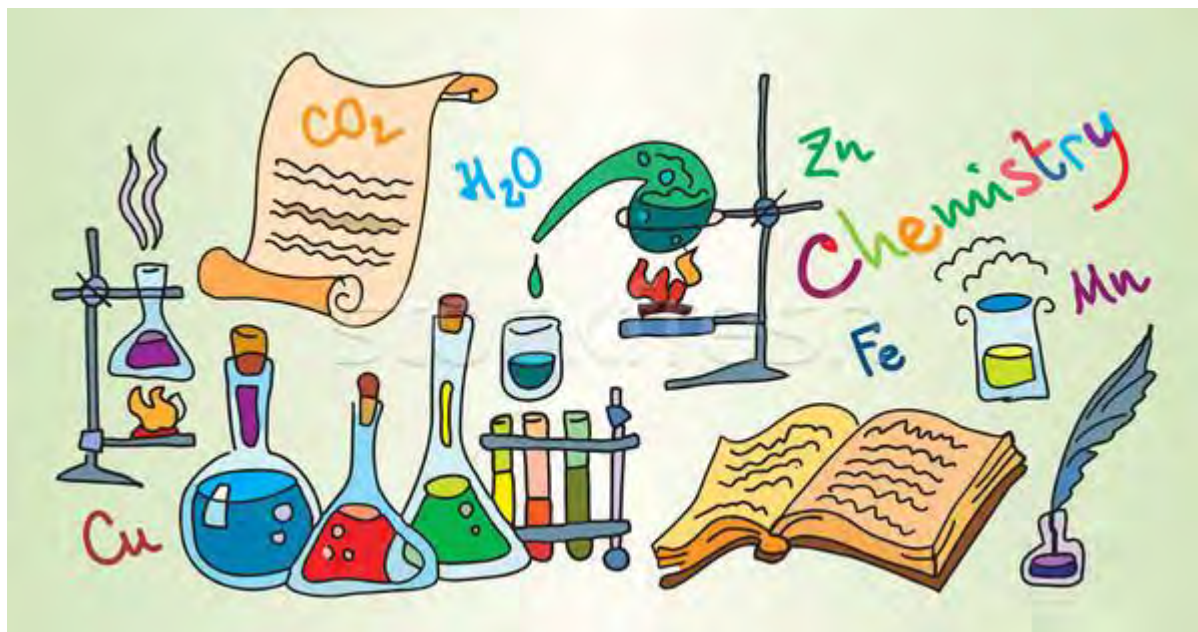


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Г. КОРОЛЕНКА

КАФЕДРА ХІМІЇ ТА МЕТОДИКИ ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ

ЛАБОРАТОРНИЙ ЗОШИТ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ



ПОЛТАВА - 2023

УДК 543(075.8)

*Затверджено на засіданні Вченої ради Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г. Короленка
(протокол №14 від 30 червня 2023 року)*

Укладачі:

кандидат педагогічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка
Стрижак Світлана Володимирівна

старший викладач кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка
Куленко Олена Анатоліївна

РЕЦЕНЗЕНТИ:

кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри біотехнології та хімії Полтавського державного аграрного університету
Крикунова Валентина Юхимівна.

кандидат педагогічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка
Криворучко Аліна Валеріївна.

Стрижак С.В., Куленко О.А.

Лабораторний зошит з аналітичної хімії : навчальний посібник. – Полтава: ПНПУ імені В. Г. Короленка, 2023. – 87 с.

Навчальний посібник містить матеріал для підготовки до лабораторних занять та самостійної роботи здобувачів освіти спеціальності 014.15 Середня освіта (Природничі науки): теоретичні питання для самостійної підготовки студентів, методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з кількісного і якісного аналізу, завдання для самостійної роботи, приклади розв'язування завдань, контрольні питання та список рекомендованої літератури для підготовки.

© Стрижак С.В., Куленко О.А. 2023

© Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка, 2023

Теми лабораторних занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денна форма навчання	Заочна форма навчання
Змістовий модуль 1. Якісний аналіз			
1	Теоретичні основи хімічного аналізу. Закон дії мас як теоретична основа якісного аналізу. Реакції і хід аналізу суміші першої та другої аналітичної групи катіонів	2	1
2	Типи хімічної взаємодії в хімічному аналізі. Реакції і хід аналізу суміші третьої аналітичної групи катіонів	2	1
3	Йонний добуток води. Обчислення рН розчинів кислот і основ. Реакції і хід аналізу суміші четвертої аналітичної групи катіонів	2	1
4	Буферні розчини. Реакції і хід аналізу суміші п'ятої аналітичної групи катіонів	2	1
5	Гідроліз солей. Реакції і хід аналізу суміші шостої аналітичної групи катіонів	2	1
6	Реакції осадження-розчинення. Реакції і хід аналізу суміші першої, другої та третьої аналітичної групи аніонів.	2	1
7	Аналіз твердої речовини (Контрольна задача)	2	
Разом за I модуль		14	5
Змістовий модуль 2. Кількісний аналіз			
16	Кількісний аналіз, ваги та зважування Гравіметричний аналіз. Визначення кристалізаційної води в барій хлориді. Визначення барію в кристалогідраті барію	1	1
18	Загальна характеристика титриметричного аналізу. Методи нейтралізації або кислотно-основного титрування	1	1
21	Визначення гідролітичної кислотності ґрунту. Контрольна задача	1	1
24	Окисно-відновне титрування. Перманганатометрія	1	
25	Йодометрія	1	
28	Комплексонометрія	1	
Разом за II модуль		6	3
Разом		20	8

Оформлення результатів здійснюється безпосередньо на занятті та закінчується вдома. Дані спостережень є відповідями на запитання роботи. Окрім того кожний дослід повинен бути описаний рівнянням реакції з розставленими коефіцієнтами та зазначеними продуктами реакцій.

Методичні рекомендації до самостійної роботи студентів

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денна форма навчання	Заочна форма навчання
1	Тема 1. Вступ.	8	10
2	Тема 2. Якісний аналіз катіонів і аніонів.	8	10
3	Тема 3. Закон дії мас як теоретична основа якісного аналізу.	8	10
4	Тема 4. Окисно-відновні процеси.	8	10
5	Тема 5. Кількісний аналіз. Гравіметричний (Ваговий) метод.	8	10
6	Тема 6. Об'ємний (титриметричний) аналіз	8	10
7	Тема 7. Метод нейтралізації (кислотно-основного титрування)	8	17
8	Тема 8. Методи окислення-відновлення (редоксиметрії)	8	17
9	Тема 9. Метод осадження	10	7
10	Тема 10. Комплексонометричний метод	10	7
	Підготовка до екзамену		
	Разом	84	108

Самостійна робота студентів здійснюється у процесі аудиторних занять (контрольні задачі) та у позааудиторний навчальний час (завдання для самостійної роботи, індивідуальне науково-дослідницьке завдання тощо) відповідно до робочої програми дисципліни.

До самостійної роботи студентів входять:

- опрацювання тексту (конспекту) лекції;
- поглиблене опрацювання програмових питань, винесених за допомогою рекомендованих джерел;
 - підготовка до лабораторних занять;
 - підготовка до модульного контролю (до виконання модульної контрольної роботи (МКР));
 - підготовка проектів, постерів, презентацій тощо;
 - виконання контрольних задач, розв'язання задач; проведення досліджень;
 - підготовка до екзамену.

Зразки розв'язків завдань з конкретної теми відповідно представлені у лабораторних роботах. Основні методики якісного та кількісного аналізу також представлені у лабораторних роботах. Для індивідуальне науково-дослідницьке завдання здійснює їх інтерпретацію відповідно до обраної теми дослідження.

Для виконання індивідуального науково-дослідницького завдання студент обирає тему дослідження.

Виконання індивідуального науково-дослідницького завдання складається з таких основних етапів:

- Постановка мети експерименту. Мета визначає, який результат необхідно отримати експериментатор у ході дослідження;
- Формування та обґрунтування гіпотези, яка лежить в основі експерименту. Гіпотеза – сукупність теоретичних положень, істинність яких підлягає перевірці;

- Планування експерименту у такій послідовності: вибір методики дослідження, відбір лабораторного обладнання та реактивів; складання плану експерименту та при необхідності зображення конструкції приладу, планування роботи після закінчення експерименту (утилізація реактивів, особливості миття посуду, тощо); виявлення джерела небезпеки (опис заходів обережності при виконанні експерименту); вибір форми запису результатів експерименту;

- Здійснення експерименту, фіксація спостережень та вимірювань;

- Аналіз, обробка та пояснення результатів експерименту: математична обробка, порівняння результатів експерименту з гіпотезою, пояснення процесів, які відбувались у ході експерименту, формулювання висновків, створення презентації;

- Рефлексія – усвідомлення та оцінювання експерименту на основі співставлення мети та результатів. При цьому доцільно з'ясувати чи всі операції по виконанню експерименту виконані на належному рівні.

