 50 мл дистильованої води, 20 мл буферного розчину та 10 крапель ($\approx 0,5$ мл) розчину ксиленолового оранжевого. Титрують розчином цинку до переходу жовтого кольору в рожевий.

4. Обробка результатів

Масову частку цинку в стопі розраховуємо за формулою:

$$\omega(\text{Zn}) = c(\text{ЕДТА}) \cdot M(\text{Zn}) \cdot V(\text{ЕДТА}) \cdot V_K / V_a \cdot m,$$

де $c(\text{ЕДТА})$ – концентрація розчину етилендіамінтетраацетату натрію, моль/л; $M(\text{Zn}) = 65,39$ г/моль – молярна маса атому цинку; $V(\text{ЕДТА})$ – об'єм розчину етилендіамінтетраацетату натрію, л, витрачений на титрування аналізованого зразка; V_K – об'єм колби; V_a – об'єм аліквоти; m – маса наважки зразка, г.

Масову частку алюмінію в стопі – за формулою:

$$\omega(\text{Al}) = [c(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА}) - c(\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{Zn}^{2+})] \cdot M(\text{Al}) \cdot V_K / V_a \cdot m,$$

$V(\text{ЕДТА})$ – об'єм розчину етилендіамінтетраацетату натрію, л; $c(\text{Zn}^{2+})$ – концентрація розчину цинку, моль/л; $V(\text{Zn}^{2+})$ – об'єм розчину цинку, л, витрачений на зворотнє титрування аліквоти розчину аналізованого зразка; $M(\text{Al}) = 26,96$ г/моль – молярна маса атома алюмінію.

Лабораторна робота № 2.7. Визначення загальної твердості води.

Мета роботи: 1. Визначити загальну твердість водопровідної води з системи центрального водопостачання.

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

1. Загальні відомості

Метод ґрунтується на утворенні стійких комплексів ЕДТА з іонами Ca^{2+} та Mg^{2+} при $\text{pH} \approx 10$ при наявності індикатора. Визначенню заважають: мідь, цинк, марганець, високий вміст карбонатів, біологічні компоненти. Проте, у водопровідній воді вміст цих домішок невеликий і додаткову очистку вважаємо за непотрібну.

2. Реактиви й обладнання

Етилендіамінтетраацетат натрію, $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,05$ моль/л, концентрацію якого точно визначено у лабораторній роботі 2.5;

Етилендіамінтетраацетат натрію, попередній розчин, розведений (вживаючи піпетку та мірну колбу) у 2 рази (цю операцію можна виконати для групи студентів);

Буферний розчин ($\text{pH} \approx 9,8$): 10 г хлориду амонію (NH_4Cl) розчиняють у дистильованій воді, додають 50 мл розчину аміаку (з масовою часткою 25 %) й доводять до загального об'єму 500 мл дистильованою водою; розчин зберігають у щільно закритій скляній тарі;

Розведений буферний розчин: попередній розчин розводять у 5 разів: відбирають 20 мл розчину в мірну колбу місткістю 100 мл доводять до мітки, додаючи дистильовану воду;

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

Дистильована вода;

Фільтрувальний папір;

Фарфорова ступка для розтирання;

Конічні колби місткістю 250-300 мл; хімічний стакан;

Бюретка місткістю 25 мл.

3. Хід роботи

У конічну колбу для титрування вміщують 100 мл досліджуваної води, (або менший точно вимірний об'єм, з тим, щоб

сумарний вміст іонів кальцію та магнію не перевищував 0,25 ммоль). Додають 10 мл буферного розчину, попередньо розведеного у 5 разів (2 мл стандартного буфера), приблизно 0,1 г сухої індикаторної суміші й зразу титрують розчином ЕДТА, сильно перебовтуючи до зміни забарвлення до синього з зеленкуватим відтінком. Якщо на титрування витрачено більше ніж 20 мл розчину титранту, то це вказує на завеликий вміст іонів кальцію та магнію: тоді титрування повторюють, взявши менший об'єм води й розвівши його до 100 мл дистильованою водою.

4. Обробка результатів

Загальну твердість води X , ммоль/л обчислюють за формулою

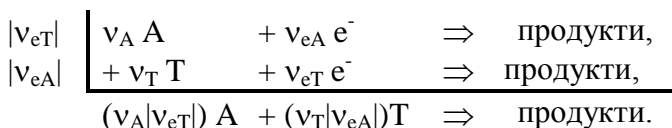
$$X = \{1000 \cdot v \cdot c\} / v_x,$$

де v – об'єм розчину ЕДТА, що витрачено на титрування, мл;
 c – точна концентрація розчину титранту, ммоль/л;
 v_x – об'єм води, що взято для визначення твердості, мл.

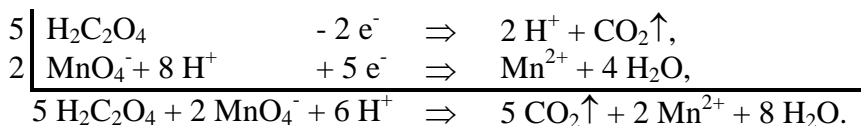
Відносна різниця між повторними визначеннями не має перевищувати 2 %.

2.5. Окислювально-відновлювальне титрування

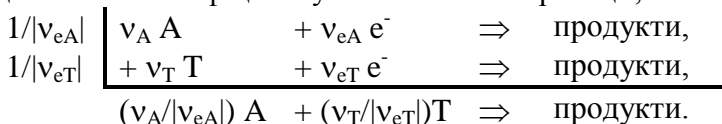
В окислювально-відновлювальному титруванні або аналіт A є відновлювачем (і у титруванні окислюється), а титрант T – окислювачем (і у титруванні відновлюється), або навпаки, аналіт A є окислювачем (отже, у титруванні відновлюється), а титрант T – відновлювачем (отже, у титруванні окислюється). Вилучаючи електрони, маємо лінійну комбінацію напівреакцій



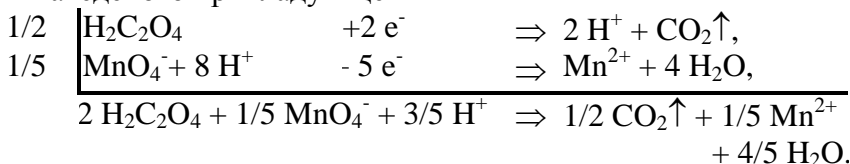
Щоб електрони вилучити, знаки стехіометричних коефіцієнтів v_{eA} та v_{eT} при електронах мають бути протилежними. Якщо, титруючи, аналіт окислюємо, то $v_{eA} < 0$, а якщо відновлюємо, то $v_{eA} > 0$. Приклад – титрування щавелевої кислоти перманганатом,



Видно, що стехіометричні коефіцієнти можуть бути досить великими. У рівняннях матеріального балансу реакцій використовуємо стехіометричні коефіцієнти: при аналіті, пов'язаний з коефіцієнтом при електроні у напівреакції для титранта, і при титранті, пов'язаний з коефіцієнтом при електроні у напівреакції для аналіту. Від такої перехресної залежності можна звільнитися, якщо напівреакцію не множити на коефіцієнт з іншої напівреакції, а ділити її на коефіцієнт у тій самій напівреакції,



Для наведеного прикладу – це



Такий підхід зручний для сукупності методик, де застосовують один титрант. Наприклад, титруючи різні аналіти перманганатом у кислому середовищі, у розрахунках завжди концентрацію титранту множимо на $(1/5)^{-1} = 5$. Концентрація еквівалента, як зазначено для стехіометричних розрахунків у кислотно-основному титруванні, дозволяє приховувати постійно вживані коефіцієнти у стехіометричних розрахунках – включати у «молярну концентрацію еквівалента». У наведеному прикладі еквівалент $\{1/5 \text{MnO}_4^-\}$, що приєднує у напівреакції $1 e^-$, його кількість речовини, молярна концентрація та молярна маса – це

$$\begin{aligned}
 n(1/5 \text{MnO}_4^-) &= 5 n(\text{MnO}_4^-), \quad c(1/5 \text{MnO}_4^-) = 5 c(\text{MnO}_4^-), \\
 M(1/5 \text{MnO}_4^-) &= (1/5) M(\text{MnO}_4^-).
 \end{aligned}$$

Відповідно, для аналіту еквівалент – це $\{1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\}$, а пов'язані з ним величини –

$$\begin{aligned}
 n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \quad c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2 c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \\
 M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= (1/2) M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4).
 \end{aligned}$$

Отже, еквіваленти – це $\{(v_T/v_{eT})T\}$ та $\{(v_A/v_{eA})A\}$, що в напівреакціях приєднують або втрачають $1 e^-$, і з ними пов'язані

$$\begin{aligned} n((v_T/v_{eT})T) &= (v_T/v_{eT}) n(T), \quad c((v_T/v_{eT})T) = (v_T/v_{eT}) c(T), \\ M((v_T/v_{eT})T) &= (v_{eT}/v_T) M(T), \quad n((v_A/v_{eA})A) = (v_A/v_{eA}) n(A), \\ c((v_A/v_{eA})A) &= (v_A/v_{eA}) c(A), \quad M((v_A/v_{eA})A) = (v_{eA}/v_A) M(A). \end{aligned}$$

Обговорюючи розрахунки для різних аналітів, достатньо, спираючись тільки на напівреакції для них, визначити відповідні еквіваленти, а для титранту з відомою молярною концентрацією еквівалента навіть не записувати напівреакції. Це не лінощі з боку студента, а раціональне використання інформації. Звичайно, для окислювально-відновлювального титрування можна і не використовувати еквівалентів. Але складність коефіцієнтів і повторюваність їх для титрування різних аналітів сприяла поширенню концепції еквівалентів аж до надмірного захоплення нею й у інших видах титрування, там, де вона незручна.

Залежно від титранту розрізняють: перманганатометрію ($KMnO_4$), іодометрію (I_2 , та $Na_2S_2O_3$), дихроматометрію ($K_2Cr_2O_7$), броматометрію ($KBrO_3$), цериметрію ($Ce(SO_4)_2$) й інші.

Лабораторна робота № 2.8. Стандартизація розчину тіосульфату.

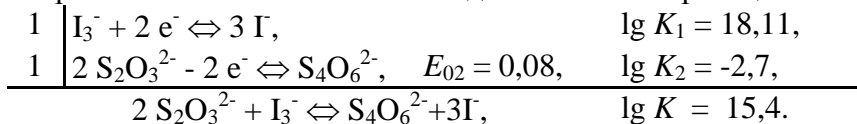
Мета роботи: 1. Уточнити концентрацію розчину тіосульфату натрію.

2. Здобути практичні навички титрування.

3. Засвоїти методи роботи з розчинами йоду.

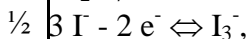
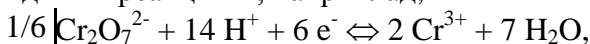
1. Загальні відомості

Розчин тіосульфату натрію застосовують як титрант в іодометрії. Рівняння окислювально-відновлювальної реакції:



Еквівалентами є $\{(1/2) I_3^-\}$ та $\{S_2O_3^{2-}\}$, що відповідають $\pm e^-$ у напівреакціях, переходячи до лінійної комбінації помножених на $(1/2)$.

Як зразкові речовини застосовують $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , KBrO_3 , I_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ та інші. Їх переводять стехіометрично у I_3^- відповідними реакціями, наприклад,



$(1/6) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + (3/2) \text{I}^- + (7/3) \text{H}^+ \Leftrightarrow (1/3) \text{Cr}^{3+} + (1/2) \text{I}_3^- + (7/6) \text{H}_2\text{O}$. Тут еквівалентом є $\{(1/6) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\}$. Зразкова речовина I_2 утворює комплекс з іодидом,



і, оскільки при титруванні тіосульфату еквівалентом є $\{(1/2) \text{I}_3^-\}$, то еквівалентом є і відповідна $\{(1/2) \text{I}_2\}$.

У цій роботі стандартизують розчин тіосульфату за наважками: (1) кристалічного іоду, розчиненими у насичених водяних розчинах KI ; (2) дихромату калію, що, взаємодіючи з розчином KI , взятим у надлишку, утворює стехіометричну кількість іоду.

А. Стандартизація за наважками кристалічного іоду

2А. Реактиви й обладнання:

Тіосульфат натрію, розчин $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0,1$ моль/л у свіжо-прокип'яченій дистильованій воді (зберігається триваліше, якщо до нього додати Na_2CO_3 (масова концентрація $0,1$ г/дм³) та антисептик (наприклад, HgI_2 , 10 мг/дм³); розчин захищають від атмосферного CO_2 ;

Іод кристалічний;

Іодид калію кристалічний;

Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5$ %;

Дистильована вода;

Конічні колби з притертими пробками, місткістю 250 - 500 мл;

Терези аналітичні;

Терези технохімічні;

Штатив, муфта, лапки;

Бюретка місткістю 25 мл;

Бюкси місткістю 5 - 10 мл;

Пробірки з ніжками, шпателі.

3А. Хід роботи

У бюкс вносимо приблизно 2,5 г KI (у нашій практиці масу вимірюємо за об'ємом – позначкою на пробірці), додаємо 0,5 мл дистильованої води і на 20 хв залишаємо відкритим у ваговій кімнаті, щоб дещо вирівняти температуру. Бюретку для титрування заповнюємо розчином тіосульфату натрію. Закриваємо бюкс з KI кришкою і зважуємо на аналітичних терезах.

На технохімічних терезах у пробірці з ніжками («собачці») зважуємо кристалічний йод так, щоб на титрування наважки пішло близько 20 мл розчину стандартизованого тіосульфату. Наважку переносимо у бюкс, закриваємо кришкою, зважуємо на аналітичних терезах і (за різницею мас бюксу після і до внесення йоду) визначаємо масу йоду. Бюкс з KI і I₂ переносимо в лабораторію.

У конічну колбу для титрування вносимо близько 1 г KI, приливаємо 100 мл дистильованої води, розмішуємо, відкриваємо бюкс і зразу ж опускаємо його у розчин – обережно по стінці нахиленої колби. Туди ж опускаємо і кришку бюксу. Колбу закриваємо пробкою і легким погойдуванням перемішуємо, поки йод не розчиниться і забарвлення розчину не стане рівномірним.

Титруємо розчином тіосульфату, обережно перемішуючи. Коли забарвлення розчину послабне до солом'яно-жовтого, приливаємо 5 мл розчину крохмалю і закінчуємо титрування, коли зникне синій колір клатратної сполуки йоду з крохмалем.

Результати титрування заносимо до таблиці.

Кожний виконавець веде 2 паралельних досліди.

№ бюксу	Маса бюксу з розчином KI, m_{1i} , г	Маса бюксу з наважкою іоду, m_{2i} , г	Маса наважки іоду m_{3i} , г	Об'єм розчину тіосульфату, V, л	Концентрація розчину тіосульфату c, моль/л
1					
2					

4А. Обробка результатів

Концентрацію розчину тіосульфату натрію розраховуємо за формулою

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = m_3 / \{M((1/2)\text{I}_2) \cdot v\}.$$

Об'єднані результати кількох виконавців обробляємо статистично.

Б. Стандартизація за наважками дихромату калію

2Б. Реактиви й обладнання:

Тіосульфат натрію, розчин $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0,1$ моль/л, як у пункті 2А;

Дихромат калію, кристалічний;

Іодид калію;

Сірчана кислота, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1,0$ моль/л;

Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5$ %;

Дистильована вода;

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

Терези аналітичні;

Терези технохімічні;

Штатив, муфта, лапки;

Бюретка місткістю 25 мл;

Пробірки з ніжками, шпателі.

3Б. Хід роботи

На технохімічних терезах у пробірці з ніжками зважуємо $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (наважку обчислити до початку роботи! На титрування

I_3^- , що утвориться з наважки за наведеною вище реакцією, має піти близько 20 мл розчину стандартизованого тіосульфату). Пробірку з наважкою зважуємо на аналітичних терезах, переводимо в конус для титрування і повторно зважуємо пробірку з рештками дихромату (відтарюємо). Колбу з дихроматом переносимо у лабораторію. В іншій конічній колбі змішуємо 10 мл H_2SO_4 і близько 1 г KI. Якщо цей розчин пожовтів або набув бурого відтінку (може виділитись іод, якщо в реактивах присутні окислювачі), то обережно по краплях додаємо розчин тіосульфату до знебарвлення. Знебарвлений розчин переливаємо у колбу для титрування. Її закриваємо пробкою і перемішуємо до рівномірного забарвлення розчину. Додаємо 200 мл дистильованої води і через 5 хв титруємо розчином тіосульфату. Коли розчин набуде жовто-зеленого забарвлення, приливаємо 5 мл розчину крохмалю і титруємо до зеленого забарвлення розчину (зумовленого іонами Cr^{3+} ; поява синього відтінку після зеленого свідчить про перетитрування – результат вважаємо хибним).

Результати титрування заносимо до таблиці.

Кожний виконавець веде 2 паралельних досліди.

№ досліду	Маса пробірки з $K_2Cr_2O_7$, m_{1i} , г	Маса порожньої пробірки, m_{2i} , г	Маса наважки $K_2Cr_2O_7$ M_{3i} , г	Об'єм розчину тіосульфату, V , л	Концентрація розчину тіосульфату c , моль/л
1					
2					

4Б. Обробка результатів

Концентрацію розчину тіосульфату натрію розраховуємо за формулою:

$$c(S_2O_3^{2-}) = m_3 / \{M((1/6)K_2Cr_2O_7) \cdot V\},$$

де $c(S_2O_3^{2-})$ – концентрація розчину тіосульфату, моль/л;

$m_3 = m_1 - m_2$ – маса наважки $K_2Cr_2O_7$, г;

$M((1/6)K_2Cr_2O_7) = 49,031$ г/моль – молярна маса еквіваленту дихромату калію;

V – об'єм розчину тіосульфату, витрачений на титрування наважки, л.

Об'єднані результати кількох виконавців обробляємо статистично.

Лабораторна робота № 2.9. Іодометричне визначення міді.

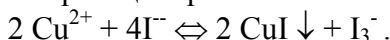
Мета роботи: 1. Визначити масову частку міді у алюмінієвому стопі.

2. Здобути практичні навички титрування.

3. Засвоїти методи роботи з розчинами іоду.

1. Загальні відомості

Основа методики – реакція при наявності надлишку KI,



Іод, що виділився, титруємо розчином тіосульфату.

2. Реактиви й обладнання:

Тіосульфат натрію, розчин $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \approx 0,1$ моль/л;

Іодид калію, KI;

Гідроксид натрію NaOH, розчин з масовою часткою $\omega \approx 5\%$;

Азотна кислота HNO_3 , розведена (1:1);

Хлороводнева кислота HCl, розведена (1:1);

Дигідрофосфат калію, $c(KH_2PO_4) = 1$ моль/л;

Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5\%$;

Дистильована вода;

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

Терези аналітичні;

Терези технохімічні;

Штатив, муфта, лапки;

Бюретка місткістю 25 мл;

Пробірки з ніжками, шпательі.

3. Хід роботи

Наважку алюмінієвого стопу, що містить близько 0,1 г міді, переводимо у конус, розчиняємо в 20 мл розчину NaOH. Губ-

часта маса міді залишається нерозчинною. По закінченню реакції у конус додаємо 50 мл дистильованої води, перемішуємо і відфільтровуємо мідь через паперовий фільтр (рекомендуємо використати лійку Бюхнера). Осад міді з фільтром переносимо у конус для титрування і розчиняємо в 20 мл HNO_3 . Осад розчиняється й у HCl (6 моль/л) при нагріванні, якщо додавати по краплях (15-20 крапель) розчин H_2O_2 . Додаємо 50 мл дистильованої води і кип'ятимо, щоб вилучити оксиди азоту (або Cl_2 і H_2O_2). Охолоджуємо до кімнатної температури, додаємо 10 мл розчину KH_2PO_4 і близько 1 г KI . Колбу закриваємо пробкою і перемішуємо, поки забарвлення розчину не стане рівномірним. Титруємо розчином тіосульфату. Забарвлення послаблюється до солом'яно-жовтого, тоді приливаємо 5 мл розчину крохмалю і закінчуємо титрування, коли зникне синій колір клатратної сполуки іоду з крохмалем.

4. Обробка результатів

Масову частку міді в стопі розраховуємо за формулою:

$$\omega(\text{Cu}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V_x \cdot M(\text{Cu}) / m,$$

де $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ – концентрація розчину тіосульфату, моль/л;

$M(\text{Cu}) = 63,55$ г/моль – молярна маса атому міді,

V_x – об'єм розчину тіосульфату, л, витрачений на титрування аналізованого зразка;

m – маса наважки зразка, г.

Результати, що одержано кількома виконавцями в однакових умовах, обробляємо статистично.

Лабораторна робота № 2.10. Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках.

Мета роботи: 1. Визначити концентрацію аскорбінової кислоти в розчині або у зразку фруктового соку.

2. Здобути практичні навички титрування.

3. Освоїти методи роботи з розчинами іоду.

1. Загальні відомості

Аскорбінову кислоту визначають зворотнім іодометричним титруванням. До розчину аналіту додають відому кількість іоду у розчині іодиду калію, у надлишку за реакцією



Надлишок, що непрореагував, титрують розчином тіосульфату натрію. Орієнтовна концентрація аскорбінової кислоти у фруктових соках – 0,25-1,0 г/л.

Визначити, що відповідає еквівалентові аскорбінової кислоти, можна і не розбиваючи реакцію на напівреакції (зі стехіометричними коефіцієнтами при електронах). Досить відзначити, що 1 іонів I_3^- відповідає 1 $C_6H_8O_6$, отже, еквівалентові $\{(1/2) I_3^-\}$ має відповідати $\{(1/2) C_6H_8O_6\}$, а це і є еквівалентом аскорбінової кислоти.

2. Реактиви й обладнання:

Тіосульфат натрію, $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \approx 0,02$ моль/л (розчин готують у свіжопрокип'яченій дистильованій воді, розводячи стандартизований у роботі 2.8 розчин відповідними піпеткою та мірною колбою; знаючи місткість використаного посуду і концентрацію вихідного розчину, обчислюють точну концентрацію використаного тут розчину; розчин зберігають протягом тижня у пляшках, захищених від CO_2);

Іод, розчин $c(I_2) = 0,01$ моль/л у розчинів $c(KI) = 0,1$ моль/л;

Сірчана кислота, $c(H_2SO_4) = 6$ моль/л;

Розчин крохмалю з масовою часткою $\omega \approx 0,5$ %;

Дистильована вода;

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

Піпетка Мора місткістю 5 мл, 20 або 25 мл;

Піпетка градуйована місткістю 5 мл;

Штатив, муфта, лапки;

Бюретка місткістю 25 мл;

Пробірки з ніжками, шпателі.

3. Хід роботи

У колбу для титрування послідовно вносять близько 25 мл дистильованої води й аліквоту фруктового соку або зразка розчину для аналізу, що містить близько 20-30 мг аскорбінової кислоти, 4 мл розчину сірчаної кислоти, 20 мл розчину іоду. Колбу закривають пробкою, перемішують. Через 5 хв. надлишок іоду титрують розчином тіосульфату. Коли розчин досягне солом'я-

но-жовтого забарвлення приливають 5 мл розчину крохмалю і титрують до зникнення синього кольору (кінцева точка).

Кожний виконавець здійснює два паралельних титрування і контрольний дослід, у якому не вносить аліквоти зразка фруктового соку.

4. Обробка результатів

Масову концентрацію розчину аскорбінової кислоти, г/л, розраховують за формулою:

$w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot M((1/2) \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot \{(V_{\text{r}} - V_{\text{x}}) / V_{\text{п}}\}$,
 $M((1/2) \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 88,06$ г/моль – молярна маса еквівалента аскорбінової кислоти;

V_{x} , V_{r} – об'єми розчину тіосульфату, витрачені відповідно на титрування аналізованого зразка і у контрольному досліді;

$V_{\text{п}}$ – об'єм розчину зразка, взятого для титрування.

Результати кількох виконавців, здобуті в однакових умовах, обробляють статистично.

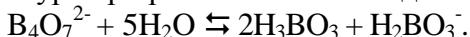
Модуль 2.

Кислотно-основне титрування

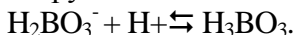
Приклади розв'язання задач

Приклад 1. Наважку бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) масою 0,3221 г розчинили у воді. На титрування одержаного розчину витратили 16,85 мл розчинухлоридної кислоти. Обчислити молярну концентрацію HCl у розчині.

Розв'язання. Бура при розчиненні взаємодіє з водою.



І утворений борат титрують кислотою:



Таким чином на 1 моль бури при титруванні витрачають 2 моль H^+

$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = n(\text{H}^+)/2.$$

За даними задачі доцільно кількість речовини тетраборат-іону ($n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$) виразити через масу і молярну масу бури

$$\begin{aligned} n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) &= n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \\ &= m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \\ &= m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}). \end{aligned}$$

А кількість речовини H^+ – через концентрацію HCl та об'єм розчину, який витрачено на титрування:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V.$$

Підставивши останні два вирази в рівняння для кількостей речовин, маємо:

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C(\text{HCl}) \cdot V/2.$$

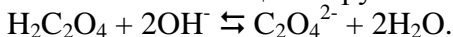
У результаті обчислень одержуємо:

$$C(\text{HCl}) = 2 \cdot 0,3221 \text{ г} / 381,37 \text{ г/моль} \cdot 0,01685 \text{ л} = 0,1002 \text{ моль/л.}$$

Відповідь: 0,1002 моль/л.

Приклад 2. Наважку кристалогідрату щавелевої кислоти масою 1,2922 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25 мл одержаного розчину витрачено 20,5 мл розчину гідроксиду натрію. Обчислити молярну концентрацію NaOH у розчині.

Розв'язання. Реакція титрування передається рівнянням:



У точці еквівалентності виконується стехіометричне співвідношення: $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{OH}^-)/2$.

Кількість речовини щавелевої кислоти, що титрується, дорівнює: $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{ал}} / M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}}$.

Кількість речовини гідроксиду натрію доцільно виразити через концентрацію й об'єм: $n(\text{OH}^-) = C(\text{NaOH}) \cdot V$.

Одержані вирази для кількостей речовини щавелевої кислоти та гідроксиду натрію підставимо в стехіометричне співвідношення:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{ал}} / M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}} = C(\text{NaOH}) \cdot V/2.$$

Концентрація гідроксиду натрію дорівнює:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{2m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V} = \frac{2 \cdot 1,2922 \text{ г} \cdot 25 \text{ мл}}{126,066 \text{ г/моль} \cdot 0,250 \text{ л} \cdot 20,5 \text{ мл}} = 0,1000 \text{ моль/л}.$$

Відповідь: 0,1000 моль/л.

Приклад 3. Розчин має лужну реакцію. Є припущення, що в ньому можуть знаходитись одна або кілька з таких речовин: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃.

На титрування 25,00 мл такого розчину в присутності індикатора фенолфталеїну (ФФ) витрачено 16,67 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1012 моль/л, а на титрування такого ж об'єму розчину в присутності індикатора бромкрезолового зеленого (БКЗ) – 42,13 мл того ж розчину HCl. Які речовини знаходяться в розчині? Обчислити їх маси.

Розв'язання. Якби розчин містив тільки NaOH, на його титрування при наявності будь-якого з двох указаних індикаторів витрачались би однакові об'єми розчину кислоти, тобто $V_{\text{ФФ}} = V_{\text{БКЗ}}$.

Якби розчин містив тільки Na₂CO₃, на його титрування при наявності індикатора фенолфталеїну витрачалося би у 2 рази менше розчину кислоти, ніж у присутності індикатора бромкрезолового зеленого, тобто

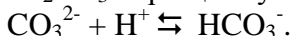
$$V_{\text{ФФ}} = 1/2 V_{\text{БКЗ}}.$$

Якби розчин містив тільки NaHCO_3 , то при титруванні, при наявності індикатора фенолфталеїну, розчин знебарвлювався б при додаванні перших крапель розчину кислоти, тобто $V_{\text{ФФ}} = 0$.

Якби розчин містив NaOH і Na_2CO_3 , то при титруванні, при наявності індикатора фенолфталеїну, витрачався б об'єм розчину кислоти більший, ніж половина того, що витрачається на титрування при наявності індикатора БКЗ, тобто $V_{\text{ФФ}} < 1/2 V_{\text{БКЗ}}$.

Отже розчин містить Na_2CO_3 та NaHCO_3 .

При наявності індикатора фенолфталеїну титрується тільки Na_2CO_3 . При цьому протікає реакція:



У точці еквівалентності виконується рівність:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{CO}_3^{2-}), \text{ або}$$

$$C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ФФ}} = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3),$$

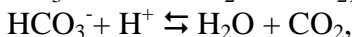
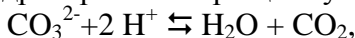
звідки

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ФФ}} M(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

У результаті обчислень одержуємо:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1012 \text{ моль/л} \cdot 15,67 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 105,989 \text{ г/моль} = 0,1681 \text{ г}.$$

При наявності індикатора БКЗ титруються як карбонат, так і гідрокарбонат. При цьому протікають реакції:



і кількості речовини пов'язані між собою рівнянням:

$$n_2(\text{H}^+) = 2n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-), \text{ або}$$

$$C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{БКЗ}} = 2 C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ФФ}} + m(\text{NaHCO}_3) / M(\text{NaHCO}_3),$$

звідки

$$m(\text{NaHCO}_3) = M(\text{NaHCO}_3) \cdot C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{БКЗ}} - 2V_{\text{ФФ}}).$$

Обчислимо масу NaHCO_3 :

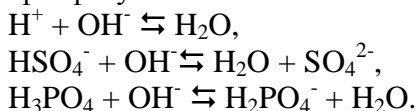
$$m(\text{NaHCO}_3) = 84,007 \text{ г/моль} \cdot 0,1012 \text{ моль/л} (42,13 - 25,67) \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,0917 \text{ г}.$$

Відповідь: 0,0917 г.

Приклад 4. У мірну колбу місткістю 250 мл внесли 5,00 мл суміші, яка містить технічні сірчану H_2SO_4 та фосфорну H_3PO_4 кислоти і довели дистильованою водою до мітки. На тит-

рування 25,00 мл одержаного розчину при наявності індикатора БКЗ витрачено 26,40 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0986 моль/л. На титрування такого ж об'єму розчину при наявності індикатора ФФ витрачено 40,00 мл того ж розчину NaOH. Обчислити маси кислот в 1 л суміші.

Розв'язання. При наявності індикатора БКЗ титрується сірчана кислота за двома ступеннями й ортофосфорна кислота до дигідрофосфату:



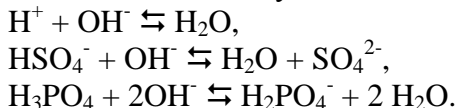
У точці стехіометричності виконується рівність:

$$n_1(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_3\text{PO}_4), \quad (1)$$

або

$$c(\text{NaOH}) V_{\text{БКЗ}} = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_3\text{PO}_4). \quad (2)$$

При наявності індикатора ФФ титруються і сірчана, і ортофосфорна кислоти за двома ступеннями:



У точці стехіометричності в даному випадку виконується рівність:

$$n_2(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2n(\text{H}_3\text{PO}_4); \quad (3)$$

або

$$c(\text{NaOH}) V_{\text{ФФ}} = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2n(\text{H}_3\text{PO}_4). \quad (4)$$

Віднімемо рівняння (2) з рівняння (4):

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{NaOH}) (V_{\text{ФФ}} - V_{\text{БКЗ}}). \quad (5)$$

Маса H_3PO_4 , яка міститься в 5,00 мл суміші, дорівнює:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_3\text{PO}_4) &= M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot (V_{\text{ФФ}} - V_{\text{БКЗ}}) \cdot V_{\text{р}}/V_{\text{ал}} = \\ &= 97,955 \text{ г/моль} \cdot 0,0986 \text{ моль/л} \cdot (40,00 - 26,40) \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 250 \text{ мл} / \\ &25 \text{ мл} = 1,3140 \text{ г}, \end{aligned}$$

а 1 л суміші:

$$1,3140 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл} / 5,00 \text{ мл} = 262,8 \text{ г}.$$

Підставивши рівняння (5) в рівняння (2), одержимо:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot (V_{\text{БКЗ}} - V_{\text{ФФ}})/2.$$

Звідси маса H_2SO_4 , яка містить в 5,00 мл суміші, дорівнює:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot (2V_{\text{БКЗ}} - V_{\text{ФФ}}) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{к}}/2V_{\text{ал}} = \\ = 0,0986 \text{ моль/л} \cdot (2 \cdot 26,40 - 40,00) \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 98,07 \text{ г/моль} \cdot 250 \text{ мл/2} \\ \cdot 25 \text{ мл} = 0,6188 \text{ г, а в 1 л суміші:}$$

$$0,6188 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл} / 5,00 \text{ мл} = 123,8 \text{ г.}$$

Відповідь: 123,8 г.

Приклад 5. Наважку суміші дигідрофосфату натрію NaH_2PO_4 та гідрофосфату натрію Na_2HPO_4 масою 4,8215 г розчинено в 200 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1982 моль/л. На титрування 20,00 мл одержаного розчину при наявності індикатора фенолфталеїна витрачено 21,00 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,25 моль/л. Обчислити масову частку Na_2HPO_4 в суміші.

Розв'язання. Фенолфталеїн знебарвлюється при рН 8-10, коли частинки, що містили фосфат, перетворюються в HPO_4^{2-} . Знайдемо кількість речовини іонів водню, що можуть провзаємодіяти з лугом при титруванні. Для цього досить порівняти склад реагентів, внесених до початкового розчину (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 і HCl), і склад розчину в кінці титрування (іони Na^+ , Cl^- , HPO_4^{2-}). З лугом провзаємодіяли ті іони водню, що містились у розчині HCl та в NaH_2PO_4 , при чому кожна частинка дигідрофосфату вносить один іон H^+ до загальної кількості. На титрування взято 20 мл, тобто 1/10 частку початкового розчину. Тоді кількість речовини H^+ , що провзаємодіяла з лугом, дорівнює:

$$n(\text{H}^+) = 1/10\{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + n(\text{HCl})\}.$$

У точці еквівалентності $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$,

або

$$n(\text{OH}^-) = 1/10\{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + n(\text{HCl})\}.$$

Обчислимо кількості речовини кислоти та лугу:

$$n(\text{HCl}) = 0,1982 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,03964 \text{ моль,}$$

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 21 \cdot 10^{-3} \text{ л} =$$

$$0,00525 \text{ моль.}$$

Тоді кількість речовини дигідрофосфату в суміші дорівнює:

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 10 n(\text{OH}^-) - n(\text{HCl}) = 0,0525 - 0,03964 = 0,01286 \text{ моль}$$

Маса дигідрофосфату в суміші дорівнює:

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,01286 \text{ моль} \cdot 119,936 \text{ г/моль} = 1,5424 \text{ г}$$

Маса гідрофосфату в суміші:

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = m(\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4) - m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4,8215 \text{ г} - 1,5424 \text{ г} = 3,2791 \text{ г}.$$

А масова частка Na_2HPO_4 в суміші:

$$\omega(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot 100\% / m(\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4) = 3,2791 / 4,8215 = 0,6801 = 68,01 \%$$

Відповідь: 68,01 %.

Задачі для самостійної роботи

1. Для титрування взято 20,00 мл розчину, що містить речовину А. На титрування цього розчину витрачено V мл розчину з молярною концентрацією титранту С моль/л. Формули речовини А і титранту, значення концентрації та об'єму титранту наведені в таблиці. Обчислити молярну концентрацію речовини А в розчині (див. табл.).

№ варіанта	Речовина А	Титрант	Концентрація титранту, С, моль/л	Об'єм титранту, V, мл
1	HCl	NaOH	0,1026	19,20
2	KOH	HCl	0,0785	18,70
3	Na ₂ C ₂ O ₄	HCl	0,2005	15,45
4	Na ₂ CO ₃	HCl	0,1145	12,63
5	H ₂ SO ₄	NaOH	0,0997	14,83
6	HNO ₃	KOH	0,1325	20,01
7	Na ₂ B ₄ O ₇	HCl	0,1675	19,50
8	CH ₃ COOH	KOH	0,1500	20,00
9	NH ₃	HCl	0,1051	19,88
10	NaHCO ₃	H ₂ SO ₄	0,1251	13,50
11	KHC ₈ H ₄ O ₄	NaOH	0,1285	14,50
12	H ₂ C ₂ O ₄	NaOH	0,1054	15,60
13	C ₆ H ₅ COOH	NaOH	0,0683	18,90
14	Ba(OH) ₂	HCl	0,1046	16,40
15	HCOOH	NaOH	0,1052	17,52

2. Обчислити масу наважки бури Na₂B₄O₇ 10H₂O, на титрування якої буде витрачено 20,00 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1060 моль/л.

(0,4049 г)

3. На титрування наважки бензойної кислоти C₆H₅COOH масою 0,1220 г витрачено 12,52 мл розчину гідроксиду натрію. Визначити молярну концентрацію NaOH у розчині.

(0,0799 моль/л)

4. Мінерал кальцит містить близько 15 % CaCO₃. Обчислити масу наважки кальциту, на титрування якої буде витрачено 12,50 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1046 моль/л.

(0,1167 г)

5. Обчислити масу наважки кристалогідрату щавелевої кислоти H₂C₂O₄ 2H₂O, на титрування якої буде витрачено близь-

ко 20 мл розчину з молярною концентрацією NaOH близько 0,10 моль/л.

(0,1261 г)

6. Обчислити молярну концентрацію HCl у розчині, якщо на титрування наважки бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ масою 0,3820 г витрачено 17,51 мл цієї кислоти.

(0,1143 моль/л)

7. Речовина містить 50 % CaO, 40 % CaCO_3 та 10 % індиферентних домішок. Яку наважку речовини треба взяти, щоб на її титрування витрачалось 20 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1 моль/л.

(0,0824 г)

8. Наважки технічного гідроксиду калію масою 0,3158 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 27,43 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1966 моль/л. Обчислити масову частку KOH у технічному продукті.

(95,88 %)

9. Вино містить винну кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Кислотність вина визначається вмістом винної кислоти в грамах у 100 мл вина. Обчислити кислотність білого столового вина, якщо на 50 мл його титрування при наявності індикатора фенолфталеїна витрачено 10,75 мл розчину NaOH з молярною концентрацією 0,0754 моль/л.

10. Наважку технічної ортофосфорної кислоти масою 0,300 г розчинили у воді. На титрування одержаного розчину при наявності індикатора фенолфталеїну витрачено 20,85 мл розчину NaOH з молярною концентрацією 0,1921 моль/л. Обчислити масову частку H_3PO_4 у технічній кислоті.

11. До якого об'єму треба довести розчин, в якому міститься 0,7650 г NaOH, щоб на титрування 20,00 мл такого розчину витрачено 14,70 мл розчину HCl з молярною концентрацією 0,1041 моль/л.

12. Наважку технічної бури масою 2,1115 г розчинено у воді, кількісно переведено в мірну колбу, місткістю 200 мл, доведено до мітки водою і перемішано. На титрування 20,00 мл одержаного розчину витрачено 10,90 мл розчину HCl з молярною концентрацією 0,0994 моль/л. Чому дорівнює масова частка $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у технічній бурі?

13. Наважку карбонату лужного металу масою 2,3585 г розчинено у воді, кількісно переведено в мірну колбу, місткістю 100 мл, доведено до мітки водою і перемішано. На титрування 10,00 мл одержаного розчину витрачено 20,00 мл розчину HCl з молярною концентрацією 0,2225 моль/л. Визначити, карбонат якого металу був взятий?

(Na_2CO_3)

14. Розчин хлороводневої кислоти об'ємом 50,00 мл внесено в мірну колбу і розведено водою до об'єму 1000 мл. 18,20 мл одержаного розчину кислоти витрачено на титрування 20,00 мл розчину NaOH з молярною концентрацією 0,0854 моль/л. Визначити молярну концентрацію HCl у вихідному розчині.

(1,8769 моль/л)

Комплексометричне титрування

Приклади розв'язання задач

Приклад 1. Наважку сплаву, що містить цинк та мідь, масою 0,8512 г розчинено й об'єм розчину доведено до 100 мл. При визначенні сумарної кількості цинку та міді на титрування

10 мл одержаного розчину витрачено 20,05 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0512 моль/л. У другій порції розчину об'ємом 20,0 мл мідь замасковано, а на титрування цинку витрачено 10,80 мл того ж розчину трилону Б. Розрахувати масові частки металів у сплаві.

Дано:

$$m_0 = 0,8512 \text{ г}; V_0 = 0,100 \text{ л}$$

$$V_1 = 10 \text{ мл}; V_1(\text{ЕДТА}) = 20,05 \text{ мл}$$

$$V_2 = 20,0 \text{ мл}; V_2(\text{ЕДТА}) = 10,80$$

$$c(\text{ЕДТА}) = 0,0512 \text{ моль/л}$$

$$\omega(\text{Zn}) - ? \quad \omega(\text{Cu}) - ?$$

Розв'язання: Титрування з ЕДТА відбувається за стехіометрією 1:1. Загальний об'єм розчину цинку і міді 100 мл. Розрахуємо витрачену кількість речовини ЕДТА на титрування Zn в 20 мл розчину

$$n(\text{ЕДТА}) = c(\text{ЕДТА}) \cdot V_2(\text{ЕДТА}) = 0,0512 \cdot 0,0108 = 5,5310^{-4} \text{ моль}$$

У 100 мл цинку в 5 раз більше:

$$n(\text{Zn}) = n(\text{ЕДТА}) \cdot 5 = 0,002765 \text{ моль.}$$

Знайдемо масу цинку у вихідній наважці:

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 0,002765 \cdot 65,39 = 0,1808 \text{ г.}$$

Обчислюємо масову частку цинку:

$$\omega(\text{Zn}) = m(\text{Zn})/m_0(\text{сплава}) = 0,1808/0,8512 \cdot 100 \% = 21,241 \%$$

При титриметричному визначенні сумарного значення кількості речовини було взято для титрування $V_1 = 10$ мл розчину.

У 10 мл розчину міститься

$$n(\text{Zn}) = n(\text{ЕДТА}) V_1/V_0 = 0,002765 \text{ моль} \cdot 0,1 = 0,0002765 \text{ моль.}$$

Розрахуємо кількість речовини ЕДТА, що витрачено на визначення обох металів:

$$n(\text{ЕДТА}) = c(\text{ЕДТА}) \cdot V_2(\text{ЕДТА}) = 0,0512 \cdot 0,02005 = 0,00102656 \text{ моль,}$$

тоді на визначення міді витрачено

$$n(\text{ЕДТА}) = 0,00102656 - 0,0002765 = 0,00075006 \text{ моль}$$

$$У \text{ вихідному розчині } n(\text{Cu}) = n(\text{ЕДТА}) \cdot V_0/V_1 = 0,00075006 \cdot 100/10 = 0,0075006 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,0075006 \cdot 63,546 = 0,4767 \text{ г}$$

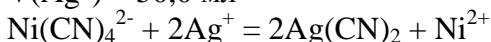
$$\omega(\text{Cu}) = m(\text{Cu})/m(\text{сплава}) = 0,4767/0,8512 \cdot 100 \% = 56,00 \%$$

Відповідь: $\omega(\text{Cu}) = 56,00\%$, $\omega(\text{Zn}) = 21,241 \%$

Приклад 2. Іони срібла, що містяться в 50,0 мл розчину, за допомогою реакції $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag}(\text{CN})_2 + \text{Ni}^{2+}$ переведено в ціанідний комплекс. На титрування іонів нікелю, що виділяються, витрачено 21,85 мл розчину трилону Б з молярною концентрацією 0,048 моль/л. Розрахувати молярну концентрацію іонів срібла в вихідному розчині.

Дано:

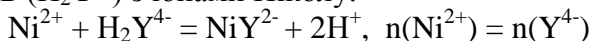
$$V(\text{Ag}^+) = 50,0 \text{ мл}$$



$$V(\text{ЕДТА})_{\text{Ni}^{2+}} = 21,85 \text{ мл}$$

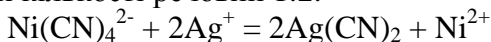
$$c(\text{Ag}^+) - ?$$

Розв'язання: Враховуючи стехіометрію взаємодії трилону Б (H_2Y^{2-}) з іонами Ніколу:



обчислюємо кількість речовини, витісненої з ціанідного комплексу іонів Ni^{2+} і визначену титруванням розчином трилону Б $n(\text{Ni}^{2+}) = c(\text{Y}^{4-}) \cdot V(\text{Y}^{4-})$.