Результати експериментального дослідження оформлюються у вигляді презентації та постеру, яка повинна відображати основні етапи роботи над дослідженням та одержані результати.

Критерії оцінювання самостійної роботи студентів

Модульний контроль

	Критерії
9-10	В повному обсязі володіє навчальним матеріалом, вільно самостійно та аргументовано його викладає, глибоко та всебічно розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань. Правильно вирішив усі завдання.
7-8	Достатньо повно володіє навчальним матеріалом, обґрунтовано його викладає, в основному розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань. Але при викладанні деяких питань не вистачає достатньої глибини та аргументації, допускаються при цьому окремі несуттєві неточності та незначні помилки. Правильно вирішив більшість завдань.
5-6	У цілому володіє навчальним матеріалом викладає його основний зміст під час відповідей, але без глибокого всебічного аналізу, обґрунтування та аргументації, допускаючи при цьому окремі суттєві неточності та помилки. Правильно вирішив половину завдань.
3-4	Не в повному обсязі володіє навчальним матеріалом. Фрагментарно, поверхово (без аргументації та обґрунтування) викладає його під час відповідей, недостатньо розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, допускаючи при цьому суттєві неточності, правильно вирішив меншість завдань.
1-2	Частково володіє навчальним матеріалом не в змозі викласти зміст більшості питань теми під час відповідей, допускаючи при цьому суттєві помилки. Правильно вирішив окремі завдання.
0	Не володіє навчальним матеріалом та не в змозі його викласти, не розуміє змісту теоретичних питань та практичних завдань. Не вирішив жодного завдання.

Критерії оцінювання самостійної роботи студентів

Завдання самостійної роботи

	Критерії
2	В повному обсязі володіє навчальним матеріалом, вільно самостійно та аргументовано його викладає під відповіді, глибоко та всебічно розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, використовуючи при цьому обов'язкову та додаткову літературу. Правильно вирішив усі завдання.
1,5	Достатньо повно володіє навчальним матеріалом, обґрунтовано

	його викладає під час відповідей, в основному розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, використовуючи при цьому обов'язкову літературу. Але при викладанні деяких питань не вистачає достатньої глибини та аргументації, допускаються при цьому окремі несуттєві неточності та незначні помилки. Правильно вирішив більшість завдань.
1	В цілому володіє навчальним матеріалом викладає його основний зміст під час відповідей, але без глибокого всебічного аналізу, обґрунтування та аргументації, без використання необхідної літератури допускаючи при цьому окремі суттєві неточності та помилки. Правильно вирішив половину завдань.
0,5	Не в повному обсязі володіє навчальним матеріалом. Фрагментарно, поверхово (без аргументації та обґрунтування) викладає його під час відповідей, недостатньо розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, допускаючи при цьому суттєві неточності, правильно вирішив меншість завдань.
0,25	Частково володіє навчальним матеріалом не в змозі викласти зміст більшості питань теми під час відповідей, допускаючи при цьому суттєві помилки. Правильно вирішив окремі завдання.
0	Не володіє навчальним матеріалом та не в змозі його викласти, не розуміє змісту теоретичних питань та практичних завдань. Не вирішив жодного завдання.

**Критерії оцінювання самостійної роботи студентів
Індивідуальне науково-дослідницьке завдання**

	Критерії
9-10	В повному обсязі володіє навчальним матеріалом, вільно самостійно та аргументовано розкриває суть дослідження та результати, глибоко та всебічно розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, використовуючи при цьому обов'язкову та додаткову літературу..
7-8	Достатньо повно володіє навчальним матеріалом, обґрунтовано викладає аргументовано розкриває суть дослідження та результати, в основному розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, використовуючи при цьому обов'язкову літературу. Але при викладанні деяких питань не вистачає достатньої глибини та аргументації, допускаються при цьому окремі несуттєві неточності та незначні помилки..
5-6	В цілому володіє навчальним матеріалом викладає суть дослідження та результати його основний але без глибокого всебічного аналізу, обґрунтування та аргументації, без використання необхідної літератури допускаючи при цьому окремі суттєві неточності та помилки.
3-4	Не в повному обсязі володіє навчальним матеріалом. Фрагментарно, поверхово (без аргументації та обґрунтування) викладає суть дослідження та результати недостатньо розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, допускаючи при цьому суттєві неточності.
1-2	Частково володіє навчальним матеріалом не в змозі викласти суть дослідження та результати, допускаючи при цьому суттєві помилки.
0	Не володіє навчальним матеріалом та не здійснив дослідження

Лабораторне заняття №1

Тема: Теоретичні основи хімічного аналізу. Реакції і хід аналізу суміші першої та другої аналітичної групи катіонів. Закон дії мас як теоретична основа якісного аналізу.

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички аналізу суміші першої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Предмет та задачі аналітичної хімії.
2. Якісний та кількісний аналіз.
3. Якісний аналіз: методи та способи його виконання.
4. Способи виконання аналітичних реакцій.
5. Умови виконання і чутливість аналітичних реакцій.
6. Рівновага в гомогенних системах.
7. Якісний аналіз катіонів.
8. Застосування закону дії мас до оборотних реакцій. Рівняння константи хімічної рівноваги. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
9. Зв'язок між ступенем та константою іонізації слабких електролітів. Закон розбавлення Оствальда. Зміщення іонних рівноваг. Дія однойменного іону.
10. Основні положення теорії сильних електролітів.
11. Активність та коефіцієнт активності. Іонна сила розчину.
12. Катіони II аналітичної групи. Реакції катіонів Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , умови їх виконання.
13. Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи.
14. Катіони I аналітичної групи K^+ , Na^+ , NH_4^+ , загальна характеристика, реакції катіонів I аналітичної групи.

Практична частина:

Реакції і хід аналізу суміші першої аналітичної групи катіонів

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

До першої аналітичної групи входять K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Калій і натрій входять у першу групу періодичної системи хімічних елементів Менделєєва Д. І. і володіють яскраво вираженими металічними властивостями. Їх іони мають закінчені восьмиелектронні оболонки. Більшість солей калію, натрію, амонію та їх гідроксиди добре розчиняються у воді. Гідроксиди калію і натрію – сильні луги, які у водних розчинах повністю іонізовані. Солі калію та натрію, утворені слабкими кислотами, піддаються гідролізу, а їх розчини мають $pH > 7$. А солі, які утворені сильними кислотами, не піддаються гідролізу, не

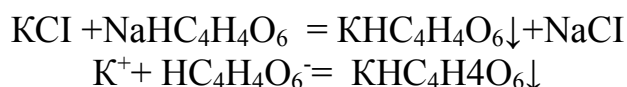
розчиняються у воді та мають нейтральну реакцію. Розчин амоніаку у воді (гідроксид амонію NH_4OH) – слабка основа. Солі, утворені ним і сильними кислотами, піддаються гідролізу, і, їх розчини мають $\text{pH} < 7$. На відміну від солей калію і натрію солі амонію розкладаються при нагріванні, а тому можуть бути видалені прожарюванням. Ця властивість солей амонію використовується для видалення катіонів NH_4 . Більшість солей катіонів першої аналітичної групи добре розчинні у воді. Групового реагенту, осаджуючого всі три катіони даної групи, немає.

Якісний аналіз катіонів першої аналітичної групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+).

Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої групи.

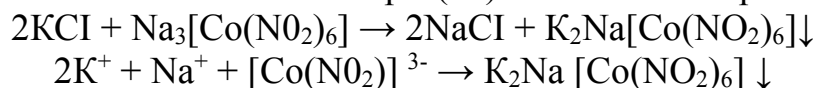
Реакції катіонів K^+

Гідротартрат натрію $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ дає з розчинами солей калію білий кристалічний осад:



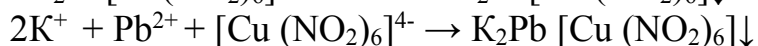
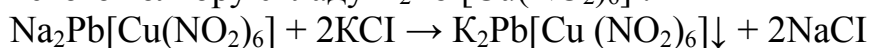
Дослід. У конічну пробірку налейте 4-5 краплі розчину: солі калію (KCl або KNO_3) і додайте стільки ж крапель розчину гідротартрата натрію. Перемішайте вміст пробірки скляною паличкою – випадає білий кристалічний осад. Переконайтеся, що осад кристалічний. Перевірте дію кислот і лугів на осад. Для цього, скаламутивши розчин, розділіть його на три проби. До першої додайте 1-2 краплі сильного лугу, до другої – сильної кислоти. В тому і іншому випадку осад розчиняється. До вмісту третьої пробірки додайте 2 краплі дистильованої води і, перемішуючи скляною паличкою, нагрійте на водяній бані, осад розчиниться. Він також розчиняється при додаванні холодної води. Реакція ця є порівняно малочутливою (граничне розведення 1:10000). На основі проведених дослідів визначити умови виявлення катіона K^+ з допомогою гідротартрату натрію.

Гексанітро-(III) кобальтат натрію $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дає з катіонами K^+ жовтий осад комплексної солі гексанітро-(III) кобальтата натрію-калію:



Дослід. До краплі розчину солі калію додайте 1-2 краплі розчину гексанітро(III)кобальтата натрію. Утворюється осад яскраво-жовтого кольору, розчинний в сильних кислотах. Присутність лугів заважає реакції, так як луги, розкладаючи реактив, утворюють темно-бурий осад гідроксиду кобальту $\text{Co}(\text{OH})_3$. Реакція більш чутлива, ніж перша (граничне розведення 1:130000). Слід мати на увазі, що гексанітро(III)кобальтат переходить осад. Зробіть висновок про умови визначення катіона K^+ цим реактивом.

Мікрокристалоскопічна реакція. Гексанітро(II)купрат натрію-свинцю $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ з катіонами K^+ утворює кубічні кристали чорного або коричневого кольору складу $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



Дослід. Краплю розчину солі калію помістіть на предметне скло і насухо випаруйте його на пальнику. Після того, як сіль охолоне обробіть реактивом гексанітро-(II) купрата натрію-свинцю. Утворюються характерні кубічні кристали. (Граничне розведення 1:6600).

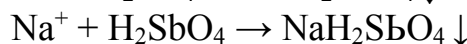
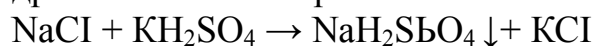
Умови проведення досліду

1. Реакцію проводять при $\text{pH} = 6-7$.
 2. Цій реакції заважають іони NH_4^+ , так як вони утворюють з реактивом чорні кристали, як і катіони K^+ .
-
-
-

Забарвлення полум'я. Дослід. Платиновий або ніхромовий дріт ретельно очистити від слідів солей прожарюванням. Для цього змочіть її в соляній кислоті і прожарте в полум'ї пальника (до повного зникнення забарвлення полум'я). Доторкніться розпеченим дротом до кристалів солі калію. Крупики солі, що залишились на дротинці внесіть в полум'я пальника. Біло-фіолетове забарвлення полум'я пальника властиво солям калію. Краще дивитися через синє скло або через плаский флакон з розчином індиго.

Реакції катіонів Na^+

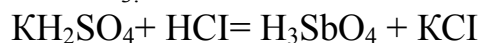
Дигідроантимонат калію KH_2SbO_4 утворюється катіонами білого кристалічного осаду дигідроантимоната натрію:



Дослід. Візьміть 5-6 крапель розчину солі натрію, додайте такий же об'єм розчину дигідроантимоната калію KHSO_4 і потріть стінки пробірки скляною паличкою. Випадає білий кристалічний осад дигідроантимоната натрію. Переконайтеся, що осад кристалічний.

Умови проведення досліду

1. Концентрація розчину натрію повинна бути достатньою, тому розбавлені розчини упарюють.
2. Середовище розчину повинне бути нейтральним або слаболужним. Кислоти розкладають дигідроантимонат калію з утворенням білого аморфного осаду метастибатної кислоти HSbO_3 .



Тому поява аморфного осаду ще не говорить про присутність катіонів Na^+ в розчині.

3. Реакцію треба вести на холоді.

4. Мінімум, який відкривається 0,3 мг.

Мікрокристалоскопічна реакція

Дослід. Помістіть на предметне скло каплю розчину солі натрію. Обережно випаруйте її насухо. Охолоджений осад обробіть каплею розчину уранілацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Розгляньте під мікроскопом кристали натрійуранілацетата

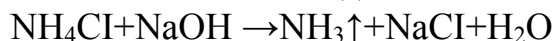
$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, що утворилися, правильної тетраедричної або октаедричної форми.

Забарвлення полум'я.

Дослід. Очистіть платиновий або ніхромовий дріт, змочіть його досліджуваним розчином і внесіть в безбарвне полум'я пальника. Полум'я пальника забарвлюється в жовтий колір. Реакція дуже чутлива, тому про присутність натрію можна говорити лише в тому випадку, якщо інтенсивно-жовте забарвлення не зникне через 10-15 сек.

Реакції катіона NH_4^+

Луги розкладають солі амонію з виділенням газоподібного амоніаку:

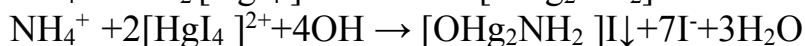
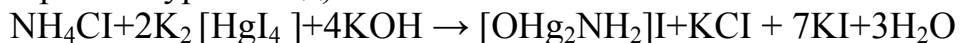


Дослід. На скло помістіть 2-3 краплі розчину солі амонію і 3-4 краплі розчину лугу і злегка нагрійте. Зверніть увагу на запах газу, що виділяється. Виявити амоніак можна вологим червоним лакмусовим папірцем у газовій камері. При відсутності газової камери цю реакцію можна проводити у звичайній пробірці.

Умови проведення дослідів

1. Реакцію слід проводити при $\text{pH} > 9$.
2. Розчин необхідно нагрівати.
3. Вологий індикаторний папірець треба тримати так, щоб він не прилягав до стінок пробірки і рідини.
4. В якості індикатора застосовують фенолфталеїновий або універсальний папірець, який змінює забарвлення в присутності катіона NH_4^+ .

Реактив Несслера (суміш комплексної солі $K_2 [HgI_4]$ утворює з катіоном NH_4^+ червоно-бурий осад):



Дослід. До краплі розведеного розчину солі амонію на предметному склі додайте 1-2 краплі реактиву Несслера, при цьому випаде осад. Реакція дуже чутлива.

Умови проведення дослідів

1. При виконанні дослідів необхідно брати надлишок реактиву Несслера, так як осад розчинний в солях амонію.

2. Відкриттю катіона NH_4^+ заважають катіони Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та ін.

3. У присутності цих катіонів реакцію проводять, додаючи 50% розчин тартрату калію $KNaC_4H_4O_6$, який з більшістю зазначених катіонів дає комплексні сполуки.

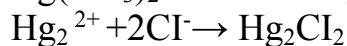
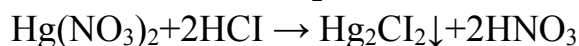
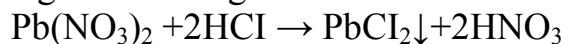
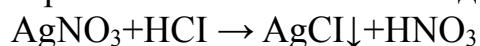
Практична частина: Реакції і хід аналізу суміші другої аналітичної групи катіонів

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

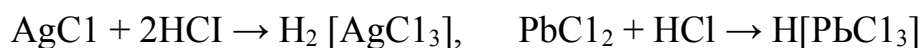
Якісний аналіз катіонів другої аналітичної групи. Систематичний хід аналізу суміші катіонів другої групи

До другої групи відносяться катіони Ag^+ , Pb^{2+} і $[Hg_2]^{2+}$. Ці елементи знаходяться в різних групах періодичної системи Менделєєва Д. І.. Вони мають або закінчені 18-електронні зовнішні шари, або оболонки, що містять 18+2 електронів у двох зовнішніх шарах, що зумовлює однакове ставлення їх до галогенід-іонів. Груповий реагент – соляна кислота.

Катіони Ag^+ , Pb^{2+} і $[Hg_2]^{2+}$ при взаємодії з нею утворюють важкорозчинні у воді і в розбавлених кислотах осад:



Слід уникати надлишку і використання концентрованої соляної кислоти, так як можуть утворитися розчинні комплексні сполуки:



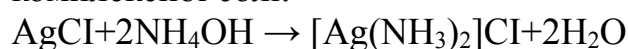
При температурі води 100°C, розчинність хлориду свинцю збільшується в три рази, в той час як розчинність хлориду срібла і хлориду ртуті практично залишається незмінною. Ця властивість використовується для відділення катіона Pb^{2+} від катіонів $[\text{Hg}_2]^{2+}$ Ag^+ .