Реакція витіснення іонів Ni^{2+} іонами Ag^+ проходить у співвідношенні кількості речовин 1:2.



$$2 \cdot n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Ag}^+)$$

З урахуванням цього співвідношення знаходимо кількість речовини іонів срібла і концентрацію

$$n(\text{Ag}^+) = 2 \cdot c(\text{Y}^{4-}) \cdot V(\text{Y}^{4-});$$

$$c(\text{Ag}^+) = 2 \cdot V(\text{Y}^{4-}) \cdot c(\text{Y}^{4-}) / V(\text{Ag}^+) =$$

$$= 2 \cdot 21,85 \text{ мл} \cdot 0,048 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 1000 / 1000 \cdot 50 \text{ мл} = 0,042 \text{ моль/л}$$

Відповідь: $c(\text{Ag}^+) = 0,042 \text{ моль/л}$.

Приклад 3. На титрування розчину, що містить ферум (II) та ферум (III), було витрачено розчину трилону Б з молярною концентрацією 0,0552 моль/л 13,70 мл при рН=2, а при рН=6 відповідно – 23,50 мл того ж розчину титранту. Обчислити масу заліза (II) та заліза (III) в розчині.

Дано:

$$V_1(\text{ЕДТА}) = 13,70 \text{ мл при } \text{pH} = 2$$

$$V_2(\text{ЕДТА}) = 23,50 \text{ мл при } \text{pH} = 6$$

$$\underline{C(\text{ЕДТА}) = 0,0552 \text{ моль/л}}$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) - ?$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) - ?$$

Розв'язання: Для розв'язання задачі необхідно використати умову: комплексні сполуки феруму (II) з ЕДТА утворюються тільки при $\text{pH} = 6,0$, а сполуки феруму (III) з ЕДТА утворюються при $\text{pH} = 6,0$ і при $\text{pH} = 2$.

Результати титрування при $\text{pH} = 2$ використовуємо для обчислення кількості речовини і маси іонів феруму (III):

$$m(\text{Fe}^{3+})/M(\text{Fe}) = n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{ЕДТА}) = V_1(\text{ЕДТА}) \cdot C(\text{ЕДТА})$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = V_1(\text{ЕДТА}) \cdot C(\text{ЕДТА}) \cdot M(\text{Fe}) =$$

$$= 0,0137 \text{ л} \cdot 0,0552 \text{ моль/л} \cdot 55,8452 \text{ г/моль} = 0,04223 \text{ г.}$$

Результати титрування розчину при $\text{pH} = 6,0$ відповідають сумі кількості речовини феруму (II і III).

$$n(\text{Fe}^{3+}) + n(\text{Fe}^{2+}) = m(\text{Fe}^{3+})/M(\text{Fe}) + m(\text{Fe}^{2+})/M(\text{Fe}) = n(\text{ЕДТА}) = V_2(\text{ЕДТА}) \cdot C(\text{ЕДТА}).$$

Звідки загальна маса феруму

$$m(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) = m(\text{Fe}^{3+}) + m(\text{Fe}^{2+}) = V_2(\text{ЕДТА}) \cdot C(\text{ЕДТА}) \cdot M(\text{Fe}) = 0,02350 \text{ л} \cdot 0,0552 \text{ моль/л} \cdot 55,8452 \text{ г/моль} = 0,0724 \text{ г.}$$

Розраховуємо масу феруму (II):

$$m(\text{Fe}^{2+}) = m(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) - m(\text{Fe}^{3+}) = 0,0724 \text{ г} - 0,04223 \text{ г} = 0,0317 \text{ г.}$$

$$\text{Відповідь: } m(\text{Fe}^{2+}) = 0,0317 \text{ г; } m(\text{Fe}^{3+}) = 0,0423 \text{ г.}$$

Задачі для самостійної роботи

1. Для стандартизації розчину трилону Б проводять титрування окремих наважок Бісмуту. Обчислити масу наважки бісмуту, на титрування якої витрачалося би близько 20 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б близько 0,05 моль/л.

2. На титрування розчину, що містить мідь, витрачено 15,20 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0405 моль/л. Обчислити масу міді в розчині.

3. Наважку солі масою 0,6159 г, що містить MgCl_2 , розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25,0 мл одержаного розчину витрачено 27,0 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0250 моль/л. Обчислити масову частку MgCl_2 у розчині.

4. Наважку вапняку масою 1,2512 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. При визначенні суми магнію та кальцію та титрування 20 мл одержаного розчину витрачено 19,25 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0514 моль/л. При визначенні кальцію на титрування такого ж об'єму розчину при $\text{pH} = 12$ витрачено 6,25 мл розчину того ж титранту. Визначити масові частки CaCO_3 та MgCO_3 у вапняку.

5. Наважку латуні масою 0,1640 г розчинено в азотній кислоті. Осад метаолов'яної кислоти відфільтровано, а фільтрат та промивні води перенесено в колбу місткістю 250 мл. На титрування суми свинцю, цинку та міді, що містились в 10,0 мл розчину, витрачено 18,75 мл розчину за молярною концентрацією трилону Б 0,0050 моль/л. В іншій порції розчину об'ємом 25,0 мл мідь замасковано тіосульфатом, а на титрування свинцю та цинку витрачено 13,80 мл того ж розчину трилону Б. У третій порції розчину об'ємом 50,0 мл мідь та цинк замасковано ціанідом, а на титрування свинцю витрачено 5,40 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0025 моль/л. Обчислити масові частки компонентів латуні.

6. До 10 мл електролітичного розчину, що містить сульфат натрію Na_2SO_4 , додано 50 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1086 моль/л. На титрування надлишку $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ витрачено 12,5 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0908 моль/л. Яка маса Na_2SO_4 міститься в 1 л електроліту?

7. Наважку сплаву масою 0,2205 г, що містить алюміній, розчинено і вилучено іони, що заважають визначенню алюмінію. До одержаного розчину додано 50 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0502 моль/л. На титрування надлишку трилону Б витрачено 14,50 мл розчину за молярною

концентрацією $ZnCl_2$ 0,1111 моль/л. Обчислити масову частку алюмінію в сплаві.

8. Наважку солі масою 0,5628 г, що містить сульфат магнію $MgSO_4$, розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. До 20 мл одержаного розчину додали 10,0 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0310 моль/л. На титрування надлишку трилону Б витрачено 9,25 мл розчину з молярною концентрацією $ZnSO_4$ 0,0102 моль/л. Обчислити масову частку $MgSO_4$ в солі.

9. Хром, що виділено на поверхні пластини, розчинено в хлороводневій кислоті й об'єм доведено до 250 мл. В одержаному розчині об'ємом 25,0 мл рН доведено до 5 та додано 40 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,01062 моль/л. На титрування надлишку трилону Б витрачено 17,36 мл розчину з молярною концентрацією $MgSO_4$ 0,0104 моль/л. Обчислити масу хрому, що виділилась на пластині.

10. Нікелевий електроліт містить $NiSO_4$ та Na_2SO_4 . На титрування порції електроліту об'ємом 5,0 мл витрачено 15,0 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0450 моль/л. До другої такої ж порції електроліту додано 50,0 мл розчину з молярною концентрацією $Pb(NO_3)_2$ 0,1200 моль/л. Осад $PbSO_4$ відокремлено. На титрування іонів нікелю та свинцю, що містить розчин після вилучення осаду, витрачено 20,2 мл того ж розчину трилону Б. Обчислити маси солей в електроліті.

11. Наважку сплаву масою 0,5012 г, що містить свинець, магній та цинк, розчинено в кислоті. Для маскування цинку до одержаного розчину додали ціанід. На титрування свинцю та магнію витрачено 21,10 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0412 моль/л. Потім до цього розчину додано 2,3-димеркаптопропанол, який зв'яже свинець у більш міцний комплекс. На титрування трилону Б, що виділився при цьому, витрачено 9,65 мл розчину з молярною концентрацією $MgSO_4$ 0,0153 моль/л. Для демаскування цинку до розчину додано формальдегід. На титрування цинку, що виділився, витрачено 21,6 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0206 моль/л. Обчислити масові частки металів у сплаві.

3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В основі електрохімічних методів лежать процеси на електродах або в міжелектродному просторі при виникненні потенціалу або при пропусканні електричного струму через розчин. Електродний процес – гетерогенна реакція, у якій заряджена частинка (електрон, іон) переноситься через межу розподілу фаз (електрод-розчин).

У *вольтамперометричному* методі вимірюють залежність величини сили струму від прикладеної напруги (електродного потенціалу).

В *електрогравіметричному* методі компонент кількісно переводять у окрему фазу (реакціями електролізу) і визначають його масу. У *кулонометричному* методі вимірюють кількості електрики, що витрачається у електрохімічній реакції. При застосуванні *кондуктометричного* методу вимірюють електричний опір розчину.

У *потенціометричному* методі аналізу вимірюють рівноважні електродні потенціали (при такій електрохімічній рівновазі електричний струм через межу розподілу фаз не проходить). При цьому в електрохімічній комірці розрізняємо два напівелементи: індикаторний електрод та електрод порівняння. Часто їх електродні розчини різного складу відокремлюють виразною межею – «сольовим містком» або мембраною.

3.1. Потенціометричний метод аналізу

3.1.1. Теоретичні основи потенціометрії

Для вирішення аналітичної задачі потенціометричні вимірювання можна проводити двома способами. Перший спосіб – *пряма потенціометрія*, полягає в тому, що в досліджуваний розчин занурюють необхідний індикаторний електрод і вимірюють його потенціал відносно електрода порівняння, найчастіше хлоридсрібного. Потім за градувальним графіком, побудованому в координатах $E - p c$ (c – концентрація стандартних розчинів іона, який визнача-

ють), знаходять концентрацію іона, що визначають в аналізованому розчині.

Другий спосіб полягає в вимірюванні потенціалу індикаторного електрода в процесі хімічної реакції між іоном, що визначають, та відповідним титрантом. За кривою титрування можна знайти об'єм титранта, що необхідний для досягнення кінцевої точки титрування, й обчислити концентрацію іона, який визначають. Цей спосіб називають *потенціометричним титруванням*.

З рівняння Нернста випливає, що рівноважний потенціал E_p залежить від співвідношення активностей (концентрацій) окисненої і відновної форм окисно-відновної пари, тобто є функцією складу розчину:

$$E_p = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

Залежність (1) й покладено в основу потенціометрії.

Рівноважним називають потенціал, який набуває ізолюваний електрод при зануренні в розчин для аналізу. Тому вимірювання потенціалу необхідно проводити в умовах, максимально наближених до термодинамічних: при відсутності струму у зовнішньому ланцюгу комірки ($I=0$) через час, необхідний для встановлення рівноваги. Тільки за таких умов можна розглядати склад аналізованого розчину за вимірним потенціалом електроду.

3.1.2. Вимірювання потенціалу

Прилад для вимірювання потенціалу – потенціометр було запропоновано Поггендорфом (1841). Схему потенціометру наведено на рисунку 3.1. У верхньому контурі безперервно тече струм від батареї. Це спричиняє падіння напруги між точками A і B . За законом Ома з урахуванням того, що опір уздовж AB змінюється лінійно, можна записати:

$$\begin{aligned} E_{AB} &= IR_{AB} = rIl_{AB}, \\ E_{AC} &= IR_{AC} = rIl_{AC}. \end{aligned}$$

Звідси отримаємо

$$E_{AC} = E_{AC}(I_{AC} / I_{AB}).$$

Із цього рівняння слідує, що при $E_{AC} = E_x$ або $E_{AC} = E_{cm}$ струм у нижньому контурі не протікає.

Якщо в ланцюг введено стандартну комірку E_{cm} , то

$$E_{ACct} = E_{ct} = E_{AB}(I_{ACct} / I_{AB});$$

якщо ключем Π введено комірку, що вимірюють E_x , то

$$E_{ACx} = E_x = E_{AB}(I_{ACx} / I_{AB}).$$

Із цих рівнянь можна отримати, що

$$E_x = E_{ct}(I_{ACx} / I_{ACct}),$$

де I_{ACx} та I_{ACct} – ділянки лінійного опору, які відповідають збалансованому ланцюгу (струм у нижньому контурі **відсутній**), який складається з $E_x = E_{cm}$. Отже, для визначення E_x необхідно знати потенціал стандартного елемента E_{cm} та виміряти I_{ACx} та I_{ACct} .

Батарея

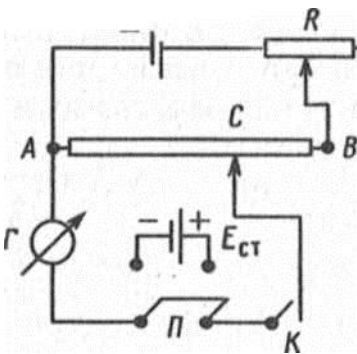
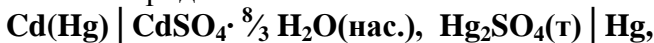


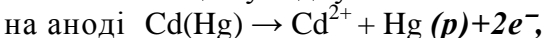
Рис. 3.1. Схема потенціометра: AB – лінійний дільник напруги; C – ковзаючий контакт; R – опір для градуювання AB ; Π – подвійний двошполюсний ключ для введення в ланцюг елемента, який випромінює (E_x) або стандартного елемента (E_{cm}); K – телеграфний ключ для короточасного замкнення ланцюгу

Для зручності вимірювання шкалу градуують безпосередньо в Вольтах. Як стандартний елемент з відомою ЕРС використовують елемент Вестона (рис. 3.2), схематично його можна представити так:



де анод – амальгама кадмію, катод – металічна ртуть.

При замкненні ланцюгу відбуваються напівреакції:



на катоді $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{p})$.

При 25°C ЕРС елемента Вестона дорівнює $1,0183\text{ В}$.

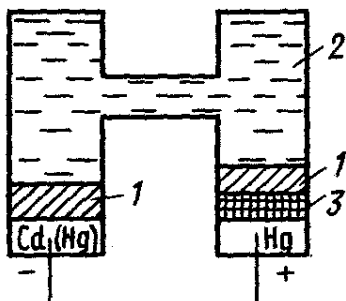


Рис. 3.2. Елемент Вестона:
1 – кристали $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$; 2 – насичений розчин CdSO_4 ;
3 – шар Hg_2SO_4 (т)

Для градування шкали в ланцюг за допомогою ключа Π (див. рис.3.1) вводять елемент Вестона $E_{\text{ст}}$ та встановлюють ковзаючий контакт C на відмітку $1,0183\text{ В}$. Періодично замикаючи на короткий час телеграфний ключ K , регулюють величину опору R так, щоб гальванометр показав відсутність струму в нижньому контурі ланцюга. Тепер можна перейти до вимірювання потенціалу комірки E_x . Для цього, не порушуючи балансування ланцюгу, ключ Π переводять у положення, що включає комірку E_x у ланцюг. Періодично замикаючи на короткий час ключ K , переміщують ковзаючий контакт C до тих пір, поки гальванометр не буде показувати відсутність струму в нижньому контурі ланцюга. Оскільки шкала AC_x градуована в вольтах, залишається тільки записати показники.

Точність вимірювання потенціалу за допомогою потенціометру головним чином залежить від чутливості гальванометра: чим менший струм здатний визначити гальванометр, тим вища точність. При вимірюванні потенціалів комірок із високим опором гальванометр замінюють електронним підсилювачем. Підсилений струм, що тече в незбалансованому ланцюгу, потім детектують за шкалою міліамперметра. Такі потенціометри, які мають електронний підсилювач струму, називають рН-метрами (ці прилади

дають змогу швидко і точно вимірювати потенціал). Шкали цих приладів градуйовані в мілівольтах (мВ) та в одиницях рН. До приладу додається набір індикаторних електродів (платинові, скляні) та електроди порівняння (каломельні та хлоридсрібні).

Типи електродів [3]

Індикаторні електроди. Індикаторними електродами для потенціометричних вимірювань можуть бути *металічні* та *мембранні* (йоноселективні) електроди. Для металічних електродів характерна електронна провідність, для мембранних – іонна.

Металічні електроди. Розрізняють *активні* та *інертні металічні* електроди. Активні металічні електроди виготовляють з металів Ag, Си, Cd, Pb, які утворюють відновлену форму оборотної окисно-відновної напівреакції. Будь-який із таких електродів у розчині, який містить власні іони, набуває потенціал, який змінюється при зміні активності цих іонів. Наприклад, залежність потенціалу срібного електрода від активності іонів Ag^+ відповідно до рівняння оборотної напівреакції $\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$ виражається рівнянням Нернста:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Це означає, що за виміряним потенціалом срібного електрода можна робити висновки про активність іонів Ag^+ у розчині. Електроди, подібні до срібного, потенціал яких залежить від активності власних іонів у розчині, називають *електродами I роду*.

Активні металічні електроди можна використовувати для визначення не тільки власних іонів, але і для визначення аніонів, що утворюють з цими іонами малорозчинні або комплексні сполуки.

Наприклад, якщо срібний електрод занурити в розчин, який містить Cl^- -іони, то відповідно до рівнянь



потенціал срібного електрода буде залежати від активності Cl^- -іонів:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg \frac{K_{\text{S AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \\ = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg K_{\text{S AgCl}} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Електроди, потенціали яких залежать від активності іонів, що утворюють малорозчинні сполуки, називають *електродами II роду*. Такі електроди є електродами порівняння.

Інертні металічні електроди виготовляють з платини або золота. Їх потенціали залежать від співвідношення активностей окисненої або відновленої форм напівреакції. Наприклад, потенціал платинового електрода, зануреного в розчин, що містить іони Fe(III) та Fe(II) , відповідно до рівняння Нернста

$$E = E^0_{\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}} + 0,0591 \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$$

залежить від співвідношення активностей Fe(III) і Fe(II) . Вимірюючи потенціал електрода, можна прослідкувати за зміною співвідношення $a_{\text{Fe(III)}}/a_{\text{Fe(II)}}$ при проходженні будь-якої хімічної реакції за участю Fe(III) або Fe(II) . Тому такий електрод можна використовувати для потенціометричного титрування Fe(III) або Fe(II) .

Іоноселективні електроди. Найважливішою складовою частиною іоноселективного електрода є *напівпроникаюча мембрана*. Це тонка плівка, що відокремлює внутрішню частину електрода (внутрішній розчин) від аналізованого розчину і має здатність пропускати іони тільки одного знака заряду (катіони або аніони). У багатьох випадках ці мембрани проникні переважно для іонів тільки одного виду при наявності інших іонів того ж знака заряду. Можна, наприклад, виготовити електрод для визначення іонів Na^+ при наявності іонів інших лужних металів.

Розташуємо напівпроникну мембрану між двома розчинами з різними концентраціями іона A^+ . Один із таких розчинів – аналізований (або зовнішній) має концентрацію c_1 , інший – стандартний (або внутрішній) c_2 . На зовнішній та внутрішній поверхнях мембрани буде відбуватися обмін іонами, тобто іони з розчину будуть проникати в фазу мембрани. Із-за того, що активності іонів в розчині та у фазі мембрани різні, на обох поверхнях мембрани виникнуть граничні потенціали E_1 та E_2 (рис. 3.3). Якщо у зовнішній та внутрішній розчини занурити електроди порівняння, то можна виміряти різницю потенціалів ΔE , яка дорівнює мембранному потенціалу E_m :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0,0591 \lg(a_1/a_2).$$

Оскільки активність іонів A^+ у внутрішньому розчині постійна, то

$E_m \cong \text{const} + 0,0591 \lg a_1$, тобто потенціал мембранного електроду залежить від активності іонів A^+ в аналізованому розчині.

Мембранний електрод

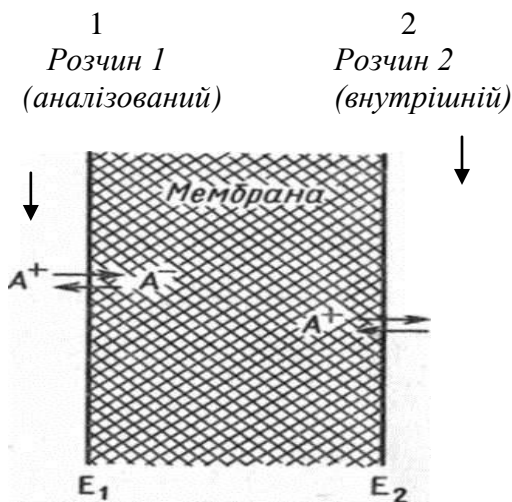
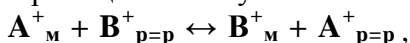


Рис. 3.3. Мембранний електрод: електрод порівняння (1 – зовнішній, 2 – внутрішній)

Якщо аналізований розчин разом з іонами, що визначаються (A^+), містить і інші іони, то необхідно враху-

вати їх вплив на потенціал мембранного електрода. У цьому випадку можлива реакція обміну



у результаті якої сторонні іони B^+ проникають у фазу мембрани. Глибина протікання цієї реакції описується константою рівноваги, яку називають *константою обміну* K_{A-B} , яка залежить від природи мембрани й іонів B^+ :

$$K_{A-B} = \frac{a_A^+ a_{B^+(M)}}{a_A^+ a_{B^+}}$$

Проникнувши в мембрану, іони рухаються в ній, із-за різниці рухомостей іонів у фазі мембрани U_A і U_B виникає дифузійний потенціал, який робить вклад у потенціал вимірюваного мембранного електрода.

Потенціал електрода з мембраною, яка реагує на наявність у розчині іонів A^+ та B^+ , описують за рівнянням

$$E_m = \text{const} + 0,0591 \lg(a_A + K_{A-B} \frac{U_B}{U_A} a_B), \quad (2)$$

де a_A – активність іонів, які визначають A^+ ; a_B – активність сторонніх іонів B^+ ; U_A та U_B – рухомості іонів A^+ і B^+ у фазі мембрани; K_{A-B} – константа обміну.

Величину $K_{A-B} \frac{U_B}{U_A}$ називають *потенціометричним коефіцієнтом селективності*, $k_{A,B}$ відбиває відносний вплив іонів B^+ на потенціал електрода, селективного до іонів A^+ , і характеризує здатність електрода розрізняти наявні в розчині іони A^+ і B^+ .

Рівняння (3.2) можна записати так:

$$E_m = \text{const} + 0,0591 \lg(a_A + k_{A,B} a_B),$$

що справджується для однозарядних іонів A^+ і B^+ . Для іонів А, В, С, ... із зарядами z_A, z_B, z_C, \dots залежність потенціалу мембранного електрода виражають рівнянням, яке запропонував Б. В. Нікольський, його називають модифікованим рівнянням Нернста:

$$E_m = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg [a_A + k_{A,B} (a_B)^{z_A/z_B} + k_{A,C} (a_C)^{z_A/z_C} + \dots]$$

Головні характеристики іоноселективного електрода — інтервал виконання електродної функції, селективність та час відгуку.

Інтервал виконання електродної функції відносно іона А, який визначають, характеризується довжиною лінійної ділянки залежності потенціалу електрода від логарифма активності (концентрації) іона А. Якщо ця залежність має кутовий коефіцієнт (при 25 °С), близький до 59,16/z_А мВ/ра_А, то електрод виконує функцію Нернста в даному інтервалі активностей. Протяжність лінійної ділянки та близькість кутового коефіцієнта до теоретичного залежать від природи мембрани. При низьких концентраціях (для дуже гарних електродів при концентрації близько до 10⁻⁷ М) спостерігається відхилення від лінійної залежності, тобто електрод втрачає електродну функцію. Точку переходу на графіку (рис. 3.4) характеризує межа визначення за допомогою даного електрода.

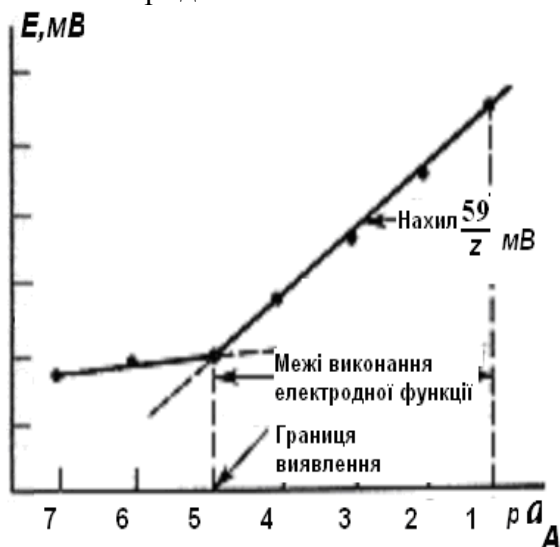


Рис. 3.4. Інтервал виконання електрофункції та границя визначення іоноселективного електрода.

Селективність електрода відносно іона А, що визначається, при наявності стороннього іона В характеризується потенціометричним коефіцієнтом селективності $k_{A,B}$. Якщо $k_{A,B} < 1$, то електрод селективний відносно іона А; якщо $k_{A,B} > 1$, то відносно іона В.

Час відгуку іоноселективного електрода характеризує час досягнення постійного потенціалу електрода. Чим менше час відгуку, тим кращий електрод. Час відгуку може коливатися від секунд до декількох хвилин. Це залежить від природи мембрани, а також від методики вимірювання потенціалу, тобто від того, переносять електрод з більш розведеного розчину в більш концентрований або навпаки. Для більшості електродів потенціал електрода за 1 хв. досягає $>90\%$ від кінцевої величини.

Класифікація іоноселективних електродів

Залежно від того, який матеріал використовують для виготовлення, розрізняють *тверді, скляні та рідкі мембрани*.

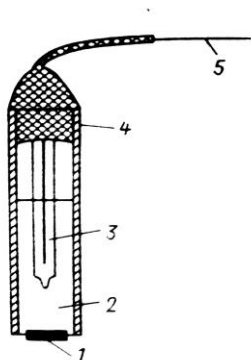


Рис. 3.5. Фторид – селективний електрод: 1 – пластина з LaF_3 ; 2 – стан-

Тверда мембрана — це маленький диск або пігулка з монокристалічного (наприклад, LaF_3) або порошкового (наприклад, Ag_2S або суміш Ag_2S і AgBr) матеріалу з іонною провідністю. Електроди з мембранами на основі таких матеріалів мають низьку межу визначення (вона визначається найнижчою розчинністю матеріалу мембрани) і високою селективністю. Кращі представники цього класу електродів фторид-селективний із

дартний внутрішній розчин NaF+NaCl; 3 – внутрішній електрод порівняння; 4 – ізоляція; 5 – струмовідвід мембраною з монокристала LaF₃ та електрод з мембраною з Ag₂S. Фторид-селективний електрод (рис. 3.5) виконує функцію Нернста в інтервалі рF від 0 до 6. Визначенню фторида не заважають навіть 1000-кратна кількість більшості сторонніх іонів. Дуже заважають тільки ОН⁻ - іони (вважають, що це через реакції

$\text{LaF}_3 + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{F}^-$), тому електрод не можна використовувати в лужному середовищі. У дуже кислих розчинах електродна функція порушується внаслідок реакції утворення малодисоційованої HF.

Фторид-селективний електрод. Багато років його випускає промисловість і застосовують для визначення фтора в різноманітних об'єктах (грунт, попіл рослин, мінерали, води, повітря, харчові продукти, біологічні рідини, зубна емаль). На основі цього електрода створено автоматичний датчик для контролю процесу фторування питної води.

Добрим матеріалом для виготовлення твердих мембран є Ag₂S, оскільки він характеризується малою розчинністю ($K_s \sim 10^{-51}$), доволі низьким електричним опором та високою стійкістю до дії окисників та відновників. Функція Нернста електрода в розчинах аргентум нітрату виконується в межах рAg від 0 до 7. Цей електрод можна використовувати для визначення й сульфід-іонів, його потенціал визначається рівнянням $E = \text{const} - \frac{0,0591}{2} \lg a_{S^{2-}}$, у сильно луж-

ному середовищі ця залежність має нахил 29,6 мВ/р a_S у межах рSвід 2 до 6. Завдяки низькому електричному опору Ag₂S часто використовують як інертну матрицю для створення електродів на основі сумішей; наприклад, AgBr і Ag₂S для визначення бромід-іонів або CuS і Ag₂S для визначення іонів купруму (II). Іноді такі електроди виготов-

ляють без внутрішнього розчину (рис. 3.6), що зручно на практиці. Такі електроди називають *твердотілими*.

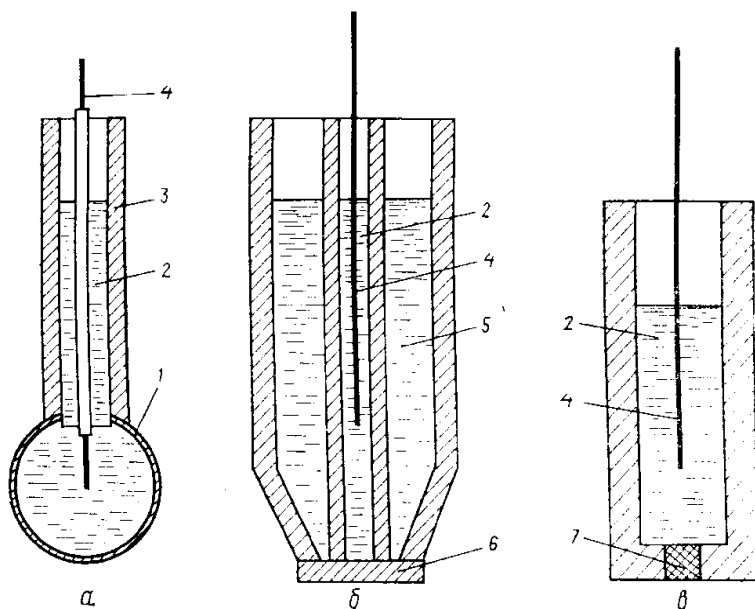


Рис. 3.6. Схеми скляного електрода (а), та іонселективних електродів з рідкою (б) та твердою мембраною (в).

1—скляна мембрана, 2—внутрішній розчин, 3—скляна трубка, 4—внутрішній електрод, 5—рідкий іонообмінник, 6—мембрана, насичена рідким іонообмінником, 7—гомогенна або гетерогенна тверда мембрана.

Скляні мембрани виготовляють зі спеціального скла. Їх склад підбирають таким чином, щоб мембрана виявляла підвищену селективність до іона, який визначають. Першим електродом зі скляною мембраною був електрод, селективний відносно H^+ -іонів, який витіснив усі інші електроди, які використовували для вимірювання рН. Потім були створені скляні електроди для визначення інших іонів (K^+ , Na^+ , Ag^+). Скляний електрод для вимірювання рН зображено на рис. 3.6. Головна його частина — тонка скляна

мембрана у вигляді кульки, яка припаяна до скляної трубки. Для виготовлення мембрани найчастіше використовують скло, що містить 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 . Середину кульки наливають 0,1 М розчин хлоридної кислоти, насичений аргентум хлоридом, і вставляють срібний дріт, який є внутрішнім електродом порівняння.

Структуру скла складає решітка з атомів Оксигену, які пов'язані один з одним через атоми Силіцію. Силіцій пов'язаний з чотирма атомами Оксигену, а Оксиген бере участь у двох групах SiO_4 , тому утворюється тривимірна решітка. Порожнини в ній зайняті катіонами, які утримуються за рахунок електростатичних взаємодій із киснем. Чим вище заряд катіона, тим міцніше він утримується, тому в реакції обміну з протонами, яка відбувається при гідратації скла, здатні брати участь практично тільки однозарядні катіони.

Якщо скляний електрод довгий час витримати в воді, то на обох поверхнях мембрани утворюється тонкий шар ($\sim 10^{-4}$ мм) гідратованого геля. Усі порожнини займають іони H^+ , які витіснили іони натрію, що там знаходились. Потенціал добре вимоченого скляного електрода описують рівнянням

$$E = 0,05911 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Це означає, що електрод має водневу функцію і його можна використовувати для вимірювання рН. Однак треба пам'ятати, що і в дуже кислому і в дуже лужному середовищі електрод дає неправильні результати, так як спостерігається велика похибка (ΔpH) вимірювань. У сильно лужному середовищі занижені результати пояснюють впливом іонів лужних металів унаслідок реакції обміну на поверхні гідратованого геля:



скло розчин скло розчин

Константа рівноваги цієї реакції $K_{\text{H-M}}$ залежить від сорту скла, тому мембрани з різних видів скла будуть характеризуватися різними коефіцієнтами селективності

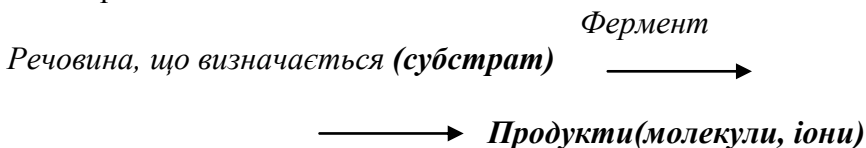
$$k_{H,M} = K_{H-M} \frac{U_M}{U_H}$$

Похибка вимірювання рН лужних розчинів також буде залежати від сорту скла.

Рідкі мембрани готують так: розчиняють органічну іонну сполуку (наприклад, кальцієву сіль естеруортофосфатної кислоти) або нейтральну (наприклад, валіноміцин) сполуку в органічному розчиннику. Цей розчин наносять на пористий полімерний носій. За конструкцією електрод із рідкою мембраною схожий на скляний. Найважливіші представники електродів із рідкою мембраною - Са-селективний електрод на основі кальцієвої солі естеруортофосфатної кислоти $[(RO)_2POO]_2Ca$ (R містить від 8 до 16 атомів С) і К-селективний електрод на основі валіноміци-на.

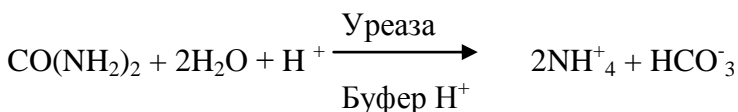
Існують ще *ферментні електроди*. Відповідно до рекомендацій ІЮПАК ферментний електрод – іоноселективний електрод, що покритий шаром ферменту, який викликає реакцію органічної або неорганічної речовини (субстрату) з утворенням частинок (іонів, молекул), що зумовлюють відгук електрода.

В основі роботи ферментного електрода є ферментативна реакція:



У результаті утворюється частинка, за зміною концентрації якої можна прослідкувати за допомогою іоноселективного електрода. Кожний фермент каталізує тільки один тип реакції, тому ферментні електроди мають високу селективність.

Для прикладу розглянемо електрод на основі ферменту уреазы для визначення карбаміду $CO(NH_2)_2$ (рис. 3.7). У шарі геля, що містить уреазу, відбувається реакція:



Концентрацію NH_4^+ – іонів, що утворюються, вимірюють за допомогою NH_4^+ -селективного електрода. При постійній активності ферменту потенціал цього електрода є функцією логарифма концентрації $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

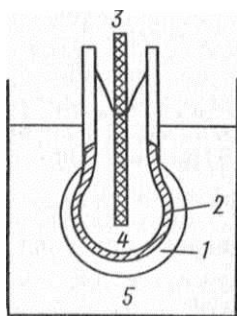


Рис. 3.7. Ферментний електрод для визначення карбаміду: 1–гель, який містить фермент уреазу; 2–скляна мембрана, селективна до NH_4^+ -іонів; 3–внутрішній електрод порівняння; 4– внутрішній стандартний розчин NH_4^+ ; 5– субстрат

Серед іон-селективних електродів виділимо як найважливіші: скляні (H^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Li^+ , Cs^+), твердопембранні (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}), рідкопембранні (Ca^{2+} , NO_3^- , CO_3^{2-} , поверхнево-активні речовин), газочутливі (NH_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S), біоспецифічні (ферментні, імуноферментні, бактеріальні, мікробні).

Титруючи потенціометрично, реєструють зміну потенціалу залежно від кількості титранту. Оскільки в околі точки стехіометрії буферність мала, то е.р.с. комірки різко змінюється зі зміною кількості титранту. На кривій титрування в координатах об'єм розчину титранту – е.р.с. спостерігаємо «стрибок», з найкрутішою частиною якого ототожнюємо кінцеву точку титрування. Переваги потенціометричного титрування порівняно з титруванням з індикатором полягають у можливості точніше зафіксувати стехіометричну точку, можливості титрувати мутні і забарвлені розчини. Використовуючи математичні методи, можна визначати координату точки стехіометрії за інформацією з широкого відтинку значень змінної – витрати титранту. У мето-

дах кислотно-основного титрування застосовують як індикаторний електрод, оборотний відносно іонів H^+ , найбільш поширено – скляний. В окислювально-відновному титруванні зазвичай використовують платиновий електрод. У комплексонометричному й осаджувальному титруванні індикаторний електрод має бути селективним відносно одного з іонів, що беруть участь у реакції.

Лабораторна робота № 3.1. Вимірювання рН водяних розчинів методом іонометрії.

Мета роботи: 1. Освоїти принципи і техніку прямих потенціалометричних визначень і роботу зі скляним електродом.
2. Проградувати комірку зі скляним електродом. Визначити рН води, біологічних або хімічних розчинів.

1. Загальні відомості

Е.р.с. (E) ланцюга, що містить скляний електрод та електрод порівняння, дорівнює:

$$E_i = E^\ominus - \theta \cdot \text{pH}.$$

2. Реактиви й обладнання

Терези лабораторні ВЛР-200 з відповідними гирями;
Іономір ЕВ-74 або рН-метр;
Електрод хлорсрібний ЭВЛ-1М4 та електрод скляний ЭСЛ-63;
Стаканчик місткістю 50 мл;
Колба місткістю 50 або 100 мл;
Стандарт-титри для виготовлення зразкових буферних розчинів для рН-метрії;
Хлорид калію, хч, насичений розчин;
Кислота соляна, хч, розчин із молярною концентрацією 0,1 моль/дм³;
Гідрофталат калію, чда;
Тетраборат натрію, хч;
Дигідрофосфат калію, хч;
Гідрофосфат натрію, чда;
Тетраоксалат калію, хч;
Вода дистильована.

3. Підготовчі операції і порядок вимірювань

3.1. Приготування стандартних буферних розчинів

Стандартні буферні розчини рекомендують готувати зі стандарт-титров. У разі їх відсутності їх можна готувати з реактивів.

Розчин тетраоксалату калію, рН = 1,68, з концентрацією 0,05 моль/дм³ (12,7 ± 0,02 г КН₃С₄О₈·2Н₂О, в 1 дм³ розчину при 20 °С).

Розчин гідрофталату калію, рН = 4,01, з концентрацією 0,05 моль/дм³ (10,21 ± 0,02 г КНС₈Н₄О₄ в 1 дм³ розчину при 20 °С).

Розчин дигідрофосфату калію, рН = 6,86, з концентрацією 0,025 моль/дм³, та гідрофосфату натрію, з концентрацією 0,025 моль/дм³ (3,40 ± 0,01 г КН₂РО₄ та 3,55 ± 0,01 г Na₂НРО₄ в 1 дм³ розчину при 20 °С)

Розчин тетраборату натрію, рН = 9,18, з концентрацією 0,01 моль/л (3,81 ± 0,01 г Na₂В₄О₇·10Н₂О, бури, в 1 дм³ розчину при 20 °С).

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

Усі солі мають бути спеціальної кваліфікації «для рН-метрії» або реактивами марки «хч», що не забруднені при збереженні.

Готуючи буферні розчини фосфатів (рН = 6,86) та бури (рН = 9,18) використовують звільнену від вуглекислоти дистильовану воду. Зберігати буферні розчини рекомендують у герметичній скляному або поліетиленовому посуді. Термін зберігання фосфатного буферного розчину – 2 міс, решти – 3 міс.

3.2. Порядок вимірювань

Схему приладу наведено на рис. 3.2. Вимірюють у режимі ЕРС («тV») і вузькому піддіапазоні («1-4»).

а) Робочі частини електродів сполоскують дистильованою водою. Краплі води з електродів обережно усувають (без тертя) клаптиком фільтрувального паперу.

б) Електроди занурюють у невелику порцію аналізованого розчину і виливають її. Для вимірювань заливають свіжу дозу розчину, що має повністю покривати сферичну скляну мембрану (40-60 мл).

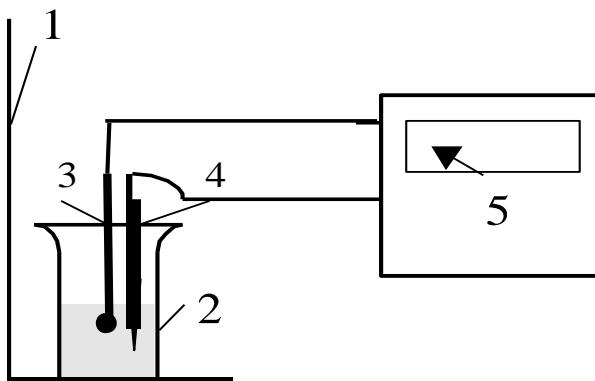


Рис. 3.2. 1 – штатив, 2 – стакан з розчином, 3 – скляний електрод, 4 – електрод порівняння, 5 – іонімір
Штатив, муфта, лапки; пробірки, шпателі. Робочі частини електродів не повинні торкатись один одного, стінок і дна склянки.

4. Хід роботи

4.1. Градуюють, використовуючи стандартні буферні розчини рН. Результати вимірювань заносять до таблиці

рН буферного розчину pH_{Si}	1,68	4,01	6,86	9,18
E_i				

Параметри E^{\ominus} і θ розраховують за методом найменших квадратів. Вимірюючи лише за двома стандартними буферними розчинами, параметри розраховують за формулами:

$$\theta = (E_2 - E_1) / (pH_{s2} - pH_{s1}), \quad E^{\circ} = E_1 - \theta pH_{s1}.$$

4.2. Щоб визначити рН у розчині, вимірюють ЕРС (E_i) відповідно вищевказаних вимог (3.2) рН у розчині розраховують з рівняння

$$pH = (E_i - E^{\circ}) / \theta.$$

Лабораторна робота № 3.2. Визначення фторидів у зубній пасті методом іонометрії.

Мета роботи: 1. Освоїти принципи і техніку прямих потенціометричних визначень;

2. Визначити місткість вільного іона F^- у зубній пасті.

1. Загальні відомості

Визначення ґрунтується на вимірюванні е.р.с. комірки, що містить фторидселективний електрод (ФСЕ) та електрод порівняння, з попередньою побудовою градувальної залежності.

Фторидселективний електрод має кристалічну мембрану з фториду лантану LaF_3 з доданком європію. Іонну провідність мембрани обумовлено рухомістю іонів фториду в кристалічній ґратці LaF_3 . У корпус електрода вміщено розчин фторида натрію та хлориду калію. У розчин занурено хлорид-срібний електрод. Оскільки концентрації внутрішнього розчину зафіксовано, то потенціали хлорид-срібного електроду та внутрішньої поверхні мембрани – величини сталі. На межі розділу фаз мембрани електроду та розчину, що містить фторид, виникає різниця потенціалів, пропорційна логарифмові градієнту концентрації. Зміна сумарного потенціалу F^- -СЕ пов'язана зі зміною активності іонів фториду у зовнішньому розчині. Інші іони (за винятком іонів OH^- , радіус яких близький до радіуса F^-) не здатні заміщувати фторид у кристалічній ґратці LaF_3 та не впливають на потенціал мембрани. На концентрацію іонів F^- впливають хімічні перетворення, зокрема реакції з іономводню та з іонами-металів (Al^{3+} , Fe^{3+} тощо). Тому слід регулювати рН: середовище має бути кислим, але не занадто. З КЛД видно, що рН можна знижувати до 4-5. Як середовище використовують буфер регулювання загальної іонної сили, або БРЗІС, що містить оцтову

кислоту (що регулює рН), трилон-Б (демаскує іон F^-), хлорид натрію (забезпечує іонну силу).

Е.р.с. ланцюга лінійна від логарифму концентрації іона F^- ,

$$E_i = E^\ominus - \theta \cdot \lg [F^-].$$

Використовуючи FCE, необхідно, щоб E^\ominus та θ зберігались під час градування і роботи з досліджуваними розчинами. У всі розчини вводять однакові концентрації БРЗІС. Оскільки концентрація F^- іона в усіх розчинах низька (від 10^{-5} до 10^{-2} моль/л), а іонну силу стабілізовано, замість рівноважної концентрації у рівнянні (1) застосовують аналітичну, $c(F^-)$.