Хлорид ртуті при взаємодії з розчином амоніаку утворює хлорид димеркурамонію, який нестійкий і розкладається на малорозчинний меркурамоній і металеву ртуть, яка надає осаду чорний колір:



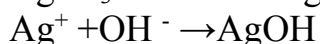
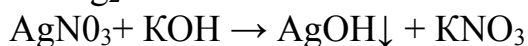
Це дозволяє відокремити катіон $[\text{Hg}_2]^{2+}$ від катіона Ag^+ .

Хлорид срібла добре розчинний під дією амоніаку з утворенням комплексної солі:

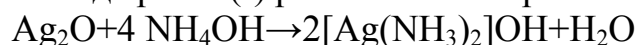


Реакції катіонів Ag^+

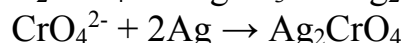
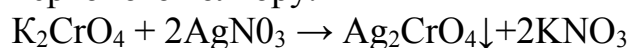
Гідроксиди калію і натрію KOH і NaOH утворюють з катіоном – Ag^+ бурий осад оксиду срібла Ag_2O :



Оксид срібла (I) розчиняється в розчині амоніаку NH_3



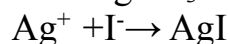
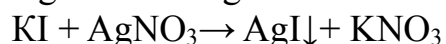
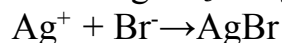
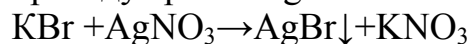
Хромат калію K_2CrO_4 дає з катіоном Ag осад хромату срібла Ag_2CrO_4 цегляно-червоного кольору:



Візьміть в пробірку 2-3 краплі розчину нітрату срібла і додайте 3-4 краплі дистильованої води та 1-2 краплі хромату калію. Зверніть увагу на колір осаду і перевірте його розчинність.

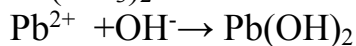
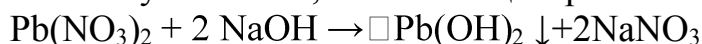
Умови проведення досліду

1. Реакцію слід проводити при $\text{pH} = 6,5-7,5$.
2. В аміачному сильно кислому середовищі осад не утворюється.
3. Іони Pb^{2+} Ba^{2+} та ін., утворюють з CrO_4^{2-} осади, заважають проведенню реакції.
3. Бромід і йодид калію KBr , і KI утворюють з катіоном Ag^+ блідо-жовтий осад броміду срібла AgBr і жовтий осад йодиду срібла AgI :



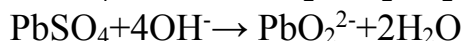
Реакції катіонів Pb^{2+}

1. Гідроксиди KOH і NaOH утворюють з катіоном Pb²⁺ білий осад Pb(OH)₂, розчинний як у кислотах, так і в концентрованих розчинах гідроксидів:

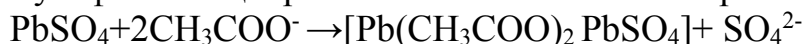


При дії надлишку гідроксиду утворюється плумбіт натрію: Pb(OH)₂, Pb(OH)₂ + 2NaOH → Na₂PbO₂ + 2H₂O

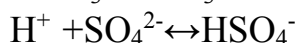
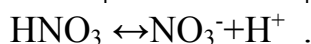
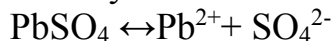
2. Сульфатна кислота і сульфати осаджують катіони Pb²⁺, випадає білий осад PbSO₄. При нагріванні сульфатів свинцю з розчинами гідроксидів утворюються плумбіти:



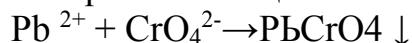
Сульфат свинцю розчиняється також в 30% розчині ацетату амонію:



Кислоти азотна і соляна підвищують розчинність сульфату свинцю, так як іони H⁺ зв'язуються з іонами SO₄²⁻ з утворенням аніону HSO₄⁻

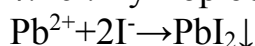


3. Хромат калію K₂CrO₄, і дихромат K₂Cr₂O₇ утворюють з катіонами Pb²⁺ малорозчинний хромат свинцю жовтого кольору:



Хромат свинцю розчинний в гідроксидах, але не розчиняється в оцтовій кислоті.

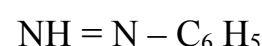
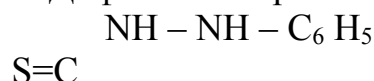
4. Іон I утворює з катіоном Pb²⁺ жовтий осад:



Дослід. Отримайте осад йодиду свинцю Pb²⁺, візьміть частину його і додайте кілька крапель води і 2 н. розчину оцтової кислоти і нагрійте. Осад розчиняється, а при охолодженні знову утворюється у вигляді блискучих золотавих кристалів.

Умови проведення дослідів

1. Реакцію проводять при рН = 3 - 5.
2. В надлишку KI осад PbI₂ розчиняється, утворюючи комплексну сполуку K₂[PbI₄].
3. Ця реакція катіонів Pb²⁺ дозволяє відкрити їх в присутності катіонів всіх аналітичних груп.
4. Дифенілтиокарбазон (дитизон)

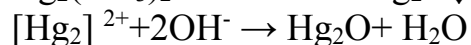
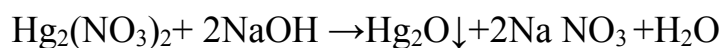


утворює з солями свинцю внутрішньокомплексне з'єднання, забарвлене в цегляно-червоний колір. Реакція чутлива. Граничне розведення 1 : 1 250 000.

Реакції катіона [Hg²⁺]

Розчини солей ртуті (I) містять угруповання – Hg – Hg – при дисоціації утворюють складні катіони [Hg₂]²⁺ в яких ртуть має ступінь окислення Hg⁺, так як два позитивних заряди припадають в цьому іоні на два атоми ртуті. Всі солі ртуті отруйні.

1. Гідроксиди утворюють з катіоном [Hg₂]²⁺ чорний осад оксиду ртуті (I):



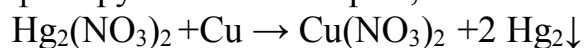
Розчин амоніаку з катіоном $[\text{Hg}_2]^{2+}$ утворює хлорид димеркурамонію $[\text{Hg}_2\text{NH}_2] \text{Cl}$.

2. Хромат калію K_2CrO_4 дає з катіонами $[\text{Hg}_2]^{2+}$ червоний осад HgCrO_4 не розчинний в гідроксидах і в розбавленій азотній кислоті.

3. Відновлення $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металевої ртуті. При дії на каплю розчину солі ртуті (I) 2-3 каплями свіжоприготованого розчину хлориду олова SnCl_2 утворюється білий осад, який при стоянні темніє внаслідок відновлення іонів $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металевої ртуті



Дослід. На мідну пластинку помістіть каплю розчину солі ртуті (I) і дайте постояти. Через деякий час на платівці утворюється сіра пляма – металева ртуть. Обмийте пластинку водою і протріть пляму ганчірочкою або фільтрувальним папером, воно стає блискучим.



Умови проведення досліду

1. Мідна платівка повинна бути попередньо очищена наждачним папером.
2. Через 2-3 хв після нанесення розчину закису оксиду ртуті (I) на платівку отриману сіру пляму треба протерти фільтрувальним папером.
3. Сильні окислювачі заважають проведенню реакції.
4. Іони $[\text{Hg}_2]^{2+}$ які відновлюються цією реакцією, повинні бути видалені. (Робота проводиться у витяжній шафі!)
5. Дифенілкарбазон



з катіонами ртуті дає забарвлення фіолетового або синього кольору.

Дослід. Помістіть на предметне скло краплю досліджуваного розчину і додайте туди краплю 2% розчину азотної кислоти і краплю дифенілкарбазону. Якщо в розчині є катіони $[\text{Hg}_2]^{2+}$ то крапля забарвлюється в синій або фіолетовий колір. Таке ж забарвлення дають катіони ртуті II та іони CrO_4^{2-} .

Умови проведення досліду

1. Катіони $[\text{Hg}_2]^{2+}$ і аніони CrO_4^{2-} повинні бути видалені.
2. У нейтральних і оцтовокислих розчинах катіони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} також дають забарвлені сполуки.

Контрольні питання:

1. Хіміко-аналітичні властивості катіонів першої аналітичної групи, їх положення в періодичній системі.
2. Реакції ідентифікації катіонів першої аналітичної групи в розчинах.
3. Реакції ідентифікації катіона натрію.
4. Реакції ідентифікації катіона калію.
5. Реакції ідентифікації катіона амонію.
6. Ідентифікація катіонів першої аналітичної групи за забарвленням полум'я пальника.

7. Систематичний хід аналізу катіонів першої аналітичної групи при сумісній присутності.
8. Властивості та використання катіонів першої аналітичної групи.
9. Хіміко-аналітичні властивості катіонів II -ї аналітичної групи, їхнє положення в періодичній системі.
10. Дія групового реагенту (2М розчини соляної кислоти).
11. Реакції ідентифікації катіонів II -ї аналітичної групи в розчинах.
12. Дія сульфід-іонів.
13. Систематичний хід аналізу катіонів II-ї аналітичної групи при спільній присутності.
14. Властивості й використання катіонів II-ї аналітичної групи в хімічних речовинах

Завдання для самостійної роботи

1. 11,2 л хлороводню (н. у.) розчинили в 73 мл. води. Знайти концентрацію хлоридної кислоти (в процентах); об'єм отриманого розчину.
2. Скільки моль сульфатної кислоти міститься в 100 г її розчину, густина якого при 20°C дорівнює 1,39 г/см³. Скільки грамів натрій гідроксиду витратиться на повну нейтралізацію 300 г цього розчину?
3. Для отримання в лабораторії водню дією сульфатної кислоти на цинк звичайно використовується розбавлена кислота: на 1 об'єм кислоти густиною 1,824 г/см³ при 20°C береться 5 об'ємів води. Яка концентрація (в процентах) отриманої при цьому кислоти і яка її концентрація (в моль/л).
4. З розчинів сульфатної кислоти, густина якої при 20°C дорівнює 1,348 і 1,779 г/см³ потрібно приготувати 440 г розчину кислоти, густина якої при тій же температурі 1,553 г/см³. Скільки грамів потрібно кожної з вихідних кислот?
5. Скільки грамів води і 60% розчину сульфатної кислоти необхідно взяти для виготовлення 400 г 30% розчину?
6. У 1 л води розчинено 1 моль калій хлориду і 1 моль натрій йодиду. З яких двох інших солей можна приготувати розчин такого ж складу? Яка маса хлорид та йодид-іонів міститься в розчині?
7. Розчинність бертолетової солі KClO₃ при 10°C дорівнює 60 г. Обчислити масу цієї солі, що утворює насичений розчин у воді об'ємом 500 мл. при 10°C.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

Лабораторне заняття № 2

Тема: Типи хімічної взаємодії в хімічному аналізі. Реакції і хід аналізу суміші третьої аналітичної групи катіонів.

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички аналізу суміші третьої аналітичних груп катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Реакції кислотно-основної взаємодії
2. Окисно-відновні взаємодії.
3. Реакції осадження-розчинення.
4. Реакції комплексоутворення.
5. Катіони III аналітичної групи. Реакції катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , умови їх виконання.
6. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи.

Практична частина: Реакції і хід аналізу суміші третьої аналітичної групи катіонів

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Якісний аналіз катіонів третьої аналітичної групи. Систематичний хід аналізу суміші катіонів третьої групи

До третьої групи відносяться катіони металів барію, стронцію, кальцію. Ці елементи входять у другу групу періодичної системи Менделєєва Д. І. Вони мають закінчені 8-електронні зовнішні шари. Хімічна активність їх зростає від кальцію до барію. В такому ж напрямку змінюються й інші властивості, наприклад розчинність солей, основні властивості гідроксидів та ін. Іони цих елементів у водних розчинах безбарвні.

Іон SO_4^{2-} з катіонами Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} і Pb^{2+} утворює осад, а з катіонами інших аналітичних груп (у межах певних концентрацій) осаду не дає. Розбавлена сульфатна кислота – груповий реагент.

Солі, утворені сильними кислотами, практично не піддаються гідролізу.

Оскільки добуток розчинності $CaCO_3$ дорівнює $9,1 \cdot 10^{-6}$, то осадження іонів Ca^{2+} розбавленою сірчаною кислотою відбувається не повністю. Щоб не «втратити» катіон Ca^{2+} при аналізі, необхідно проводити реакції для перевірки на катіон Ca^{2+} після осадження катіонів третьої групи груповим реагентом або вести осадження катіонів цієї групи сумішшю сульфатної кислоти з етанолом.

Дослід. Візьміть три центрифужні пробірки, додайте по 3 - 5 крапель розчинів солей: в першу хлориду барію, в другу – хлориду стронцію, в третю – хлориду кальцію. Додайте в кожен з них по 3 краплі розчину сульфатної кислоти, нагрійте на водяній бані і спостерігайте за осадами.

З підвищенням температури розчинність солей BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 змінюється мало, більш повне осадження відбувається при стоянні протягом 20 хв. Зверніть увагу на швидкість випадання осадів при кімнатній температурі. Перевірте розчинність в соляній і азотній кислоті.

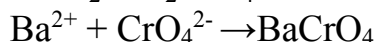
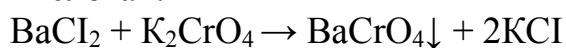
Після охолодження в пробірку, що містить сульфат кальцію CaSO_4 , додайте 5 крапель ацетону або етилового спирту і перевірте, чи збільшується кількість осаду. Дайте пояснення.

Карбонат натрію і інші розчинні солі вугільної кислоти дають з катіонами Ba^{2+} , Sr^{2+} і Ca^{2+} білі осади, розчинні в кислотах (HCl , HNO_3 , CH_3COOH). Перевірте дію розчину карбонату натрію Na_2CO_3 або карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} і Ca^{2+} і дослідіть розчинність осадів, які утворилися, соляною та оцтовою кислотою.

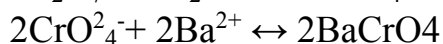
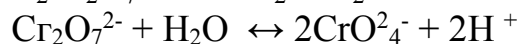
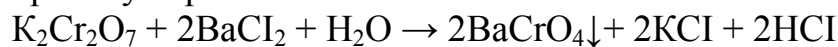
Реакції на катіони Ba^{2+}

Особливо характерні реакції на катіон Ba^{2+} вказати важко, але найбільш характерними з них, є наступні:

1. **Хромат калію K_2CrO_4** дає з катіоном Ba^{2+} жовтий осад хромату барію BaCrO_4 , нерозчинний в оцтовій кислоті, але розчинний в сильних кислотах:



2. **Дихромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** , дає з катіоном барію також жовтий осад хромату барію:



Дослід. Візьміть в пробірку 3 краплі розчину хлориду барію BaCl_2 або нітрату барію $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, додайте 3 краплі розчину дихромата калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, і нагрійте на водяній бані. При цьому випадає жовтий кристалічний осад хромату барію BaCrO_4 .

Умови проведення дослідів

1. Реакція проводиться в нейтральному або слабо кислому середовищі.
2. В присутності іонів Sr^{2+} і Ca^{2+} реакцію проводять в оцтовокислих середовищі при $\text{pH} = 3 - 5$.
3. Випаданню осаду сприяє нагрівання.
4. Катіони Pb^+ та ін., що дають з хромат-іоном осади, заважають проведенню реакції.

Катіони Sr^{2+} і Ca^{2+} також дають жовті осади з дихромат-іонами, але вони розчиняються в оцтовій кислоті. Тому цю реакцію можна використовувати для відділення іонів Ba^{2+} від іонів Sr^{2+} і Ca^{2+} .

Дослід. Візьміть три пробірки і помістіть в кожну по 3 краплі розчину хлориду барію, хлориду стронцію і хлориду кальцію і додайте в кожну по краплі розчину хромату калію і по краплі розчину оцтової кислоти. Рідини в пробірках перемішайте склянкою паличкою і спостерігайте за результатами реакції. Проробіть такий же дослід, але замість оцтової кислоти додайте 2 - 3 краплі соляної кислоти.

3. Забарвлення полум'я.

Леткі солі барію фарбують безбарвне полум'я в жовто-зелений колір.

Реакції катіонів Sr²⁺

Катіон Sr²⁺ не має специфічних реакцій.

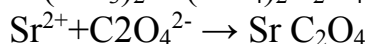
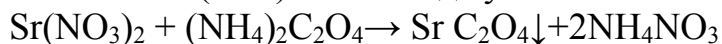
Гіпсова вода (насичений водний розчин гіпсу (CaSO₄ · 2H₂O)) утворює з катіоном Sr²⁺ осад сульфату стронцію SrSO₄.

Дослід. У пробірку налийте 4 краплі розчину нітрату стронцію Sr(NO₃)₂ додайте 5 - 6 крапель гіпсової води, нагрійте на водяній бані і спостерігайте утворення осаду.