2. Реактиви й обладнання

Іономір ЕВ-74 або рН-метр-мілівольтметр;

Електрод фторидселективний типу EF-N;

Напівелемент порівняння ЕВЛ-ІМЗ або аналогічний;

Магнітна мішалка;

Штатив для закріплення електродів;

Електрохімічна комірка за формою стаканчика місткістю 100-150 мл;

Колби мірні місткістю 100 мл;

Піпетки мірні місткістю 20, 10, 5 мл;

Піпетка градувальна місткістю 1 мл;

Промивалка;

Папір фільтрувальний;

Розчин фторидунатрія, $c(F^-) = 0,01$ моль/л (вихідний);

Буферний розчин регулювання загальної іонної сили (БРЗІС). У 500 мл дистильованої води при постійному перемішуванні на магнітній мішалці розчиняють 58 г NaCl, додають 57 мл оцтової кислоти ($\omega = 100\%$), 200 мл розчину етилендіамінтетраацетату натрію ($c(\text{ЕДТА}) = 0,05$ моль/л) і 120 мл гідроксиду натрію ($c(\text{NaOH}) = 5$ моль/л). Розчин охолоджують до кімнатної температури і додають розчин NaOH по краплях до рН = 5,0–5,5 (контролюють рН-метром).

3. Алгоритм вимірювань

3.1. Побудова градувальної залежності F^- -СЕ

3.1.1. Приготування градувальних розчинів

Послідовно розводячи вихідний розчин NaF, готують розчини з молярними концентраціями $c(\text{NaF}) = 1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3.1.2. Вимірювання та розрахунки

Виміряти е.р.с. у кожному розчині. Для цього 20 мл розчину вносимо піпеткою у стакан місткістю 100 або 150 мл, додаємо піпеткою 5 мл БРЗІС та обережно перемішують розчин круговими рухами. Розміщуємо стаканчик під електродами та опускаємо удержувач електродів так, щоб вони занурилися у розчин не менш ніж на 0,5 см.

Результати вимірювань оформлюємо у таблицю

№ розчину	$c(\text{NaF})$, моль/л	$\lg c(\text{F}^-)$	е.р.с., мВ

Будуємо градувальний графік залежності Е.Р.С. від $\lg c(\text{F}^-)$. Визначаємо відтінок лінійності градувальної характеристики. У цьому діапазоні методом найменших квадратів розраховуємо параметри E^\ominus та θ градувальної функції (1).

3.2.2. Визначення вмісту фториду

Точну наважку близько 1 г зубної пасти скаламучуємо у 100 мл дистильованої води у мірній колбі. Нерозчинену частину пасти відокремлюємо центрифугуванням. Відміряють піпеткою 20 мл досліджуваного розчину в склянку місткістю 100 або 150 мл, додають піпеткою БРЗІС. Перемішують розчин на магнітній мішалці та залишають на 20 хв, щоб завершити демаскування. Вимірюють е.р.с. (E) при ввімкненій магнітній мішалці.

Молярну концентрацію фториду визначаємо за градувальною залежністю (1) і перераховуємо на масову частку F^- у пасті.

Лабораторна робота № 3.3. Біхроматометричне визначення заліза в окалині, продуктах корозії та інших матеріалах.

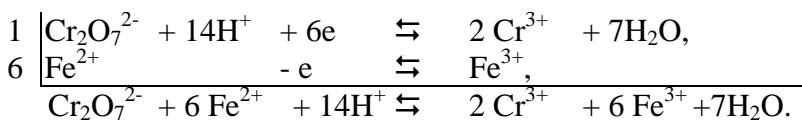
Мета роботи: 1. Освоїти метод потенціометричного титрування з використанням платинового електрода.

2. Ознайомитися з роботою редуктора.

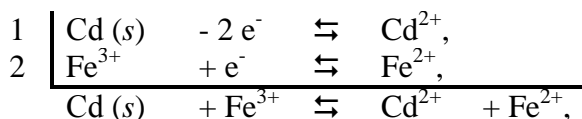
3. Визначити масову частку заліза як основного компонента в зразку.

1. Загальні відомості

В основі методики лежить реакція



Щоб перевести залізо у Fe^{2+} , розчин зразка попередньо пропускають через кадмієвий редуктор,



При відповідній пробопідготовці за методикою визначають масові частки заліза в ступенях окислення II і III. Без відновлення на редукторі визначають тільки Fe(II) , а після відновлення – загальну кількість заліза.

2. Реактиви й обладнання

Біхромат калію, розчин $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/60$ моль/л; готують розчиненням наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ попередньо висушеної при 150°C ;

Хлороводнева кислота, концентрована з $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л;

Пероксид водню, з масовою часткою $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$;

Кадмієвий редуктор (зберігають заповненим дистильованою водою);

Терези аналітичні (типу ВЛР-200);

Іономір, типу ЕВ-74, з індикаторним Pt електродом і хлоридсрібним електродом порівняння;

Магнітна мішалка;

Бюретка;

Стакани місткістю 100-150 мл;

Шпателі, скляні палички.

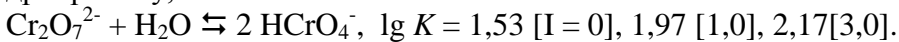
3. Хід роботи

Наважку зразка (m_0), що містить близько 0,1 г заліза, розчиняють при нагріванні у 20 мл концентрованої хлорводневої кислоти. Якщо розчинення неповне, додають по краплях пероксид водню. Додають 20 мл дистильованої води, кип'ятять протягом 3-5 хв, охолоджують і додають дистильовану воду до об'єму близько 50 мл.

Розчин пропускають через редуктор зі швидкістю 2 мл/хв, редуктор промивають 10-15 мл розчину HCl ($c = 1$ моль/л). Розчини об'єднують, переводять в електрохімічну комірку і титрують розчином біхромату калію, реєструючи об'єм титранту і е.р.с. Першу пробу зразка титрують грубо, порціями титранту по 1 мл. Перед другою, повторною пробою розраховують орієнтовне значення об'єму титранту, щоб потім, титруючи, в межах стрибка потенціалу додавати титрант порціями по 2-3 краплі. Після стрибка продовжують титрувати до надлишку титранту в 15-20 %. Схему приладу та конструкцію редуктора наведено на рис. 3.3.

4. Обробка результатів

Використовуючи експериментальні дані залежності ЕРС від об'єму титранту, будують криву титрування, загальний вид якої наведено на рис. 3.4. Іон діхромату – у рівновазі з іоном гідрохромату,



До точки стехіометрії концентрація $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ мізерна порівняно з $[\text{HCrO}_4^-]$. Враховуючи, що окислювачем є переважно мономер HCrO_4^- , у напівреакції відновлення якого бере участь (лише) 3 електрони, розраховують потенціал в стехіометричній точці (E_S) і відповідний об'єм титранту (v_S), $E_S = (3 E_1 + E_2) / (3 + 1)$.

Масову частку заліза в зразку розраховують за рівнянням:

$$\omega = v_S \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}) / m_0,$$

де $M(\text{Fe}) = 55,847$ г/моль – молярна маса заліза.

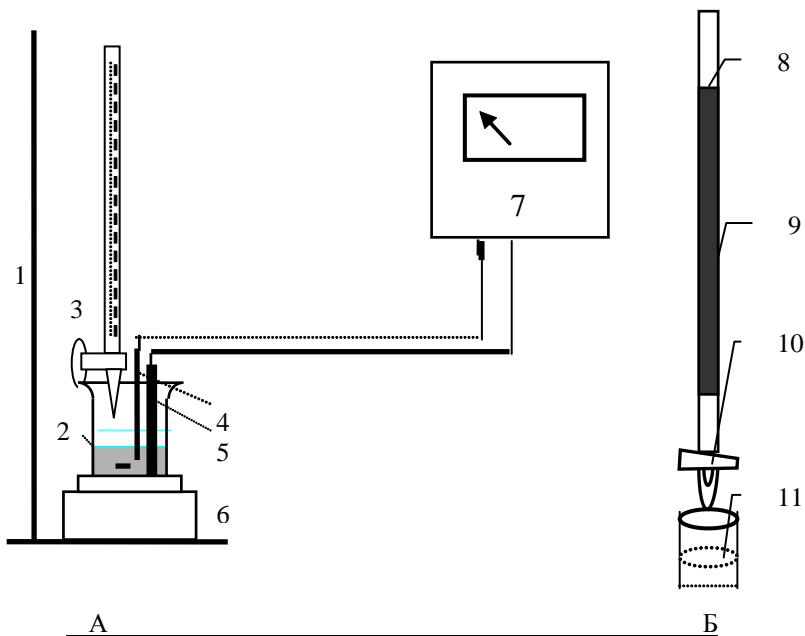


Рис. 3.3. А – прилад для потенціометричного титрування, Б – Редуктор.
 1 – штатив, 2 – комірка (ячейка) для титрування, 3 – бюретка, 4 – платиновий електрод, 5 – електрод порівняння, 6 – магнітна мішалка, 7 – іонемір, 8 – скляна трубка, частково заповнена гранулами металічного кадмію, 9 – гранули металічного кадмію, 10 – пристрій, що регулює швидкість витікання розчину, 11 – розчин відновленого компонента.

Література

1. Кольтгоф И. М. Количественный анализ / И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел – М.: Л., Госхимиздат, 1948. – 824 с.
2. Лайтинен Г. А. Химический анализ. / Г. А. Лайтинен; пер. с англ. – М. : Химия, 1966. – 656 с.
3. Шарло Г.. Методы аналитической химии. / Г. Шарло – М.: Л., Химия, 1965 – 976 с.
4. Умланд Ф., Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш – М.: Мир, 1975. – 532 с.
5. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка – М.: Химия, 1970. – 360 с.

4. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

4.1. Атомна спектроскопія

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

Спектр досліджують одним із двох способів:

1. Визначивши довжину хвилі спектральної лінії, за довідковими даними знаходять відповідний їй хімічний елемент.

2. Знаючи (за довідковими даними) довжину хвиль найінтенсивніших спектральних ліній елемента, що визначають, шукають їх у спектрограмі.

У випадках, коли пріоритетними вимогами до аналізу є швидкість та низька межа виявлення, емісійний спектральний

аналіз виявляється дуже ефективним. Проте цим методом неможливо виявити такі елементи, як нітроген (азот), кисень (кисень), сульфур (сірку), галогени. До того ж цей метод аналізу є деструктивним – руйнує відповідний зразок. Якщо число потрібних аналізів є малим, метод стає занадто дорогим через велику вартість необхідного обладнання.

Кількісний аналіз базується на вимірюванні інтенсивності випромінювання або поглинання світла.

4.2. Атомно-емісійний метод аналізу

Лабораторна робота № 4.1. Визначення калію та натрію в мінеральних водах методом полум'яно-емісійної спектроскопії.

Мета роботи: 1. Визначити масову частку лужних металів у мінеральній воді.

2. Здобути практичні навички аналізу з використанням полум'яного аналізатора рідин.

1. Загальні відомості

Властивістю, що вимірюють у методі полум'яної спектроскопії, є інтенсивність випромінювання світла в атомізованих хімічних елементах, збуджених у полум'ї. Аналізований розчин стиснутим повітрям через розпилювач подають як аерозоль у полум'я пальника. Залежно від складу горючої суміші температура полум'я досягає 1800-3100 °С. При такій температурі молекули термічно дисоціюють на вільні атоми, що збуджуються і випромінюють світло. Випромінювання виділяють оптичним фільтром або монохроматором і спрямовують на фотоелемент або фотоелектронний помножувач, що перетворює світловий сигнал в електричний. Фотострум підсилюють і вимірюють гальванометром або реєструють самописцем. Величина фотоструму пропорційна інтенсивності випромінювання досліджуваного елемента, а отже, його концентрації в розчині.

2. Стандартні розчини

Їх готують з препаратів кваліфікації «хімічно чистий» (хч) або «чистий для аналізу» (чда).

Розчин А (з масовою концентрацією калію 0,5 г/л): наважку хлориду калію масою $(0,93355 \pm 0,0002)$ г розчиняють у мір-

ній колбі місткістю 1 л, доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Розчин А (з масовою концентрацією натрію 0,5 г/л): наважку хлориду натрію масою ($1,2708 \pm 0,0002$) г розчиняють у мірній колбі місткістю 1 л, доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Спектроскопічний буфер для визначення калію: готують насичений розчин, додаючи у зазначеному порядку CaCl_2 , NaCl і MgCl_2 .

Спектроскопічний буфер для визначення натрію. Готують насичений розчин суміші солей, розчиняючи їх у такій послідовності: CaCl_2 , KCl , MgCl_2 .

3. Підготовка полум'яного фотометра до роботи градування

- 3.1 Підготувати комплект стандартних і робочих розчинів для виконання даної роботи.
- 3.2 Увімкнути компресор і встановити тиск 0,6-0,8 атм. Потім відкрити горючий газ і відрегулювати тиск повітря, яке визначається висотою чіткого внутрішнього конуса полум'я синьо-зеленого кольору.
- 3.3 Встановити світлофільтр, що виділяє випромінювання досліджуваного елемента (Na або K).
- 3.4 Прогріти прилад протягом 30 хв.
- 3.5 Розпилюючи дистильовану воду, встановити стрілку амперметра на нуль шкали.
- 3.6 Розпилюючи стандартний розчин з максимальною концентрацією елемента, встановити стрілку приладу ручкою «Чутливість» на поділку «100». Вдруге перевірити нульове положення і максимальний відлік приладу і, якщо треба, відкорегувати реєструючий пристрій.

Розчини для градування приладу: в мірні колби місткістю 100 мл вводять піпеткою 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5 мл відповідного розчину А, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Одержані розчини містять $0,5 \cdot 10^{-2}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$; $2,0 \cdot 10^{-2}$; $2,5 \cdot 10^{-2}$ г/л відповідно калію або натрію. До 100 мл кожного розчину додають по 5 мл спектроскопічного буферу для калію або натрію. Вимірюють інтенсивність випромінюван-

ня для цих розчинів, 3-5 разів. Перед кожним вимірюванням промивають розпилювач водою.

За даними будують градувальний графік у координатах: абсциса – значення концентрацій стандартних розчинів (C); ордината – відповідні показання приладу (A). Масштаб вибираємо так, щоб графік проходив через початок координат під кутом, близьким до 45° .

4. Аналіз зразка води

Проби для визначення калію і натрію готують окремо.

Відбирають 100 мл проби і додають 5 мл спектроскопічного буферу для калію або натрію, а потім вимірюють інтенсивність випромінювання досліджуваного розчину. За відповідним градувальним графіком, використовуючи дані вимірювань (A_x), знаходять концентрацію елемента (c_x).

4.3. Атомно-абсорбційна спектроскопія

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії оснований на поглинанні світла вільними атомами досліджуваного елемента, які виникають при попаданні аналізованого розчину в полум'я польника при резонансній довжині хвилі.

Суть методу: світло від спектральної лампи проходить атомізатор спектрофотометра, де частково поглинається вільними атомами і потрапляє у монохроматор, що виділяє випромінювання резонансної довжини хвилі. Це випромінювання перетворюють в електричний сигнал, що підсилюють і реєструють прилад. Метод дозволяє визначити більше 75 елементів з високою селективністю і низькою межею визначення: 10^{-10} - 10^{-12} г. В оптимальній області відносна похибка становить 0,5-3 %.

Залежність між концентрацією атомів елемента, що визначається, і сигналом описує закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg(I_0 / I) = K_0 c l,$$

де A – атомне світлопоглинання;

I_0 – інтенсивність аналітичної лінії у падаючому світлі;

I – інтенсивність аналітичної лінії у вихідному світлі;

K_0 – коефіцієнт, що характеризує поглинання аналітичної лінії;

c – концентрація елемента що аналізують;

l – довжина поглинаючого шару в атомізаторі.

Найзручнішим і стабільним засобом атомізації рідинних проб є полум'я. Використовують полум'я, температура якого коливається від 2000 до 3000 К. Найпоширенішою є суміш ацетилен-повітря зі стехіометричним співвідношенням палива й окислювача. Визначаючи деякі елементи, використовують збагачене полум'я. Наприклад, визначити хром можливо тільки в сильно збагаченому, жовтому полум'ї ацетилен-повітря. Аналізуючи інші елементи, можна використовувати збіднене полум'я як більш високотемпературне.

Полум'я динітроксид-ацетилен використовують, визначаючи елементи, що утворюють термостійкі сполуки, наприклад, алюміній, бор, вольфрам, барій та ін.

Атомно-абсорбційний метод є високоселективним. Це означає, що досліджуваний елемент можна відкрити в присутності інших елементів у будь-яких матеріалах.

Лабораторна робота № 4.2. Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку та марганцю в соках і водах.

Мета роботи: 1. Ознайомитися з основними складовими частинами методу атомно-абсорбційної спектроскопії.

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

1. Загальні відомості

Метод ґрунтується на вимірюванні абсорбції світла вільними атомами міді (цинку, марганцю), які утворюються при введенні досліджуваного розчину в полум'я суміші ацетилену з повітрям або пропану з повітрям при довжині хвилі 324,7 нм (213,9 нм; 279,5 нм).

2. Апаратура, реактиви, розчини

Атомно-абсорбційний спектрофотометр;

Лампа з порожнистим мідним (цинковим, марганцевим) катодом;

Ацетилен за ДСТУ 5457-75; Компресор повітряний;

Мідь металева;

Цинк металевий;

Марганець;

Кислота азотна, хч, за ДСТУ 4461-77;

Стандартні розчини з вмістом міді, цинку, марганцю 1 г/л;

Кислота азотна з масовою часткою 1,5 %;

Піпетки на 1,0; 5,0; 10,0 мл;

Мірні колби на 100 мл;

Скляні стаканчики.

Стандартні розчини для атомно-абсорбційних визначень готують, розчиняючи метали або їх солі відомого складу в кислотах або воді. Із концентрованих стандартних розчинів (1 г/л) готують менш концентровані, розводячи аліквоти азотною кислотою з масовою часткою 1,5 %. Цим зберігаємо стандартні розчини довший час, бо підкислення до рН = 1 запобігає гідролізові іонів металів.

Градувальні розчини

Розчин А: 10 мл розчину, що містить 1 г/л міді (або цинку чи марганцю), переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до мітки дистильованою водою з масовою часткою HNO_3 1,5 %, ретельно премішують. Масова концентрація розчину А – 0,1 мг/мл міді (або цинку чи марганцю).

Розчин Б: 1 мл розчину, що містить 1 г/л міді (або цинку чи марганцю), переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до мітки дистильованою водою з масовою часткою HNO_3 1,5 %, ретельно перемішують. Масова концентрація розчину Б – 0,01 мг/мл міді (або цинку чи марганцю).

Щоб побудувати градувальний графік, у 5 мірних колб місткістю 100 мл вносять відповідно 1,3; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 мл розчину Б, доводять до мітки розчином HNO_3 з масовою часткою 1,5 %, ретельно перемішують. Масові концентрації цих розчинів відповідно $1 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $7 \cdot 10^{-4}$; $10 \cdot 10^{-4}$ г/л міді (або цинку чи марганцю).

Щоб приготувати розчин з масовою концентрацією іонів металу $30 \cdot 10^{-4}$ г/л, 3 мл розчину А переносять в мірну колбу місткістю 100 мл, доводять до мітки розчином HNO_3 з масовою часткою 1,5 %, ретельно перемішують.

Увімкнувши лампу з порожнистим мідним (або цинковим чи марганцевим) катодом, на монохроматорі атомно-абсорбційного спектрометра виводять аналітичну лінію міді (цинку, марганцю) 324,7 нм (213,9 нм; 279,5 нм). Вимірюють світлопоглинання стандартних розчинів.

Досліджуванні розчини упарюють зі 100 мл до 10 мл.

Метод градувального графіка

Вважають, що прилад градуйовано, якщо для нього встановлено функціональний зв'язок між концентрацією аналізованого елемента у стандартних розчинах і показаннями приладу. Прилад градують після прогрівання спектрофотометра протягом 30 хв. Стандартні розчини вживають у порядку зросту концентрацій, вводять їх у полум'я і фіксують показання приладу. Ці операції виконують з усіма приготовленими розчинами, по три рази з кожним, і обчислюють середнє арифметичне трьох

вимірювань. Рекомендуємо градуувальні вимірювання здійснювати на початку, в середині і в кінці аналізу. За одержаними даними будують градуувальний графік: по осі абсцис відкладають концентрації стандартних розчинів, c_i , а по осі ординат – відповідні показання приладу, A_i .

Щоб визначити невідому концентрацію, c_x , розчин вводять у атомізатор і після 10-15 с реєструють показання приладу A_x . Його відкладають на осі ординат градуувального графіка, і на осі абсцис знаходять відповідне значення концентрації, c_x , яку визначають. Градуувальний графік має проходити через початок координат і, щоб відлік за ним був точнішим, під кутом, близьким до 45° .

Звичайно, визначаючи концентрації досліджуваного елемента, враховуємо, що розчин упарювали, концентруючи його в 10 разів.

4.4. Спектрофотометрія

Спектрофотометричні методи аналізу базуються на законі Бугера, який виражають рівнянням

$$\lg \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} = A_{\lambda_i} = \varepsilon_{\lambda_i} Cl,$$

де $I_{0,\lambda}$ та I_λ – інтенсивність регулярного світлового потоку, що падає на зразок і проходить наскрізь відповідно; $[I_{0,\lambda}] = [I_\lambda] = \text{лм}$;

A_λ – світлопоглинання, сигнал, що вимірюють непрямым способом через відношення фотострумів, пропорційних відповідно інтенсивності світлових потоків (безрозмірна величина); c – концентрація речовини, що поглинає світло, $[c] = \text{моль/л, г/л}$; l – товщина шару, що поглинає світло (внутрішній розмір кювети в напрямкі поширення світла), $[l] = \text{см}$; ε_λ – коефіцієнт поглинання, градуувальна характеристика, яка залежить від природи речовини, що поглинає світло і змінює значення при зміні довжини хвилі випромінювання, зміні середовища (розчинника, агрегатного стану тощо).

Якщо одиниця вимірювання $[c] = \text{моль/л}$, то ε_λ – молярний коефіцієнт поглинання (МКП) і одиниця вимірювання

$[\epsilon_\lambda] = \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$. Застосовують і питомий коефіцієнт поглинання k , з одиницею вимірювання $[k] = \text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$.

Закон Бугера справджується, якщо:

- промінь монохроматичний і плоско паралельний;
- частинки, що поглинають світло, не взаємодіють між собою і з іншими речовинами, що присутні в системі.

Порушення цих умов, а також різні види взаємодії світла з об'єктами зумовлюють різноманітність причин відхилення від закону Бугера. Їх поділяють на дві групи: інструментальні та фізико-хімічні.

У спектрофотометричному аналізі сигнал вимірюють за умов, коли інструментальні впливи на світлопоглинання постійні й їх можна врахувати або виключити, а фізико-хімічні – малі і ними можна знехтувати.

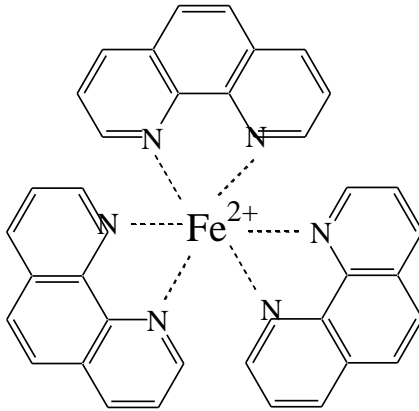
Лабораторна робота № 4.3. Спектрофотометричне визначення загальної концентрації іонів феруму в мінеральній воді з *o*-фенантроліном.

- Мета роботи:
1. Ознайомитися з основними етапами методики аналізу неорганічних іонів спектрофотометричним методом.
 2. Освоїти алгоритм вимірювань на фотометрі.
 3. Визначити концентрацію іонів Феруму у воді.

1. Загальні відомості

Основа методу – реакція *o*-фенантроліну (*o*-Phen) з іонами феруму (II) в діапазоні рН = 3-4. Комплексна сполука $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ оранжево-червоного кольору, з відносно великою стійкістю. Молярний коефіцієнт поглинання розчину комплексів при $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ нм}$ $\epsilon = 1,11 \cdot 10^4 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{см}$.

Структура сполуки така:



Пряме визначення іонів феруму (без випарювання) можливе у діапазоні концентрацій 0,05-2 мг/л.

2. Прилади, матеріали, реактиви

Фотометр або спектрофотометр.

Кювети з робочим шляхом 2-5 см;

Колби мірні, місткістю 50 мл;

Піпетки мірні місткістю 5, 10, 15, 20 мл;

Піпетки мірні з поділками, місткістю 1,0 мл; 5, мл;

o-фенатролін гідрохлорид, водний розчин із масовою часткою 0,1 %;

Гідроксиламін гідрохлорид, водний розчин з масовою часткою 10 %;

Оцтова кислота, 0,1 моль/л;

Ацетат амонію (або натрію), 0,1 моль/л;

Оцтово-ацетатний буферний розчин с рН = 3,5. Розчин готують змішуванням розчинів ацетату натрію й оцтової кислоти у співвідношенні 1:20;

Стандартні розчини феруму, 0,56 г/л, 5,6 мг/л;

Вода дистильована.

3. Визначення градувальної залежності

У 6 мірних колб, місткістю 50 мл, відбирають 0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20 мл стандартного розчину заліза (5,6 мг/л), додають у кожну колбу: 1 мл гідроксиламіну гідрохлориду, 5 мл ацетатного буферного розчину, 1 мл розчину *o*-фенатроліну і доводять до мітки дистильованою водою. Перший розчин застосовують як

розчин порівняння. Вимірюють світлопоглинання розчинів в кюветах з $l = 2$ см при $\lambda = 515$ нм (або з застосуванням світлофільтру $\lambda_{\max} = 490-540$ нм). Будують графік $A - c(\text{Fe})$: за методом найменших квадратів розраховують нахил градуовальної залежності.

4. Аналіз зразка води

У мірну колбу місткістю 50 мл відбирають 25 мл води, додають 1 мл гідроксиламіну гідрохлориду, 5 мл буферного розчину, 1 мл розчину *o*-фенантроліну і доводять до мітки дистильованою водою. Світлопоглинання вимірюють у тих же умовах, що і при градуванні відносно розчину з «холостого» досліду. Весь дослід повторюють 2-3 рази.

5. Обробка результатів

Концентрацію феруму у воді знаходять для кожного досліду:

- а) за градувальним графіком;
- б) застосовують питомий коефіцієнт поглинання.

Результати обробляють статистично. Кінцевий результат подають як $C = \bar{C} \pm \Delta C$.

Лабораторна робота № 4.4. Спектрофотометричне визначення летких фенолів.

Визначення загальної кількості летких фенолів у стічній воді у перерахунку на C_6H_5OH .

Мета роботи: 1. Ознайомитися з основними етапами методики спектрофотометричного аналізу домішок органічних речовин.

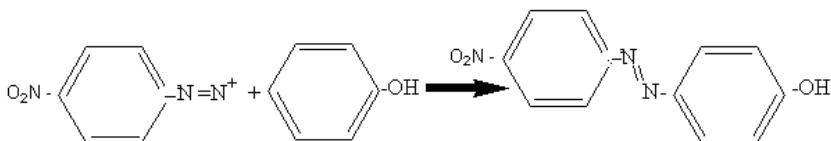
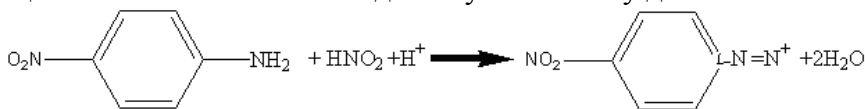
2. Освоїти алгоритм вимірювань на фотометрі.
3. Визначити концентрацію фенолу у воді.

1. Загальні відомості

До летких фенолів відносять фенол, крезолі, ксиленоли, гваякол, тимол, галогенпохідні цих сполук. Усі вони відокремлюються від нафтолів і багатоатомних фенолів перегонкою з водяною парою. Щоб їх концентрувати і відокремити від домішок, застосовують екстракцію в бутилацетат в кислому середовищі і реекстракцію у лужний розчин.

Основа методу – реакція взаємодії *n*-нітроаніліну з іоном нітриту в кислому середовищі з утворенням діазатованого *n*-

нітроаніліну і наступної реакції його азосполучення з фенолами в лужному середовищі. Аналітичними формами є азобарвники, що поглинають світло в видимому оптичному діапазоні.



Світлопоглинання продуктів азосполучення з похідними фенолів відрізняється від світлопоглинання сполуки фенолу (100 %): *o*-крезол (147 %), *m*-крезол (120 %), *n*-крезол (21 %), *o*-ксиленол (16 %), *m*-ксиленол (52 %) і *n*-ксиленол (92 %).

2. Прилади, матеріали, реактиви

Спектрофотометр (або фотометр типу КФК-3);

Воронки ділительні місткістю 1 л;

Кювети з робочим шляхом 1-5 см;

Колби мірні, місткістю 100 мл;

Піпетки мірні з однією міткою, місткістю 5, 10, 15, 20, 25 мл;

Циліндр мірний, місткістю 50-100 мл;

Сульфатна кислота, H_2SO_4 , концентрована, густина $d = 1,83 \text{ г/см}^3$, з якої готують розчин із масовою часткою $\omega = 10 \%$;

Хлоридна кислота, HCl , концентрована, з якої готують розчин з молярною концентрацією 1 моль/л;

Гідроксид натрію, NaOH , розчин із молярною концентрацією 2,0 моль/л;

Карбонат натрію, Na_2CO_3 , розчин із масовою часткою $\omega = 5 \%$;

Нітрит натрію, NaNO_2 , насичений розчин у воді;

Фосфатна кислота, H_3PO_4 , концентрована, густина $d = 1,7 \text{ г/см}^3$;

Сульфат купруму п'яти водний, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, розчин з масовою часткою $\omega = 10\%$.

n-нітроанілін, розчин з молярною концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л у присутності 0,15 моль/л HCl .

Фенол, стандартний розчин 0,94 г/л; 9,4 мг/л (розчин фенолу з масовою концентрацією 9,4 мг/л, готують перед застосуванням, розводячи розчин з масовою концентрацією 9,4 г/л).

3. Визначення градуувальної залежності

У 6 мірних колб, місткістю 100 мл, відбирають 0; 5; 10; 15; 20; 25 мл розчину фенолу з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (9,4 г/л). Додають по 30 мл розчину Na_2CO_3 .

У конус, місткістю 200 мл відбирають 130-150 мл (такий об'єм потрібен для градуування) розчину *n*-нітроаніліну і, додаючи по краплях NaNO_2 , знебарвлюють його (утворюється діазотований *n*-нітроанілін).

У кожен мірну колбу вводять по 20 мл діазотованого *n*-нітроаніліну, 15 мл розчину NaOH . Розмішують розчини в колбах, доводять дистильованою водою до мітки і ще раз перемішують. Через 20 хв вимірюють світлопоглинання розчинів у кюветах товщиною $l = 1$ см при $\lambda = 490$ нм відносно першого розчину (холостий дослід). Дані вимірювання заносять до таблиці:

C (фенол), моль/л 10^5	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
A ($\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см)					

Будують графік в координатах $A - c$ (фенол). За методом найменших квадратів розраховують нахил (МКП) градуувальної залежності.

4. Попередня підготовка проби

У ділильну воронку (лійку) вливають 1 л або 0,5 л проби води, додають 10 мл розчину сульфатної кислоти ($\omega = 10\%$) і 5 мл розчину сульфату Купруму. Двічі (якщо проба 0,5 л) або тричі (якщо проба 1 л) екстрагують порціями бутилацетату

об'ємом 50 мл. Об'єднаний екстракт переносять в іншу ділильну лійку, додають 10 мл розчину NaOH, реекстрагуючи феноли у лужний розчин. Водяну фазу відокремлюють, додають нову порцію розчину луку і реекстракцію повторюють. Лужні реектракти об'єднують, додають 20 мл (обережно при перемішуванні) H_2SO_4 ($\omega = 10\%$). Реекстракт переганяють, вживаючи як прийомник мірну колбу місткістю 50 мл. Коли в колбі, з якої переганяють, залишається 10 мл розчину, додають ще 20 мл дистильованої води. Відігнаний дистилат об'ємом близько 40-45 мл охолоджують і доводять дистильованою водою до мітки.

5. Вимірювання вмісту фенолів

У мірну колбу місткістю 100 мл відбирають 15 мл відігнаного дистилату, додають 30 мл розчину Na_2CO_3 , 20 мл діазотованого *n*-нітроаніліну (див. пункт 3), 10 мл розчину NaOH; доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Через 20 хв вимірюють світлопоглинання відносно розчину з холостого досліду. Здійснюють 2-3 паралельних досліди. Світлопоглинання для кожного досліду вимірюють 2-3 рази і результат усереднюють.

6. Обробка результатів

Концентрацію фенолів у стічній воді, в перерахунку на фенол, обчислюють за формулою

$$c_{x,i} = c_i \cdot M(\text{фенол}) \cdot (V_k \cdot V_g) / (V_a \cdot V_n),$$

де c_i – концентрація аналітичної форми фенолу (в *i*-му досліді), знайдена за градувальним графіком;

$V_k = 0,1$ л – об'єм з аналітичною формою;

$V_n = 1,0$ л (0,5) – об'єм води, взятий для аналізу;

$V_g = 0,05$ л – місткість мірної колби з відігнаним дистилатом;

$V_a = 0,015$ л – об'єм аліквоти дистилату;

$M(\text{фенол}) = 94$ г/моль – молярна маса фенолу.

Результати визначення концентрації фенолу у паралельних дослідах усереднюють, знаходять стандартне відхилення.

Кінцевий результат аналізу подають у вигляді

$$C = \bar{C} \pm \Delta c.$$

5. ВИБРАНІ КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

У багатьох методах аналізу до стану рівноваги доводять хімічні перетворення, за якими аналіт переводять у інші сполуки, що формують вихідний сигнал (масу чи об'єм, випромінювання чи світлопоглинання, електропровідність чи потенціал електроду тощо). Це здебільшого зручно, бо дозволяє, зокрема, не контролювати точно час протікання реакції, а також порівняно легко зберегти просте для розрахунків співвідношення між кількістю речовини аналіту та сполуки, що формує вихідний сигнал, на засадах стехіометрії хімічних реакцій.

Однак, саме такий зв'язок зі стехіометрією утрудняє розробку методик для ультрамалих концентрацій аналіту. Наприклад, якщо вихідний сигнал – світлопоглинання, то обмежені як коефіцієнт молярного світлопоглинання (найбільші значення – приблизно 10^5 л/(моль·см), так і довжина кювети (на практиці 1-10 см). Отже, для оптимальних значень світлопоглинання, $0,2 < A < 1,2$, потрібна концентрація сполуки, що поглинає світло, не менше ніж 10^{-5} моль/л за порядком величини. А практичні можливості концентрування (з небезпекою забруднення та зі зростом трудомісткості методики!) також не є необмеженими.

Інша справа, якщо аналіт (або продукт, що утворився з нього у стехіометричних співвідношеннях) виступає у ролі каталізатора реакції, продукт якої формує вихідний сигнал, хоч би уже згадане світлопоглинання. Після низки реакцій каталізатор, що бере в них участь, відновлюється і може брати участь у новому циклі реакцій. Практично використовують значення числа таких циклів (кругообертного числа), що дорівнює кільком сотням. Система, в якій протікає така каталітична реакція, нерівноважна. Але – уявіть собі – чи можна досягнути такого співвідношення між кількістю речовини аналіту і сполуки, що формує вихідний сигнал, на основі стехіометричних співвідношень у рівноважних системах?!

Зрозуміло, що з кінетичними методами аналізу мають обов'язково ознайомитись студенти хімічних і біологічних спеціальностей (останнім ці методи близькі через роль ферментативних реакцій в біохімії).

У кінетичних методах залежність концентрації продукту від часу і концентрацій реагентів визначає кінетичне рівняння. Конкретні види цих рівнянь наведено нижче стосовно певних лабораторних робіт. Якщо вимірюють концентрацію каталізатора, використовують здебільшого початковий період, де концентрації вихідних реагентів відносно майже не змінилася, і тому реакція – псевдопершого порядку, тобто концентрація продукту пропорційна часу перебігу реакції і концентрації каталізатора. У деяких реакціях доводиться враховувати наявність індукційного періоду, коли швидкість реакції ще не встигла досягнути сталої величини.

У каталіметрії використовують три види залежностей, що зумовлені кінетичним рівнянням. Їм відповідають три види градування: за постійним часом, за постійним сигналом і метод тангенсів.

Перший з цих методів, постійного часу, пояснено на наступних рисунках (сигнал – світлопоглинання):

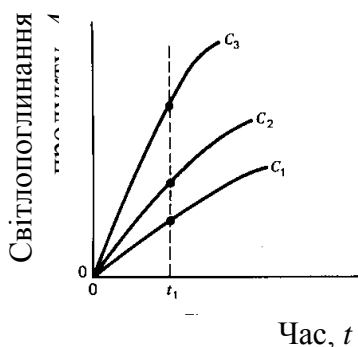
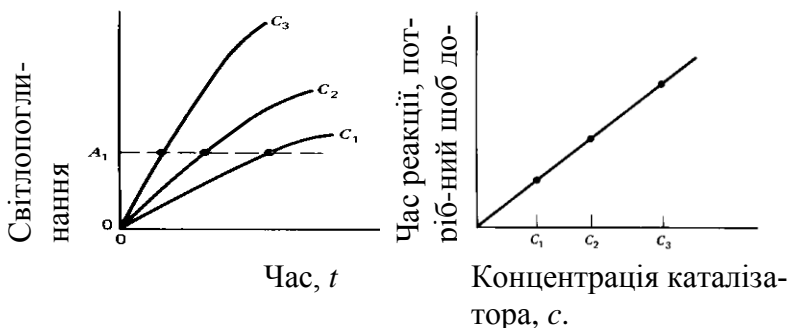


Рисунок ліворуч пояснює принцип методу, він допоміжний. На ньому зображено залежності світлопоглинання від часу, різні криві відповідають різним концентраціям. Пунктирна лінія відповідає деякому вибраному часові, t_1 . Цей час відповідає лінійним ділянкам залежності, де реакція псевдопершого порядку. Рисунок праворуч – залежність світлопоглинання у момент t_1 від концентрації каталізатора. Саме таку залежність визначають експериментально, вона є градувальним графіком.

Другий з цих методів, постійного сигналу, пояснено на наступних рисунках (сигнал – світлопоглинання):



І тут допоміжний рисунок ліворуч пояснює принцип методу. Від аналогічного рисунка в описі методу постійного часу він відрізняється напрямом пунктирної лінії, що тут відповідає деякій вибраній величині світлопоглинання, A_1 . І тут вибрано лінійні ділянки залежності, де реакція псевдопершого порядку. Рисунок праворуч – залежність від концентрації каталізатора, c , часу, що потрібний, щоб світлопоглинання досягло величини A_1 . Саме таку залежність визначають експериментально, вона є градувальним графіком.

Метод тангенсів дещо крпіткіший. У ньому будують експериментально графіки залежності сигналу від часу, які в наведених вище описах попередніх методів ми вважали за пояснюючі, які будувати для градування було не обов'язковим. Для експериментальних графіків підраховують тангенси кутів нахилу лінійних відтинків, і власне вони є ординатами градувального графіка методу тангенсів. Цей метод застосовано в одній із лабораторних робіт.

Ми висловлюємо подяку очолюваній доцентом І. Ф. Долмановою групі співробітників кафедри аналітичної хімії Московського університету – фахівців з кінетичних методів, що надали нам методики робіт, зручні для студентського практикуму.

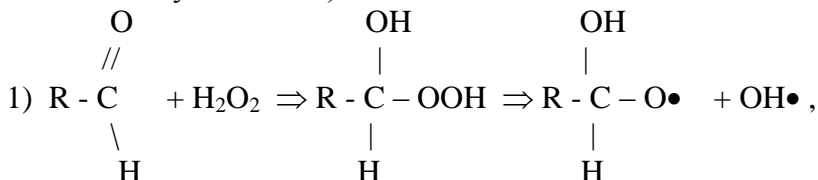
Зауважимо, що, крім каталітичних, у хімічному аналізі використовують і некаталітичні реакції. До того ж, є важливими й інші нерівноважні процеси. Найпоширеніші з тих, що можуть включати або не включати хімічних реакцій, є хроматографічне відокрем-

лення аналітів, що ґрунтується на багаторазовій послідовності процесів сорбції і десорбції. Це відокремлення є надзвичайно ефективним і вирішує проблему багатокомпонентного аналізу з застосуванням неселективних датчиків, що реєструють вихідний сигнал. Інший, нині модний приклад використання кінетичних явищ – проточно-інжекційний аналіз.

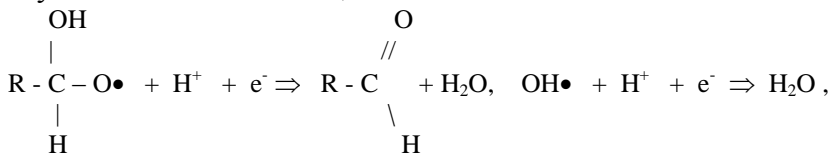
Лабораторна робота № 5.1. Визначення вмісту формальдегіду в розчинах кінетичним методом.

1. Сутність методики

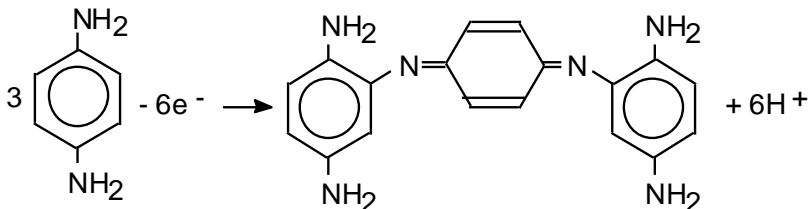
Щоб визначити мікрокількості альдегідів, використовують реакцію окислення п-фенілендіаміну пероксидом водню, на яку альдегіди діють як каталізатори. Схема механізму реакції (за нинішніми уявленнями):



жирна крапка – вільні радикали, друге з цих перетворень – лімітуюча стадія; стадії після лімітуючої: – вільні радикали виступають як окислювачі,



перша з цих реакцій регенерує каталізатор; п-фенілендіамін окислюється у складній послідовності реакцій із загальним рівнянням



У реакції утворюється продукт (так звана основа Бандровського), що інтенсивно забарвлений у темно-фіолетовий колір.

У роботі застосовано метод фіксованого часу диференційного варіанту кінетичних методів аналізу. Диференційний варіант ґрунтується на рівнянні

$$X = K(Pc)C_{\text{кат.}}t,$$

де X – концентрація індикаторної речовини – продукту реакції; $C_{\text{кат.}}$ – концентрація каталізатора, що її визначають; Pc – добуток концентрацій реагентів; K – константа швидкості каталітичної реакції; t – час. У методі фіксованого часу через заданий проміжок часу визначають концентрацію індикаторної речовини – у розгляданому випадку продукту реакції. Градувальний графік показує залежність концентрації індикаторної речовини через фіксований час ($X_{\text{фікс.}}$) від концентрації каталізатора. Замість концентрації індикаторної речовини зручніше користуватися пропорційною їй величиною – світлопоглинанням – ($A_{\text{фікс.}}$).

2. Алгоритм методики

2.1. Прилади й реагенти

Фотоелектроколориметр;

Секундомір;

Вимірювальні колби місткістю 50 мл;

Піпетки місткістю 5 мл;

Піпетки с поділками місткістю 1 и 5 мл;

п-фенілендіамін, 0,05 моль/л;

Пероксид водню, 2,5 моль/л;

Формальдегід, розчин з масовою концентрацією 40 мкг/мл;

Фосфатний буферний розчин з рН=6,86;

Етилендіамінтетраацетат натрію (ЕДТА, трилон Б), 0,01 моль/л.