Умови проведення досліду

1. Реакція з гіпсовою водою може застосовуватися при відсутності катіонів Ba²⁺, а також і катіонів, які дають важкорозчинні осад з аніоном SO₄²⁻
2. Нагрівання прискорює утворення осаду.
3. Так як осад Sr SO₄ з'являється не відразу, то слід дати постояти суміші 10 - 15 хв.

2. Оксалат амонію (NH₄)₂C₂O₄ осаджує катіони Sr²⁺ у вигляді білого осаду:



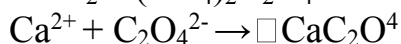
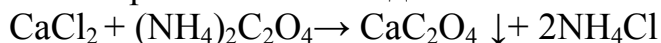
3. Забарвлення полум'я.

Солі стронцію фарбують безбарвне полум'я в карміново-червоний колір.

Реакції катіонів Ca²⁺

Для відкриття катіонів Ca²⁺ використовують загальноаналітичні реакції, з яких можна застосувати такі:

Оксалат амонію (NH₄)₂C₂O₄ (та інші розчинні солі щавлевої кислоти) утворює з катіоном Ca²⁺ білий кристалічний осад:

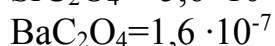
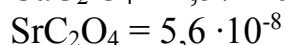
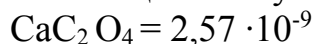


Дослід. У пробірку налийте 3 краплі розчину CaCl₂ і додайте краплю розчину оцтової кислоти, потім долийте 3 краплі оксалату амонію (NH₄)₂C₂O₄ і 1-2 краплі розчину амоніаку. Випадає білий кристалічний осад.

Умови проведення досліду

1. Осадження краще вести спочатку при рН = 5-6, а під кінець при рН = 7-8.
2. Катіони Ba²⁺ і Sr²⁺ заважають проведенню реакції.

Катіони Ba²⁺ і Sr²⁺ дають також білі кристалічні осад з оксалатом амонію (NH₄)₂C₂O₄, але ступені розчинності цих сполук різні:



Отже, осад оксалату кальцію CaC₂O₄ можна вважати практично нерозчинним у воді. Розчинність оксалатів в оцтовій кислоті різна. Оксалат кальцію не розчиняється, оксалат барію розчиняється в оцтовій кислоті в деякій мірі краще, ніж оксалат стронцію.

Оксалати барію, стронцію, кальцію розчиняються в сильних мінеральних кислотах (соляній і азотній).

Дослід. Візьміть три пробірки, в кожную налийте по 3 краплі розчинів хлориду барію, хлориду стронцію, хлориду кальцію і долийте в кожную по 3-4

краплі розчину оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Спостерігайте утворення осадів. Після цього додайте в кожну пробірку по 6 крапель розчину оцтової кислоти і подивіться, де буде відбуватися часткове розчинення осаду. Потім повторіть дослід, але замість оцтової кислоти додайте 6 крапель розчину соляної кислоти.

2. Мікрокристалоскопічна реакція.

Утворення осаду сульфату кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при взаємодії катіонів Ca^{2+} з сульфатною кислотою можна легко помітити, якщо проводити реакцію на предметному склі, спостерігаючи утворені кристали під мікроскопом.

Дослід. Одну краплю розчину солі кальцію помістіть на предметне скло додайте краплю 2 н. розчину сульфатної кислоти та обережно нагрійте на невеликому полум'ї газового пальника до появи білої облямівки.

По краях краплі утворюються голчасті кристали у вигляді пучків або зірочок.

При наявності в розчині катіонів Ba^{2+} і Sr^{2+} : у пробірку вносять 3-4 краплі випробуваного розчину, додають 4 краплі 2 н. розчину сульфатної кислоти, нагрівають 5-6 хв на водяній бані, потім центрифугують. Краплю центрифугату розміщують на предметному склі і упарюють до появи білої облямівки, а потім розглядають отримані кристали під мікроскопом.

3. Забарвлення полум'я.

Леткі солі кальцію фарбують безбарвне полум'я пальника в цегляно-червоний колір.

Контрольна задача № 3

Контрольні питання:

1. Хіміко-аналітичні властивості катіонів III-ї аналітичної групи, їх положення в періодичній системі.
2. Дія групового реагенту (1М розчину сірчаної кислоти)
3. Реакції ідентифікації катіонів III-ї аналітичної групи в розчинах.
4. Дія гіпсової води (насиченого розчину кальцію сульфату).
5. Дія карбонатів.
6. Дія хроматів.
7. Дія оксалатів.
8. Мікрокристалоскопічна реакція на катіони кальцію.
9. Реакції забарвлення полум'я солями барію, стронцію й кальцію.
10. Систематичний хід аналізу катіонів III-ї аналітичної групи при їх сумісній присутності.
11. Властивості й використання катіонів III-ї аналітичної групи в хімічних речовинах.

Завдання для самостійної роботи

1. Обчислити йонну силу:
а) 0,05 М розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 ; б) 0,02 М розчину ферум (II) нітрату $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; в) 0,1 М розчину хром (III) сульфату $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
2. Обчислити йонну силу: а) 0,2 М розчину калій хлориду KCl ; б) 0,1 М розчину калій гідроксиду KOH ; в) 0,1 М розчину калій сульфату K_2SO_4 .
3. Обчислити йонну силу розчину, отриманого при розчиненні 0,078 г металевого калію в 200 см^3 води.

4. Обчислити йонну силу розчину, який отримали при змішуванні рівних об'ємів 0,2 М розчину барій гідроксиду $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і 0,1 М розчину нітратної кислоти HNO_3 .
5. Обчислити йонну силу розчину, який отримали при змішуванні рівних об'ємів 0,2 М розчину калій гідроксиду KOH і 0,05 М розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 .

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.
5. Основы аналитической химии. В 2 кн./ Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. – М.: Высш. шк., 2000. – 845 с.

Лабораторна робота № 3

Тема: ЙОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ. ОБЧИСЛЕННЯ рН РОЗЧИНІВ КИСЛОТ І ОСНОВ. РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ ЧЕТВЕРТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші четвертої аналітичної групи катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Значення теорії електролітичної дисоціації в якісному аналізі.
2. Ступінь електролітичної дисоціації.
3. Сильні та слабкі електроліти.
4. Іонний добуток води та водневий показник.
5. Обчислення рН розчинів кислот і основ.
6. Кислотно-основна рівновага. Константа дисоціації, показник константи дисоціації pK . Зв'язок між константою дисоціації та ступенем дисоціації. Застосування закону діючих мас до рівноваги дисоціації води.
7. Розрахунок концентрації гідроген-іонів у водних розчинах кислот (сильних, слабких, багатоосновних) та основ (сильних, слабких)..
8. Дія групового реактиву і якісний аналіз катіонів четвертої аналітичної групи.
9. Аналіз суміші катіонів четвертої групи.

Практична частина

Реакції і хід аналізу суміші четвертої аналітичної групи катіонів

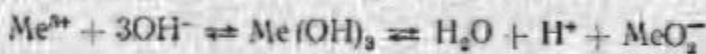
До четвертої групи належать катіони , Cr , Zn , As , As , Sn , Sn .

Катіони алюмінію мають закінчений восьмиелектронний зовнішній шар. Хром є перехідним елементом. Він знаходиться в першій половині четвертого періоду, в кінці парного ряду і має дещо відмінні властивості від всіх інших катіонів цієї групи. У хрому йде добудова 3d-підрівня. Він має виражену здатність до комплексоутворення. Гідратований гідроксид хрому за своїми властивостями дуже близький до гідратованого гідроксиду алюмінію.

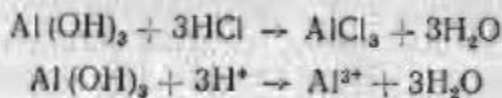
Цинк розташований у другій половині четвертого періоду. Іони цинку мають закінчений 18-електронний зовнішній шар.

Алюміній і цинк володіють постійним, а інші елементи змінним ступенем окислення.

Груповим реагентом на катіони четвертої групи є гідроксид натрію або гідроксид калію (в надлишку). Утворені гідроксиди амфотерні, тобто здатні дисоціюють в розчині і за типом основи, і за типом кислоти:



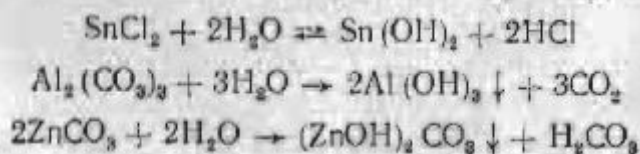
Кислоти пригнічують дисоціацію гідроксидів по кислотному варіанту і пов'язують іони OH^- , в практично недисоційовані молекули води. Тому рівновага зміщується справа наліво:



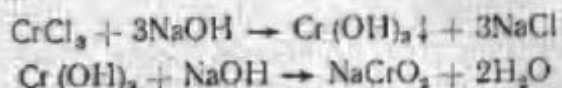
Сильні луги пригнічують дисоціацію гідроксидів за типом підстави, оскільки пов'язують іони H^+ в молекули води:



Хроміти і алюмінати стійкі тільки в присутності надлишку гідроксидів. Більшість солей катіонів четвертої групи (в тій чи іншій мірі) піддаються гідролізу, наприклад:



Гідроксиди NaOH , KOH з усіма катіонами четвертої групи (окрім миш'яку) утворюють гідроксиди, що розчиняються в надлишку реагенту;



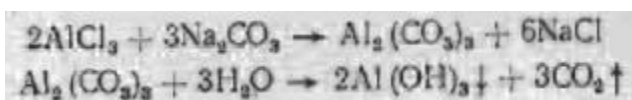
Дослід. Перевірте дію гідроксидів на катіони четвертої групи. Візьміть п'ять пробірок і внесіть в кожну по 4 краплі розчину відповідної солі (AlCl_3 ,

CrCl₃, ZnCl₂, SnCl₂, Na₂HAsO₄), додайте по 4 краплі розчину гідроксиду натрію або гідроксиду калію, перемішайте скляною паличкою, відзначте колір осадів, напишіть рівняння хімічних реакцій .

Налийте в кожен з них по 6-7 крапель розчину гідроксиду натрію, перемішайте скляною паличкою і перевірте розчинення осадів в надлишку реактиву.

Зверніть увагу на те, що гідроксид хрому в присутності катіонів Zn²⁺ не розчиняється у надлишку гідроксиду натрію внаслідок утворення цинкату хрому Cr(ZnO₂)₃. Це явище носить назву співосадження і може бути використано при аналізі.

Розчинні карбонати Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)CO₃, осаджують катіони Cr, Sn, Sn у вигляді відповідних гідроксидів, катіони Zn, у вигляді основних солей. As, осаду не утворюють:



Основні солі цинку розчиняються в амоніаку легше в присутності хлориду амонію NH₄Cl

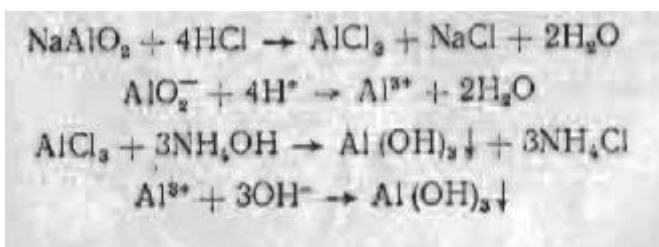
Проведіть реакції карбонату натрію з катіонами , Cr, Zn, As, Sn.

Специфічні реакції катіона

1. Розчин амоніаку. Осадження катіону ,



Гідроксид алюмінію не розчиняється у розчинах солей амонію. Якщо алюміній знаходиться в розчині у вигляді алюмінату, то для осадження його амоніаком необхідно зруйнувати алюмінат, діючи, якоюсь мінеральною кислотою:



2. Алізарин (1,2-діоксиантрахінон C₁₄H₈O₄) і деякі його похідні утворюють в аміачному середовищі з Al(OH)₃ – важкорозчинні з'єднання яскраво-червоного кольору, його називають алюмінієвим лаком. Реакцію виконують крапельним методом.

Дослід. На смужку фільтрувального паперу нанесіть 1-2 краплі розчину хлориду алюмінію, потім потримайте 1-2 хв над склянкою з концентрованим розчином амоніаку.

Катіон Al³⁺ осідає у вигляді гідроксиду Al(OH)₃. На вологу пляму помістіть краплю спиртового розчину алізарину і знову потримайте в парах

амоніаку, при цьому алізарин забарвлюється в червонувато-фіолетовий колір, так як утворюється алізарин амонію. Для руйнування маскуючого забарвлення обережно підсушіть папірець над полум'ям пальника, забарвлення стає блідо-жовтим, а пляма алізаринового лаку набуває рожево-червоного кольору. Присутність катіонів Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} заважає відкриттю катіона Al^{3+} таким способом, тому визначення катіона Al^{3+} в цьому випадку проводять таким чином: на смужку фільтрувального паперу помішають краплю розчину гексаціаноферату калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{Cn})]$, а потім в центр плями вносять краплю досліджуваного на катіон Al^{3+} розчину. Після цього отримують пляму, що складається з пофарбованої центральної частини й рідкого безбарвного кільця. Осад містить катіони Zn^{2+} , Sn^{2+} і частково катіон Cr^{3+} а катіон Al^{3+} міститься в периферичній частині. Потім пляму витримують над парами амоніаку, який тримає катіон Al^{3+} у вигляді гідроксиду $\text{Al}(\text{OH})_3$. Потім пляму перекреслюють капіляром, що містить алізарин, знову обробляють парами амоніаку і висушують, тримаючи папірець високо над полум'ям пальника. За наявності катіона Al^{3+} , зовнішня частина кільця в тих місцях, які перекреслені алізарином, зафарбовується в помаранчево-червоний колір. Виконайте цю реакцію.

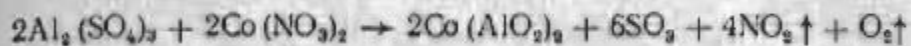
3. Алюмініон (амонійна сіль аурінтрикарбонової кислоти) дасть з катіоном Al^{3+} внутрішньокмплексну сіль, що має червоне забарвлення.

Дослід. Візьміть 4-5 краплі випробуваного розчину, помістіть в пробірку, додайте 2-3 краплі 2н. розчину оцтової кислоти і 4-5 крапель розчину алюмініону (0,1-процентного). Пробірку з сумішшю нагрійте на водяній бані, перемішайте, додайте розчин амоніаку до лужної реакції, а потім 3-4 краплі 2 н. розчину карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. У цьому випадку, якщо є катіон Al^{3+} , випадає червоний осад або з'являється червоне забарвлення.

Умови проведення дослід.

1. Іони Fe^{3+} і V^{3+} заважають проведенню цієї реакції.
- 2, Реакція протікає при $\text{pH} = 8,5-9,5$.
4. Реакція на катіон Al^{3+} сухим шляхом.

Дуже розбавлений розчин нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ дає з катіоном Al^{3+} алюмінат кобальту $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, що має синій колір (тенарова синь):



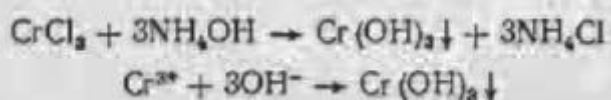
Дослід. Візьміть смужку фільтрувального папірця, змочіть досліджуваним розчином і розведеною азотною кислотою, потримайте в потоці теплого повітря (пальник), змочіть розведеним розчином (0,05 н.) Нітрату кобальту, а потім спаліть. При наявності катіона алюмінію попіл, який виходить при спалюванні, має темно-синє забарвлення. Проведенню цієї реакції заважають катіони , Cr, Zn, Cu.

Специфічні реакції катіона Cr

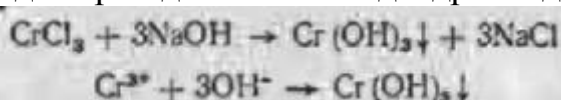
Хром утворює два ряди стійких солей: солі оксиду хрому і солі хромової і двохромової кислот. Розчини солей, що містять катіон Cr^{3+} , мають зелене або

фіолетове забарвлення; розчини, що мають хромат-іон CrO_2^- – жовте; дихромат-іон Cr_2O_7 помаранчеве.

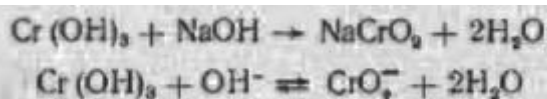
1. Водний розчин амоніаку утворює з катіоном Cr^{3+} осад гідроксиду хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3$ сіро-зеленого (або сіро-фіолетового) кольору.