2.2. Побудова градувального графіка

У 6 вимірювальних колб місткістю 50 мл (№ 1, 2, ..., 6) вносять по 1 мл розчину ЕДТА, щоб зв'язати домішки іонів металів, що у незв'язаному стані можуть впливати на швидкість індикаторної реакції. Потім вносять по 5 мл розчину п-фенілендіаміну, по 20 мл фосфатного буферного розчину та, нарешті, стандартний розчин

формальдегіду в різних об'ємах – 0, 1, 2, 3, 4 і 5 мл (що по доведенню до мітки забезпечує масу формальдегіду в колбі 0, 4, 8, 12, 16 та 20 мкг). У колбу № 1 додають 10 мл розчину пероксиду водню. У мить, коли введено першу краплю, вмикають секундомір (час початку реакції), доводять до мітки буферним розчином та перемішують приблизно 1 хв. Тримати при цьому колбу за горло, щоб не охоплювати її кульки рукою й не нагрівати рідини. Через 5 хв після початку реакції вимірюють світлопоглинання у кюветі з довжиною поглинаючого шару 0,5 см, зелений світлофільтр (№ 6, якщо використовуємо фотоелектроколориметр ФЕК-М й вода як розчин порівняння). Аналогічно чинять з розчинами 2,..., 6. Кожне вимірювання повторюють тричі з новими порціями розчину й результати усереднюють. За результатами вимірювань будують градувальний графік (або одержують розрахункове рівняння прямої за методом найменших квадратів).

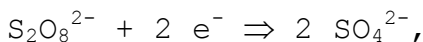
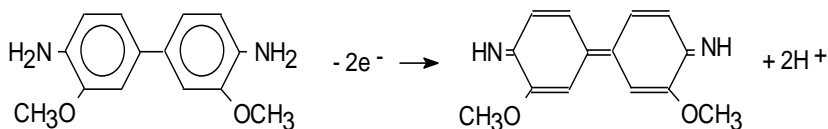
2.3. Вимірювання невідомої концентрації

Здійснюють ті ж самі операції, що й при градуванні, але замість відомих розчинів формальдегіду беруть від 1 до 5 мл аналізованого – залежно від попередньої оцінки його вмісту. Масу формальдегіду визначають за градувочною залежністю. Її перераховують у масову концентрацію, поділяючи на об'єм вимірної порції розчину.

Лабораторна робота № 5.2. Визначення вмісту хрому (VI) в розчинах кінетичним методом.

1. Сутність методики

Щоб визначити мікрокількості хрому (VI), часто використовують реакцію окислення о-діанізидину іоном персульфату, на яку згаданий елемент діє як катализатор. Окислення веде до сильно забарвленої сполуки в хиноїдній формі,



У відсутності хрому (VI) реакція плине повільно. При каталізаторі швидкість реакції збільшується й описується рівнянням

$$dx/dt = k \{c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - x\} C_{\text{кат}}(c_1 - x),$$

де x – концентрація продукту окислення, t – час перебігу реакції, k – константа швидкості, $c_{\text{кат}}$ – концентрація Cr (VI), $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ – концентрація персульфату, c_1 – концентрація о-діанідину. На початку процесу доданком x можна знехтувати й рівняння зводиться до лінійного відносно концентрації каталізатора

$$dx/dt = k c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c_{\text{кат}} c_1.$$

Щоб визначити швидкість реакції, стежать за залежністю світлопоглинання A від часу. Для реакції, що ми використовуємо, початкова ділянка кінетичної кривої – залежності A від t – лінійна, а значення тангенса кута нахилу є пропорційним швидкості реакції.

Щоб визначити концентрацію каталізатора, готують декілька розчинів з однаковими об'ємами, величиною рН, вмістом о-діанідину й персульфату амонію, але зі змінною концентрацією каталізатора. За результатами вимірювань, A залежно від часу перебігу реакції t , будують для заданих концентрацій каталізатора кінетичні криві й визначають тангенси кутів нахилу лінійної ділянки цих кривих. Аналогічно досліджують розчин, в якому концентрація каталізатора невідома. Експериментальні дані обробляють таким чином. Креслять кінетичні криві в координатах $A - t$ для всіх дослідів. Графічно або розрахунком (дивись додаток: «Застосування програми MATCAD у розрахунках лабораторних робіт з фізико-хімічних методів аналізу») визначають величини тангенсів кутів нахилу на лінійних ділянках кінетичних кривих. За знайденими значеннями тангенсів будують градувальний графік у координатах: тангенс - c . За графіком можна визначити невідому концентрацію каталізатора в розчині.

2. Алгоритм методики

2.1. Прилади та реагенти

Фотоелектрокалориметр КФК з мікропроцесором;
Вимірювальні колби місткістю 50 мл;

Піпетки місткістю 2 мл;
Піпетки з поділками місткістю 10 мл;
Розчин о-діанізидину, 0,0036 моль/л;
Розчин персульфату амонію, 0,001 моль/л;
Розчин хлороводневої кислоти, 0,1 моль/л;
Стандартний розчин дихромату калію з масовою концентрацією хрому (VI) 25 мкг/мл.

2.2. Побудова градуювального графіка

УВАГА! СУВОРО ДОТРИМУЙТЕСЬ ПОРЯДКУ ЗМІШУВАННЯ РОЗЧИНІВ РЕАГЕНТІВ!!! У декілька вимірювальних колб (№ 1, 2, ..., 6) уводять послідовно по 2 мл розчину персульфату амонію та змінні кількості стандартного розчину хрому(VI) - 0, 2, 4, 6, 8, 10 мл. Вони після розведення в колбі дадуть масові концентрації хрому (VI) 0, 1, 2, 3, 4 й 5 мкг/мл. У кожен колбу додають розчин хлороводневої кислоти до початку звуження колби. У колбу № 1 вміщують 2 мл розчину о-діанізидину й відзначають час початку реакції. Якомога швидше доводять розчин у колбі до мітки, додаючи хлороводневу кислоту. Розчин перемішують протягом 30 с, вміщують в кювету для фотометрування. Кювету встановлюють у фотоколориметр і вимірюють залежність оптичної густини від часу, вводячи прилад у режим автоматичного видання результату через заданий проміжок часу. Оскільки у цьому режимі сигнал виводиться занадто часто – через кожні 5 с, коли показання приладу істотно не змінюються, фіксують кожне шосте показання (тобто через 30 с; можна час вимірювати і секундоміром, що можливе і для інших типів фотоколориметрів), знімають показання для кількох точок (близько 10-ти, і щонайменше для 6-ти). Аналогічні вимірювання здійснюють для розчинів № 2, 3, ... , 6. Показання приладу занотують і використовують для побудови графіків залежності A від t .

2.3. Визначення концентрації хрому в досліджуваному розчині

Із розчином здійснюють ті ж операції, що й зі стандартними. Визначивши тангенс кута нахилу для досліджуваного розчину, перераховують його в концентрацію хрому (VI) за градуювальним

графіком. Радимо для розрахунків і побудови графіків при можливості користуватися комп'ютером.

Література

1. Марк Г. Кинетика в аналитической химии / Г. Марк, Г. Рехниц – М. : Мир, 1972. – 368 с.
2. Мюллер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов./ Г. Мюллер, М. Отто, Г. Вернер – М.: Мир, 1983. – 196с.
3. Крейнгольд С.У. Каталитиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. / С.У. Крейнгольд – М.: Химия, 1983. – 190 с.

6. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

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

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

Методи хроматографії класифікують за різними ознаками:

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

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

3) За засобом хроматографування на *фронтальну* (аналізована суміш безперервно пропускають через нерухома фаза, й компоненти починають виходити з хроматографічної колонки у порядку збі-

льшення їх здатності до сорбції); *проявну*, або *елюентну* (де, увівши порцію суміші, через нерухому фазу надалі пропускають тільки рухому, вже без аналізованих компонентів); *витіснявальну* (де, щоб десорбувати компоненти, надалі пропускають рухому фазу, до якої додано витіснявач – речовину, що здатна сильно сорбуватись, вивільняючи аналізовані компоненти).

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

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

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

Вводячи величину «число теоретичних тарілок», що характеризує якість розділення, розміри піку, тощо, використали модель й термінологію процесу розділення, що був відомий раніше за хроматографію. Це процес ректифікації – ретельного відокремлення компо-

нентів суміші летких компонентів через їх дистиляцію (переганяння). Одноразова дистиляція не дає бажаного розділення і потрібні повторні процеси. Їх можна організувати у ректифікаційній колоні, де випари суміші компонентів, рухаючись уздовж колони, багаторазово конденсуються й знову випаровуються. Поступово випари все більше збагачуються більш легким компонентом (відповідно, конденсат – менш легким), поки не досягнуто бажаної якості розділення. Деякі конструкції колон містять так звані «тарілки», у яких міститься конденсат, через який пропускають випари, щоб досягти рівноваги. Чергова порція випарів, збагачена легкішим компонентом, піднімається з попередньої тарілки, що розташована нижче, у наступну, верхню тарілку. Надлишок конденсату, збагачений менш легким компонентом, зливається із верхньої тарілки у нижню (а із першої тарілки – назад, у «перегінний куб»). У теоретичній моделі обидві фази у тарілці вважають за повністю перемішані. Якість розділення визначається числом тарілок – чим їх більше, тим більше число послідовних дистиляцій імітує колона. Звичайно, що у хроматографічному обладнанні таких «фізичних» тарілок не побачиш, тому у теоретичних моделях «тарілки» назвали «теоретичними».

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

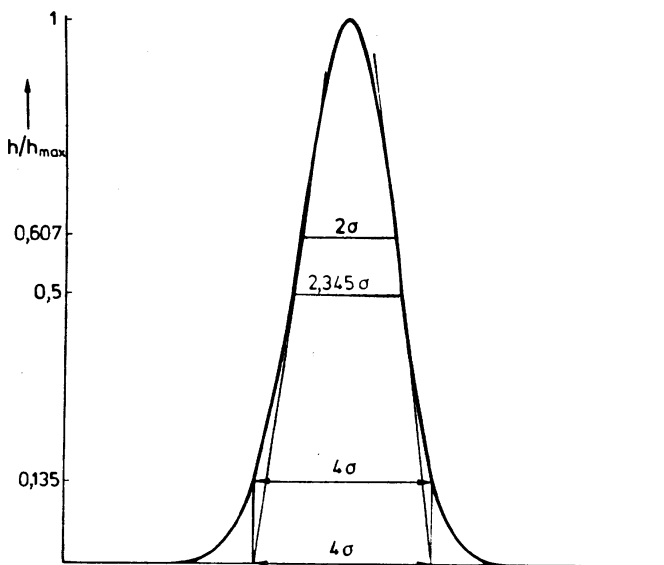
На рисунку зображено пік сигналу на виході з колонки, форма якого – так звана крива Гаусса. На осі абсцис може бути час, у який реєструють сигнал, або (якщо розглядати пік, розподілений у колонці) відстань від початку колонки у певний момент часу. На осі ординат – концентрація компоненту в рухомій фазі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

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

де t_R – час, що відповідає максимумові сигналу (величині h_{\max}), A – загальна площа під графіком, σ – параметр розподілу, що зветься середнім квадратичним відхиленням. Ця функція симетрична відносно ординати, що відповідає t_R . За властивостями розподілу Гаусса, дотичні до функції проходять на відстані $\pm \sigma$ від t_R , й перетинають вісь абсцис на відстані $\pm \approx 2 \sigma$ від t_R . Визначаючи σ за даними експерименту, іноді вимірюють ширину кривої (різницю між значеннями t) для двох симетричних точок із сигналом $h/h_{\max} = 0,5$. Ця відстань дорівнює $\approx 2,345 \sigma$. За моделлю число теоретичних тарілок дорівнює

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

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



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

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

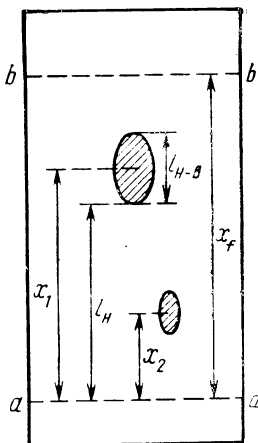
де останній індекс у величинах вказує, до якого компонента належить величина, а $1,18 = 2,345 / 2$ – множник, що переводить $w_{1/2}$ у σ . Тут вважається, що $t_{RA} < t_{RB}$ (першим рухається компонент А).

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

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

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

Основні характеристики ТШХ. На рисунку, поданому нижче, подано схему, що вказує розташування плям від різних компонентів на ТШХ. Він відповідає процесу градування, коли краплі зразків для двох розчинів чистих компонентів було нанесено на стартову лінію $a-a$ поруч одна від одної, але із зміщенням, щоб вони не змішувались, коли речовину переносить рухома фаза. Фронт її руху позначено лінією $b-b$. Фронт перемістився від стартової лінії на відстань x_f , середина плями від 1-ї речовини – на відстань x_1 , а середина плями від 2-ї речовини – на відстань x_2 . Рухаючись, плями розпливаються. Довжину плями від 1-ї



речовини на рисунку позначено як $l_{n-в}$, де індекси «*n*» та «*в*» відповідають нижній та верхній межі плями (так, відстань, яку пройшла нижню межа плями від 1-ї речовини на рисунку позначено як x_n).

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

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

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

За значеннями R_f ідентифікуємо речовини, здійснюючи якісний аналіз багатьох неорганічних та, особливо, органічних аналітів.

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

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

Порівнюючи площі плям (чи їх інтенсивність) для об'єкта та стандартів, здійснюють і кількісний аналіз. Із розвитком комп'ютерної техніки для кількісного аналізу у ТШХ розроблено відповідне програмне забезпечення. Хроматограму сканують, використовуючи серійні кольорові сканери з їх програмним забезпеченням, що дає 3 складових сприйняття кольору (відповідно трикольоровому зору й пов'язаних з ним конструкціям дисплеїв, принтерів, взагалі не тільки комп'ютерної, а й поліграфічної техніки). Спеціальна комп'ютерна програма розшифровує зображення від сканера, виводячи з нього 3 складові залежності інтенсивності кольору від

відстані між досліджуваною точкою хроматограми і стартовою лінією. Ці функції можна виводити як наочні графіки (на екран чи на принтер), інтегрувати, порівнювати одну з одною (наприклад, стандартного зразка та об'єкта), перераховувати у концентрації. Комп'ютерне обладнання досить поширене, доступне і недороге (порівняно з обладнанням для хроматографічного аналізу іншими методами). Тому вказаний напрям є перспективним.

Як і в інших видах хроматографії, на ефективність розділення впливає перш за все вибір нерухомої та рухомої фази. Досить зручно використовувати пластинки з нерухомою фазою, що випускає промисловість. У нас визнання здобули пластинки марки «Сілуфол» на основі силікагелю, що випускали у Чехословаччині.

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

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

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

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

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

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

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

Лабораторна робота № 6.1. Розділення нейтральних хелатів (комплексів металів із органічним лігандом) методом ТШХ.

Мета роботи: ознайомитись із прийомами ТШХ на прикладі розділення 1-(2-піридилазо)-2-нафтола (ПАН) та його комплексів із Cu (II), Ni (II), Co (II) та Fe (II).

1. Реактиви й обладнання

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

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

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

Хлороформ; ацетон (або етанол, толуол).

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

2. Одержання екстрактів комплексів

У ділильну лійку місткістю ≈ 100 мл уведіть піпеткою 10 мл розчину солі відповідного металу, додайте піпеткою 0,5 мл спиртового розчину ПАН та циліндром 10 мл буферного розчину. Через 5 хв вимірним циліндром додайте 10 мл хлороформу й екстрагуйте утворені комплекси, ретельно перемішавши вміст лійки та відокремивши органічну фазу у пробірку.

3. Хроматографування

На хроматографічній пластинці, відступивши від її нижнього боку на 2 см, олівцем (за лінійкою) проведіть стартову лінію. На цю лінію, на відстані 0,5-1 см одне від одного, нанесіть відібрані у капіляри краплі хлороформних екстрактів комплексів та екстракту об'єкта розчином ПАН'у. Плями від крапель підсушіть, опустіть нижній край хроматографічної пластинки в розчинник – елюент (суміш ацетон – хлороформ у об'ємному відношенні 1:10, або краще етанол -толуол у об'ємному відношенні 3:7), що налитий тонким

шаром у камеру для хроматографування, й зразу закривають камеру кришкою.

Камеру з сумішшю розчинників готують заздалегідь. Щоб уникнути зміни концентрацій складових цієї суміші на хроматографічній пластинці, спричиненій випаровуванням елюенту, повітря у камері попередньо насичують цими випарами. Зазвичай у елюент занурюють аркушик фільтрувального паперу, що збільшує поверхню випаровування й цим пришвидшує встановлення рівноваги між рідиною та її випарами. Камеру постійно закривають кришкою, знімаючи останню лише на мить, щоб внести пластинку у камеру.

Коли межа між мокрою та сухою частиною пластинки (так званий фронт) досягне відстані ≈ 1 см від верхнього краю пластинки, процес припинить, вийнявши пластинку з камери. Помітьте місце цієї межі й висушіть пластинку. Виміряйте лінійкою, на якій відстані від стартової лінії розташовані плями від компонентів, що розділені хроматографічно, і на якій відстані розташовано фронт елюенту. Порівнюючи значення R_f для стандартів та компонентів об'єкта, встановіть якісний склад останнього.

Лабораторна робота № 6.2. Розділення амінокислот методом ТШХ.

Мета роботи: ознайомитись з прийомами ТШХ на прикладі розділення амінокислот – аланіна, гістидина, глутамінової кислоти.

1. Реактиви й обладнання

Розчини з масовими концентраціями амінокислот, $\rho = 10^{-3}$ г/л.

Розчин нінгідрину (в етанолі або у суміші розчину оцтової кислоти, із масовою часткою $\omega = 120$ г/л, та н-бутанолу, співвідношення об'ємів розчинників 1:19), із масовою часткою нінгідрину $\omega = 0,2$ %.

Льодяна оцтова кислота, бутанол.

Ділильні лійки, піпетки місткістю 10 мл та 1 мл (останні – з поділками), вимірювальні циліндри місткістю ≈ 10 мл, хроматографічні пластинки, капіляри, камера для хроматографування (хімічна склянка з кришкою з листового скла).

2. Хроматографування

Методика нанесення проби та стандартних розчинів й хроматографування така ж, як у попередній роботі. Оскільки розчини вихідних речовин є водяними, а швидкість випаровування води порівняно низька, зверніть особливу увагу на висушування крапель вихідних розчинів, що нанесені на стартову лінію. Корисно підігріти вихідні плями у теплом повітрі. Об'єми всіх розчинів дорівнюють 5 мкл. Елюентом є суміш льодяної оцтової кислоти з водою та бутанолом, у об'ємному відношенні 1:1:3. Коли фронт просунеться на ≈ 15 см, процес припиніть, пластинку висушіть при $100-105^\circ\text{C}$ протягом 15 хв. Плями переведіть у забарвлені, оприскуючи пластинку розчином нінгідрину. Порівнюючи R_f для стандартів та об'єкту, зробіть висновок про якісний склад останнього.

7. БІОЛОГІЧНІ ТА БІОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Біологічні методи аналізу базуються на тому, що для життєдіяльності; росту, розмноження й взагалі нормального функціонування живих істот необхідне середовище певного хімічного складу. При зміні цього складу, наприклад, при виключенні з середовища якого-небудь компонента або введенні додаткової (яку визначають) сполуки, організм через якийсь час, іноді практично відразу, подає відповідний сигнал. Установлення зв'язку характеру або інтенсивності відповідного сигналу організму з кількістю введеного в середовище або видаленого з середовища компонента існує для його виявлення й визначення.

Діапазон вмістів, що визначають біологічними методами залежить від спрямованості й тривалості впливу хімічної сполуки на організм, температури й рН середовища, рівня організації індикатрного організму, його індивідуальних, вікових, статевих особливостей. У таблиці 2 наведено приклади визначення сполук біологічними методами.

Водних безхребетних – *ракоподібних* (найчастіше рачків, дафній) – широко застосовують для оцінки санітарно-гігієнічного стану вод. Як аналітичний сигнал у цьому випадку використовують деякі фізіологічні показники: виживаність, частоту руху ніжок, період скорочення серця (у дафній), забарвлення тіл загинувших організмів і т. д.

До біохімічних методів відносять методи, засновані на використанні процесів, що відбуваються за участю біологічних компонентів (ферментів, антитіл і т. п.). Аналітичним сигналом при цьому найчастіше є або початкова швидкість процесу, або кінцева концентрація одного з продуктів реакції, яку визначають будь-яким інструментальним методом (спектрофотометричним, люмінесцентним, електрохімічним і т. д.).

Серед різновидів біохімічних методів хімічного аналізу часто використовують ферментативні й імунохімічні.

Таблиця 1
Приклади використання біологічних методів
для визначення різних сполук

Індикаторний організм	Сполука, яку визначають	$C_{\min}, P = 0,95$
Мікроорганізми		мкг/мл
Цвілеві гриби	Hg (II)	0,02
	Cd(II)	04
	Pb (I)	5
	Zn (II)	0,01
	Cu (II)	0,001
	Mn (II)	0,0002
	Fe (II,III)	0,002
	HAsO_3^{2-}	100
	CrO_4^{2-}	10
Дріжджі	Ефіри тиосульфо-кислот	1нг
	Елементоорганічні сполуки РЬ(II), Sn(II)	3 нг — 4мкг
Світні бактерії	АТФ	10-17—10-15 М
Безхребетні		мкг/мл
Інфузорії	Ag (I)	0,01
	Hg (II)	0,05
	Cu (II)	0,1
	Фурфурол, формальдегід	0,05
Личинки комарів	Пестициди	0,006-5
Хребетні		нг/мл
Амфібії	Cu (II)	0,06

Ферментативні методи засновані на використанні реакцій, що каталізуються *ферментами* – біологічними каталізаторами, що виділяються високою активністю й вибірковістю дії. У таблиці 3 наведено приклади використання ферментів для визначення їх субстратів (I) і інгібіторів (II).

Імунохімічні методи аналізу (ІХА) засновані на *специфічному зв'язуванні сполуки, що визначають* – антигену відповідними *антитілами* (специфічними білками крові, що утворю-

ються в результаті імунологічних процесів, спрямованих на видалення з організму антигенів – генетично чужих тіл).

Визначення малих концентрацій комплексу антиген-антитіло, що утворюється в розчині, стає можливим, якщо в один з вихідних компонентів реакційної системи (антиген або антитіло) ввести мітку, яка легко детектується відповідним високочутливим інструментальним методом.

Найчастіше в ІХА використовують ізотопні, флуоресцентні, ферментні, парамагнітні мітки, що підвищують чутливість імунохімічних методів у мільйони раз, а час аналізу скорочується до декількох годин.

Таблиця 2

Приклади використання ферментів для визначення їх субстратів (I) і інгібіторів (II)

Клас ферментів	Індикаторна реакція	Речовина, що визначають	C_n^* , М
Оксидоредуктази	Окисно-відновна		
Пероксидаза	Гомованилінова кислота – H_2O_2	H_2O_2 (I)	$5 \cdot 10^{-9}$
	<i>o</i> -дианізидін – H_2O_2	Hg (II)	$1 \cdot 10^{-13}$
Алкогольоксидаза	Етанол- НАД**	Етанол (I)	$1 \cdot 10^{-5}$
Алкогольдегідрогеназа	Етанол- НАД	Ag^+ (II)	$1 \cdot 10^{-11}$
Гідролази	Гідроліз субстрату		
Уреаза	Гідроліз сечовини	Сечовина (I)	$1 \cdot 10^{-6}$
Лужна фосфатаза	Гідроліз <i>p</i> -нітро-фенілфосфата	Pb^{2+} (II)	$2 \cdot 10^{-12}$
Кисла фосфатаза	Гідроліз <i>p</i> -нітро-фенілфосфата	F^- (II)	$3 \cdot 10^{-10}$
Холінестераза	Гідроліз бутирилтіохо-лініюдида	P-вмістні пестициди	$n \cdot 10^{-11}$

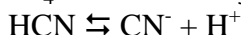
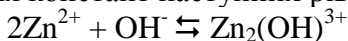
* C_n – нижня межа концентрації, що визначають;

** НАД – нікотинамідаденіндинуклеотид.

КОНТРОЛЬНІ РОБОТИ ДЛЯ СТУДЕНТІВ ЗАОЧНОГО
ВІДДІЛЕННЯ БІОЛОГІЧНОГО ТА ФІЛОСОФСЬКОГО
(ВАЛЕОЛОГИ) ФАКУЛЬТЕТІВ

Варіант 1.

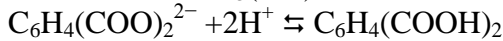
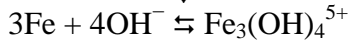
1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Чи можна використати сульфід-іони для відкриття катіонів Pb^{2+} ? Чи можливі при цьому перешкоди через утворення Ag_2S ?
3. Який з осадів випаде першим, якщо осаджувати суміш катіонів (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) хлорид-іонами?
4. Обчисліть рН 0,0010 моль/л розчину арсенітної кислоти.
5. Розрахувати константу розчинності (K_s), якщо насичений розчин містить 3,84 мг PbSO_4 в 100 cm^3 .
6. Чи випаде осад сульфиду кадмію, якщо через розчин, що містить $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л кадмію та 1 моль/л хлоридної кислоти, пропустити сірководень до насичення?
7. На титрування розчину, отриманого з наважки щавлевої кислоти, масою 0,1371 г, витрачено 22,10 мл 0,09842 моль/л NaOH . Скільки молекул кристалізаційної води містилося у вихідному препараті кислоти?
8. При визначенні концентрації перманганату калію $c(1/5 \text{KMnO}_4)$ трьома студентами отримані такі результати (моль/л): а) 0.1013; 0.1012; 0.1012; 0.1014; б) 0.1015; 0.1012; 0.1012; 0.1013 в) 0.1013; 0.1015; 0.1015; 0.1013. Обчислити стандартне відхилення одиничного визначення і довірчий інтервал середнього значення (для $P = 0.95$).
9. Обчислити окисно-відновний потенціал у розчині, що містить 0.2 моль/л KMnO_4 , 0.4 моль/л MnSO_4 , 0.5 моль/л HNO_3 .

Варіант 2.

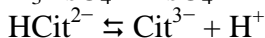
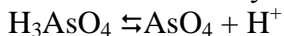
1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Який реактив є груповим на I аналітичну групу катіонів? Чому не NaCl або NH₄Cl?
3. Який з осадів випаде першим, якщо осаджувати суміш катіонів (Ag⁺, Pb²⁺) AsO₄³⁻?
4. Обчисліть рН 0.01 моль/л розчину оцтової кислоти.
5. Розрахувати константу розчинності (K_s), якщо 500 см³ насиченого розчину містить 9,5 · 10⁻⁴ г AgCl.
6. Скільки мілілітрів 2 моль/л розчину амоніаку необхідно додати до 200 мл 0.05 моль/л розчину нітрату срібла, щоб концентрація іона срібла знизилася до 1 · 10⁻⁵ моль/л?
7. Обчислити молярну концентрацію і титр розчину HCl, якщо на титрування 0,4217 г бури було витрачено 17,50 мл цієї кислоти.
8. При визначення вмісту плюмбуму у сплаві були отримані наступні результати (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оцінити наявність грубих похибок, розрахувати середній і довірчий інтервал.
9. Обчислити потенціал водневого електроду в 0,5 моль/л CH₃COONa.

Варіант 3.

1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Як можна розчинити осаді: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$; $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$; $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$; $\text{MO}(\text{OH}) \downarrow$?

3. Який з осадів випаде першим, якщо осаджувати суміш катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) додаванням CO_3^{2-} ?

4. Обчислити рН $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину гідроксиду кальцію.

5. Обчислити рН 99,9 %-ного осадження оксалату кальцію 0,100 моль/л розчином оксалату амонію.

6. Обчислити концентрацію іона $[\text{Ag}^+]$ в 0,05 моль/л розчині комплексної солі $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$, до 1 дм³ якої додано 0,5 моль амоніаку.

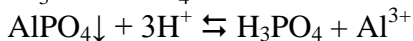
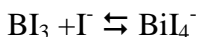
7. На титрування 20,00 мл розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ після додавання надлишку Na_2MgEDTA та протікання реакції заміщення $\text{MgEDTA}^{2-} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{HgEDTA}^{2-} + \text{Mg}^{2+}$ витрачено 19,85 мл 0,05 ммоль/л ЕДТА ($K = 1,055$). Обчислити концентрацію (г/л) розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

8. У трьох паралельних зразках сталі фотометричним методом визначена масова частка мангану: 1,13; 1,15; 1,08 %. Обчислити довірчі межі середнього значення масової частки Mn у сталі ($P = 0,95$), і відносну похибку аналізу.

9. Обчислити стандартний потенціал напівреакції $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} \downarrow$, виходячи з величин стандартних потенціалів напівреакцій $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ та $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu} \downarrow$.

Варіант 4.

1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Якими реактивами можна розділити такі пари катіонів:

Zn^{2+} та Cu^{2+} ; Al^{3+} та Ni^{2+} ; Mg^{2+} та Cd^{2+} ; Mg^{2+} та Fe^{3+} ; Cu^{2+} та Cd^{2+}

3. Який з осадів випаде першим, коли осаджувати суміш катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) з однаковими концентраціями додаванням NaBr ?

4. Обчисліть рН 0,10 моль/л розчину гідроксиду барію.

5. Обчисліть розчинність хромату барію при іонній силі, рівною нулю.

6. Обчисліть концентрацію іона $[\text{Hg}^{2+}]$ в 0,01 моль/л розчині $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, в 1 дм^3 якого додатково розчинено 0,5 г KI .

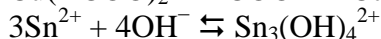
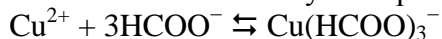
7. Яка маса ртуті містилася в 250,0 мл розчину, якщо після додавання до 50,00 мл його 25,00 мл 0,01000 моль/л ЕДТА надлишок останнього відтитровано 10,50 мл 0,01000 моль/л MgSO_4 ?

8. У трьох паралельних пробах солі купруму (II) йодометричним методом виявлена маса купруму: 12,39; 12,85; 12,68 мг. Обчисліть межі довірчого інтервалу середнього значення маси купруму і відносну похибку вимірювання маси при довірчій імовірності $P = 0,95$.

9. Обчисліть стандартний потенціал напівреакції $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd} \downarrow$, за потенціалом реакції: $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} \downarrow + 4\text{NH}_3$

Варіант 5.

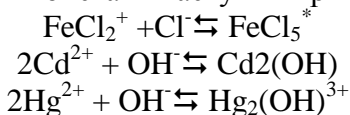
1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Які катіони IV групи можна виявити дробовим методом?
3. Який з осадів випаде першим, якщо осаджувати суміш катіонів (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}) додаванням SO_3^{2-} ?
4. Обчисліть рН 0,01 моль/л розчину фосфату натрію.
5. Обчисліть розчинність фосфату цинку в 0,01 моль/л розчину хлориду калію.
6. Обчисліть концентрацію іона Cd^{2+} в 0,02 моль/л розчину комплексної солі K_2CdI_4 , якщо надлишкова концентрація йодид-іону дорівнює 0,1 моль/дм³.
7. На нейтралізацію 0,2140 г суміші карбонату кальцію та карбонату барію витратили 15,00 мл 0,2000 моль/л розчину HCl . Обчислити масові частки (%) CaCO_3 та BaCO_3 в суміші.
8. Чотири аліквоти розчину $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по 10,00 см³ кожні відтитровані розчином KMnO_4 . На титрування витрачено відповідно 15,25, 15,05, 15,00, 15,15 см³ KMnO_4 . Оцінити за Q-критерієм придатність результатів титрування для статистичної обробки. Для отриманих даних обчислити межі довірчого інтервалу середнього об'єму KMnO_4 при довірчій активності $P = 0,95$.
9. Обчисліть стандартний потенціал напівреакції $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 2\text{e}^- = 2\text{Ag}\downarrow + \text{S}^{2-}$, виходячи з величини стандартного потенціалу $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}\downarrow$.

Варіант 6.

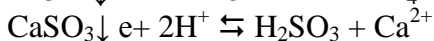
1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Довести шляхом розрахунків, що при розведенні водою розчину AgCl_3^{2-} випадає осад $\text{AgCl}\downarrow$.
3. Який із осадів випаде першим, коли осаджувати суміш катіонів (Ag^+ , Pb^{2+}) розчином Na_2CO_3 ?
4. Обчисліть рН 0,1 моль/л розчину сірчистої кислоти.
5. Обчисліть константу розчинності (K_s), якщо в 2,5 дм^3 насиченого розчину міститься 21,5 мг MgNH_4PO_4 .
6. Обчисліть рівноважну концентрацію іонів купруму (I) в розчині, що утворився при додаванні надлишку йодиду калію (2 моль/л) до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчину купруму (II).
7. Визначити молярну концентрацію розчину KOH , якщо на титрування 15,00 мл його витратили 18,70 мл розчину HCl ($T(\text{HCl}) = 0,02864$).
8. У срібній монеті при аналізі шести зразків отримано вміст срібла 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Обчислити стандартне відхилення одиничного визначення і довірчий інтервал середнього значення (для $P = 0,95$).
9. Обчислити окисно-відновний потенціал у розчині, що містить $[\text{MnO}_4^-] = 1$ моль/л, $[\text{Mn}^{2+}] = 1$ моль/л, рН 5,0.

Варіант 7.

1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Чому Γ^- іон окиснюється хлорною водою до IO_3^- , а Br^- окиснюється до BrO_3^- ?

3. Який із осадів випаде першим, коли осаджувати суміш катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) дією $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$?

4. Обчисліть рН 0,050 моль/л розчину гідрофосфату натрію.

5. Чому кальцію фосфат розчиняється в 1,0 моль/л оцтової кислоти, а фосфат феруму (III) не розчиняється?

6. Чи випадає осад йодиду срібла, якщо в розчині, що містить 0,1 моль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$, створити концентрацію йодид-іона 0,1 моль/дм³?

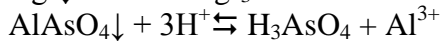
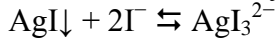
7. При аналізі проби виробничих стічних вод об'ємом 100,00 мл сульфат-іони осадили розчином хлориду барію. Отриманий у результаті реакції осад сульфату барію відфільтрували, промили і розчинили в 30,00 0,025 моль/л ЕДТА ($K = 0,9987$). Визначити концентрацію SO_4^{2-} – іонів (мг/л).

8. При визначенні сульфат-іону у сухому зразку гравіметричним методом отримані такі результати масової частки SO_3 (%): 45,51; 45,45; 45,57; 46,15. Чи містять результати аналізу грубу похибку?

9. Обчисліть стандартний потенціал напівреакції $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, виходячи з величини напівреакції $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$.

Варіант 8.

1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Як можна розділити суміш катіонів: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ?

3. Який з осадів випаде першим, коли осаджувати суміш катіонів (Ag^+ , Pb^{2+}) розчином Na_2HPO_4 ?

4. Обчисліть рН 0,2 моль/л розчину амоніаку.

5. Обчисліть розчинність гідроксиду магнію у воді.

6. Обчислити концентрацію іона Hg^{2+} у розчині, в 1 дм³ якого розчинено 0,01 моль нітрату ртуті (II) та 0,05 моль йодиду калію.

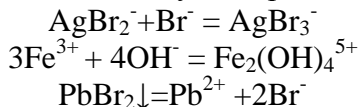
7. Яку масу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що містить близько 7 % індиферентних домішок, слід взяти для аналізу, щоб на її титрування знадобилося близько 10,0 мл 0,1 моль/л ЕДТА?

8. При стандартизації розчину KMnO_4 за наважками $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ витрачено: 14,50; 15,00; 15,10; 15,05; 14,95 см³ KMnO_4 . Оцінити за Q-критерієм придатність отриманих результатів для статистичної обробки. Для придатних даних визначте межі довірчого інтервалу середнього значення об'єму KMnO_4 і відносну похибку вимірювання об'єму при довірчій імовірності $P = 0,95$.

9. Обчисліть стандартний потенціал напівреакції $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$, за потенціалом реакції $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$.

Варіант 9.

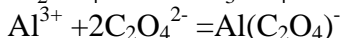
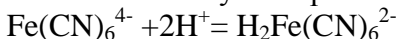
1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. На суміш катіонів III- груп подіяли надлишком лугу та пероксиду водню, утворився чорно-бурий осад. Наявність яких катіонів можлива?
3. Який осад випаде прешим, коли осаджувати суміш катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) розчином Na_2SO_4 ?
4. Обчисліть рН розчину, що містить 5,0 г/л гідроксиламіну.
5. Чи випаде осад сульфату стронцію, якщо до 1 мл 0,010 моль/л розчину нітрату стронцію додати рівний об'єм насиченого розчину сульфату кальцію?
6. Обчислити концентрацію іона $[\text{Hg}^{2+}]$ у 0,1 моль/л розчині $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$, до 1 дм^3 якого було додано 0.05 моль KCl .
7. Обчислити концентрацію (г/л) розчину $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$, якщо на титрування 20,00 мл його було витрачено 17,26 мл 0,06905 моль/л ЕДТА.
8. За результатами потенціометричного титрування в чотирьох паралельних пробах була визначена масова частка хрому 7,70; 7,55; 7,48; 7,64 %. Знайти межі довірчого інтервалу середнього значення масової частки хрому в сталі ($P = 0,95$) та визначити відносну похибку аналізу.
9. Обчисліть стандартний потенціал напівреакції $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- + \text{Cl}^- = \text{CuCl}$, виходячи з величини стандартного потенціалу напівреакції $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$.

Варіант 10.

1. Запишіть значення констант наступних рівноваг:



2. Присутність яких катіонів можлива в аналізованому середовищі, якщо при розчиненні її у воді утворився білий осад.
3. Який осад випаде прешим, коли осаджувати суміш катіонів (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) розчином KBrO_3 ?
4. Обчисліть рН розчину, що містить 0,2000 г гідрозину у 100 мл води.
5. Розрахуйте розчинність хромату барію при рН 4,0 (утворенням $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ знехтувати).
6. Обчислити концентрацію іона $[\text{Fe}^{3+}]$ в 0,01 моль/л розчину FeCl_3 , до якого було додано 0,1 моль KCNS .
7. На титрування 20,00 мл розчину NiCl_2 витрачено 21,22 мл 0,02065 моль/л ЕДТА. Визначити концентрацію (г/л) розчину солі (ніколу).
8. У трьох паралельних пробах зразка сталі фотометричним методом була визначена масова частка хрому: 1,15; 1,18; 1,07 %. Обчислити межі довірчого інтервалу середнього значення масової частки хрому в сталі ($P = 0,95$) і відносну похибку аналізу.
9. Розрахувати стандартний потенціал напівреакції $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$, виходячи з величини стандартного потенціалу напівреакцій $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

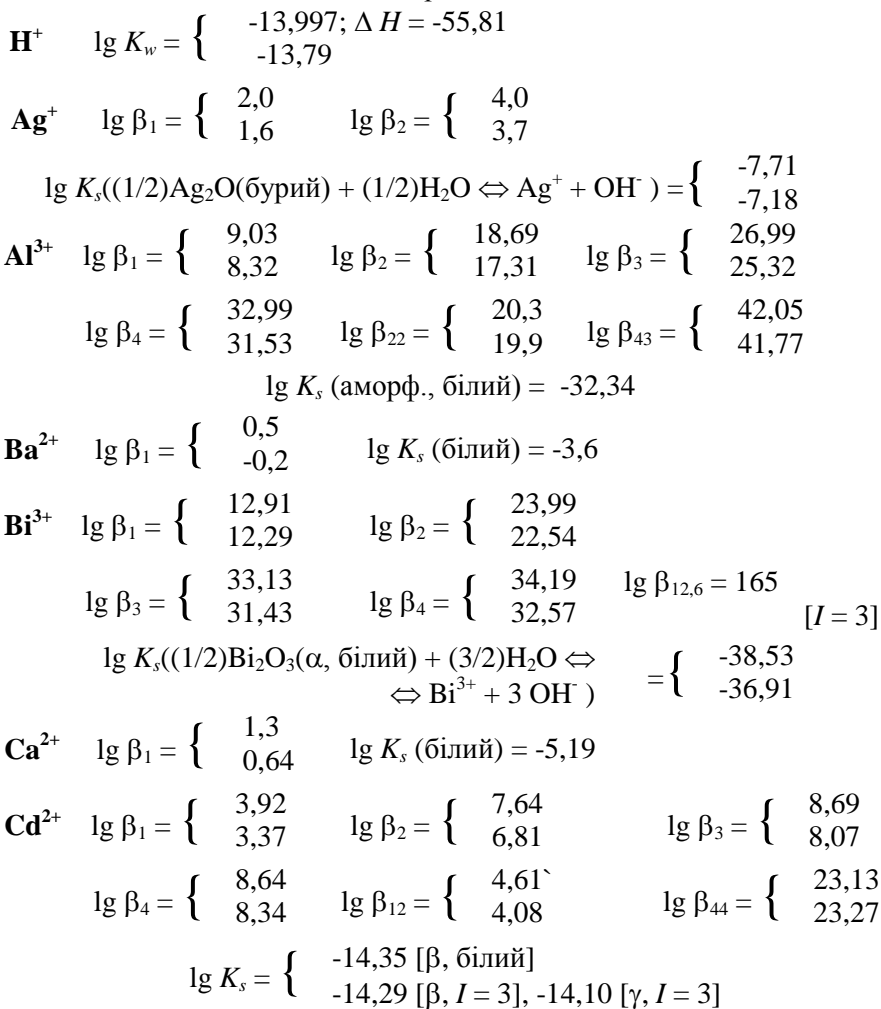
Додаток 1

Таблиці констант хімічних рівноваг, що використовуються в аналітичній хімії

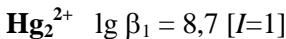
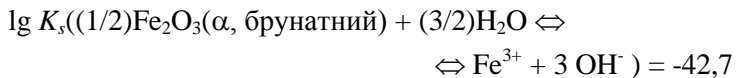
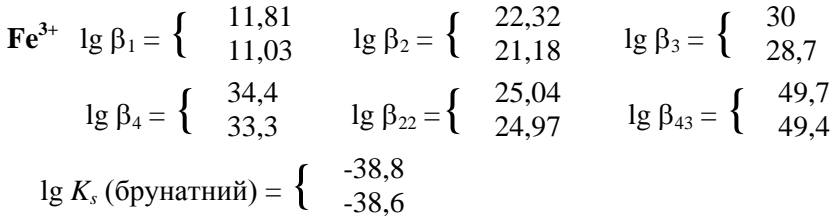
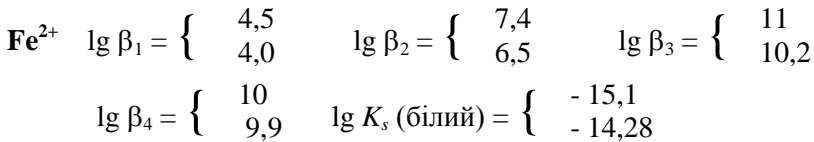
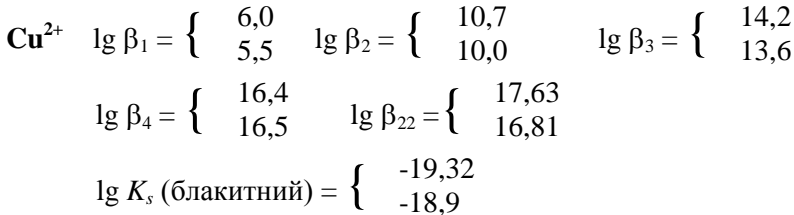
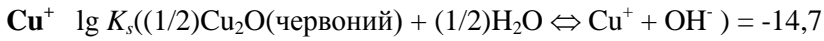
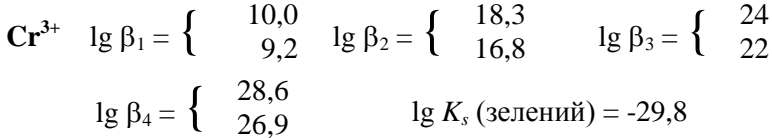
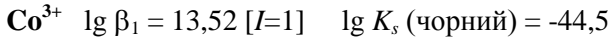
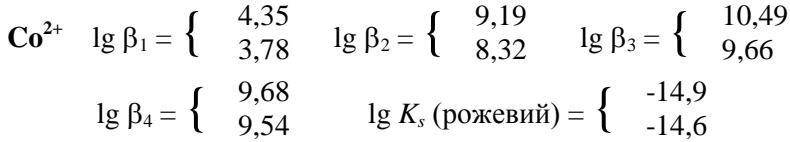
Позначення констант рівноваг наведено відповідно рекомендацій ІЮПАК (див. табл. 4, ст. 51).

**Вибрані логарифми констант рівноваг
Неорганічні ліганди**

ОН⁻, гідроксид - іон



ОН⁻, гідроксид - іон (продовження)



ОН, гідроксид - іон (продовження)

$$\mathbf{Hg}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 10,59 \\ 10,13 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 21,82 \\ 21,28 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 20,89 \\ 20,30 \end{cases}$$

$$\lg \beta_{12} = \begin{cases} 10,67 \\ 10,98 \end{cases} \quad \lg \beta_{33} = \begin{cases} 35,57 \\ 34,98 \end{cases}$$

$$\lg K_s(\text{HgO(червоний)} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2 \text{OH}^-) = \begin{cases} -25,44 \\ -24,90 \end{cases}$$

$$\mathbf{Mg}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 2,58 \\ 1,85 \end{cases} \quad \lg \beta_{44} = \begin{cases} 16,3 \\ 16,93 \end{cases}$$

$$\lg K_s(\text{білий}) = \begin{cases} -11,15 \\ -10,25 \end{cases}$$

$$\mathbf{Mn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 3,40 \\ 2,85 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 5,8 \\ 4,9 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 7,2 \\ 6,4 \end{cases}$$

$$\lg \beta_4 = \begin{cases} 7,7 \\ 7,6 \end{cases} \quad \lg \beta_{12} = \begin{cases} 3,4 \\ 3,75 \end{cases} \quad \lg \beta_{32} = \begin{cases} 18,09 \\ 16,46 \end{cases}$$

$$\lg K_s(\text{активний, білорожевий}) = \begin{cases} -12,8 \\ -11,94 \end{cases}$$

$$\mathbf{Ni}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 4,14 \\ 3,58 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 8,9 \\ 8,1 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 11,12 \\ 11,2 \end{cases}$$

$$\lg \beta_4 = \begin{cases} 12 \\ 11,9 \end{cases} \quad \lg \beta_{12} = \begin{cases} 3,3 \\ 3,6 \end{cases} \quad \lg \beta_{44} = \begin{cases} 28,25 \\ 28,22 \end{cases}$$

$$\lg K_s(\text{зелений}) = \begin{cases} -15,2 \\ -16,3 \end{cases}$$

$$\mathbf{Pb}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 6,29 \\ 6,05 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 10,87 \\ 10,37 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 13,93 \\ 13,35 \end{cases}$$

$$\lg \beta_{12} = \begin{cases} 7,64 \\ 7,62 \end{cases} \quad \lg \beta_{43} = \begin{cases} 32,10 \\ 32,43 \end{cases}$$

$$\lg \beta_{44} = \begin{cases} 35,1 \\ 35,75 \end{cases} \quad \lg \beta_{86} = \begin{cases} 68,36 \\ 68,38 \end{cases}$$

$$\lg K_s((1/2)\text{Pb}_2\text{O}(\text{ОН})_2(\text{білий}) + (1/2) \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-) = -14,9$$

$$\lg K_s(\text{PbO(жовтий)} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-) = -15,1$$

$$\lg K_s(\text{PbO(червоний)} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-) = -15,3$$

OH⁻, гідроксид - іон (продовження)

Sb(III) $\lg K_2 = 15,5 [I=5, \text{HNO}_3], \lg K_3 = 12,8 [I=5, \text{HNO}_3],$

$\lg K_4 = 2,2 [I=5, \text{HNO}_3]$

$\lg K(2 \text{Sb}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Sb}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,7 [I=5, \text{HClO}_4]$

$\lg K_s((1/2) \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{ромб.}, \text{білий}) + (1/2) \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2 \text{SbO}^+ + \text{OH}^-) =$
 $= -17,66 [I=5]$

$\lg K_s((1/2) \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{куб.}, \text{білий}) + (1/2) \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2 \text{SbO}^+ + \text{OH}^-) =$
 $= -17,78 [I=5]$

Sn²⁺ $\lg \beta_1 = \begin{cases} 10,60 \\ 9,95 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 20,93 \\ 20,03 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 25,38 \\ 24,68 \end{cases}$

$\lg \beta_{22} = \begin{cases} 23,22 \\ 22,62 \end{cases} \quad \lg \beta_{43} = \begin{cases} 49,11 \\ 47,75 \end{cases}$

$\lg K_s(\text{SnO}(\text{білий}) + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^-) = \begin{cases} -26,2 \\ -25,43 \end{cases}$

Sr²⁺ $\lg \beta_1 = \begin{cases} 0,8 \\ 0,23 [I=3] \end{cases}$

Zn²⁺ $\lg \beta_1 = \begin{cases} 5,04 \\ 4,64 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 11,09 \\ 10,4 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 13,52 \\ 12,93 \end{cases}$

$\lg \beta_4 = \begin{cases} 14,8 \\ 14,82 \end{cases} \quad \lg \beta_{12} = \begin{cases} 5,0 \\ 4,9 \end{cases} \quad \lg \beta_{62} = \begin{cases} 26,2 \\ 25,5 \end{cases}$

$\lg K_s(\text{аморф.}, \text{білий}) = -15,52$

$\lg K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2(\beta, \text{білий}) + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-) = -16,2$

$\lg K_s(\text{ZnO}(\text{білий}) + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-) = \begin{cases} -16,66 \\ -16,14 \end{cases}$

As(OH)₄⁻, арсеніт-іон

H⁺ $\lg K_H = \begin{cases} 9,29, \Delta H = -27,6 \\ 9,13 [I=0,1] \end{cases}$

AsO₄³⁻, арсенат-іон

H⁺ $\lg K_{H1} = 11,50, \Delta H = -27,6; \lg K_{H2} = 6,96, \lg K_{H3} = 2,24$

Ag⁺ $\lg K_s(\text{темнобрунатний}) = -22,0 [20^\circ\text{C}]$

Al³⁺ $\lg K_s(\text{білий}) = -15,8 [22^\circ\text{C}]$

Bi³⁺ $\lg K_s(\text{білий}) = -9,36 [20^\circ\text{C}]$

Ca²⁺ $\lg K_s(\text{білий}) = -18,2 [20^\circ\text{C}]$

Cd²⁺ $\lg K_s(\text{білий}) = -32,7 [20^\circ\text{C}]$

Co²⁺ $\lg K_s(\text{рожевий}) = -28,1 [20^\circ\text{C}]$

Cr³⁺ $\lg K_s(\text{зелений}) = -20,1 [22^\circ\text{C}]$

AsO₄³⁻, арсенат-іон (продовження)

Cu²⁺ lg K_s (зелений) = -35,1 [20 °C]

Fe³⁺ lg K_s (зелений) = -20,2 [20 °C]

Mg²⁺ lg K_s (білий) = -19,7 [20 °C]

Mn²⁺ lg K_s (білий) = -28,7 [20 °C]

Ni²⁺ lg K_s (зелений) = -25,5 [20 °C]

Pb²⁺ lg K_s (білий) = -35,4 [20 °C]

Sr²⁺ lg K_s (білий) = -17,8 [20 °C]

Zn²⁺ lg K_s (білий) = -27,0 [20 °C]

B(OH)₄⁻, борат-іон

H⁺ lg K_{H1} = $\begin{cases} 9,236 & \text{lg } K_{H1} = 5,23 [I=3, \text{NaClO}_3] \\ 8,88 & \text{lg } \beta_{H21} = 5,50 [I=3, \text{NaClO}_3] \end{cases}$

lg β_{H31} = 7,33 [I=3, NaClO₃], lg β_{H42} = 13,42 [I=3, NaClO₃]

Br⁻, бромід-іон

Ag⁺ lg β₁ = 4,68 lg β₂ = 7,7

lg β₃ = $\begin{cases} 8,7 \\ 8,3 \end{cases}$ lg β₄ = 9,0

lg K_s (світложовтий) = $\begin{cases} -12,28 \\ -11,92 \end{cases}$

Bi³⁺ lg β₁ = $\begin{cases} 3,06 \\ 2,22 \end{cases}$ lg β₂ = $\begin{cases} 5,6 \\ 4,4 \end{cases}$ lg β₃ = $\begin{cases} 7,4 \\ 6,2 \end{cases}$

lg β₄ = $\begin{cases} 8,6 \\ 7,2 \end{cases}$ lg β₅ = $\begin{cases} 9,2 \\ 8,7 \end{cases}$ lg β₆ = $\begin{cases} 8,7 \\ 8,8 \end{cases}$

lg K_s(BiOBr (білий) + H₂O ⇌ Bi³⁺ + Br⁻ + 2 OH⁻) = -34,16 [I=2]

Br₂ lg β₁ = 1,24 lg β₁₂ = 1,30 lg K_D(Br₂ ⇌ Br₂(CCl₄)) = 1,44

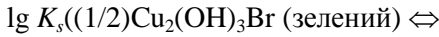
Cd²⁺ lg β₁ = $\begin{cases} 2,14 \\ 1,57 \end{cases}$ lg β₂ = $\begin{cases} 3,0 \\ 2,1 \end{cases}$ lg β₃ = $\begin{cases} 3,0 \\ 2,6 \end{cases}$

lg β₄ = $\begin{cases} 2,9 \\ 2,6 \end{cases}$

Cu⁺ lg β₂ = 5,9 lg β₃ = 9,4 [I=5] lg K_s (білий) = -8,3

Br⁻, бромід-іон (продовження)

$$\text{Cu}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} -0,03 \\ -0,07 [I=2] \end{cases}$$



$$\Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + (3/2) \text{OH}^- + (1/2) \text{Br}^- = \begin{cases} -17,15 [20^\circ\text{C}] \\ -16,70 \end{cases}$$

$$\text{Fe}^{3+} \quad \lg \beta_1 = 2,85$$

$$\text{Hg}_2^{2+} \quad \lg K_s \text{ (жовто-білий)} = -22,25$$

$$\text{Hg}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 12,87 [I=0,5] \quad \lg \beta_2 = 23,82 [I=0,5]$$

$$\lg \beta_3 = 27,6 [I=0,5] \quad \lg \beta_4 = 29,8 [I=0,5]$$

$$\lg K(\text{HgBr}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{HgBrOH}) = 9,74 [I=0,5]$$

$$\text{Pb}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 1,77 \\ 1,10 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 2,6 \\ 1,8 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 3,0 \\ 2,2 \end{cases}$$

$$\lg \beta_4 = \begin{cases} 2,3 \\ 2,0 \end{cases} \quad \lg K_s \text{ (білий)} = -5,68 [I=4]$$

$$\text{Sn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 1,16 \\ 0,74 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 1,7 \\ 0,9 \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = 1,2 [I=3] \quad \lg \beta_4 = 0,4 [I=3]$$

CN⁻, ціанід-іон

$$\text{H}^+ \quad \lg K_H = \begin{cases} 9,21, \Delta H = -43,64 \\ 8,95 \end{cases}$$

$$\text{Ag}^+ \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 20,48 \\ 20,0 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = 21,4 \quad \lg \beta_4 = 20,8 [I=1]$$

$$\lg K_s \text{ (білий)} = \begin{cases} -15,66 \\ -15,53 \end{cases}$$

$$\lg K(\text{Ag}^+ + \text{OH}^- + \text{CN}^- \Leftrightarrow \text{AgOHCN}^-) = \begin{cases} 13,2 \\ 12,7 \end{cases}$$

$$\text{Cd}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 6,01, \lg \beta_2 = 11,12, \lg \beta_3 = 15,65, \lg \beta_4 = 17,92$$

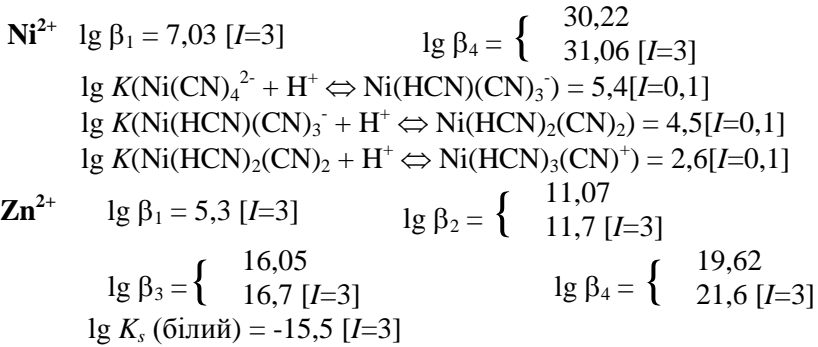
$$\text{Cu}^+ \quad \lg \beta_2 = 16,26, \lg \beta_3 = 21,6, \lg \beta_4 = 23,1, \lg K_s \text{ (білий)} = -19,49$$

$$\text{Fe}^{2+} \quad \lg \beta_6 = 35,4$$

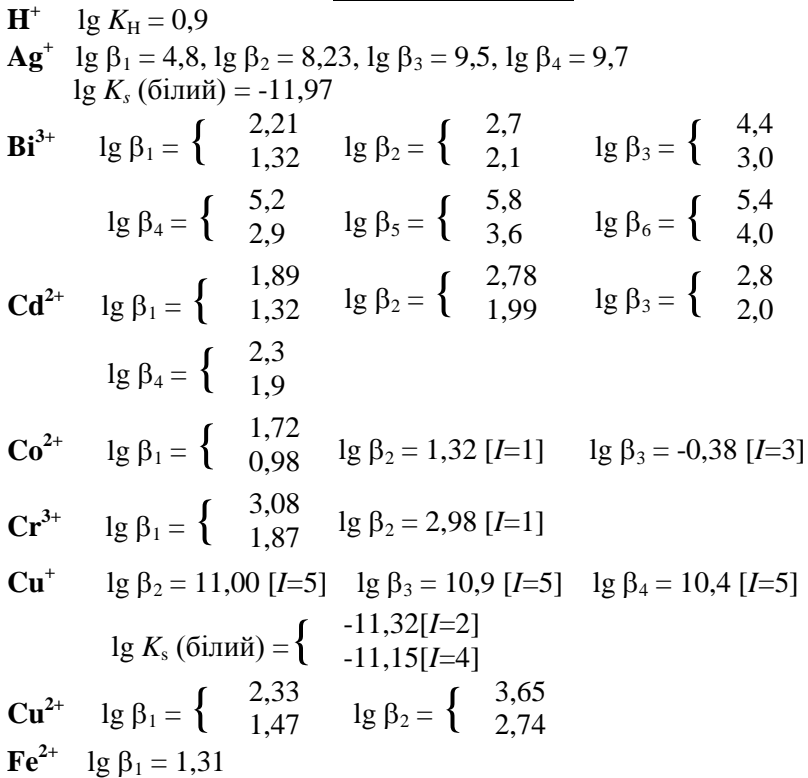
$$\text{Fe}^{3+} \quad \lg \beta_6 = 43,6$$

$$\text{Hg}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 17,00 \quad \lg \beta_2 = 32,75 \quad \lg \beta_3 = 36,31 \quad \lg \beta_4 = 38,97$$

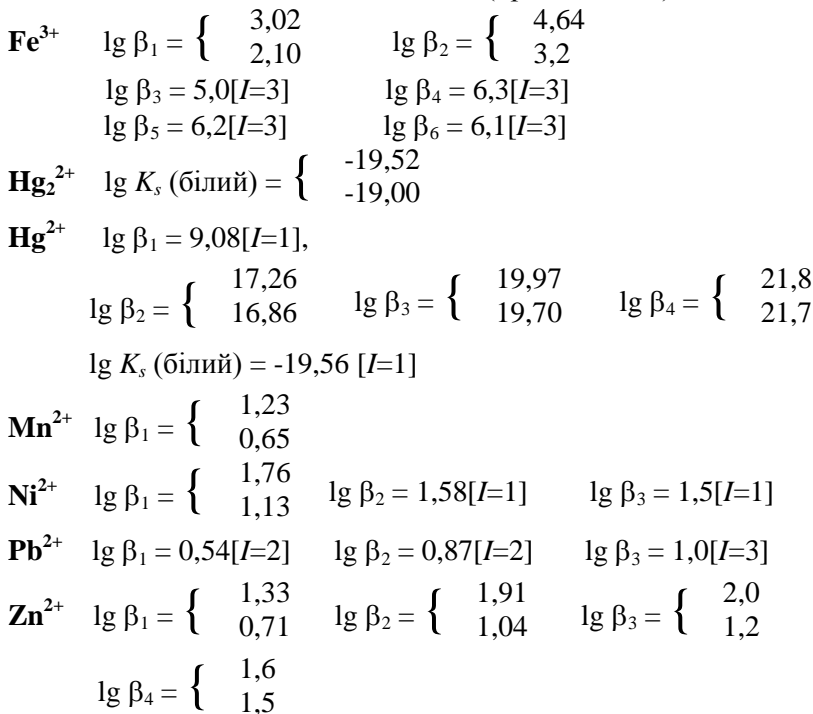
CN⁻, ціанід-іон (продовження)



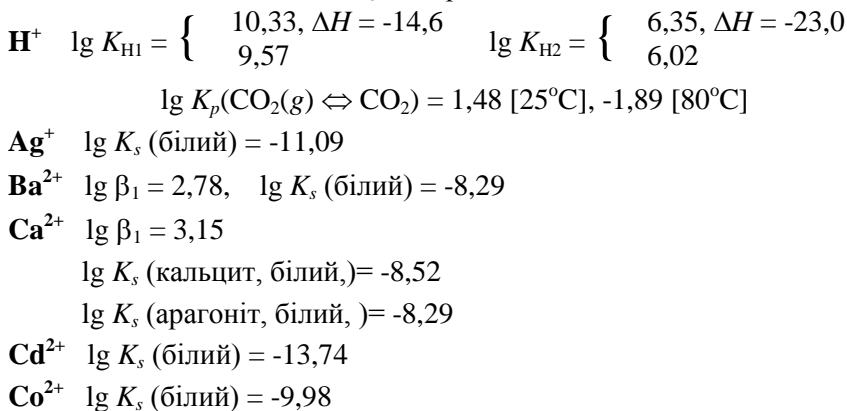
SCN⁻, тиоціанат-іон



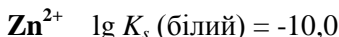
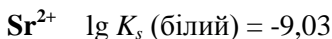
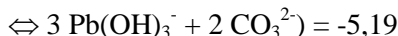
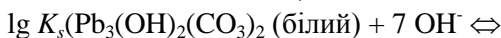
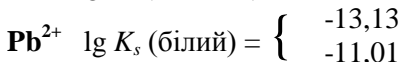
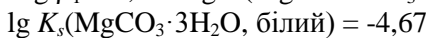
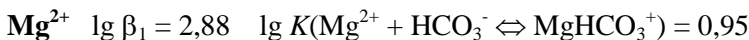
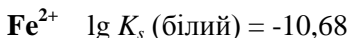
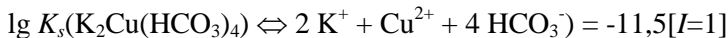
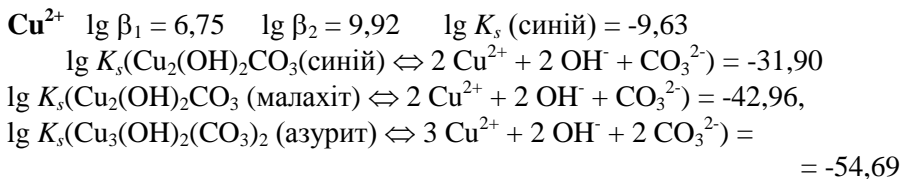
SCN⁻, тїоціанат-їон (продовження)



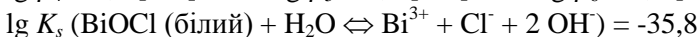
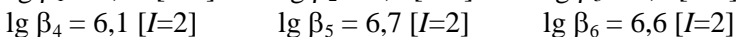
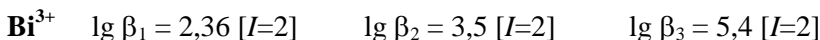
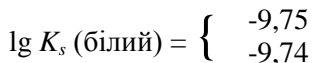
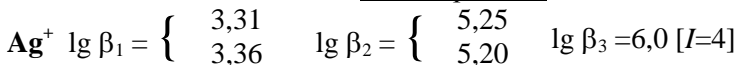
CO₃²⁻ - карбонат-їон



CO₃²⁻ - карбонат-іон (продовження)



Cl⁻, хлорид-іон



Cl⁻, хлорид-іон (продовження)

$$\text{Cd}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 1,98 \\ 1,35 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 2,6 \\ 1,7 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 2,4 \\ 1,5 \end{cases}$$

$$\lg \beta_4 = \begin{cases} 1,7 \\ 1,6 [I=3] \end{cases}$$

$$\text{Co}^{2+} \quad \lg \beta_1 = -0,05 [I=1]$$

$$\text{Cr}^{3+} \quad \lg \beta_1 = -0,5 [I=1]$$

$$\text{Cr(VI)} \quad \lg K(\text{HCrO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CrO}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}) = 1,2 [I=0,5]$$

$$\text{Cu}^+ \quad \lg \beta_1 = 2,70 [I=5] \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 5,5 \\ 6,00 [I=5] \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 5,7 \\ 6,0 [I=5] \end{cases} \quad \lg K_s (\text{білий}) = \begin{cases} -6,73 \\ -7,38 [I=5] \end{cases}$$

$$\text{Cu}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 0,40 \quad \lg \beta_2 = -0,4,$$

$$\lg K_s(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \text{ (синій)}) \Leftrightarrow 2 \text{Cu}^{2+} + 3 \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \begin{cases} -34,7 \\ -34,32 \end{cases}$$

$$\text{Fe}^{3+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 1,48 \\ 0,63 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 2,13 \\ 0,75 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 1,1 \\ -0,7 \end{cases}$$

$$\lg \beta_4 = -1,3$$

$$\text{Hg}_2^{2+} \quad \lg K_s (\text{білий}) = \begin{cases} -17,91 \\ -16,88 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\text{Hg}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 6,72 [I=1], \quad \lg \beta_2 = 13,23 [I=1], \quad \lg \beta_3 = 14,2 [I=1], \\ \lg \beta_4 = 15,3 [I=1]$$

$$\lg K(\text{HgCl}_2 + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{HgOHCl} + \text{Cl}^-) = \begin{cases} 4,09 \\ 4,23 \end{cases}$$

$$\lg K(\text{HgOHCl} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-) = \begin{cases} 3,77 \\ 3,8 \end{cases}$$

$$\text{Mn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 0,04 [I=1]$$

$$\text{Ni}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 0,00 [I=1]$$

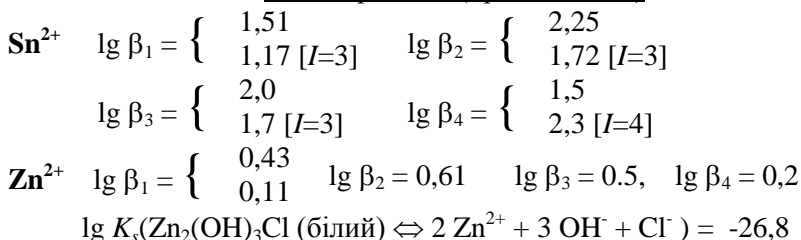
$$\text{Pb}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 1,59 \\ 0,90 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 1,8 \\ 1,3 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = \begin{cases} 1,7 \\ 1,4 \end{cases}$$

$$\lg \beta_4 = 1,4 \quad \lg K_s (\text{білий}) = \begin{cases} -4,87 \\ -5,0 [I=3] \end{cases}$$

$$\text{Sb}^{3+} \quad \lg \beta_1 = 2,3 [I=4] \quad \lg \beta_2 = 3,5 [I=4] \quad \lg \beta_3 = 4,2 [I=4]$$

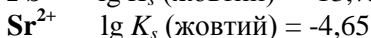
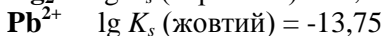
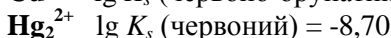
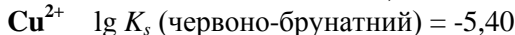
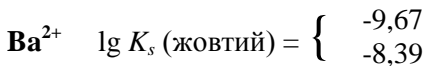
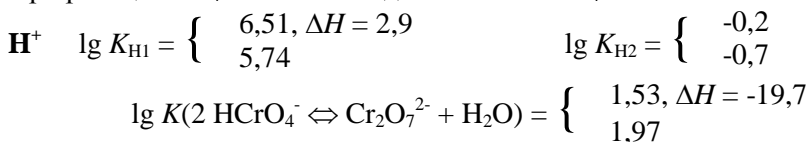
$$\lg \beta_4 = 4,7 [I=4] \quad \lg \beta_5 = 4,7 [I=4] \quad \lg \beta_6 = 4,1 [I=4]$$

Cl⁻, хлорид-іон (продовження)

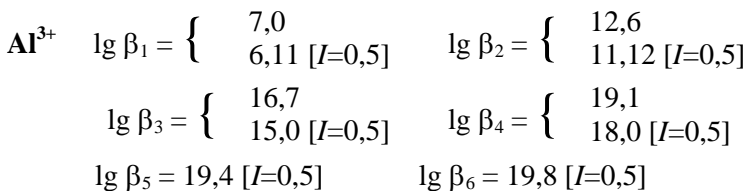
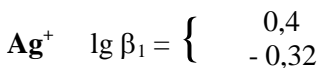
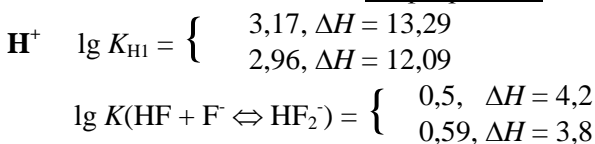


CrO₄²⁻, хромат-іон

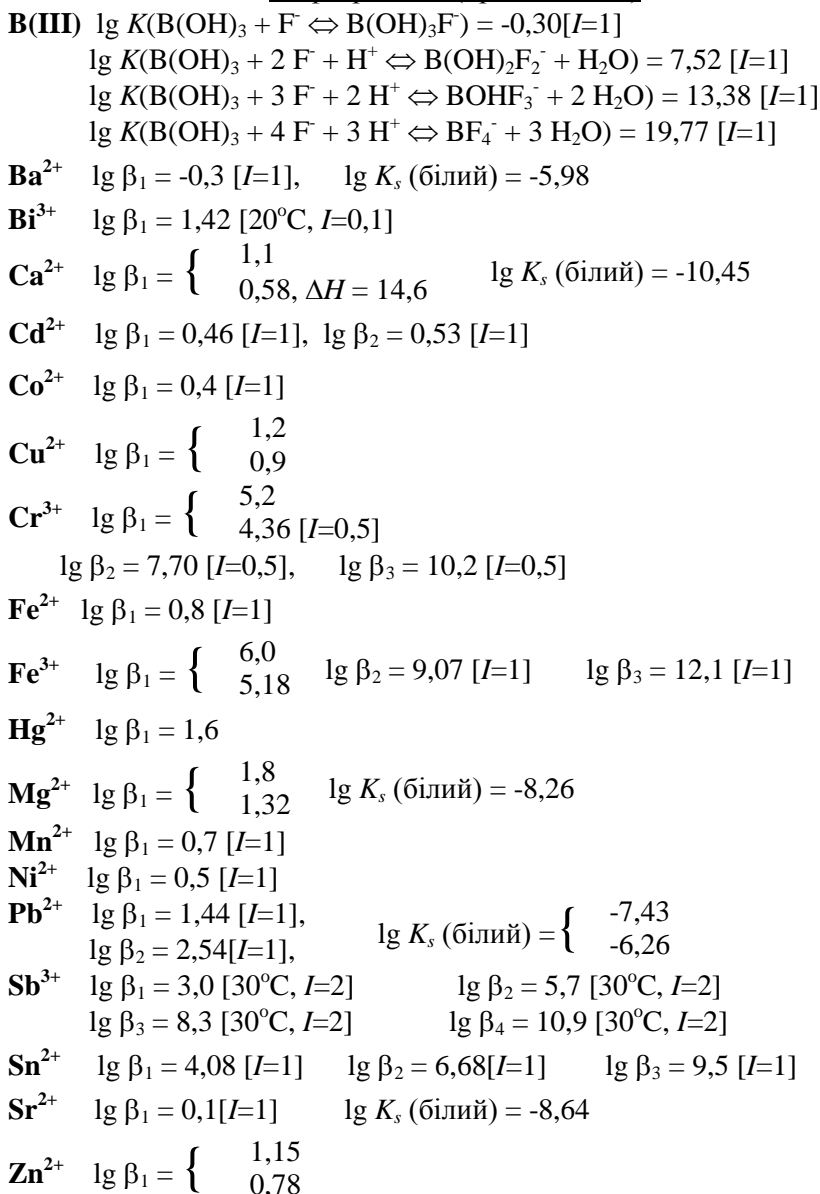
Про реакції CrO₄²⁻ з аніонами дивись Cl⁻ та PO₄³⁻.



F⁻, фторид-іон



F⁻, фторид-іон (продовження)



Fe(CN)₆⁴⁻, гексаціаноферат (II)-іон

H⁺	lg K _{H1} = 4,30, ΔH = 21; lg K _{H2} = 2,6, ΔH = 4
Ag⁺	lg K _s (світложовтий) = -44,07
Ba²⁺	lg β ₁ = 3,8
Ca²⁺	lg β ₁ = 3,8, ΔH = 8,8; lg β ₂ = 5,2
Cd²⁺	lg K _s (світложовтий) = -17,38
Co²⁺	lg K _s (бруднозелений) = -14,7
Cu²⁺	lg K _s (брунатний) = -15,9 lg K _s (K ₂ Cu ₃ {Fe(CN) ₆ } ₂) = -34,75
Fe³⁺	lg K _s (синій) = -40,5
Hg₂²⁺	lg K _s = -11,95
Hg²⁺	lg β ₁ = 3,8
K⁺	lg β ₁ = 2,34
Mn²⁺	lg K _s (білий) = -13,33
Ni²⁺	lg K _s (світлозелений) = -13,2
Pb²⁺	lg K _s (жовтий) = -18
Zn²⁺	lg K _s = -16,9 lg K _s (K ₂ Zn ₃ {Fe(CN) ₆ } ₂ , білий) = -42,18

Fe(CN)₆³⁻, гексаціаноферат (III)-іон

Ag⁺	lg K _s (оранжевий) = -27,9
Hg₂²⁺	lg K _s = -20,1

H₂, водень

$$\lg K_p(\text{H}_2(g) \leftrightarrow \text{H}_2) = -3,12 (25^\circ\text{C}), -3,41 (80^\circ\text{C})$$

Hg(SCN)₄²⁻, тетрароданомеркурат (II)-іон

Cd²⁺	lg K _s (білий) = -5,42 [18°C]
Co²⁺	lg K _s (синій) = -5,82 [20°C]
Cu²⁺	lg K _s (фіолет.) = -9,80 [18°C]
Zn²⁺	lg K _s (білий) = -7,51 [18°C]

I₃, іодид-іон

Ag⁺	lg β ₁ = {	6,58 [18°C]	lg β ₂ = {	11,7 (18°C)
		8,1 [I = 4]		
	lg β ₃ = {	13,1 [18°C]	lg β ₄ = 14,3 [I = 4]	
		13,8 [I = 4]		
	lg β ₆₂ = 29,7 [I = 4]		lg β ₈₃ = 46,4 [I = 4]	
	lg K _s (жовтий) = {	-16,08, ΔH = 110,9		
		-16,35 [I = 4]		

Г, іодид-іон (продовження)

$$\mathbf{Bi}^{3+} \quad \lg \beta_1 = 3,63 [I=0,5] \quad \lg \beta_4 = 15,0 [20^\circ\text{C}, I=2]$$

$$\lg \beta_5 = 16,8 [20^\circ\text{C}, I=2] \quad \lg \beta_6 = 18,8 [20^\circ\text{C}, I=2]$$

$$\lg K_s (\text{сіро-чорний}) = -18,09 [20^\circ\text{C}, I=2]$$

$$\mathbf{Cd}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 2,28, \Delta H = -9,6 \\ 1,89, \Delta H = -10,5 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 3,92 \\ 3,2, \Delta H = -12,6 \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 5,0 \\ 4,5, \Delta H = -18,4 \end{cases} \quad \lg \beta_4 = \begin{cases} 6,0 \\ 5,6, \Delta H = -35,1 \end{cases}$$

$$\lg K_s (\text{брунатний}) = -3,59$$

$$\mathbf{Cu}^+ \quad \lg \beta_2 = 8,9 \quad \lg \beta_3 = 9,4 [I=5] \quad \lg \beta_4 = 9,7 [I=5]$$

$$\lg K_s (\text{білий}) = -12,0$$

$$\mathbf{Hg}_2^{2+} \quad \lg K_s (\text{жовтий}) = -28,33$$

$$\mathbf{Hg}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 12,87 [I=0,5] \quad \lg \beta_2 = 23,82 [I=0,5]$$

$$\lg \beta_3 = 27,6 [I=0,5] \quad \lg \beta_4 = 29,8 [I=0,5]$$

$$\lg K(\text{HgI}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HgOHI}) = 9,74 [I=0,5]$$

$$\lg K_s (\text{червоний}) = -27,04 [I=0,5]$$

$$\mathbf{I}_2 \quad \lg K(\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-) = 2,87 \quad \lg K(\text{I}_2(s) + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-) = 5,79$$

$$\lg K_D(\text{I}_2 \leftrightarrow \text{I}_2(\text{CCl}_4)) = 1,95 \quad \lg K_D(\text{I}_2 \leftrightarrow \text{I}_2(\text{CHCl}_3)) = 1,98$$

$$\mathbf{Pb}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 1,26 \\ 1,30 [I=2] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 2,8 \\ 2,4 [I=2] \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 3,4 \\ 3,1 [I=2] \end{cases} \quad \lg \beta_4 = \begin{cases} 3,9 \\ 4,4 [I=2] \end{cases}$$

$$\lg K_s (\text{жовтий}) = \begin{cases} -8,10 \\ -7,61 [I=2] \end{cases}$$

$$\mathbf{Sn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 0,70 [I=1], \quad \lg \beta_2 = 11,13 [I=1], \quad \lg \beta_3 = 2,1 [I=1]$$

$$\lg \beta_4 = 2,3 [I=1], \quad \lg \beta_6 = 2,6 [I=1], \quad \lg \beta_8 = 2,1 [I=1]$$

$$\lg K_s (\text{білий}) = -5,08$$

IO₃⁻, іодат-іон

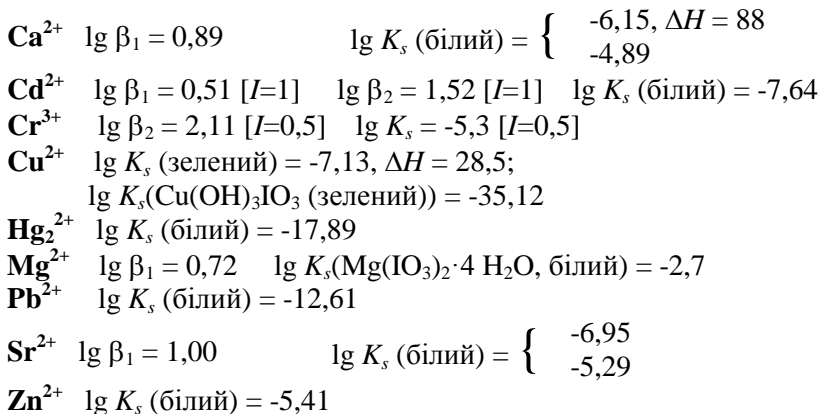
$$\mathbf{H}^+ \quad \lg K_{HI} = 0,77, \Delta H = 10,0$$

$$\mathbf{Ag}^+ \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 0,63, \Delta H = 21,3 \\ 0,19 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = 1,90, \Delta H = 50,2$$

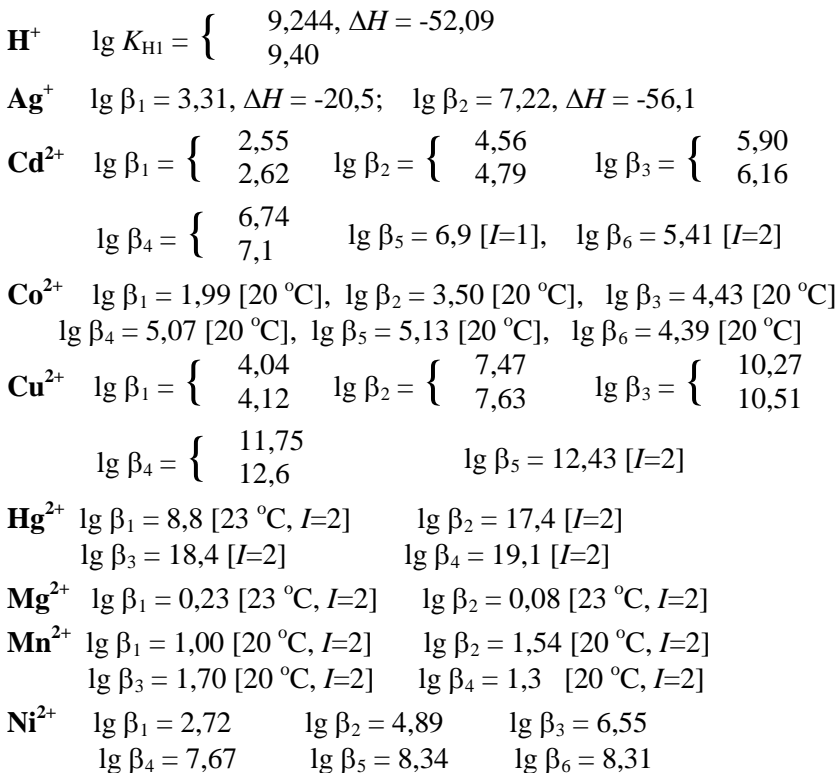
$$\lg K_s (\text{білий}) = \begin{cases} -7,51 \\ -7,08 \end{cases}$$

$$\mathbf{Ba}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 1,10 \quad \lg K_s (\text{білий}) = -8,81$$

IO₃⁻, іодат-іон (продовження)



NH₃, аміак



NH₃, аміак (продовження)

$$\text{Zn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 2,21 \\ 2,32, \Delta H = -10,9 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 4,50 \\ 4,81, \Delta H = -23,8 \end{cases}$$
$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 6,86 \\ 7,11, \Delta H = -40,2 \end{cases} \quad \lg \beta_4 = \begin{cases} 8,89 \\ 9,32, \Delta H = -61,9 \end{cases}$$

H₂N-NH₂, гідразин

$$\text{H}^+ \quad \lg K_{\text{H1}} = \begin{cases} 7,98 \\ 8,18 \end{cases} \quad \lg K_{\text{H2}} = -0,9 [20 \text{ }^\circ\text{C}]$$

NH₂OH, гідроксиламін

$$\text{H}^+ \quad \lg K_{\text{H1}} = \begin{cases} 5,96 \\ 6,06 \end{cases}$$

NO, оксид азоту (II)

$$\lg K_p(\text{NO}(g) \Leftrightarrow \text{NO}) = -2,72 [25 \text{ }^\circ\text{C}], \quad -2,48 [0 \text{ }^\circ\text{C}]$$
$$\text{Fe}^{2+} \quad \lg K_p(\text{Fe}^{2+} + \text{NO}(g) \Leftrightarrow \text{FeNO}^{2+}) = -0,18 [25^\circ\text{C}, I=0,03],$$
$$0,61 [0 \text{ }^\circ\text{C}, I=0,03]$$

NO₂⁻, нітрит-іон

$$\text{H}^+ \quad \lg K_{\text{H}} = \begin{cases} 3,15 \\ 3,00 \end{cases}$$

$$\text{Ag}^+ \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 2,32 \\ 1,56 [20 \text{ }^\circ\text{C}] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 2,51 \\ 2,25 [20 \text{ }^\circ\text{C}] \end{cases}$$

$$\lg K_s (\text{білий}) = \begin{cases} -4,13 \\ -3,57 [20 \text{ }^\circ\text{C}] \end{cases}$$

$$\text{Cd}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 2,4 \\ 1,7 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = 2,90 [I=2] \quad \lg \beta_3 = 3,5 [I=2]$$

$$\text{Pb}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 2,51 \\ 1,90 \end{cases}$$

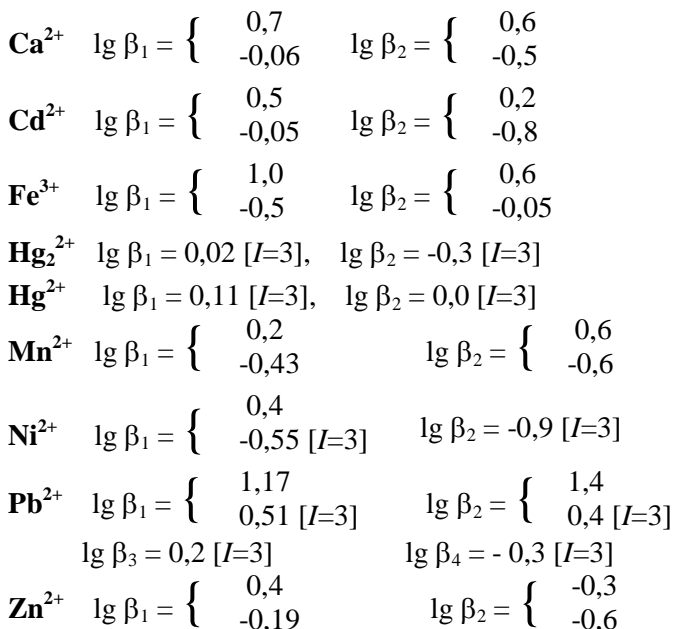
NO₃⁻, нітрат-іон

$$\text{Ba}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 0,9 \\ 0,16 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 1,0 \\ 0,0 \end{cases}$$

$$\text{Bi}^{3+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 1,7 \\ 0,81 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 2,5 \\ 0,90 \end{cases} \quad \lg \beta_3 = 0,7 [I=1]$$

$$\lg K_s(\text{BiONO}_3 (\text{білий}) + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{NO}_3^- + 2\text{OH}^-) = -31,20$$

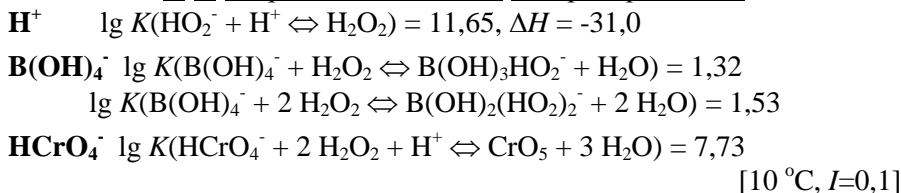
NO₃⁻, нітрат-іон (продовження)



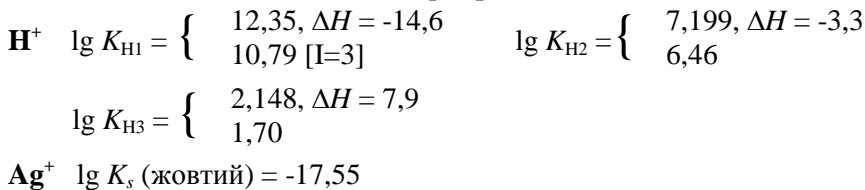
O₂, кисень



H₂O₂, пероксид водню; HO₂⁻, гідропероксо-іон



PO₄³⁻, фосфат-іон



PO₄³⁻, фосфат-іон (продовження)

- Al³⁺** lg β₁ = 3,1 [I=1]
lg K(Al³⁺ + H₂PO₄⁻ ⇌ AlH₂PO₄²⁺) = 3 [18°C, I=0,1]
lg K(Al³⁺ + 2 H₂PO₄⁻ ⇌ Al(H₂PO₄)₂⁺) = 5,3 [18 °C, I=0,1]
lg K(Al³⁺ + 3 H₂PO₄⁻ ⇌ Al(H₂PO₄)₃) = 7,6 [18 °C, I=0,1]
lg K_s (білий) = -20,1 lg K_s(AlPO₄·2 H₂O, білий) = -29,0
- Ba²⁺** lg K_s (білий) = -29,34
lg K_s(BaHPO₄ (білий) ⇌ Ba²⁺ + HPO₄²⁻) = -7,40 [20 °C]
- Bi³⁺** lg K_s (білий) = -22,9 [20 °C]
- Ca²⁺** lg β₁ = 6,46, lg K(Ca²⁺ + HPO₄²⁻ ⇌ CaHPO₄) = 2,74
lg K(Ca²⁺ + H₂PO₄⁻ ⇌ CaH₂PO₄⁺) = 1,4
lg K_s(Ca₅(OH)(PO₄)₃ (білий) ⇌ 5 Ca²⁺ + OH⁻ + 3 PO₄³⁻) = -57,49
lg K_s (білий) = -28,92 lg K_s(CaHPO₄·2 H₂O, білий) = -6,60
- Cd²⁺** lg K_s (білий) = -32,6 lg K_s(CdHPO₄, білий) = -6,82
- Co²⁺** lg K(Co²⁺ + HPO₄²⁻ ⇌ CoHPO₄) = 2,18 [20 °C, I=0,1]
lg K_s (рожевий) = -34,7 [20 °C]
lg K_s (CoHPO₄, рожевий) = -6,7 [20 °C]
- Cr³⁺** lg K(Cr³⁺ + HPO₄²⁻ ⇌ CrHPO₄⁺) = 9,4
lg K_s (зелений) = -22,62 [20 °C]
lg K_s (фіолетовий) = -17,0 [20 °C]
- Cr (VI)** lg K(HCrO₄⁻ + H₂PO₄⁻ ⇌ HCrO₃PO₄²⁻ + H₂O) = 0,48
lg K(HCrO₄⁻ + H₃PO₄ ⇌ H₂CrO₃PO₄⁻ + H₂O) = 0,95 [I = 0,25]
- Cu²⁺** lg K(Cu²⁺ + HPO₄²⁻ ⇌ CuHPO₄) = 3,2 [I=0,1]
lg K(Cu²⁺ + H₂PO₄⁻ ⇌ CuH₂PO₄⁺) = 1,3 [37 °C, I=1]
lg K_s (синій) = -36,9
- Fe²⁺** lg K(Fe²⁺ + HPO₄²⁻ ⇌ FeHPO₄) = 3,6
lg K(Fe²⁺ + H₂PO₄⁻ ⇌ FeH₂PO₄⁺) = 2,7
lg K_s (білий) = - 30,0
lg K_s(Fe₃(PO₄)₂·8 H₂O, білий) = -36,0
- Fe³⁺** lg K(Fe³⁺ + HPO₄²⁻ ⇌ FeHPO₄⁺) = 8,3
lg K(Fe³⁺ + H₂PO₄⁻ ⇌ FeH₂PO₄²⁺) = 3,47 [I=0,5]
lg K_s(FePO₄·2 H₂O, жовтобрунатний) = -29,03

PO₄³⁻, фосфат-іон (продовження)

Hg₂²⁺ $\lg K_s(\text{Hg}_2\text{HPO}_4, \text{білий}) = -12,40$

Hg²⁺ $\lg K_s (\text{білий}) = -46,3 [20^\circ\text{C}, I=3]$

Mg²⁺ $\lg \beta_1 = 3,4 [37^\circ\text{C}, I=1]$

$\lg K(\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{MgHPO}_4) = 2,91$

$\lg K(\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{MgH}_2\text{PO}_4^+) = 0,7 [37^\circ\text{C}, I=1]$

$\lg K_s = -23,28$

$\lg K_s(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}, \text{білий}) = -25,20$

$\lg K_s(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}, \text{білий}) = -23,10$

$\lg K_s(\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}, \text{білий}) = -5,82$

$\lg K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}, \text{білий}) = -13,15$

Mn²⁺ $\lg K(\text{Mn}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{MnHPO}_4) = 2,58 [I=0,2]$

$\lg K_s (\text{червоний}) = -36,21$

$\lg K_s(\text{MnHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}, \text{сірий}) = -12,86$

Ni²⁺ $\lg K(\text{Ni}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{NiHPO}_4) = 2,08 [I=0,1]$

$\lg K_s (\text{зелений}) = -30,3 [20^\circ\text{C}]$

Pb²⁺ $\lg K(\text{Pb}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PbHPO}_4) = 3,1$

$\lg K(\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{PbH}_2\text{PO}_4^+) = 1,5$

$\lg K_s (\text{білий}) = -44,4 \quad \lg K_s(\text{PbHPO}_4, \text{білий}) = -11,43$

$\lg K_s(\text{Pb}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3, \text{білий}) \leftrightarrow 5 \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- + 3 \text{PO}_4^{3-} = -80,05$

Sr²⁺ $\lg \beta_1 = 4,2 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$

$\lg K(\text{Sr}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{SrHPO}_4) = 1,2 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$

$\lg K(\text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{SrH}_2\text{PO}_4^+) = 0,3 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$

$\lg K_s (\text{білий}) = -27,4 [20^\circ\text{C}, I=0,1],$

$\lg K_s(\text{SrHPO}_4, \text{білий}) = -6,92 [20^\circ\text{C}]$

Zn²⁺ $\lg K(\text{Zn}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{ZnHPO}_4) = 2,4 [37^\circ\text{C}, I=0,15]$

$\lg K(\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{ZnH}_2\text{PO}_4^+) = 1,2 [37^\circ\text{C}, I=0,15]$

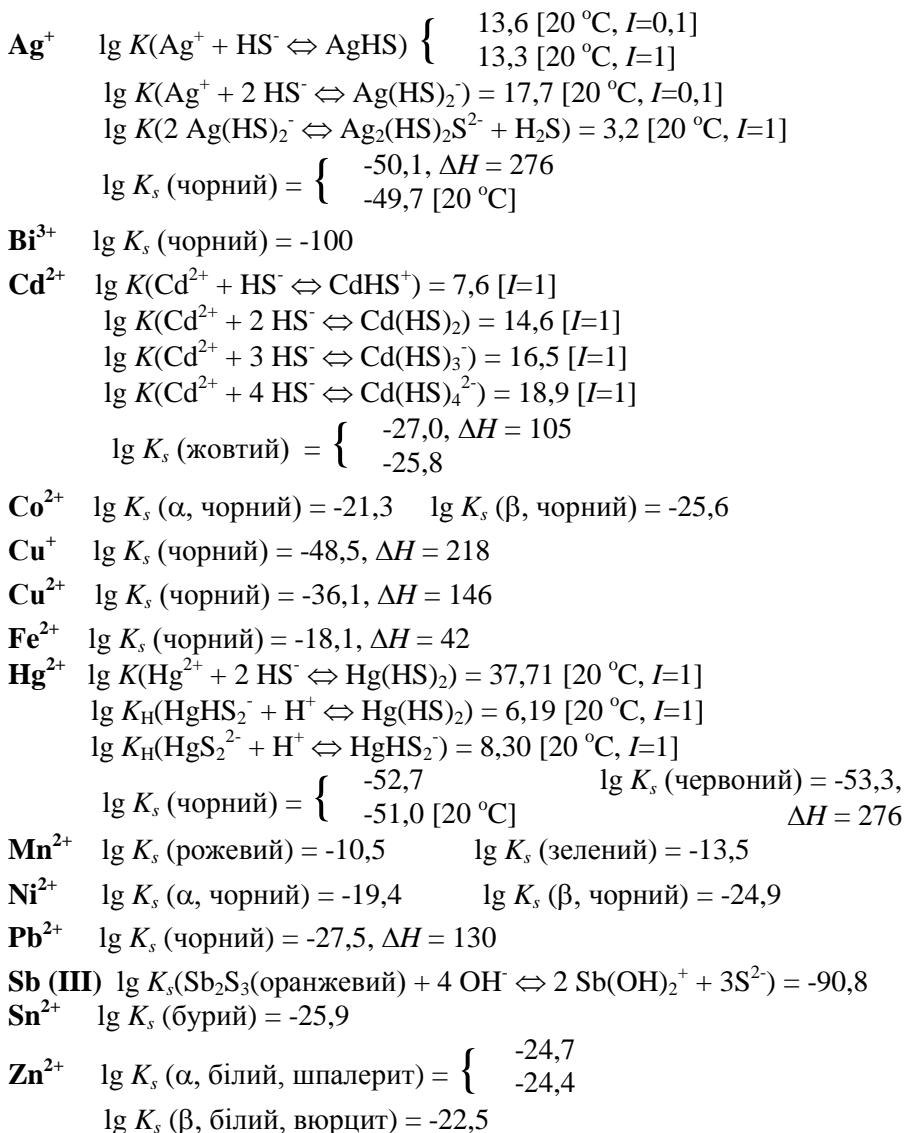
$\lg K_s(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}, \text{білий}) = -35,0$

S²⁻, сульфід-іон

H⁺ $\lg K_{\text{H1}} = \begin{cases} 13,9, \Delta H = -50 \\ 13,8 \end{cases} \quad \lg K_{\text{H2}} = \begin{cases} 7,02, \Delta H = -22,2 \\ 6,61 \end{cases}$

$\lg K_p(\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}) = -1,01 [25^\circ\text{C}], -1,699 [0^\circ\text{C}], -1,66 [80^\circ\text{C}]$

S²⁻, сульфід-іон (продовження)



S₂²⁻, дисульфід-іон

H⁺ lg K_{H1} = 14,0

S₂O₃²⁻, тіосульфат-іон

H⁺ lg K_{H1} = { $\begin{matrix} 1,6 \\ 0,8 \end{matrix}$ lg K_{H2} = 0,6

Ag⁺ lg β₁ = 8,82 [20 °C] lg β₂ = 13,67 [20 °C]
 lg β₃ = 14,2 [20 °C]

Ba²⁺ lg β₁ = 2,27 lg K_s (білий) = - 4,79

Ca²⁺ lg K_s (білий) = -1,98

Cd²⁺ lg β₁ = { $\begin{matrix} 3,92 \\ 2,82 \end{matrix}$ lg β₂ = { $\begin{matrix} 6,3 \\ 4,57 \end{matrix}$ lg β₃ = 6,4 [I=1]

Co²⁺ lg β₁ = 2,05

Cu⁺ lg β₁ = 10,35 [I=1,6] lg β₂ = 12,27 [I=1,6]
 lg β₃ = 13,71 [I=1,6]

Hg²⁺ lg β₂ = 29,23 lg β₃ = 30,6

Mg²⁺ lg β₁ = 1,82

Mn²⁺ lg β₁ = 1,95

Ni²⁺ lg β₁ = 2,06

Sr²⁺ lg β₁ = 2,04

Zn²⁺ lg β₁ = { $\begin{matrix} 2,35 \\ 0,62 \end{matrix}$

SO₃²⁻, сульфит-іон

H⁺ lg K_{H1} = { $\begin{matrix} 7,18 \\ 6,34 \end{matrix}$ lg K_{H2} = { $\begin{matrix} 1,91 \\ 1,37 \end{matrix}$

lg K_p(SO₂(g) ⇌ SO₂) = 0,137 (25 °C), 0,49 (0 °C), -0,48 (80 °C)

Ag⁺ lg β₁ = 5,60 lg β₂ = 8,68 lg β₃ = 9,00
 lg K_s (білий) = -13,82

Ba²⁺ lg K_s (білий) = -9,3

Ca²⁺ lg K_s (білий) = { $\begin{matrix} -6,5 \\ -4,80 \end{matrix}$

Cd²⁺ lg β₂ = 4,2 [I=1] lg K_s (білий) = -7,3

Cu⁺ lg β₁ = 7,85 [I=1] lg β₂ = 8,7 [I=1] lg β₃ = 9,4 [I=1]

Hg²⁺ lg β₂ = 24,07 [18 °C] lg β₃ = 25,96 [18 °C]

SO₃²⁻, сульфїт-їон (продовження)

Mg²⁺ lg K_s (білий) = -4,92

Pb²⁺ lg K_s (білий) = -11,7

Sr²⁺ lg K_s (білий) = -9,43

SO₄²⁻, сульфат-їон

H⁺ lg K_{НІ} = { 1,99, ΔH = 22,6
1,10

Ag⁺ lg β₁ = { 1,3, ΔH = 6,3
0,31 [I=2]

lg β₂ = 0,19 [I=2] lg β₃ = 0,40 [I=2] lg K_s (білий) = -4,83 [I=2]

Ba²⁺ lg β₁ = { 2,7
0,66 lg β₂ = 1,42 [I=1]

lg K_s (білий) = -9,96, ΔH = 23,0

Bi³⁺ lg β₁ = 1,98 [I=3] lg β₂ = 3,41 [I=3] lg β₃ = 4,08 [I=3]

lg β₄ = 4,34 [I=3] lg β₅ = 4,60 [I=3]

Ca²⁺ lg β₁ = { 2,31, ΔH = 6,7
1,03 [I=0,7] lg K_s (білий) = { -4,62,
ΔH = 1,3
-2,92

Cd²⁺ lg β₁ = { 2,46, ΔH = 2,3
0,95 lg β₂ = 1,6 [I=1]

lg β₃ = 1,8 [I=1] lg β₄ = 2,3 [I=1]

Co²⁺ lg β₁ = 2,36, ΔH = 8,8

Cr³⁺ lg β₁ = 2,60 [48 °C, I=1]

Cu²⁺ lg β₁ = { 2,36, ΔH = 8,8
0,95

lg K_s(Cu₄(OH)₆SO₄, від світлосинього до синьо-зеленого) = { -17,16
-16,86

Fe²⁺ lg β₁ = 2,2

Fe³⁺ lg β₁ = { 4,04
1,93 [I=3] lg β₂ = { 5,38
2,11 [I=3]

Hg₂²⁺ lg β₁ = 1,30 [I=0,5] lg β₂ = 3,54 [I=0,5]

lg K_s (білий) = -6,09

Hg²⁺ lg β₁ = 1,34 [I=0,5] lg β₂ = 2,4 [I=0,5]

lg K_s (білий) = -3,1

SO₄²⁻, сульфат-іон (продовження)

Mn²⁺ lg β₁ = 2,26, ΔH = 22,6

Ni²⁺ lg β₁ = { 2,32, ΔH = 6,3
0,57 } lg β₂ = 1,42 [I=1]

Pb²⁺ lg β₁ = 2,75 lg β₂ = 1,99 [I=3] lg K_s (білий) = { -7,79
-6,20 }

Sr²⁺ lg β₁ = 2,55 lg K_s (білий) = - 6,50, ΔH = 2,1

Zn²⁺ lg β₁ = { 2,38, ΔH = 6,3
0,89 } lg β₂ = 1,2 [I=1]
lg β₃ = 1,7 [I=1] lg β₄ = 1,7 [I=1]

H₂SiO₄²⁻, силікат-іон

H⁺ lg K_{H1} = 13,1 lg K_{H2} = 9,86
lg K_s(SiO₂ (аморфн., білий) + 2 H₂O ⇌ H₄SiO₄) = -2,74

Ca²⁺ lg β₁ = 3,09 [I=1] lg K_s (білий) = -7,2
lg K(Ca²⁺ + HSiO₃⁻ ⇌ CaHSiO₃⁺) = 0,39
lg K(Ca²⁺ + 2 HSiO₃⁻ ⇌ Ca(HSiO₃)₂) = 2,89

Mg²⁺ lg β₁ = 4,17 [I=1], lg K(Mg²⁺ + HSiO₃⁻ ⇌ MgHSiO₃⁺) = 0,64
lg K(Mg²⁺ + 2 HSiO₃⁻ ⇌ Mg(HSiO₃)₂) = 3,82
lg K_s(Mg₂(HSiO₃)₃(H₂O)₄, білий) = -38,8 [51 °C]

Органічні ліганди: аміни

C₂H₇NO, H₂N-CH₂-CH₂-OH, 2-аміноетанол

H⁺ lg K_H = { 9,498,
9,62 [I = 0,5]

Ag⁺ lg β₁ = { 3,2
3,13 [I = 0,5] } lg β₂ = { 6,76
6,68 [I = 0,5]

Cd²⁺ lg β₁ = 2,77 lg β₂ = 4,09 lg β₃ = 5,6 [I = 0,1]

Cu²⁺ lg β₁ = 5,7 lg β₂ = 9,8 lg β₃ = 13,0 lg β₄ = 15,2 [I = 0,1]

Hg²⁺ lg β₁ = { 8,56
8,52 [I = 0,5] } lg β₂ = { 17,33
17,32 [I = 0,5]

Ni²⁺ lg β₁ = { 2,98 [I = 0,1]
3,06 [I = 0,4] } lg β₂ = { 5,33 [I = 0,1]
5,52 [I = 0,4]

lg β₃ = { 7,33 [I = 0,1]
6,95 [I = 0,4]

C_2H_7NO , $H_2N-CH_2-CH_2-OH$, 2-аміноетанол (продовження)

$$Pb^{2+} \quad \lg \beta_1 = 7,56 [I = 0,1]$$

$$Zn^{2+} \quad \lg \beta_1 = 3,7 \quad \lg \beta_2 = 6,1 \quad \lg \beta_3 = 9,4 [I = 0,1]$$

$C_2H_8N_2$, $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, Ен, етилендіамін

$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 9,928 \\ 10,18 \end{cases} \quad \lg K_{H2} = \begin{cases} 6,848, \\ 7,45 \end{cases}$$

$$Ag^+ \quad \lg \beta_1 = 4,70 \quad \lg \beta_2 = 7,70$$

$$\lg K(AgEn^+ + H^+ \leftrightarrow AgHEN^{2+}) = 7,68$$

$$\lg K(AgEn^+ + Ag^+ \leftrightarrow Ag_2En^{2+}) = 1,8$$

$$\lg K(2 AgEn^+ \leftrightarrow Ag_2En_2^{2+}) = 3,8 [20^\circ C, I = 0,1]$$

$$Cd^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 5,41 \\ 5,62 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 9,91 \\ 10,21 \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 11,74 [I = 0,1] \\ 12,30 \end{cases}$$

$$Cu^+ \quad \lg \beta_1 = 11,2 [I = 0,3], \quad \lg \beta_2 = 4,09, \quad \lg \beta_3 = 5,6 [I = 0,1]$$

$$Cu^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 10,48 \\ 10,82 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 19,55 \\ 20,2 \end{cases}$$

$$\lg K(CuEn^{2+} + OH^- \leftrightarrow CuEnOH^+) = 0,73 [I = 0,5]$$

$$Hg^{2+} \quad \lg \beta_1 = 14,3, \quad \lg \beta_2 = 23,24 [I = 0,1]$$

$$\lg K(HgEn^{2+} + OH^- \leftrightarrow HgEnOH^+) = 9,5$$

$$\lg K(HgEn_2^{2+} + H^+ \leftrightarrow HgHEN_2^{3+}) = 5,2$$

$$\lg K(HgHEN_2^{3+} + H^+ \leftrightarrow HgH_2En_2^{4+}) = 3,6 [I = 0,1]$$

$$\lg K(HgCl_2 + En \leftrightarrow HgCl_2En) = 5,54 [I = 0]$$

$$Ni^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 7,35 [I = 0,1] \\ 7,58 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 13,50 \\ 14,02 \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 17,61 \\ 18,44 \end{cases}$$

$$Pb^{2+} \quad \lg \beta_1 = 7,0 [I = 0,1] \quad \lg \beta_2 = 8,45 [I = 0,1]$$

$$Zn^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 5,66 \\ 5,92 [I = 1,4] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 10,64 \\ 11,07 [I = 1,4] \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 13,89 \\ 12,93 [I = 1,4] \end{cases}$$

$C_6H_{18}N_4$, $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$, Trien.
триєтилентетрамін

$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 9,74 [I = 0,1] \\ 10,02 \end{cases} \quad \lg K_{H2} = \begin{cases} 9,08 [I = 0,1] \\ 9,39 \end{cases}$$

$$\lg K_{H3} = \begin{cases} 6,56 [I = 0,1] \\ 7,00 \end{cases} \quad \lg K_{H4} = \begin{cases} 3,25 [I = 0,1] \\ 4,00 \end{cases}$$

$$Ag^+ \quad \lg \beta_1 = 4,70 \quad \lg K(AgTrien^+ + H^+ \Leftrightarrow AgHTrien^{2+}) = 8,0$$

$$\lg K(AgHTrien^{2+} + H^+ \Leftrightarrow AgH_2Trien^{3+}) = 6,2$$

$$\lg K(Ag^+ + AgTrien^+ \Leftrightarrow Ag_2Trien^{2+}) = 2,4 [20^\circ C, I = 0,1]$$

$$Cd^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 10,63 [I = 0,1] \\ 11,04 \end{cases}$$

$$\lg K(CdTrien^{2+} + H^+ \Leftrightarrow CdHTrien^{3+}) = 6,2 [20^\circ C, I = 0,1]$$

$$Cu^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 20,1 [I = 0,1] \\ 20,9 \end{cases}$$

$$\lg K(CuTrien^{2+} + H^+ \Leftrightarrow CuHTrien^{3+}) = 3,5 [20^\circ C, I = 0,1]$$

$$\lg K(CuTrienOH^+ + H^+ \Leftrightarrow CuTrien^{2+} + H_2O) = 10,8 [I = 0,1]$$

$$Hg^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 25,1 [I = 0,1] \\ 25,3 [20^\circ C, I = 0,1] \end{cases}$$

$$\lg K(HgTrien^{2+} + H^+ \Leftrightarrow HgHTrien^{3+}) = 5,5 [20^\circ C, I = 0,1]$$

$$Ni^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 13,8 [I = 0,1] \\ 14,5 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = 18,6,$$

$$\lg \beta_{32} = 36,9 [I = 0,5]$$

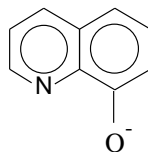
$$\lg K(NiTrien^{2+} + H^+ \Leftrightarrow NiHTrien^{3+}) = 4,8 [I = 0,1]$$

$$Pb^{2+} \quad \lg \beta_1 = 10,4 [I = 0,1]$$

$$Zn^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 12,03 [I = 0,1] \\ 12,05 \end{cases}$$

$$\lg K(ZnTrien^{2+} + H^+ \Leftrightarrow ZnHTrien^{3+}) = 5,1 [I = 0,1]$$

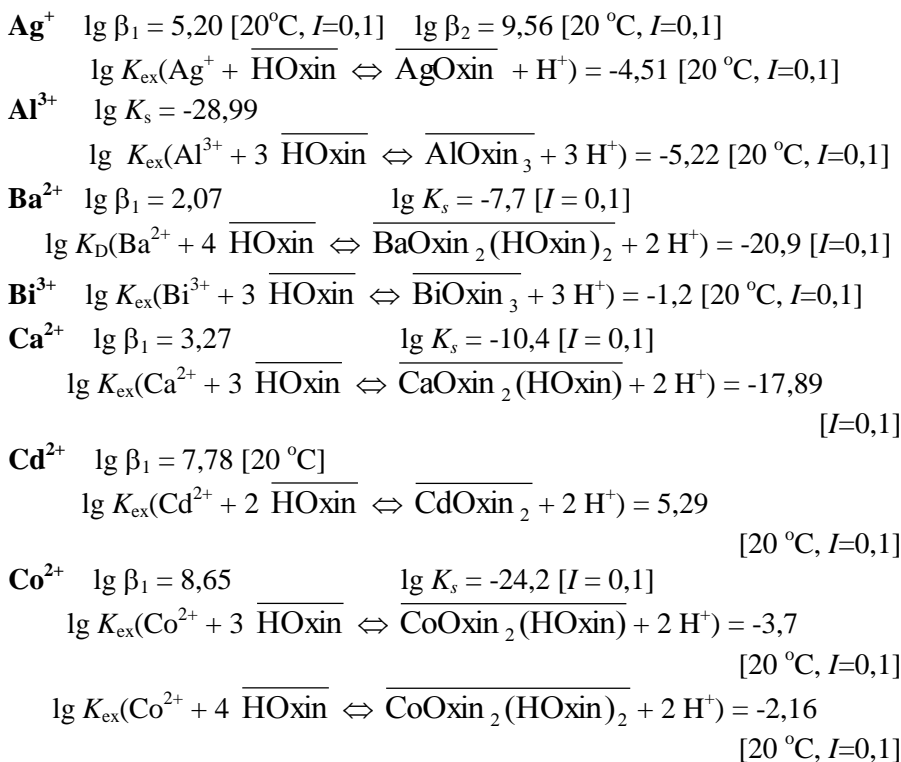
C_9H_7CNO HOxin, 8-гідроксихінолін;
ліганд $C_9NH_6O^-$, Oxin-, 8-
гідроксихінолінат-
іон (оксинат-іон)



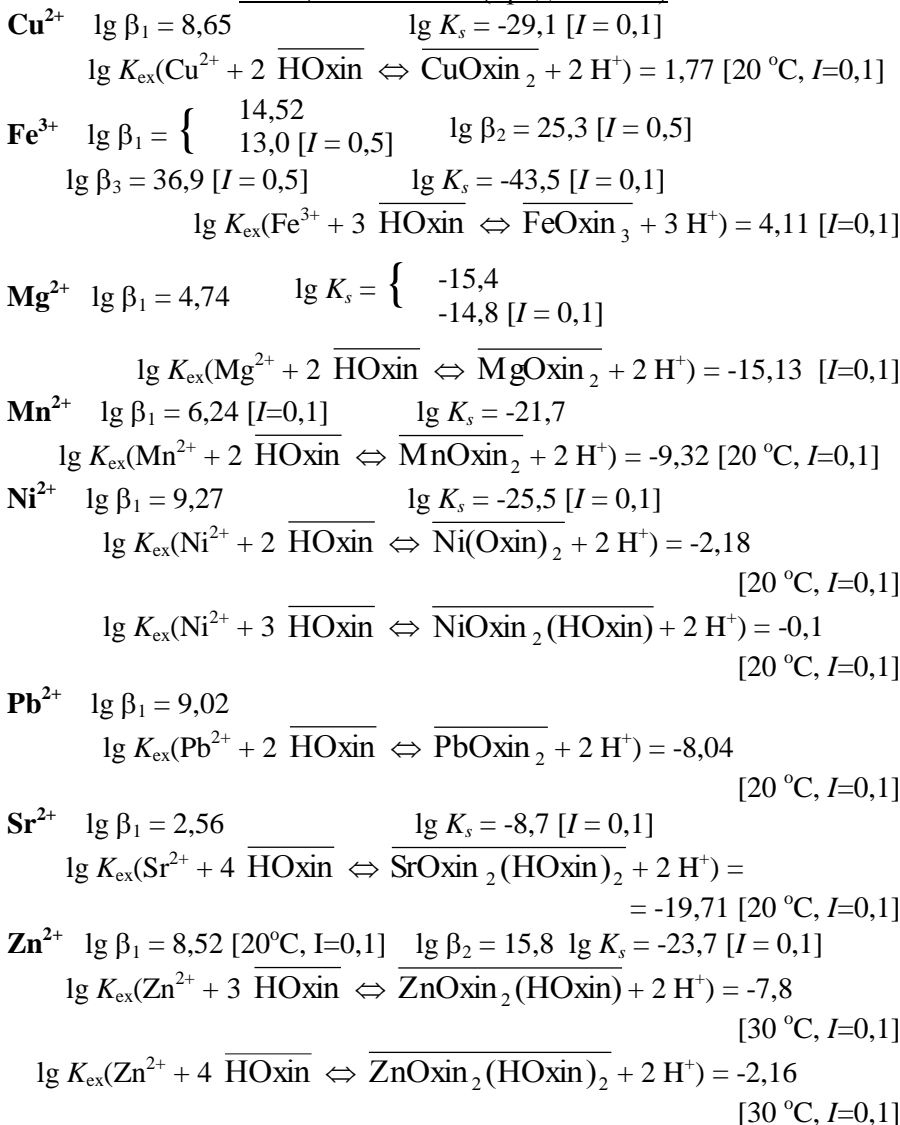
$$\lg K_D(HOxin \Leftrightarrow HOxin(CHCl_3)) = \lg K_D(HOxin \Leftrightarrow \overline{HOxin}) = 2,66 [I=0,1]$$

(реагенти з надкресленими формулами - у розчиннику $CHCl_3$)

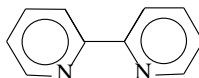
$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 9,81 \\ 9,58 \end{cases} \quad \lg K_{H2} = \begin{cases} 4,91 \\ 5,17 \end{cases}$$



Оxin⁻, оксинат-іон (продовження)



C₁₀H₈N₂ Віру, біпіридил



$$\mathbf{H^+} \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 4,35 \\ 4,67 \end{cases} \quad \lg K_{H2} = 1,5 [I=0,1]$$

$$\mathbf{Cd^{2+}} \quad \lg \beta_1 = 4,18 [I=0,1], \quad \lg \beta_2 = 7,7 [I=0,1], \quad \lg \beta_3 = 10,3 [I=0,1]$$

$$\mathbf{Cu^+} \quad \lg \beta_1 = 12,95 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$$

$$\mathbf{Cu^{2+}} \quad \lg \beta_1 = 6,33 [I=0,1]$$

$$\lg K(\text{CuOH Bipy}^+ + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Cu Bipy}^{2+} + \text{H}_2\text{O}) = 7,9 [I=0,1]$$

$$\lg K(\text{Cu(OH)}_2 \text{ Bipy} + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Cu Bipy}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}) = 17,67 [I=0,1]$$

$$\lg K(2 \text{ Cu Bipy}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2 \text{ Bipy}_2^{2+} + 2 \text{H}^+) = 10,81 [I=0,1]$$

$$\mathbf{Fe^{2+}} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 4,36 \\ 4,65 [20^\circ\text{C}] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = 7,90 [I=0,1]$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 17,2 [I=0,1] \\ 17,49 \end{cases}$$

$$\mathbf{Fe^{3+}} \quad \lg K(2 \text{ Fe}^{3+} + 4 \text{ Bipy} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2 \text{ Bipy}_4^{4+} + 2 \text{H}^+) = 16,29 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$$

$$\mathbf{Hg^{2+}} \quad \lg \beta_1 = 9,64, \quad \lg \beta_2 = 16,7, \quad \lg \beta_3 = 19,5 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$$

$$\mathbf{Mn^{2+}} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 2,62 [I=0,1] \\ 2,61 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 4,62 [I=0,1] \\ 4,47 \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 5,6 [I=0,1] \\ 6,0 \end{cases}$$

$$\mathbf{Ni^{2+}} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 7,04 [I=0,1] \\ 7,06 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 13,85 [I=0,1] \\ 14,01 \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 20,16 [I=0,1] \\ 20,47 \end{cases}$$

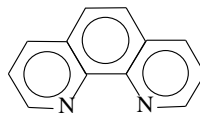
$$\mathbf{Pb^{2+}} \quad \lg \beta_1 = 2,9 [I=0,1]$$

$$\mathbf{Zn^{2+}} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 5,13 [I=0,1] \\ 5,34 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 9,5 [I=0,1] \\ 9,96 \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 13,2 [I=0,1] \\ 13,97 \end{cases}$$

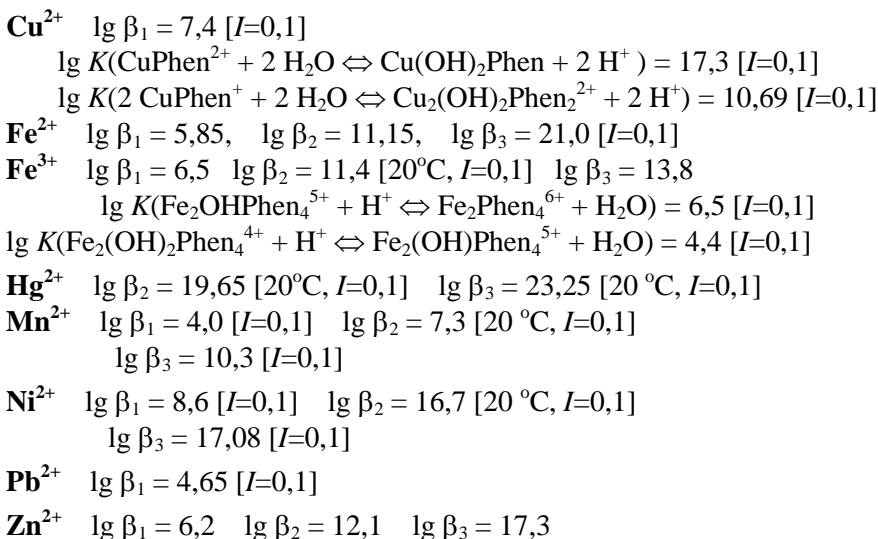
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

Phen, o-фенантролін



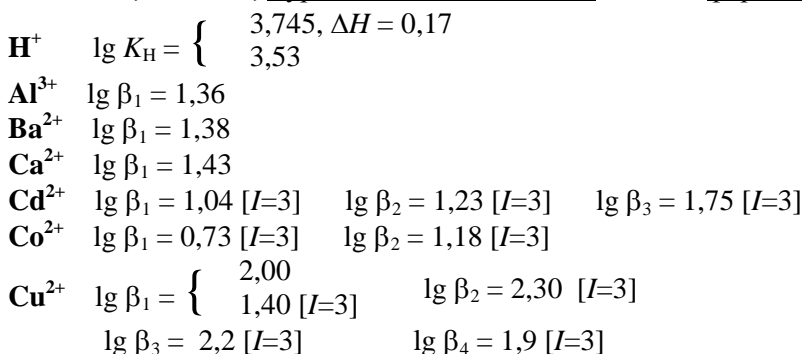
$$\mathbf{H^+} \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 4,86 \\ 5,12 \end{cases} \quad \lg K_{H2} = 1,9 [I=0,1]$$

$$\mathbf{Cd^{2+}} \quad \lg \beta_1 = 5,8 [I=0,1], \quad \lg \beta_2 = 10,6 [I=0,1], \quad \lg \beta_3 = 14,6 [I=0,1]$$

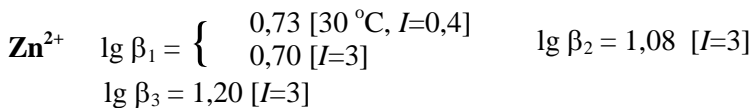
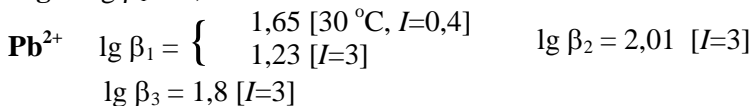
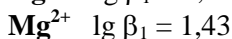
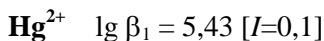
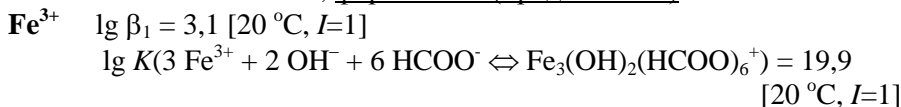


Органічні ліганди: карбонові кислоти

CH₂O₂, HCOOH, мурашина кислота; ліганд HCOO⁻, форміат-іон

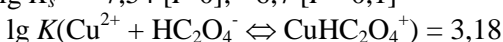
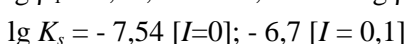
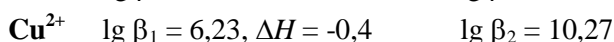
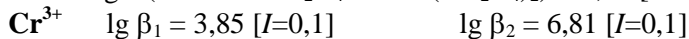
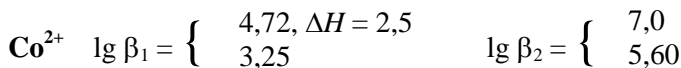
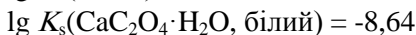
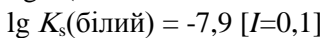
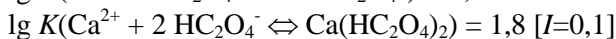
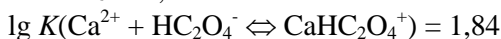
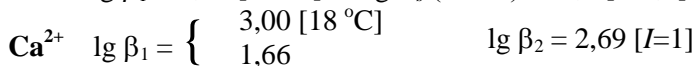
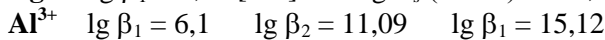
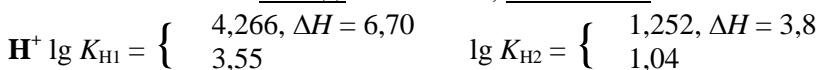


НСОО⁻, форміат-іон (продовження)

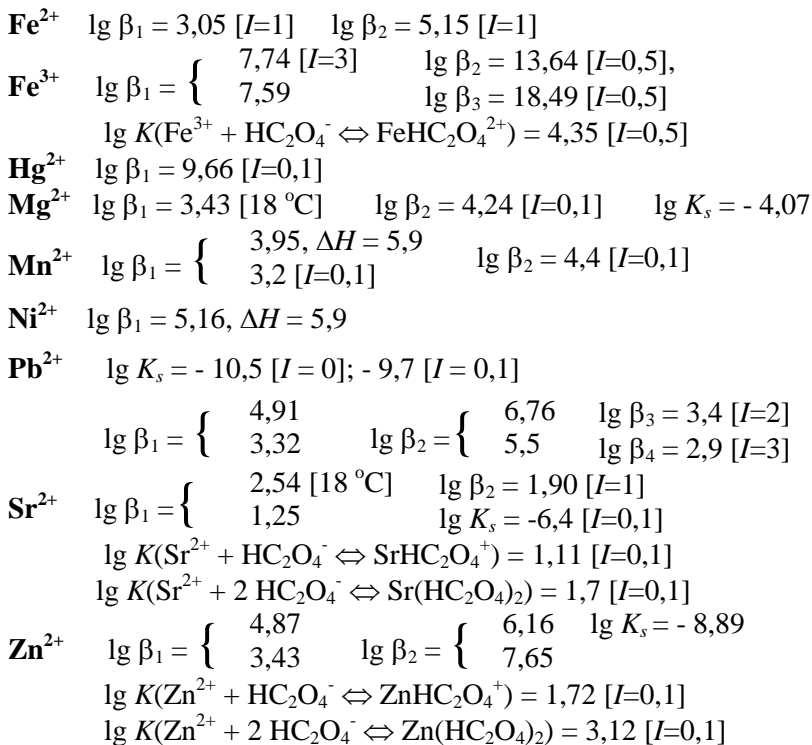


C₂H₂O₄, НООС-СООН, щавлева (оксалатна) кислота:

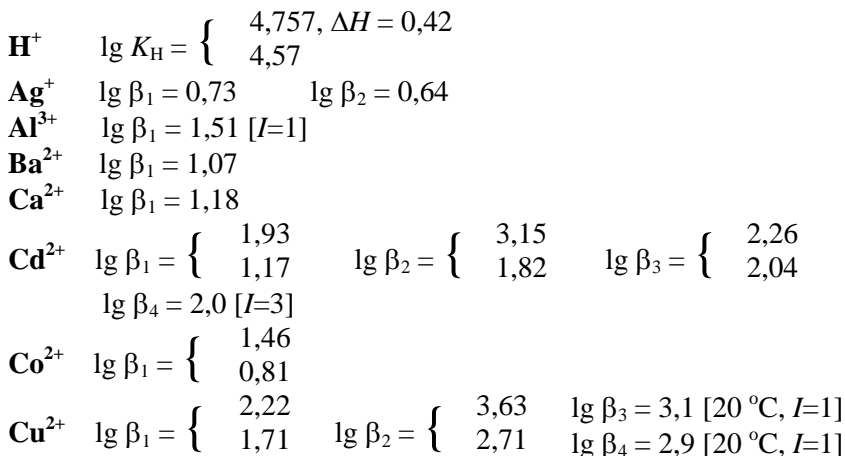
ліганд⁻ ООС-СОО⁻, оксалат-іон



(COO⁻)₂ , оксалат-іон (продовження)



C₂H₄O₂, CH₃COOH, оцтова кислота; ліганд CH₃COO⁻, ацетат-іон



CH_3COO^- , ацетат-іон (продовження)

Fe²⁺	$\lg \beta_1 = 1,40$	
Fe³⁺	$\lg \beta_1 = 3,38$ [20 °C, I=1]	$\lg \beta_2 = 6,5$ [20 °C, I=1]
	$\lg \beta_3 = 8,3$ [20 °C, I=1]	
Hg²⁺	$\lg \beta_1 = 5,55$ [30 °C, I=1]	$\lg \beta_2 = 9,30$ [30 °C, I=1]
	$\lg \beta_3 = 13,28$ [30 °C, I=1]	$\lg \beta_4 = 17,06$ [30 °C, I=1]
Mg²⁺	$\lg \beta_1 = 1,27$	
Mn²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 1,40 \\ 0,69 \end{cases}$	
	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 1,43 \\ 0,83 \end{cases}$	
Pb²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 2,68 \\ 2,1 \end{cases}$	$\lg \beta_2 = \begin{cases} 4,08 \\ 2,98 \end{cases}$ [30 °C]
	$\lg \beta_3 = 3,4$ [I=2]	$\lg \beta_4 = 2,9$ [I=3]
Sr²⁺	$\lg \beta_1 = 1,14$	
Sn²⁺	$\lg \beta_1 = 3,3$ [I=3]	$\lg \beta_2 = 6,0$ [I=3] $\lg \beta_3 = 7,3$ [I=3]
Zn²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 1,57 \\ 0,63 \end{cases}$	
	$\lg \beta_2 = 1,36$ [I=3]	$\lg \beta_3 = 1,57$ [I=3]

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ янтарна (сукцинова) кислота:
ліганд $^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$, Suc^{2-} , сукцинат-іон

H⁺	$\lg K_{\text{H1}} = \begin{cases} 5,636 \\ 5,12 \end{cases}$	$\lg K_{\text{H2}} = \begin{cases} 4,207 \\ 3,95 \end{cases}$
	$\lg K(\text{Co}^{2+} + \text{HSuc}^- \leftrightarrow \text{CoHSuc}^+) = 0,99$ [I=0,1]	
Co²⁺	$\lg \beta_1 = 2,32$	
Fe²⁺	$\lg \beta_1 = 1,4$ [I=0,1]	
Fe³⁺	$\lg \beta_1 = 6,88$ [I=0,5, 37 °C]	
Mn²⁺	$\lg \beta_1 = 2,26$	
	$\lg K(\text{Mn}^{2+} + \text{HSuc}^- \leftrightarrow \text{Mn HSuc}^+) = 1,2$	
Ni²⁺	$\lg \beta_1 = 2,34$ $\lg K(\text{Ni}^{2+} + \text{HSuc}^- \leftrightarrow \text{NiHSuc}^+) = 1,3$	
Pb²⁺	$\lg \beta_1 = 2,40$ $\lg \beta_2 = 3,37$ $\lg \beta_3 = 4,11$ [I=2, 30 °C]	
	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 1,48 \\ 2,00 \end{cases}$ $\lg K(\text{Zn}^{2+} + \text{HSuc}^- \leftrightarrow \text{ZnHSuc}^+) = 0,96$ [I=0,1, 20 °C]	

$C_4H_6O_6$, $HOOC-(CHON)_2-COON$, d-винна (тартратна) кислота:
ліганд $^-\text{OOC}-(CHON)_2-COO^-$, T^{2-} , тартрат-іон

$$H^+ \lg K_{H1} = \begin{cases} 4,366, \Delta H = -0,83 \\ 3,73 \end{cases} \quad \lg K_{H2} = \begin{cases} 3,036, \Delta H = -3,10 \\ 2,69 \end{cases}$$

$$Al^{3+} \lg \beta_1 = 5,32 [I=1]$$

$$Ba^{2+} \lg \beta_1 = 2,95$$

$$Ca^{2+} \lg \beta_1 = 2,80$$

$$Co^{2+} \lg \beta_1 = 3,05$$

$$Cu^{2+} \lg \beta_1 = 2,90 [I=1] \quad \lg \beta_2 = 8,24 [I=1]$$

$$Fe^{2+} \lg \beta_1 = 1,43 [I=1]$$

$$Fe^{3+} \lg \beta_1 = 5,73 [I=1]$$

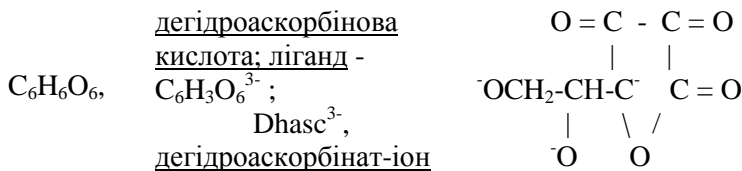
$$Hg^{2+} \lg \beta_1 = 7,0 [I=0,1]$$

$$Mn^{2+} \lg \beta_1 = 2,49 [I=0,1]$$

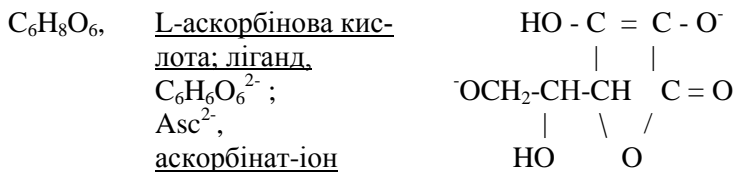
$$Ni^{2+} \lg \beta_1 = 2,06 [I=1] \quad \lg K(Ni^{2+} + HT^- \leftrightarrow NiHT^+) = 0,8 [I=1]$$

$$Pb^{2+} \lg \beta_1 = \begin{cases} 3,12 [I=0,1] \\ 2,60 \end{cases} \quad \lg K(Pb^{2+} + HT^- \leftrightarrow PbHT^+) = 1,76 [I=1]$$

$$Zn^{2+} \lg \beta_1 = 3,82$$



$$H^+ \lg K_{H1} = 10,3 \quad \lg K_{H2} = 7,9 \quad \lg K_{H3} = 3,2$$



$$H^+ \lg K_{H1} = \begin{cases} 11,56 \\ 11,35 [I=3] \end{cases} \quad \lg K_{H2} = \begin{cases} 4,17 \\ 4,37 [I=3] \end{cases}$$

$$Ag^+ \lg \beta_1 = 2,36 [I=0,1]$$

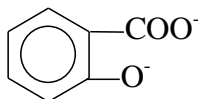
$$Al^{3+} \lg K(Al^{3+} + HAsc^- \leftrightarrow AlHAsc^{2+}) = 1,89$$

$$\lg K(Al^{3+} + 2 HAsc^- \leftrightarrow Al(HAsc)_2^+) = 3,55 [I=0,1]$$

Cit³⁻, цитрат- іон (продовження)

Hg²⁺	$\lg \beta_1 = 10,9 [I=0,1]$
Mg²⁺	$\lg \beta_1 = 3,37 [I=0,1]$ $\lg K(\text{Mg}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{MgHCit}) = 1,84 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$ $\lg K(\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{MgH}_2\text{Cit}^+) = 0,84 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$
Mn²⁺	$\lg \beta_1 = 3,70 [I=0,16]$
Ni²⁺	$\lg \beta_1 = 5,40 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$ $\lg K(\text{Ni}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{NiHCit}) = 3,30 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$ $\lg K(\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{NiH}_2\text{Cit}^+) = 1,75 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$
Pb²⁺	$\lg \beta_1 = 4,34 [I=3], \lg \beta_2 = 6,08 [I=3], \lg \beta_3 = 6,97 [I=3]$ $\lg K(\text{Pb}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{PbHCit}) = 2,97 [I=2]$ $\lg K(\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{PbH}_2\text{Cit}^+) = 1,51 [I=2]$ $\lg K(\text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{PbH}_2(\text{Cit})_2^{2-}) = 8,9 [I=2]$ $\lg K(\text{PbH}_2(\text{Cit})_2^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{PbH}_4(\text{Cit})_2) = 6,7 [I=2]$
Sr²⁺	$\lg \beta_1 = 4,11$
Zn²⁺	$\lg \beta_1 = 2,94 [I=0,5] \quad \lg \beta_2 = 5,90 [I=0,5]$ $\lg K(\text{Zn}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{ZnHCit}) = 2,94 [I=0,5]$ $\lg K(\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{ZnH}_2\text{Cit}^+) = 1,25 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$

C₇H₆O₃



саліцилова кислота;
ліганд Sal²⁻, саліцилат-іон

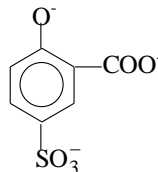
H⁺	$\lg K_{H1} = \begin{cases} 13,74, \Delta H = -35,82 \\ 13,15 \end{cases}$	$\lg K_{H2} = \begin{cases} 2,97, \Delta H = -3,22 \\ 2,78 \end{cases}$
Al³⁺	$\lg \beta_1 = 12,9 [20^\circ\text{C}, I=0,1] \quad \lg \beta_2 = 23,2 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$ $\lg \beta_3 = 29,8 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$	
Ba²⁺	$\lg K(\text{Ba}^{2+} + \text{HSal}^- \leftrightarrow \text{BaHSal}^+) = 0,21$	
Ca²⁺	$\lg K(\text{Ca}^{2+} + \text{HSal}^- \leftrightarrow \text{CaHSal}^+) = 0,36$	
Cd²⁺	$\lg \beta_1 = 5,55 [20^\circ\text{C}, I=0,15]$	
Co²⁺	$\lg \beta_1 = 6,72 [20^\circ\text{C}, I=0,15]$	$\lg \beta_2 = 11,4 [20^\circ\text{C}, I=0,15]$
Cr³⁺	$\lg \beta_1 = 8,41 [I=0,1]$	$\lg \beta_2 = 15,36 [I=0,1]$
Cu²⁺	$\lg \beta_1 = 10,62 [I=0,1]$	$\lg \beta_2 = 18,45 [20^\circ\text{C}, I=0,15]$
Fe²⁺	$\lg \beta_1 = 6,55 [20^\circ\text{C}, I=0,15]$	$\lg \beta_2 = 11,2 [20^\circ\text{C}, I=0,15]$

Sal²⁻, саліцилат-іон (продовження)

Fe³⁺	lg β ₁ = 17,44	lg β ₂ = 27,49 [I=3]	lg β ₃ = 35,31 [I=3]
	lg K(Fe ³⁺ + HSal ⁻ ↔ FeHSal ²⁺) = 4,4 [I=0,1]		
Mn²⁺	lg β ₁ = 5,90 [20 °C, I=0,15]	lg β ₂ = 9,8 [20 °C, I=0,15]	
Ni²⁺	lg β ₁ = 6,59 [20 °C, I=0,15]	lg β ₂ = 11,7 [20 °C, I=0,15]	
Zn²⁺	lg β ₁ = 6,85 [20 °C, I=0,15]		



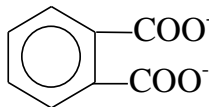
сульфосаліцилова кислота:
ліганд - Ssl³⁻,
сульфосаліцилат-іон



H⁺	lg K _{H1} = {	12,53 11,40	lg K _{H2} = {	2,84 2,32	lg K _{H3} = -1,75 [I=1]
Al³⁺	lg β ₁ = 12,3 [20 °C, I=0,1]	lg β ₂ = 20,0 [20 °C, I=0,1]			
	lg β ₃ = 25,8 [20 °C, I=0,1]				
Cd²⁺	lg β ₁ = 4,64 [20 °C, I=0,15]				
Co²⁺	lg β ₁ = 6,13	lg β ₂ = 9,82			
Cr³⁺	lg β ₁ = 9,56 [I=0,1]				
Cu²⁺	lg β ₁ = {	10,74 8,91	lg β ₂ = {	17,17 15,86	
Fe²⁺	lg β ₁ = 5,90 [20 °C, I=0,15]	lg β ₂ = 9,9 [20 °C, I=0,15]			
Fe³⁺	lg β ₁ = 14,60 [20 °C, I=0,15]	lg β ₂ = 25,15 [20 °C, I=0,15]			
		lg β ₃ = 30,6 [I=0,5]			
Mn²⁺	lg β ₁ = {	5,24 [I=0,1] 4,77	lg β ₂ = {	8,24 [I=0,1] 8,19	
Zn²⁺	lg β ₁ = 6,05 [20 °C, I=0,15]	lg β ₂ = 10,7 [20 °C, I=0,15]			



о-фталева кислота:
ліганд, L²⁻, - о-фталат-іон



H⁺	lg K _{H1} = {	5,408, ΔH = 2,09 4,71	lg K _{H2} = {	2,950, ΔH = 2,68 2,66	
Al³⁺	lg β ₁ = 3,18 [I=0,5]	lg β ₂ = 6,32 [I=0,5]			
Ba²⁺	lg β ₁ = 2,33				

о-фталат-іон (продовження)

Ca²⁺	$\lg \beta_1 = 2,42$
Cd²⁺	$\lg \beta_1 = 2,5 [I=0,1]$
Co²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 2,83 \\ 1,42 \end{cases}$ $\lg (\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{CoHL}^+) = 6,0 [I = 0,5]$
Cu²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 4,04, \Delta H = 8,3 \\ 2,69 \end{cases}$ $\lg \beta_2 = 3,73 [I=1]$
Mn²⁺	$\lg \beta_1 = 2,74, \Delta H = 9,2$
Ni²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 2,95, \Delta H = 7,5 \\ 1,57 \end{cases}$ $\lg (\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{NiHL}^+) = 5,4 [I = 0,5]$
Zn²⁺	$\lg \beta_1 = 2,91, \Delta H = 13,9$ $\lg \beta_2 = 4,2$

Органічні ліганди: амінокислоти

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2, \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, амінооцтова кислота (гліцин); ліганд:
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-, \text{L}^-$, аміноацетат-іон

H⁺	$\lg K_{\text{H1}} = \begin{cases} 9,978 \\ 9,75 [20 \text{ }^\circ\text{C}] \end{cases}$	$\lg K_{\text{H2}} = \begin{cases} 2,350 \\ 2,35 [20 \text{ }^\circ\text{C}] \end{cases}$
Ag⁺	$\lg \beta_1 = 3,51$	$\lg \beta_2 = 6,89$
Cd²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 4,69 \\ 4,14 \end{cases}$	$\lg \beta_2 = \begin{cases} 8,40 \\ 7,60 \end{cases}$ $\lg \beta_3 = \begin{cases} 10,68 \\ 9,74 \end{cases}$
Co²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 5,07 \\ 4,57 [I=0,5] \end{cases}$	$\lg \beta_2 = \begin{cases} 9,04 \\ 8,28 [I=0,5] \end{cases}$
	$\lg \beta_3 = \begin{cases} 11,63 \\ 10,80 [I=0,5] \end{cases}$	
Cu⁺	$\lg \beta_1 = 10,1 [I=0,2]$	
Cu²⁺	$\lg \beta_1 = \begin{cases} 8,56 \\ 8,14 [I=0,5] \end{cases}$	$\lg \beta_2 = \begin{cases} 15,64 \\ 14,97 [I=0,5] \end{cases}$
Fe²⁺	$\lg \beta_1 = 4,31$	$\lg \beta_2 = 7,65 [I=0,1]$
Fe³⁺	$\lg \beta_1 = 10,0 [I=1]$	
Hg²⁺	$\lg \beta_1 = 10,3$	$\lg \beta_2 = 19,2 [I=0,5, 20 \text{ }^\circ\text{C}]$, $\lg K(\text{HgCl}_2 + \text{L}^- \leftrightarrow \text{HgClL} + \text{Cl}^-) = 3,42$, $\lg K(\text{HgCl}_2 + 2 \text{L}^- \leftrightarrow \text{HgL}_2 + 2 \text{Cl}^-) = 6,03$
Mg²⁺	$\lg \beta_1 = 2,22 [I=0,1]$	

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, L^- , аміноацетат-іон (продовження)

$$\text{Mn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 3,19 \\ 2,65 [I=0,5] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 4,72 [I=0,15, 37^\circ\text{C}] \\ 4,7 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\text{Ni}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 6,18 \\ 6,54 [I=0,5] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 11,13 \\ 10,50 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 14,23 \\ 14,0 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\text{Pb}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 5,47 \quad \lg \beta_2 = 8,86$$

$$\text{Zn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 5,38 \\ 4,88 [I=0,5] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 9,81 \\ 9,06 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 12,33 \\ 11,56 [I=0,5] \end{cases}$$

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, 2-амінопропіонова кислота (аланін);

ліганд: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}^-$, L^- , амінопропіонат-іон

$$\text{H}^+ \quad \lg K_{\text{H1}} = \begin{cases} 9,867 \\ 9,84 [20^\circ\text{C}] \end{cases} \quad \lg K_{\text{H2}} = \begin{cases} 2,348 \\ 2,31 [20^\circ\text{C}] \end{cases}$$

$$\text{Ag}^+ \quad \lg \beta_1 = 3,64 \quad \lg \beta_2 = 7,18$$

$$\text{Cd}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 3,80 \quad \lg \beta_2 = 7,10 \quad \lg \beta_3 = 9,09 [I=1]$$

$$\text{Co}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 4,72 \quad \lg \beta_2 = 8,40 \quad \lg \beta_3 = 10,15$$

$$\text{Cu}^+ \quad \lg \beta_1 = 9,6 [I=0,3]$$

$$\text{Cu}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 8,55 \\ 8,14 [I=0,5] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 15,50 \\ 14,90 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\text{Fe}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 3,54 [I=1, 20^\circ\text{C}]$$

$$\text{Fe}^{3+} \quad \lg \beta_1 = 10,4 [I=1, 20^\circ\text{C}]$$

$$\text{Mg}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 1,96$$

$$\text{Mn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 3,02 \quad \lg \beta_2 = 4,26 \quad \lg \beta_3 = 5,7 [I=0,15, 37^\circ\text{C}]$$

$$\text{Ni}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 5,83 \\ 5,31 [I=0,5] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 10,48 \\ 9,73 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = 12,73 [I=0,5]$$

$$\text{Pb}^{2+} \quad \lg \beta_1 = 5,00 \quad \lg \beta_2 = 8,24$$

$$\text{Zn}^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 4,95 \\ 4,56 [I=0,5] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 9,23 \\ 8,54 [I=0,5] \end{cases}$$

$$\lg \beta_3 = \begin{cases} 10,7 [I=0,15, 37^\circ\text{C}] \\ 10,57 [I=0,5] \end{cases}$$

$C_4H_7NO_4$, $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, L-аміноянтарна (аспартинова) кислота:

ліганд: $^-OOC-CH_2(NH_2)-COO^-$, L^{2-} , аміносукцинат-іон

$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 10,002 \\ 10,62 [20^\circ C] \end{cases} \quad \lg K_{H2} = \begin{cases} 3,900 \\ 3,67 [20^\circ C] \end{cases}$$

$$\lg K_{H3} = \begin{cases} 1,990 \\ 2,00 [20^\circ C] \end{cases}$$

$$Cd^{2+} \quad \lg \beta_1 = 4,39 \quad \lg \beta_2 = 7,55 [I=0,1]$$

$$Co^{2+} \quad \lg \beta_1 = 5,95 \quad \lg \beta_2 = 10,23 [I=0,1]$$

$$Cu^{2+} \quad \lg \beta_1 = 8,57 \quad \lg \beta_2 = 15,35 [I=0,1, 30^\circ C]$$

$$Fe^{2+} \quad \lg \beta_1 = 3,34 [I=1, 20^\circ C]$$

$$Fe^{3+} \quad \lg \beta_1 = 11,4 [I=1, 20^\circ C]$$

$$Mg^{2+} \quad \lg \beta_1 = 2,43,$$

$$Mn^{2+} \quad \lg \beta_1 = 3,7 [I=0,1]$$

$$Ni^{2+} \quad \lg \beta_1 = 5,95 \quad \lg \beta_2 = 10,23 [I=0,1]$$

$$Zn^{2+} \quad \lg \beta_1 = 5,84 \quad \lg \beta_2 = 10,15 [I=0,1, 30^\circ C]$$

$C_4H_8N_2O_3$, $H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$, гліцилгліцин, ліганд: $H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COO^-$, L^- , гліцилгліцинат-іон

$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 8,252 \\ 8,10 \end{cases} \quad \lg K_{H2} = \begin{cases} 3,144 \\ 3,16 \end{cases}$$

$$Ag^+ \quad \lg \beta_1 = 2,72 \quad \lg \beta_2 = 4,98$$

$$Cd^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 3,33 \\ 2,8 [I=0,8] \end{cases} \quad \lg \beta_2 = 6,03$$

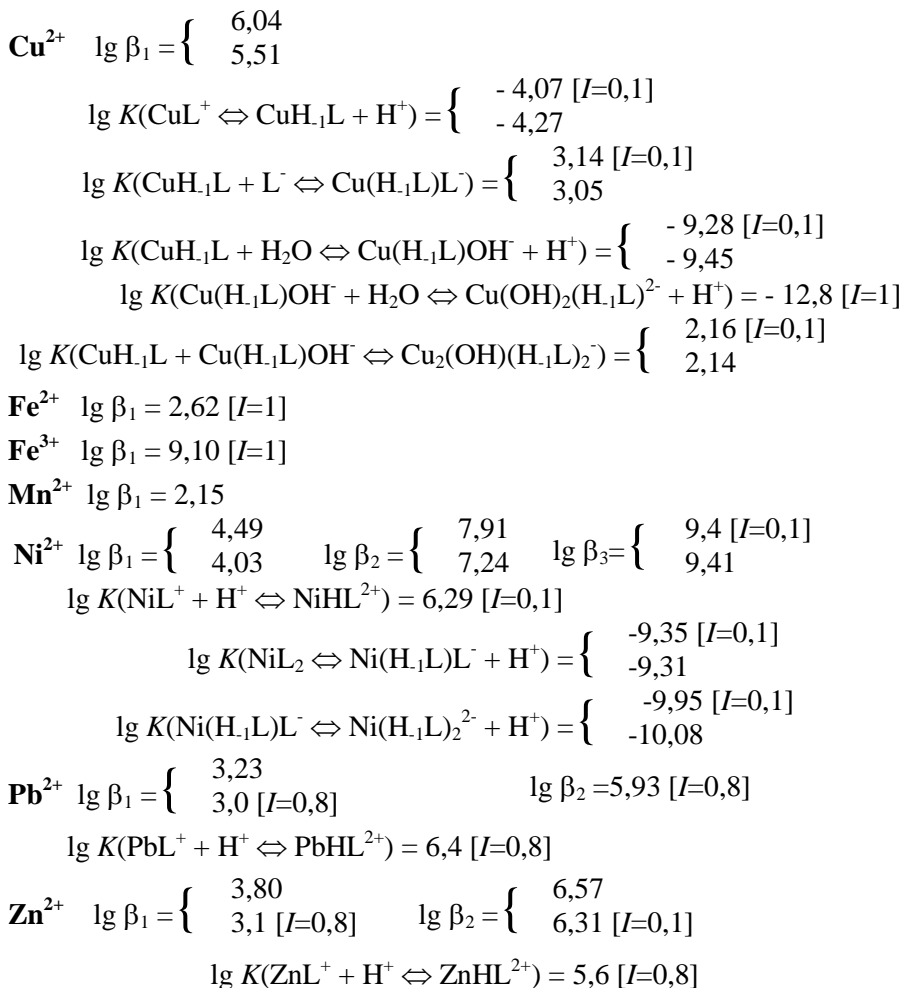
$$\lg K(CdL^+ + H^+ \leftrightarrow CdHL^{2+}) = 6,4 [I=0,8]$$

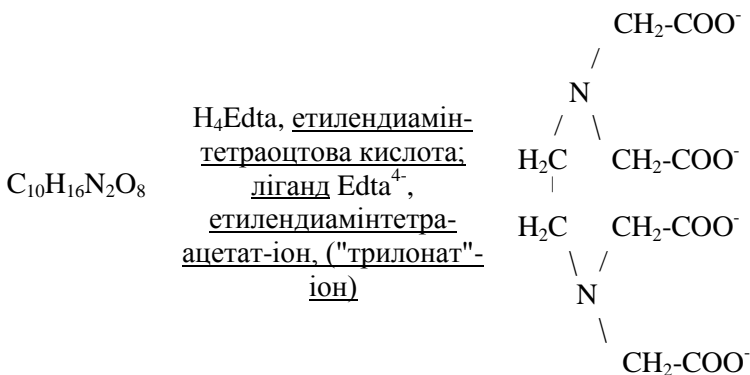
$$Co^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 3,49 \\ 2,73 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 5,88 \\ 5,02 \end{cases}$$

$$Co^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 3,49 \\ 2,73 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 5,88 \\ 5,02 \end{cases}$$

H₂N-CH₂-CO-NH-CH₂-COO⁻, L⁻, гліцилгліцинат-іон

(продовження)





$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 11,014 [20^\circ C], \Delta H = -23,70 \\ 9,95 [20^\circ C] \end{cases}$$

$$\lg K_{H2} = \begin{cases} 6,320 [20^\circ C], \Delta H = -18,22 \\ 6,27 [20^\circ C] \end{cases}$$

$$\lg K_{H3} = \begin{cases} 2,66 [20^\circ C], \Delta H = 5,9 \\ 2,3 [20^\circ C] \end{cases}$$

$$\lg K_{H4} = \begin{cases} 2,0 [20^\circ C], \Delta H = 0,13 \\ 2,2 [20^\circ C] \end{cases}$$

$$\lg K_{H5} = \begin{cases} 1,5 [20^\circ C], \Delta H = 0,21 \\ 1,4 [20^\circ C] \end{cases}$$

$$\lg K_{H6} = -0,1 [I=1, 20^\circ C]$$

$$Ag^+ \quad \lg \beta_1 = 7,32$$

$$\lg K(AgEdta^{3-} + H^+ \leftrightarrow AgHEdta^{2-}) = 6,01 [I=0,1]$$

$$Al^{3+} \quad \lg \beta_1 = 16,5$$

$$\lg K(AlEdta^- + H^+ \leftrightarrow AlHEdta) = 2,5 [I=0,1]$$

$$\lg K(AlEdta^- + OH^- \leftrightarrow AlOHEdta^{2-}) = 7,95 [I=0,1]$$

$$\lg K(AlOHEdta^{2-} + OH^- \leftrightarrow Al(OH)_2Edta^{3-}) = 3,98 [20^\circ C, I=0,1]$$

$$As(III) \quad \lg K(As(OH)_2^+ + HEdta^{3-} \leftrightarrow As(OH)_2HEdta^{2-}) = 9,2$$

$$\lg K(As(OH)_2Edta^{3-} + H^+ \leftrightarrow As(OH)_2HEdta^{2-}) = 7,3$$

$$\lg K(As(OH)_2HEdta^{2-} + H^+ \leftrightarrow As(OH)_2H_2Edta^-) = 3,4$$

[для усіх реакцій з As (III) $I=0,1$]

$$Ba^{2+} \quad \lg \beta_1 = 7,80 [I=0,1]$$

$$\lg K(BaEdta^{2-} + H^+ \leftrightarrow BaHEdta^-) = 4,57 [I=0,1]$$

Edta⁴⁻, етилендіамінтетраацетат ("трилонат")-іон, (продовження)

Bi³⁺ $\lg \beta_1 = 26,7 [I=1]$

$\lg K(\text{BiEdta}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{BiHEdta}) = 1,7 [I=1]$

$\lg K(\text{BiOHEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{BiEdta}^- + \text{H}_2\text{O}) = 11,0 [I=1]$

Ca²⁺ $\lg \beta_1 = \begin{cases} 11,00 \\ 10,69 \end{cases}$

$\lg K(\text{CaEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CaHEdta}^-) = 3,18 [I=0,1]$

Cd²⁺ $\lg \beta_1 = 16,46 [I=0,1]$

$\lg K(\text{CdEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CdHEdta}^-) = 2,9 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$

Co²⁺ $\lg \beta_1 = 16,26 [I=0,1]$

$\lg K(\text{CoEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CoHEdta}^-) = 3,0 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$

Cr³⁺ $\lg \beta_1 = 23,4 [I=0,1]$

$\lg K(\text{CrEdta}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CrHEdta}) = 1,95 [I=0,1]$

$\lg K(\text{Cr(OH)Edta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CrEdta}^- + \text{H}_2\text{O}) = 7,39 [I=0,1]$

Cu²⁺ $\lg \beta_1 = 18,70 [I=0,1]$

$\lg K(\text{CuEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CuHEdta}^-) = 3,0 [I=0,1]$

$\lg K(\text{CuEdta}^{2-} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CuOHEdta}^{3-}) = 2,5 [20^\circ\text{C}, I=0,1]$

Fe²⁺ $\lg \beta_1 = 14,27 [I=0,1]$

$\lg K(\text{FeEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{FeHEdta}^-) = 2,7 [I=0,1]$

$\lg K(\text{FeOHEdta}^{3-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{FeEdta}^{2-} + \text{H}_2\text{O}) = 9,07 [I=0,1]$

$\lg K(\text{Fe(OH)}_2\text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{FeOHEdta}^{3-} + \text{H}_2\text{O}) = 9,84 [I=0,1]$

Fe³⁺ $\lg \beta_1 = 25,0 [I=0,1]$

$\lg K(\text{FeEdta}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{FeHEdta}) = 1,3 [I=0,1]$

$\lg K(\text{Fe(OH)Edta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{FeEdta}^- + \text{H}_2\text{O}) = 7,49 [I=0,1]$

$\lg K(\text{Fe(OH)}_2\text{Edta}^{3-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{FeOHEdta}^{2-} + \text{H}_2\text{O}) = 9,41 [I=0,1]$

Hg²⁺ $\lg \beta_1 = 21,5 [I=0,1]$

$\lg K(\text{HgEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HgHEdta}^-) = 3,1 [I=0,1]$

$\lg K(\text{HgOHEdta}^{3-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HgEdta}^{2-} + \text{H}_2\text{O}) = 9,11 [I=0,1]$

Mg²⁺ $\lg \beta_1 = 8,83 [I=0,1]$

$\lg K(\text{MgEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{MgHEdta}^-) = 3,85 [I=0,1]$

Mn²⁺ $\lg \beta_1 = 13,81 [I=0,1]$

$\lg K(\text{MnEdta}^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{MnHEdta}^-) = 3,1 [I=0,1]$

Edta⁴⁻, етилендіамінтетраацетат («трилонат»)-іон, (продовження)

Ni²⁺ $\lg \beta_1 = 18,62$ [20 °C, I=0,1]

$\lg K(\text{NiEdta}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiHEdta}^-) = 3,2$ [20 °C, I=0,1]

$\lg K(\text{NiEdta}^{2-} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOHEdta}^{3-}) = 1,8$ [20 °C, I=0,1]

Pb²⁺ $\lg \beta_1 = 18,04$ [I=0,1]

$\lg K(\text{PbEdta}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{PbHEdta}^-) = 2,8$ [I=0,1]

Sb(III) $\lg K(\text{Sb(OH)}_3 + \text{H}_3\text{Edta}^- \leftrightarrow \text{SbEdta}^- + 3 \text{H}_2\text{O}) = 31,54$ [20 °C]

$\lg K(\text{SbEdta}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SbHEdta}^-) = 1,02$ [I=0,1]

$\lg K(\text{SbEdta}^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Sb(OH)Edta}^{2-}) = 8,24$ [I=0,1]

$\lg K(\text{SbOHEdta}^{2-} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Sb(OH)}_2\text{Edta}^{3-}) = 7,46$ [I=0,1]

Sn²⁺ $\lg \beta_1 = 18,3$ [I=0,1]

$\lg K(\text{SnEdta}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SnHEdta}^-) = 2,5$ [I=1]

$\lg K(\text{SnHEdta}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SnH}_2\text{Edta}) = 1,5$ [I=1]

Sr²⁺ $\lg \beta_1 = 7,80$ [I=0,1]

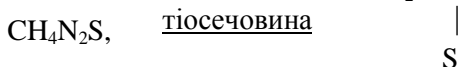
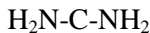
$\lg K(\text{SrEdta}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SrHEdta}^-) = 3,96$ [20 °C, I=0,1]

Zn²⁺ $\lg \beta_1 = 16,44$

$\lg K(\text{ZnEdta}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{ZnHEdta}^-) = 3,0$ [20 °C, I=0,1]

$\lg K(\text{ZnEdta}^{2-} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{ZnOHEdta}^{3-}) = 2,1$ [20 °C, I=0,1]

Інші органічні ліганди: оксими, тіоли тощо



Ag⁺ $\lg \beta_1 = 7,11$ [I=0,5]

$\lg \beta_3 = 12,73$ [I=0,5]

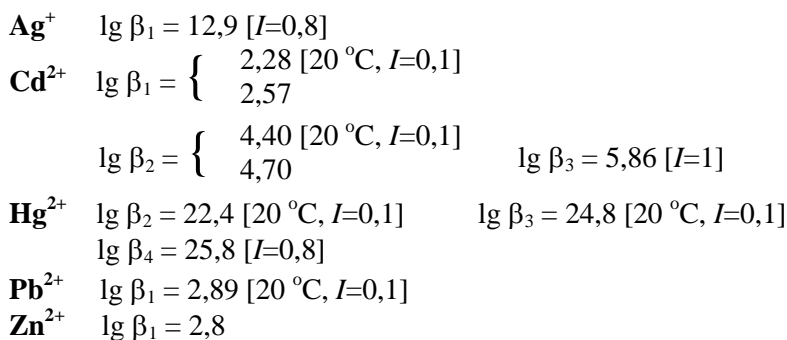
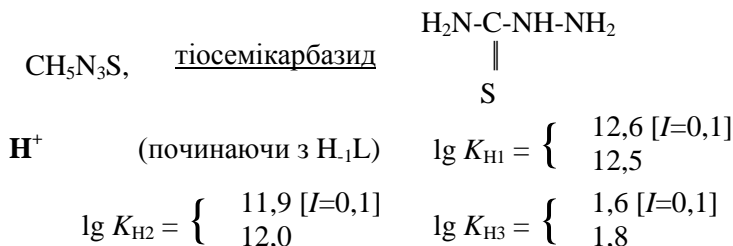
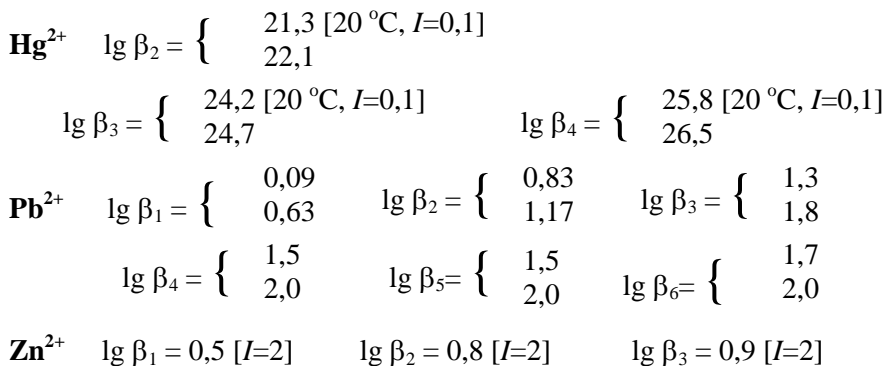
$\lg \beta_2 = 10,61$ [I=0,5]

$\lg \beta_4 = 13,57$ [I=0,5]

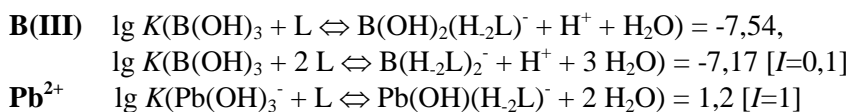
Cd²⁺ $\lg \beta_1 = \begin{cases} 1,5 \\ 1,82 \end{cases}$ $\lg \beta_2 = \begin{cases} 2,22 \\ 2,64 \end{cases}$ $\lg \beta_3 = \begin{cases} 2,6 \\ 3,0 \end{cases}$

$\lg \beta_4 = \begin{cases} 3,1 \\ 3,8 \end{cases}$

тіосечовина (продовження)



C₃H₈O₃, HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH, L, гліцерин



$C_5H_7O_2^-$, $Acac^-$, ацетилацетонат-іон (продовження)

$$Cu^{2+} \quad \lg \beta_1 = \begin{cases} 8,25 \\ 8,22 \end{cases} \quad \lg \beta_2 = \begin{cases} 15,05 \\ 14,81 \end{cases}$$

$$\lg K_D(CuAcac_2 \Leftrightarrow CuAcac_2(CCl_4)) = \begin{cases} 0,70 [I=0,1] \\ 0,83 \end{cases}$$

$$\lg K_D(CuAcac_2 \Leftrightarrow CuAcac_2(C_6H_6)) = \begin{cases} 1,0 [I=0,1] \\ 1,10 \end{cases}$$

$$\lg K_{ex} = \lg K(Cu^{2+} + 2 HAcac(CCl_4) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow CuAcac_2(CCl_4) + 2 H^+) = \begin{cases} -3,47 [I=0,1] \\ -3,73 \end{cases}$$

$$Fe^{3+} \quad \lg \beta_1 = 9,8 [30^\circ C], \quad \lg \beta_2 = 18,8 [30^\circ C], \quad \lg \beta_3 = 26,2 [30^\circ C]$$

$$\lg K_{ex} = \lg K(Fe^{3+} + 3 HAcac(C_6H_6) \Leftrightarrow FeAcac_3(C_6H_6) + 3 H^+) =$$

$$= -1,39 [20^\circ C, I=0,1]$$

$$Pb^{2+} \quad \lg \beta_1 = 6,32 [30^\circ C, I=0,7]$$

$$\lg K_D(PbAcac_2 \Leftrightarrow PbAcac_2(C_6H_6)) = 0,6 [20^\circ C, I=0,1]$$

$$\lg K_{ex} = \lg K(Pb^{2+} + 2 HAcac(C_6H_6) \Leftrightarrow PbAcac_2(C_6H_6) + 2 H^+) =$$

$$= -10,15 [20^\circ C, I=0,1]$$

$$Zn^{2+} \quad \lg \beta_1 = 5,06, \quad \lg \beta_2 = 9,00$$

$$\lg K_D(ZnAcac_2 \Leftrightarrow ZnAcac_2(CCl_4)) = \begin{cases} 0,65 [I=0,1] \\ 0,38 \end{cases}$$

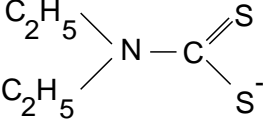
$$\lg K_D(ZnAcac_2 \Leftrightarrow ZnAcac_2(C_6H_6)) = \begin{cases} -0,6 [20^\circ C, I=0,1] \\ -0,19 \end{cases}$$

$$\lg K_{ex} = \lg K(Zn^{2+} + 2 HAcac(CCl_4) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow ZnAcac_2(CCl_4) + 2 H^+) = \begin{cases} -10,69 [I=0,1] \\ -11,40 \end{cases}$$

$$\lg K_{ex} = \lg K(Zn^{2+} + 2 HAcac(C_6H_6) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow ZnAcac_2(C_6H_6) + 2 H^+) = -11,0 [I=1]$$

C ₅ H ₁₁ NS ₂ ,	<u>диетилдитіокарбаїнова</u> <u>кислота; ліганд,</u> <u>Ddc⁻, диетил</u> <u>дитіокарбаїнат-іон</u>	
--	--	---

$$\mathbf{H^+} \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 3,42 \\ 3,16 \end{cases} \quad \lg K_D = \lg K(\text{HDdc} \leftrightarrow \overline{\text{HDdc}}) = \\ = 2,38 (\text{CCl}_4), \quad 3,37 (\text{CHCl}_3)$$

$$\mathbf{Ag^+} \quad \lg K_S = -19,8$$

$$\mathbf{Bi^{3+}} \quad \lg \beta_3 = 27,55$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{BiDdc}_3 \leftrightarrow \text{BiDdc}_3 (\text{CHCl}_3)) = 9,00$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{BiDdc}_3 \leftrightarrow \text{BiDdc}_3 (\text{CCl}_4)) = 7,65$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{BiDdc}_3 \leftrightarrow \text{BiDdc}_3 (\text{C}_6\text{H}_6)) = 8,26$$

$$\mathbf{Co^{2+}} \quad \lg K_S = -19,8, \quad \lg \beta_2 = 13,2$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CoDdc}_2 \leftrightarrow \text{CoDdc}_2 (\text{CHCl}_3)) = 6,60$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CoDdc}_2 \leftrightarrow \text{CoDdc}_2 (\text{CCl}_4)) = 5,38$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CoDdc}_2 \leftrightarrow \text{CoDdc}_2 (\text{C}_6\text{H}_6)) = 5,98$$

$$\mathbf{Cu^{2+}} \quad \lg K_S = -30,2, \quad \lg \beta_2 = 18,4$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CuDdc}_2 \leftrightarrow \text{CuDdc}_2 (\text{CHCl}_3)) = 9,34$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CuDdc}_2 \leftrightarrow \text{CuDdc}_2 (\text{CCl}_4)) = 8,34$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CuDdc}_2 \leftrightarrow \text{CuDdc}_2 (\text{C}_6\text{H}_6)) = 8,11$$

$$\mathbf{Cd^{2+}} \quad \lg K_S = -22,0, \quad \lg \beta_2 = 12,9$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CdDdc}_2 \leftrightarrow \text{CdDdc}_2 (\text{CHCl}_3)) = 5,88$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CdDdc}_2 \leftrightarrow \text{CdDdc}_2 (\text{CCl}_4)) = 5,81$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{CdDdc}_2 \leftrightarrow \text{CdDdc}_2 (\text{C}_6\text{H}_6)) = 5,88$$

$$\mathbf{Hg^{2+}} \quad \lg \beta_1 = 22,3 \quad \lg \beta_2 = 38,1 \quad \lg \beta_3 = 39,1$$

$$\lg K_S = -43,5 [I = 0,1]$$

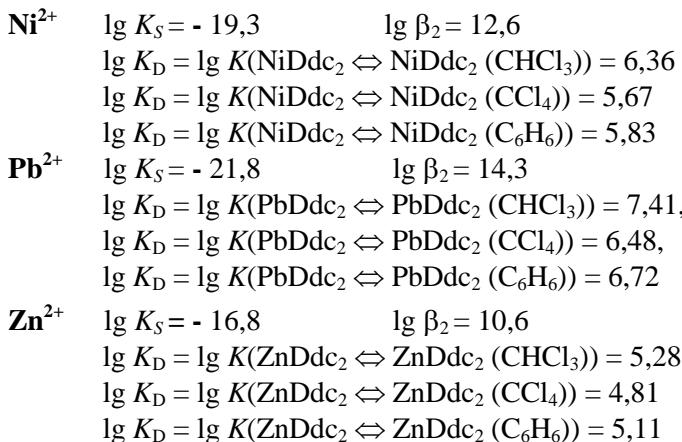
$$\mathbf{Mn^{2+}} \quad \lg \beta_2 = 7,08$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{MnDdc}_2 \leftrightarrow \text{MnDdc}_2 (\text{CHCl}_3)) = 3,40$$

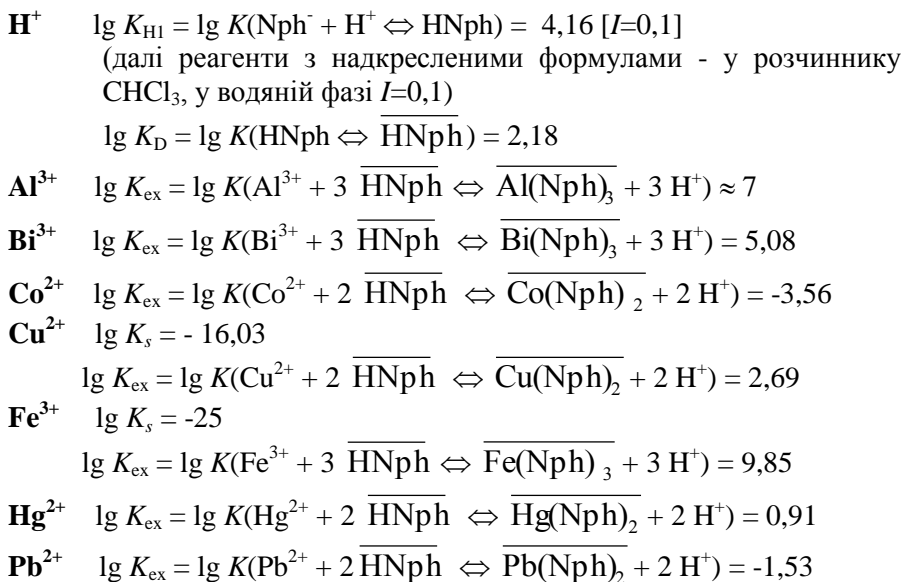
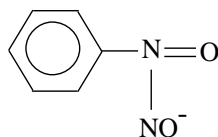
$$\lg K_D = \lg K(\text{MnDdc}_2 \leftrightarrow \text{MnDdc}_2 (\text{CCl}_4)) = 3,15$$

$$\lg K_D = \lg K(\text{MnDdc}_2 \leftrightarrow \text{MnDdc}_2 (\text{C}_6\text{H}_6)) = 3,11$$

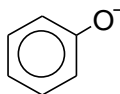
$C_5H_{11}NS_2^-$, Ddc⁻, диетилдитіокарбамінат-іон (продовження)



$C_6H_6N_2O_2$ N-нітрозофеніл-гідроксиамін
(купферон); ліганд Nph⁻, куп-
феронат-іон



C_6H_6O фенол; ліганд
фенолят-іон

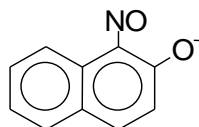


$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \begin{cases} 9,98, \Delta H = -23,0 \\ 9,52 \{I=3\} \end{cases}$$

$$Ag^+ \quad \lg \beta_1 = 0,34 \{I=1\}$$

$$Fe^{3+} \quad \lg \beta_1 = 8,20$$

$C_{10}H_7NO_2$, 1-нітрозо-2-нафтол;
ліганд $C_{10}H_6NO_2^-$, L^- ,
1-нітрозо-2-нафтолат-іон



$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \lg K(L^- + H^+ \leftrightarrow HL) = 5,09$$

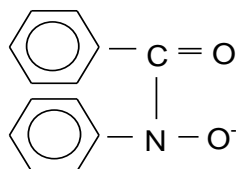
$$\lg K_D = \lg K(HL \leftrightarrow HL (CHCl_3)) = 2,97$$

(реагенти з надкресленими формулами - у розчиннику $CHCl_3$)

$$Cu^{2+} \quad \lg K_{ex} = \lg K(Cu^{2+} + 2 \overline{HL} \leftrightarrow \overline{CuL_2} + 2 H^+) = 0,87 \{I=0,1\}$$

$$Ni^{2+} \quad \lg K_{ex} = \lg K(Ni^{2+} + 2 \overline{HL} \leftrightarrow \overline{NiL_2} + 2 H^+) = -4,3 \{I=0,1\}$$

бензоілфенілгідроксиламін;
ліганд $C_{13}H_{10}NO_2^-$, Bph^- ,
бензоілфеніл-
гідроксиламінат-іон



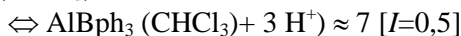
$$H^+ \quad \lg K_{H1} = \lg K(Bph^- + H^+ \leftrightarrow HBph) = 8,14 \{I=0,1\}$$

$$\lg K_D = \lg K(HBph \leftrightarrow HBph (CCl_4)) = 2,23,$$

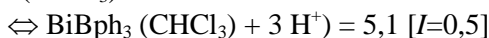
$$\lg K_D = \lg K(HBph \leftrightarrow HBph (C_6H_6)) = 1,65 \{I=1,0\}$$

$$\lg K_D = \lg K(HBph \leftrightarrow HBph (CHCl_3)) = 2,33 \{I=0,1\}$$

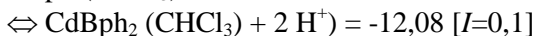
$$Al^{3+} \quad \lg K_{ex} = \lg K(Al^{3+} + 3 HBph (CHCl_3) \leftrightarrow$$



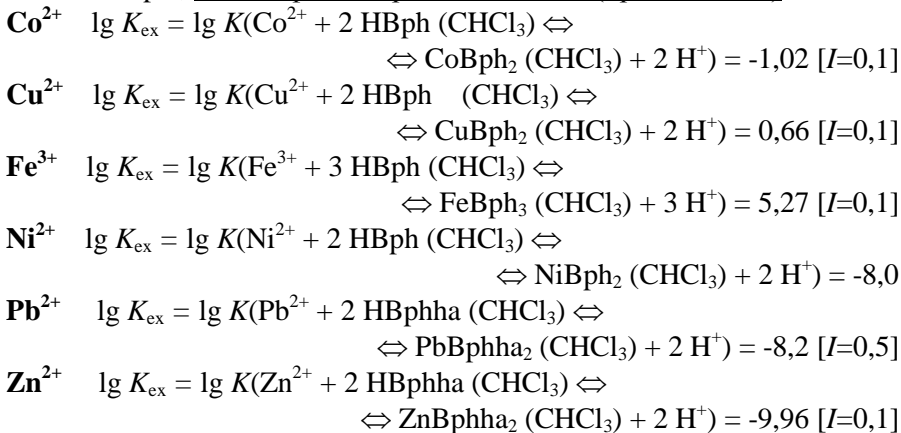
$$Bi^{3+} \quad \lg K_{ex} = \lg K(Bi^{3+} + 3 HBph (CHCl_3) \leftrightarrow$$



$$Cd^{2+} \quad \lg K_{ex} = \lg K(Cd^{2+} + 2 HBph (CHCl_3) \leftrightarrow$$

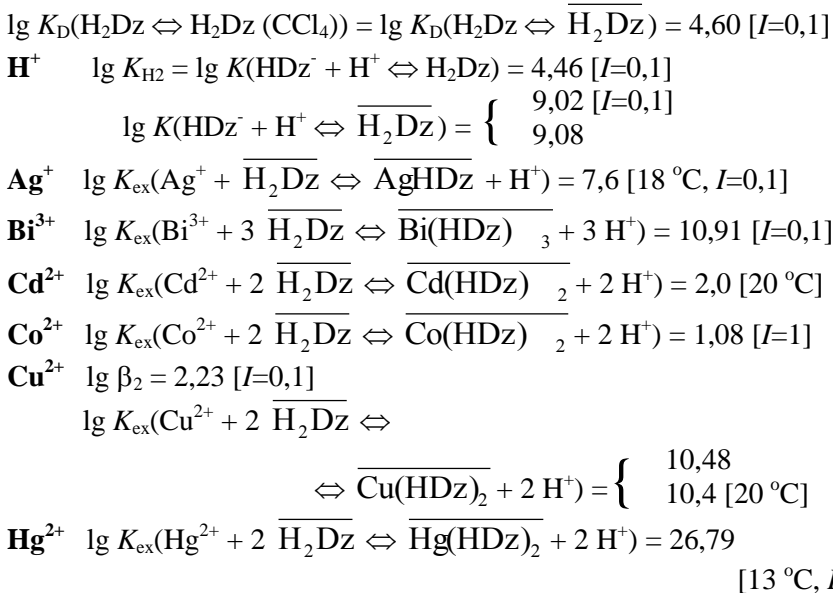


Bph⁻, бензоілфенілгідроксіамінат-іон (продовження)



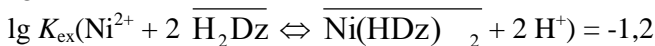
C₁₃H₁₂N₄S, C₆H₅-N=N-(C=S)-(NH)-(NH)-C₆H₅, дифенілтіокарбазон (дитизон); ліганд C₁₃H₁₀N₄S²⁻, Dz²⁻, дифенілтіокарбазонат-іон (дитизонат-іон),

реагенти з надкресленими формулами - у розчиннику CCl₄.

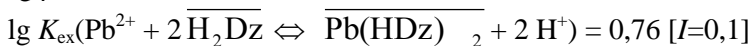


Dz²⁻, дифенілтіокарбазонат-іон, дитизонат-іон
(продовження)

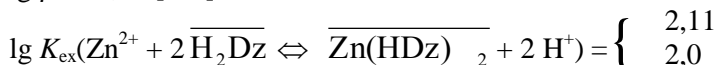
Ni²⁺ lg β₁ = 5,83 [I=0,1]



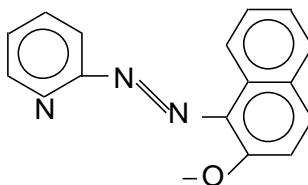
Pb²⁺ lg β₂ = 15,2 [I=0,1]



Zn²⁺ lg β₁ = 7,75 [I=1]



C₁₅H₁₁N₃O
1-(2-піридилазо)-2-
нафтол, ПАН;
 ліганд, Pan⁻,
1-(2-піридилазо)-2-
нафтолат-іон



H⁺ lg K_{H1} = lg K(Pan⁻ + H⁺ ⇌ HPan) = 9,1 [~33 °C, I = 0,1]

lg K_{H2} = lg K(HPan + H⁺ ⇌ H₂Pan⁺) = 3,0 [~33 °C, I = 0,1]

lg K_D = lg K(HPan ⇌ HPan (CHCl₃)) = 5,4

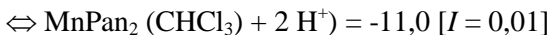
lg K_D = lg K(HPan ⇌ HPan (CCl₄)) = 4,0

Cd²⁺ lg K_{ex} = lg K(Cd²⁺ + 2 HPan (CHCl₃) ⇌



Те ж з неводною фазою CCl₄, lg K_{ex} = -7,4

Mn²⁺ lg K_{ex} = lg K(Mn²⁺ + 2 HPan (CHCl₃) ⇌

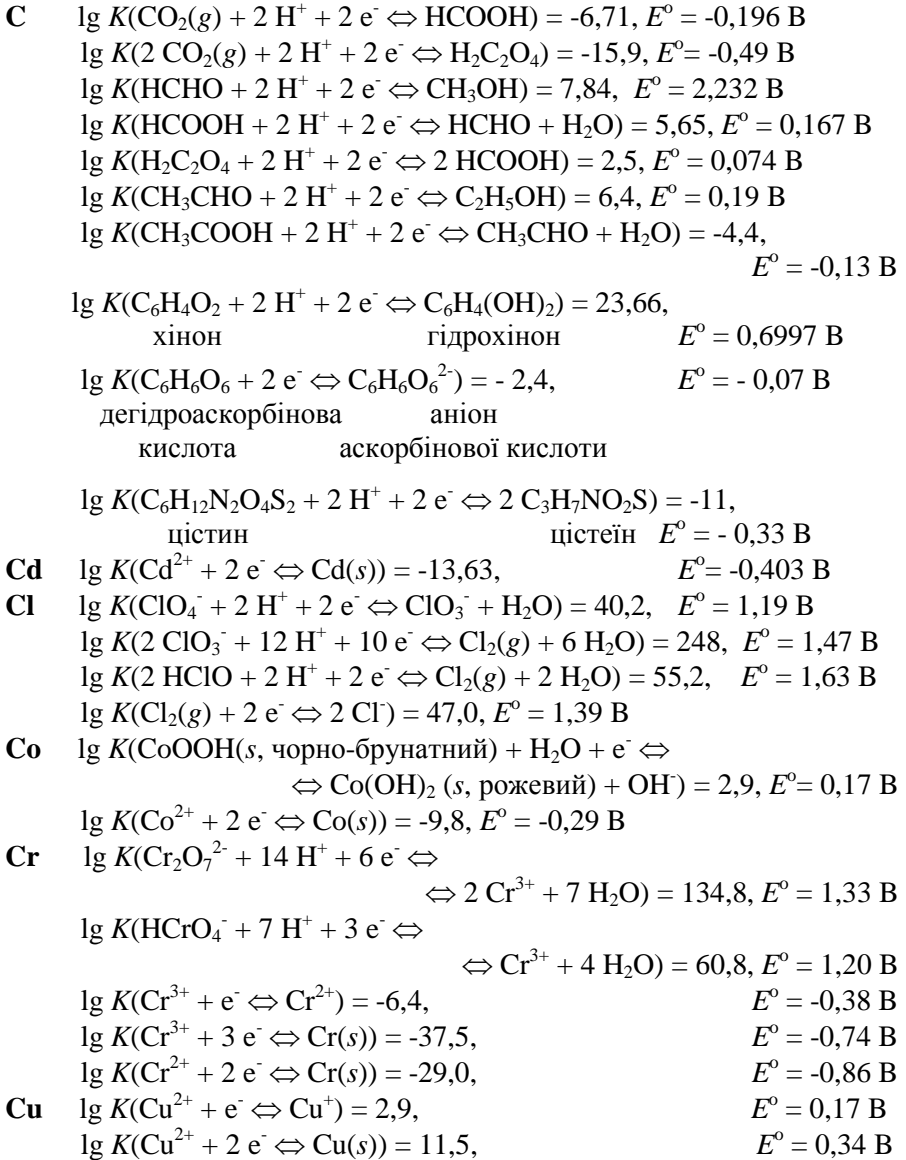


Те ж з неводною фазою CCl₄, lg K_{ex} = -9,8 [I = 0,01]

Zn²⁺ lg K_{ex} = lg K(Zn²⁺ + 2 HPan (CHCl₃) ⇌



Відновні напівреакції (продовження)



Відновні напівреакції (продовження)

- N** $\lg K(2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}) = 27,2, E^\circ = 0,80 \text{ B}$
 $\lg K(\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 31,6, E^\circ = 0,94 \text{ B}$
 $\lg K(\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}) = 17,0, E^\circ = 1,0 \text{ B}$
 $\lg K(2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}) = 53,8, E^\circ = 1,58 \text{ B}$
 $\lg K(\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}) = 45,6, E^\circ = 1,35 \text{ B}$
 $\lg K(\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow 2 \text{NH}_3\text{OH}^+) = -63,2, E^\circ = -1,87 \text{ B}$
 $\lg K(\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow 2 \text{NH}_4^+) = 42,9, E^\circ = 1,27 \text{ B}$
- Ni** $\lg K(\text{Ni}(\text{OH})_4(\text{s}, \text{чорний}) + \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}, \text{чорний}) + \text{OH}^-) = 10, E^\circ = 0,6 \text{ B}$
 $\lg K(\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}, \text{чорний}) + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}) = 35,2, E^\circ = 2,08 \text{ B}$
 $\lg K(\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}, \text{чорний}) + \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}, \text{зелений}) + \text{OH}^-) = 8,1, E^\circ = 0,48 \text{ B}$
 $\lg K(\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ni}(\text{s})) = -8,45, E^\circ = -0,25 \text{ B}$
- O** $\lg K(\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}) = 70,0, E^\circ = 2,07 \text{ B}$
 $\lg K(\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \Leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}) = 83,1, E^\circ = 1,229 \text{ B}$
 $\lg K(\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}) = 59,8, E^\circ = 1,77 \text{ B}$
- P** $\lg K(\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}) = -9,4, E^\circ = -0,28 \text{ B}$
 $\lg K(\text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = -16,9, E^\circ = -0,50 \text{ B}$
 $\lg K(\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow (1/4)\text{P}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}) = -8,6, E^\circ = -0,51 \text{ B}$
 $\lg K(\text{P}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{H}_2\text{P}_4(\text{g})) = -12, E^\circ = -0,35 \text{ B}$
 $\lg K((1/4)\text{P}_4(\text{s}, \text{білий}) + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{PH}_3(\text{g})) = 3,0, E^\circ = 0,06 \text{ B}$
- Pb** $\lg K(\text{PbO}_2(\text{s}, \text{брунатний}) + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}) = 49,19, E^\circ = 1,455 \text{ B}$
 $\lg K(\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Pb}(\text{s})) = -4,3, E^\circ = -0,126 \text{ B}$

Відновні напівреакції (продовження)

- S** $\lg K(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}) = 68, E^\circ = 2,0 \text{ В}$
 $\lg K(\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}) = 5,7, E^\circ = 0,17 \text{ В}$
 $\lg K(2 \text{SO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}) = 27,0,$
 $E^\circ = 0,405 \text{ В}$
 $\lg K(\text{SO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow \text{S}(s) + 2 \text{H}_2\text{O}) = 30,4, E^\circ = 0,45 \text{ В}$
 $\lg K(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3, E^\circ = 0,09 \text{ В}$
 $\lg K(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{S}(s) + 3 \text{H}_2\text{O}) = 34, E^\circ = 0,5 \text{ В}$
 $\lg K((\text{SCN})_2 + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{SCN}^-) = 26, E^\circ = 0,77 \text{ В}$
 $\lg K(\text{S}(s) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(g)) = 4,7, E^\circ = 0,141 \text{ В}$
 $\lg K(\text{S}(s, \text{ромбічна}) + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-}) = -16,5, E^\circ = -0,48 \text{ В}$
 $\lg K(n \text{S}(s) + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{S}_n^{2-}) = -15,7, E^\circ = -0,46 \text{ В} (n=1)$
 $-16,6, E^\circ = -0,46 \text{ В} (n=2)$
 $-15,4, E^\circ = -0,45 \text{ В} (n=3)$
 $-12,1, E^\circ = -0,36 \text{ В} (n=4)$
 $-11,5, E^\circ = -0,34 \text{ В} (n=5)$
 $-12,1, E^\circ = -0,36 \text{ В} (n=6)$
- Sb** $\lg K((1/2)\text{Sb}_2\text{O}_5(s) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow$
 $\quad \quad \quad \leftrightarrow (1/2)\text{Sb}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2\text{O}) = 23, E^\circ = 0,69 \text{ В}$
 $\lg K((1/2)\text{Sb}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \leftrightarrow$
 $\quad \quad \quad \leftrightarrow \text{Sb}(s) + (3/2) \text{H}_2\text{O}) = 7,6, E^\circ = 0,15 \text{ В}$
- $\lg K(\text{Sb}(s) + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{SbH}_3(g)) = -26, E^\circ = -0,51 \text{ В}$
- Sn** $\lg K(\text{Sn(IV)} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn(II)}) = 4,87, E^\circ = 0,144 \text{ В}$
 $[c(\text{HCl}) = 0,53 \text{ моль/л, в ЗДМ підставляємо загальні}$
 $\text{концентрації Sn певного окисного стану}]$
- Sr** $\lg K(\text{Sr}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Sr}(s)) = -97,7, E^\circ = -0,14 \text{ В}$
- Zn** $\lg K(\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}(s)) = -25,78, E^\circ = -0,7628 \text{ В}$

Індикатори

(а) кислотно-основні індикатори

Бромкрезоловий синій, L (синій) → HL⁺ (жовтий):

$$\lg K_H = \begin{cases} 4,80 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 4,50 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

Бромтимоловий синій, L (синій) → HL⁺ (жовтий):

$$\lg K_H = \begin{cases} 7,19 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 6,9 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

Бромфеноловий синій, L (синій) → HL⁺ (жовтий):

$$\lg K_H = \begin{cases} 4,06 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 3,75 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

Метилловий червоний, L⁻ (жовтий) → HL (червоний):

$$\lg K_H = \begin{cases} 5,00 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 5,00 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

Метилловий оранжевий, L⁻ (жовтий) → HL (червоний):

$$\lg K_H = \begin{cases} 3,46 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 3,46 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

Тимоловий синій, L²⁻ (синій) → HL⁻ (жовтий) → H₂L
(червоний):

$$\lg K_{1H} = \begin{cases} 9,01 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 8,90 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,1] \end{cases}$$
$$\lg K_{2H} = \begin{cases} 1,65 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,05] \\ 1,65 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

Тимолфталеїн,

L⁻ (блакитний) → HL (безбарвний): $\lg K_H \approx 9,7$

Феноловий червоний, L²⁻ (червоний) → HL⁻ (жовтий):

$$\lg K_H = \begin{cases} 7,92 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 7,6 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

Фенолфталеїн, L⁻ (пурпуровий) → HL (безбарвний):

$$\lg K_H \approx 9,53$$

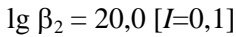
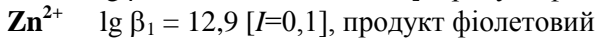
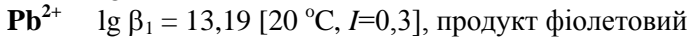
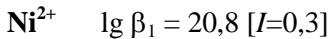
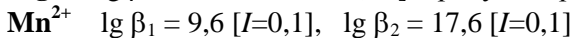
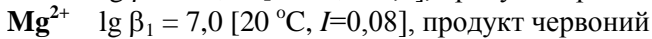
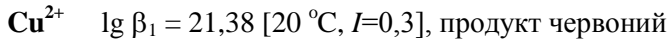
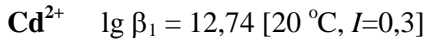
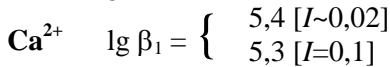
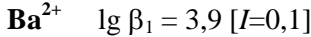
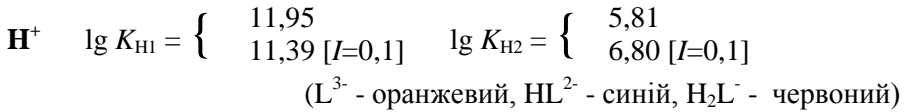
Хлорфеноловий червоний,

L²⁻ (пурпуровий) → HL⁻ (жовтий):

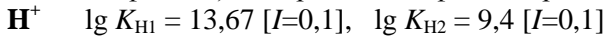
$$\lg K_H = \begin{cases} 6,15 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,01] \\ 5,9 [20\text{ }^\circ\text{C}, I=0,5] \end{cases}$$

(b) металохромні індикатори

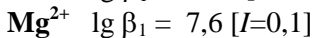
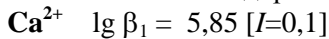
Еріохром чорний Т, 3-гідрокси-4-(1'-гідрокси-2'-нафтілазо)-
8-нітронафталін-1-сульфо кислота, H_3L



Кальконкарбонова кислота, кальцес, 1-(2-гідрокси-4-сульфо-1-
нафтілазо)-2-гідрокси-3-нафталінкарбонова кислота, H_4L

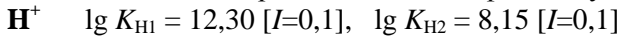


L^{4-} - блідорожевий, HL^{3-} - синій, H_2L^{2-} - червоно-фіолетовий

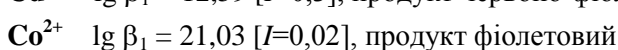
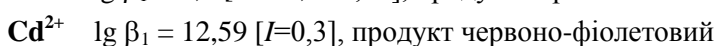
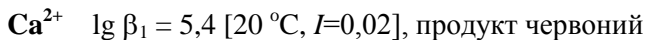
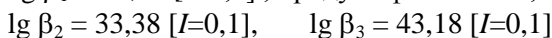
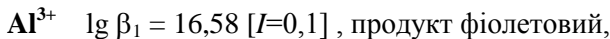


Кальмагіт,

3'-метил-6'-гідроксibenзазо-2-нафтол-4-сульфо кислота, H_3L



L^{3-} - червоний, HL^{2-} - синій, H_2L^- - червоний



Кальмагіт (продовження)

- Cu²⁺** $\lg \beta_1 = 21,38$ [20 °C, I=0,02], продукт червоний
- Mg²⁺** $\lg \beta_1 = 8,1$ [I=0,1], продукт червоно-фіолетовий
- Ni²⁺** $\lg \beta_1 = 21,63$ [I=0,3], продукт червоно-фіолетовий
- Pb²⁺** $\lg \beta_1 = 12,90$ [I=0,3], продукт червоно-фіолетовий
- Zn²⁺** $\lg \beta_1 = 12,52$ [I=0,1],
 продукт червоно-фіолетовий; $\lg \beta_2 = \begin{cases} 20,23 & [I=0,1] \\ 19,57 & \end{cases}$

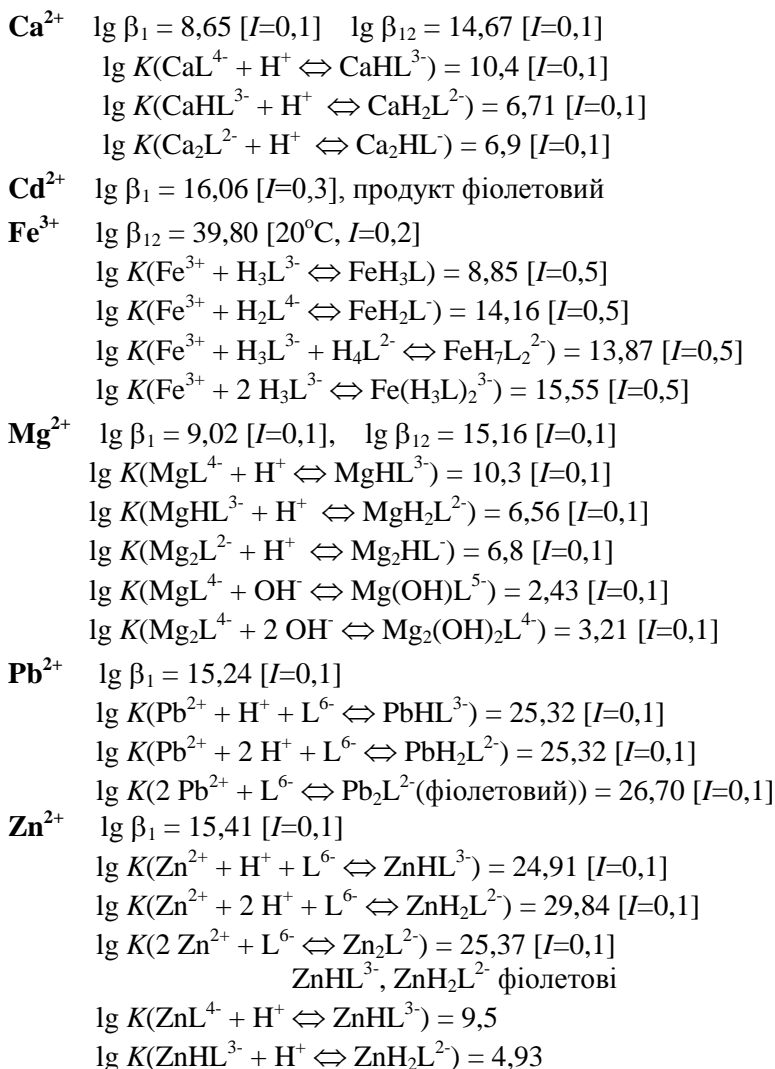
Кальцеїн, флуорексон, 6-гідрокси-2,7-біс(N,N-біс-карбометил-3-оксо-9-(2'-карбофеніл-3Н-ксантон-9-іл, H₆L

- H⁺** $\lg K_{H1} > 12,0$ [I=0,1] $\lg K_{H2} = 10,5$ [I=0,1]
 $\lg K_{H3} = 9,0$ [I=0,1] $\lg K_{H4} = 5,4$ [I=0,1] $\lg K_{H5} < 4$ [I=0,1]
- Cu²⁺** $\lg K(\text{Cu}^{2+} + \text{H}_4\text{L}^{2-} + \text{H}_3\text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{H}_4\text{L})(\text{H}_3\text{L})^{3-}) = 10,4$ [I=0,1]
 $\lg K(\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^{4-} \leftrightarrow \text{CuH}_2\text{L}^{2-}) = 8,3$ [I=0,1]
 $\lg K(2 \text{Cu}^{2+} + \text{L}^{6-} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{L}^{2-}) = 28,9$ [I=0,1]

Ксиленоловий оранжевий, 5,5'-біс[N,N-біс-(карбоксиметил)аміно]метил-4'-гідрокси-3,3'-диметилфуксон-2"-сульфо кислота, H₆L

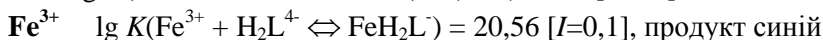
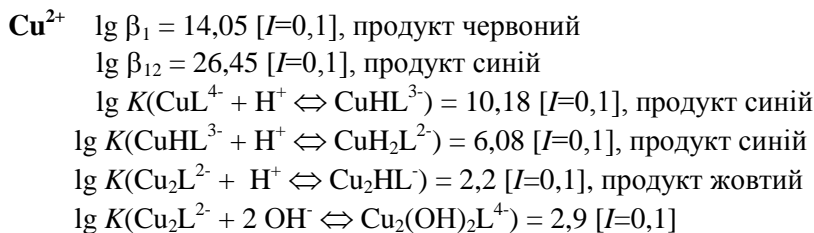
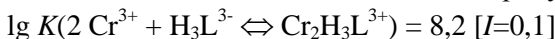
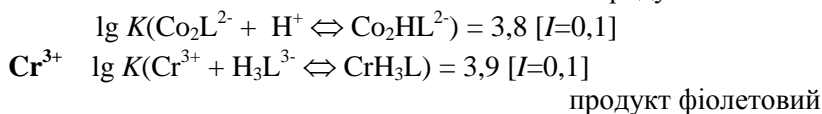
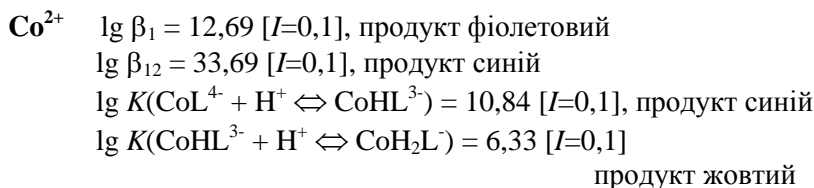
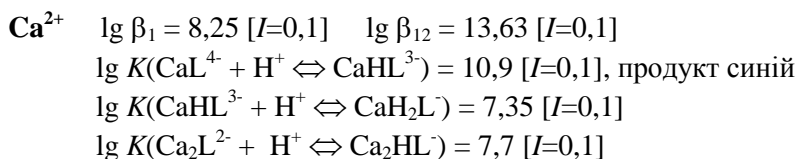
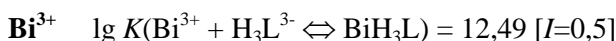
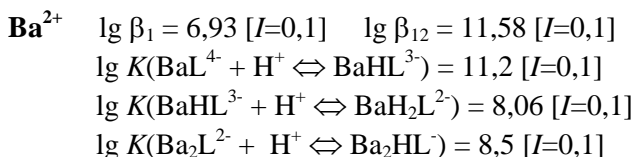
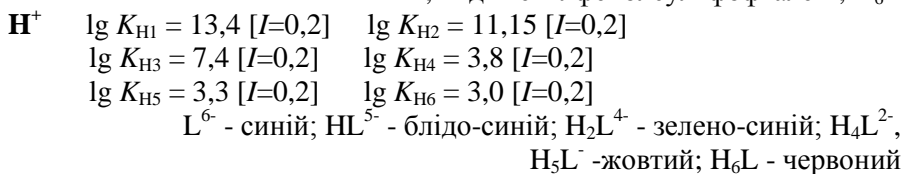
- H⁺** $\lg K_{H1} = 12,28$ [20 °C, I=0,2] $\lg K_{H2} = 10,46$ [20 °C, I=0,2]
 $\lg K_{H3} = 6,4$ [20 °C, I=0,2] $\lg K_{H4} = 3,23$ [20 °C, I=0,2]
 $\lg K_{H5} = 2,58$ [20 °C, I=0,2] $\lg K_{H6} = -1,09$ [20 °C, I=0,2]
 $\lg K_{H7} = -1,74$ [20 °C, I=0,2]
 L⁶⁻, HL⁵⁻, H₂L⁴⁻ - червоні, H₃L³⁻, H₄L²⁻, H₅L⁻ - жовті
- Ba²⁺** $\lg \beta_1 = 6,67$ [I=0,1] $\lg \beta_{12} = 11,24$ [I=0,1]
 $\lg K(\text{BaL}^{4-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{BaHL}^{3-}) = 10,5$ [I=0,1]
 $\lg K(\text{BaHL}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{BaH}_2\text{L}^{2-}) = 7,54$ [I=0,1]
 $\lg K(\text{Ba}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ba}_2\text{HL}^-) = 8,0$ [I=0,1]
- Bi³⁺** $\lg K(\text{Bi}^{3+} + \text{H}_3\text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{BiH}_3\text{L}) = 9,80$ [I=0,1]
 $\lg K(\text{Bi}^{3+} + 2 \text{H}_3\text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{Bi}(\text{H}_3\text{L})_2^{3-}) = 15,53$ [I=0,1]
 $\lg \beta_{22} = 75,6$ [20 °C, I=0,2], продукти червоно-фіолетові

Ксиленоловий оранжевий (продовження)

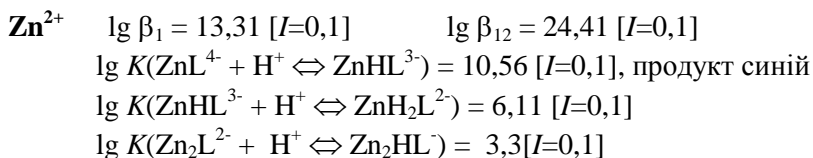
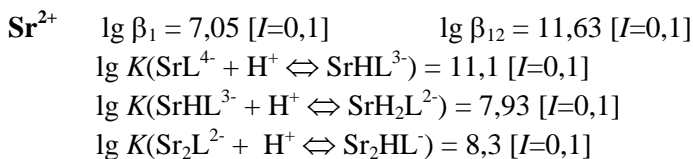
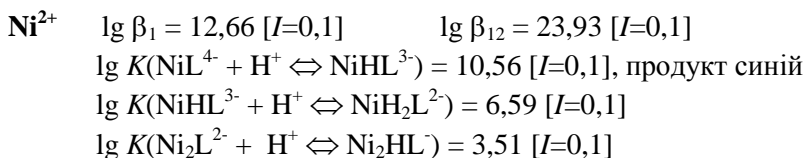
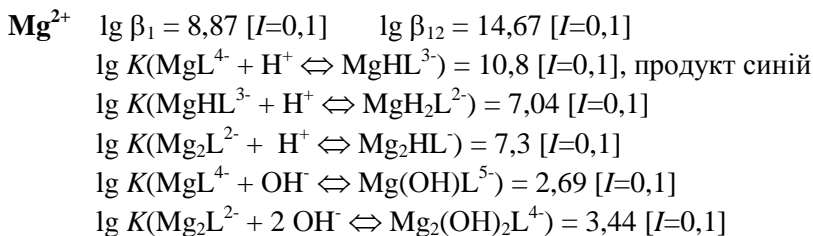


Метилтимоловий синій, 3',3''-{біс[біс(карбоксиметил)аміно]метил}-
5',5''-діізопропіл-

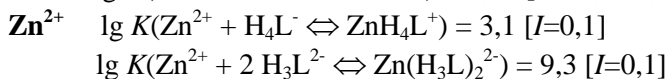
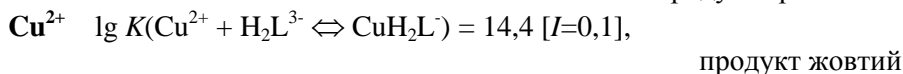
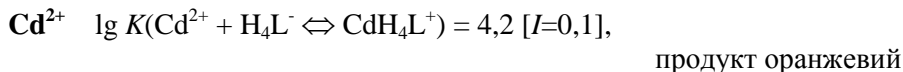
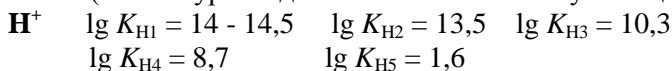
2',2''-диметилфенолсульфогалеїн, H₆L



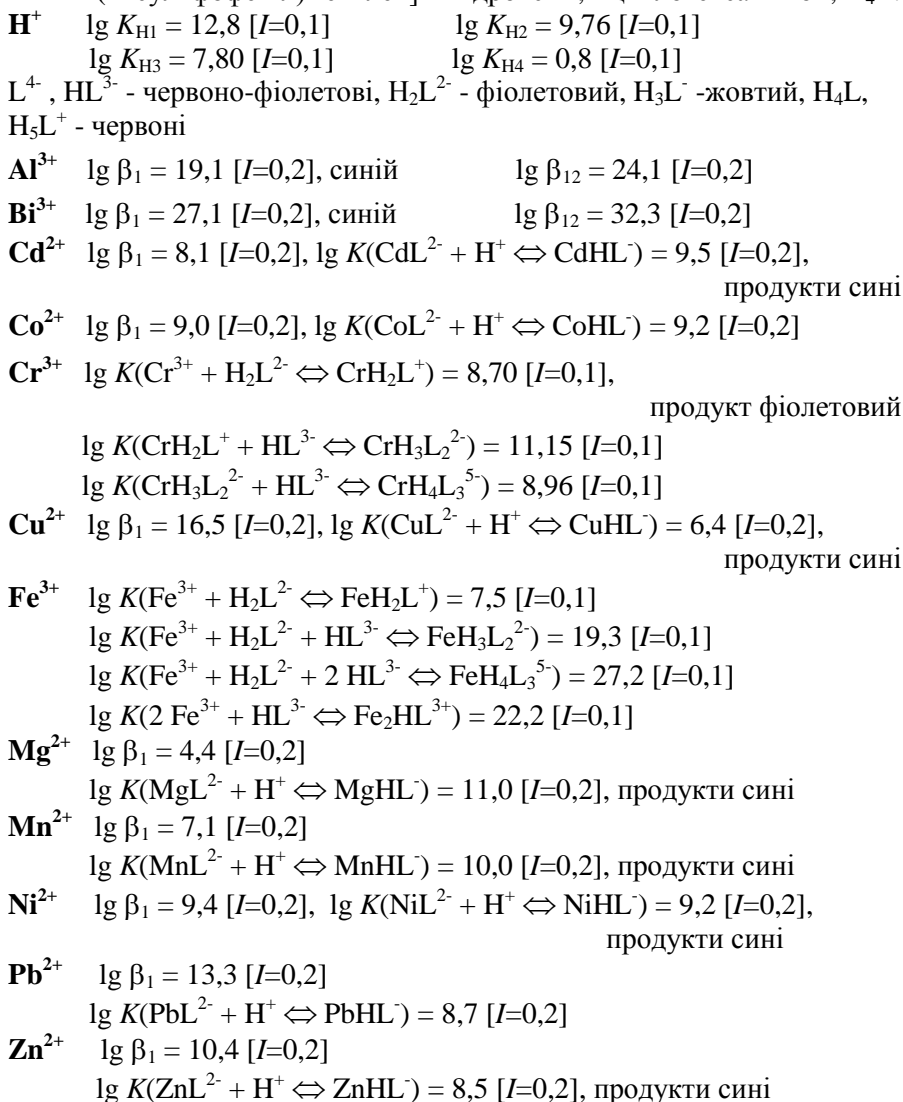
Метилтимоловий синій, H₆L, (продовження)



Мурексид, 5,5'-нітрилодидбарбітурова кислота, H₅L
(часто мурексидом називають амонієву сіль цієї кислоти):



Пірокатехіновий фіолетовий, 4[3,4-дигідроксифеніл-(2'-сульфофеніл)метилен]-2-гідрокси-1,4-циклогексан-1-он, H_4L :



(с) окисно-відновні індикатори

(у позначеннях нижче Ox - окиснена, Red - відновлена
форми індикатора)

9,10-антрахінондисульфонат →

→ 9,10-антрагідрохінондисульфонат

$$\lg K(\text{Ox}^{2-} + 2 e^- \leftrightarrow \text{Red}^{4-}) = -10,9, E^0 = -0,32 \text{ В};$$

для Ox²⁻: $\lg K_{\text{H1}} \text{ та } \lg K_{\text{H2}} < 0$,

для Red⁴⁻: $\lg K_{\text{H1}} = 10,52, \lg K_{\text{H2}} = 8,1, \lg K_{\text{H3}} \text{ та } \lg K_{\text{H4}} < 0$.

Варіаміновий синій → лейковаріаміновий синій

$$\lg K(\text{Ox} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{Red}) = 24,8, E^0 = 0,73 \text{ В};$$

для Ox: $\lg K_{\text{H1}} = 6,6$; для Red: $\lg K_{\text{H1}} = 5,9$.

2,6-дихлорфенол-індофенол → лейкодихлорфенол-індофенол

$$\lg K(\text{Ox}^- + \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{Red}^{2-}) = 11,2, E^0 = 0,33 \text{ В};$$

для Ox⁻: $\lg K_{\text{H1}} = 5,7$; для Red²⁻: $\lg K_{\text{H1}} = 10,13, \lg K_{\text{H2}} = 7,0$.

Зелений Біндшелдера, Ox⁺ - це $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

Red - це $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

$$\lg K(\text{Ox}^+ + \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{Red}) = 14,7, E^0 = 0,434 \text{ В};$$

для Ox⁺: $\lg K_{\text{H1}} = 3,27$; для Red²⁻: $\lg K_{\text{H1}} = 6,46, \lg K_{\text{H2}} = 5,1$.

Індигодисульфонат → лейкоіндигодисульфонат

$$\lg K(\text{Ox}^{2-} + \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{Red}^{3-}) = 2,52, E^0 = 0,074 \text{ В};$$

для Red³⁻: $\lg K_{\text{H1}} = 7,44$.

Метиленовий синій → лейкометиленовий синій

$$\lg K(\text{Ox}^+ + \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{Red}) = 7,6, E^0 = 0,22 \text{ В};$$

для Red²⁻: $\lg K_{\text{H1}} = 5,85, \lg K_{\text{H2}} = 4,52$.

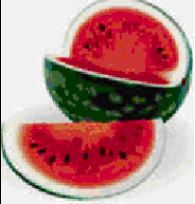









ЗМІСТ Додатку 1

<u>Вибрані логарифми констант рівноваг</u>	349
Неорганічні ліганди	
ОН ⁻ , гідроксид-іон	349
As(OH) ₄ ⁻ , арсеніт-іон	352
AsO ₄ ³⁻ , арсенат-іон	355
B(OH) ₄ ⁻ , борат-іон	355
Br ⁻ , бромід-іон	356
CN ⁻ , ціанід-іон	356
SCN ⁻ , тіоціанат-іон	357
CO ₃ ²⁻ , карбонат-іон	358
Cl ⁻ , хлорид-іон	359
CrO ₄ ²⁻ , хромат-іон	360
F ⁻ , фторид-іон	362
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , гексацианоферат (II)-іон	362
Fe(CN) ₆ ³⁻ , гексацианоферат (III)-іон	364
H ₂ , водень	364
Hg(SCN) ₄ ²⁻ , тетрароданомеркурат (II)-іон	364
I ⁻ , іодид-іон	364
IO ₃ ⁻ , іодат-іон	364
NH ₃ , аміак	365
H ₂ N-NH ₂ , гідразин	365
NH ₂ OH, гідроксиламін	365
NO, оксид азоту (II)	365
NO ₂ ⁻ , нітрит-іон	365
NO ₃ ⁻ , нітрат-іон	365
O ₂ , кисень	366
H ₂ O ₂ , пероксид водню; HO ₂ ⁻ , гідропероксо-іон	366
PO ₄ ³⁻ , фосфат-іон	366
S ²⁻ , сульфід-іон	368
S ₂ ²⁻ , дисульфід-іон	370
S ₂ O ₃ ²⁻ , тіосульфат-іон	370
SO ₃ ²⁻ , сульфит-іон	370
SO ₄ ²⁻ , сульфат-іон	371
H ₂ SiO ₄ ²⁻ , силікат-іон	372
Органічні ліганди: аміни	371
C ₂ H ₇ NO, H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -OH, 2-аміноетанол	371
C ₂ H ₈ N ₂ , H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ , Еп, етилендіамін	373

$C_6H_{18}N_4$, Trien, триетилентетрамін	374
C_9NH_6-OH , 8-гідроксихінолін (оксин); $C_9NH_6-O^-$, 8-гідроксихінолінат (оксинат)	374
$NC_5H_4-C_5H_4N$, Віру, біпіридил	377
$C_{12}H_8N_2$, Phen, о-фенантролін	378
Органічні ліганди: кислоти	377
$HCOOH$, мурашина кислота; $HCOO^-$, форміат	377
$(COOH)_2$, щавелева кислота; $(COO^-)_2$, оксалат	379
CH_3COOH , оцтова кислота; CH_3COO^- , ацетат	380
$HOOC-(CH_2)_2-COOH$, янтарна кислота; $^-OOC-(CH_2)_2-COO^-$, сукцинат	381
$HOOC-(CH(OH))_2-COOH$, винна кислота; $^-OOC-(CH(OH))_2-COO^-$, тартрат	382
$C_6H_6O_6$ – дегідроаскорбінова кислота; $C_6H_5O_6^{3-}$, дегідроаскорбінат	382
$C_6H_8O_6$ – L-аскорбінова кислота; $C_6H_6O_6^{2-}$, аскорбінат	382
$C_3H_4(OH)(COOH)_3$, цитринова кислота;	
$C_3H_4(OH)(COO)_3^{3-}$, цитрат	383
$C_6H_4(OH)(COOH)$, саліцилова кислота;	
$C_6H_4(OH)(COO)^{2-}$, саліцилат	384
$HO_3S-C_6H_3(OH)(COOH)$, SsI^{3-} , сульфосаліцилова кислота; $O_3S-C_6H_3(O)(COO)^{3-}$, сульфосаліцилат	385
$C_6H_4(COOH)_2$ - о-фталева кислота;	
$C_6H_4(COO)_2^{2-}$, о-фталат	385
Органічні ліганди: амінокислоти	385
H_2N-CH_2-COOH , амінооцтова кислота (гліцин); $H_2N-CH_2-COO^-$, аміноацетат	385
$H_3C-CH(NH_2)-COOH$, L-2-амінопропіонова кислота (аланін); $H_3C-CH(NH_2)-COO^-$, амінопропіонат	386
$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, L-аміноянтарна (аспартинова) кислота;	
$^-OOC-CH_2-CH_2(NH_2)-COO^-$, аміносукцінат	387
$H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$, гліцилгліцин;	
$H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COO^-$, гліцилгліцінат ($HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$, етилен- діамінтетраоцтова кислота; $Edta^{4-}$, етилендіа- мінтетраацетат («трилонат»-іон)	389

Інші органічні ліганди: оксими, тіоли, тощо	391
$\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$, тіосечовина	391
$\text{H}_2\text{N-(C=S)-NH-NH}_2$, тіосемікарбазид	392
$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$, гліцерин	392
$\text{H}_3\text{C-C(=NOH)-C(=NOH)-CH}_3$, диметилгліоксим; Dm^{2-} , диметилгліоксимат	393
$\text{CH}_3\text{-(C=O)-CH}_3\text{-(C=O)-CH}_3$, ацетилацетон; Acac^- , ацетилацетонат	393
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-(CS)-SH}$, диетилдитіокарбамінова кислота; диетилдитіокарбамінат	395
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-(N=O)-OH}$, N-нітрозобенілгідроксиламін (купферон); купферонат	396
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$, фенол; фенолят	397
$\text{O=N-C}_{10}\text{H}_6\text{-OH}$, 1-нітрузо-2-нафтол; 1-нітрузо-2-нафтолат	397
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-N(OH)-C}_6\text{H}_5$, бензоїлфенілгідроксиламін; бензоїлфенілгідроксиламінат	397
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-(C=S)-(NH)-(NH)-C}_6\text{H}_5$, дифенілтіокарбазон (дитизон); дитизонат	398
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N-N=N-C}_{10}\text{H}_6\text{-OH}$, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, ПАН; 1-(2-піридилазо)-2-нафтолат	399
Відновні напівреакції	400
Індикатори	405
(а) кислотно-основні індикатори	405
(б) металохромні індикатори	406
(с) окисно-відновні індикатори	412

Додаток 2. Нітрати в овочах, мг/кг, Діапазон охоплює способи вирощування: від екологічно чистого особистого городу до технологічного вирощування з застосуванням мінеральних добрив

<p>Кавун 20 - 200</p>  <p>ГДК=45</p>	<p>Кабачок 200 - 650</p>  <p>ГДК=400</p>	<p>Щавель 200 -1300</p>  <p>ГДК=1200</p>
<p>Помідор 20 - 150</p>  <p>ГДК=60</p>	<p>Картошка 40- 1400</p>  <p>ГДК=1200</p>	<p>Цибуля зел 40-420</p>  <p>ГДК=400</p>
<p>Огірки 20 - 650</p>  <p>ГДК=200</p>	<p>Горох 20 - 80</p>  <p>ГДК= 40</p>	<p>Часник 10 - 320</p>  <p>ГДК= 90</p>
<p>Перець солодкий 10 - 250</p>  <p>ГДК=200</p>	<p>Морква 150 - 950</p>  <p>ГДК=300</p>	<p>Кріп 400-2000</p>  <p>ГДК=1500</p>

Розчинність кислот, основ і солей у воді

ІОНИ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	H	H	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	P	H	H	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

Електрохімічний ряд напруг / ряд активності металів

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

активність зменшується →

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Юрченко Олег Іванович
Бугаєвський Олександр Анатолійович
Дрозд Анатолій Васильович
Мельник Віктор Васильович
Холін Юрій Валентинович

Аналітична хімія. Загальні положення.
Рівноваги. Якісний та кількісний аналіз

Навчальний посібник
Редактор І. Ю. Агаркова
Комп'ютерне верстання
Макет обкладення І. М. Дончик

Формат **60×84 1/16**

Умов. друк. арк. ____ Тираж ____ зам. № 57/12.

Видавець і виготовлювач

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
61022, Харків, пл. Свободи, 4

Свідоцтво суб'кта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

Тел. 705-24-32