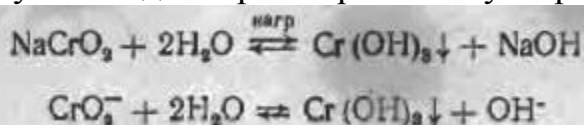
2. Гідроксид натрію дає також осад гідроксиду хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



При надлишку гідроксидів NaOH , KOH гідроксид хрому розчиняється з утворенням хроміту NaCrO_2 , що має красиве яскраво-зелене забарвлення:



Хроміт натрію NaCrO_2 на відміну від алюмінату натрію NaAlO_2 гідролізується водою при нагріванні з утворенням гідроксиду хрому:



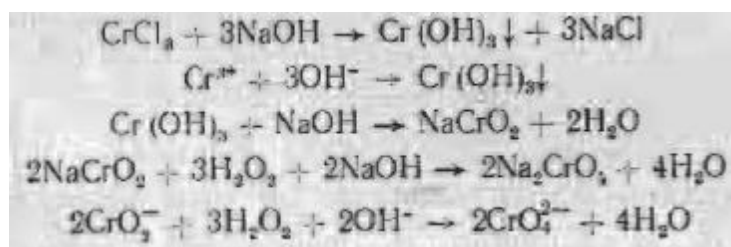
Дослід. Налийте в першу пробірку 3-4 краплі розчину хлориду хрому CrCl_3 , а в другу – 3-4 краплі розчину хлориду алюмінію AlCl_3 , в кожен додайте 10-12 крапель 2 н. розчину гідроксиду натрію і нагрійте. Зверніть увагу, що в першій пробірці утворився спочатку осад гідроксиду хрому, який при подальшому додаванні лугу розчиняється, а при нагріванні осад випадає у вигляді сіро-зеленої маси. У другій пробірці осад гідроксиду алюмінію розчиняється в надлишку гідроксиду натрію, але при нагріванні осаду не утворюється. Опишіть умови проведення реакції.

Реакція співосадження. Гідроксиди NaOH і KOH при дії на катіон Cr^{3+} у присутності катіона утворюють осад цинку та хрому, нерозчинного в надлишку осаду.

Виконайте дослід, взявши 3 краплі розчину CrCl_3 і 3 краплі ZnCl_2 , перемішайте скляною паличкою і додайте 10-12 крапель гідроксиду натрію. Опишіть результати і напишіть рівняння реакції.

3. Реакції окислення катіона Cr в CrO можуть протікати в лужному і кислому середовищах.

а) Окислення в лужному середовищі можна проводити пероксидом водню H_2O_2 або пероксидом натрію. Послідовний хід процесу:



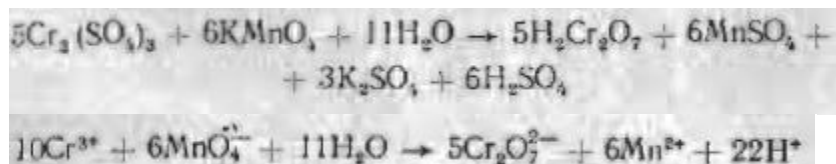
Дослід. Налийте в пробірку 3-4 краплі розчину солі хрому (III), додайте 2-3 краплі розчину пероксиду водню і 4 краплі розчину гідроксиду натрію. Вміст пробірки нагрівайте протягом 3-4 хв. У присутності іонів CrO розчин над осадом забарвиться в жовтий колір. Після охолодження осад відфільтруйте і до фільтрату додайте розчин азотної кислоти до появи оранжевого забарвлення. Потім долийте 6-8 крапель суміші ефіру з ізоаміловим спиртом і 2-3 краплі розчину пероксиду водню. Суміш перемішайте. Поява інтенсивнішого забарвлення верхнього шару вказує на вміст надхромової кислоти $\text{H}_2\text{CrO}_6(\text{CrO}_5)$.

Умови проведення реакції

1. Окислення Cr до CrO – має протікати в лужному середовищі.
2. Перетворення CrO в H_2CrO_6 протікає в кислому середовищі.

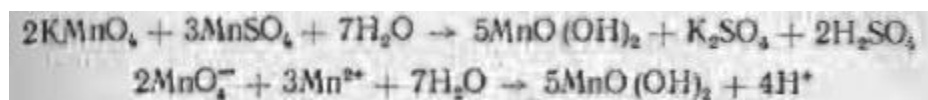
Виявлення хрому цією реакцією можна проводити в присутності катіонів всіх аналітичних груп.

Окислення катіона Cr^{2+} в кислому середовищі перманганатом калію KMnO_4 протікає до аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



В ході цієї реакції малинове забарвлення аніонів MnO_4^- може зникнути і з'явиться бурий осад гідроксиду марганцю $\text{MnO}(\text{OH})_2$ або марганцевої кислоти H_2MnO_2 . Випадання осаду пояснюється взаємодією надлишку перманганату калію KMnO_4 з утворенням солі – сульфату марганцю MnSO_4

Реакція краще йде при нагріванні:



Контрольні питання:

1. Чи можна використати для відділення катіонів четвертої аналітичної групи гідроксид амонію?
2. Чи обов'язково при проведенні систематичного аналізу суміші катіонів четвертої аналітичної групи застосовувати пероксид водню?
3. Чи можна катіони четвертої аналітичної групи виявляти у лужному середовищі?

4. Амфотерні сполуки. Використання явища амфотерності в аналізі катіонів четвертої аналітичної групи.

5. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів четвертої аналітичної групи.

6. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів четвертої аналітичної групи у попередніх пробах?

7. Чому катіони хрому та алюмінію не утворюють осадів сульфідів при взаємодії із сірководнем?

8. Які технічні прийоми слід використовувати для підвищення чутливості та відтворюваності реакції утворення надхромових кислот?

9. Дайте порівняльну оцінку авторським реакціям виявлення арсену (миш'яку).

10. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони четвертої аналітичної групи з різним ступенем окислення.

Завдання для самостійної роботи:

1. Обчислити рН:

0,01 М розчину натрій гідроксиду NaOH;

0,01 М розчину натрій дифосфату $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$;

розчину, отриманого змішуванням 100 см^3 0,2 М розчину оцтової кислоти CH_3COOH і 100 см^3 0,02 М розчину натрій ацетату CH_3COONa .

2. Обчислити рН

0,01 М розчину калій гідроксиду KOH;

0,01 М розчину натрій сульфіту Na_2SO_3 ;

0,01 М розчину сульфідної кислоти H_2S .

3. Обчислити рН

0,001 М розчину літій гідроксиду LiOH;

0,001 М розчину гідразин нітрату $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$;

0,01 М розчину мурашиної кислоти HCOOH.

4. Обчислити рН у 0,1 М водному розчині 1) калій дигідрогенортофосфату KH_2PO_4 ; 2) калій гідрогенортофосфату K_2HPO_4 .

5. Обчислити рН і рОН у 0,1 М розчині амоній гідроксиду $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

6. Як зміниться рН у розчині, якщо 1 дм^3 0,1 М розчину калій гідроксиду KOH розбавити до 10 дм^3 ?

7. Як зміниться рН у розчині, якщо 1 дм^3 0,1 М розчину хлоридної кислоти HCl розбавити до 10 дм^3 ?

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.

2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.

3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.

4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

Лабораторна робота № 4

Тема: БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші п'ятої аналітичної групи катіонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів.

Теоретична частина.

1. Дія групового реактиву і якісний аналіз катіонів п'ятої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші катіонів п'ятої групи.
3. Буферні розчини, приклади, застосування в хімічному аналізі.
4. Розрахунок рН буферних розчинів.
5. Буферна ємність.

Практична частина:

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

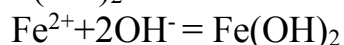
Реакції і хід аналізу суміші групи катіонів гідроксидів, не розчинних у лугах NaOH та KOH. П'ята аналітична група

До п'ятої групи катіонів відносять Fe^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Катіони мають завершений зовнішній електронний рівень або $18e$ (Sb^{5+}) чи $18+2e$ у двох зовнішніх та передзовнішніх електронних шарах (Bi^{3+} , Sb^{3+}). Ці елементи, за виключенням Bi^{3+} та Mg^{2+} , мають змінну ступінь окислення та володіють тенденцією до комплексоутворення. Гідроксиди катіонів п'ятої групи, крім Sb(III) , не мають амфотерності і не утворюють розчинних амінокомплексів. Вони кількісно осаджуються надлишком гідроксидів NaOH та KOH, які являються груповим реагентом.

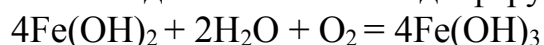
Реакції катіона Fe^{2+}

Розчини солей феруму (II) забарвлені у блідо-зелений колір, але розбавлені розчини безбарвні.

1. Гідроксиди NaOH, KOH осаджують катіон Fe^{2+} у вигляді гідроксиду феруму (II) Fe(OH)_2 :

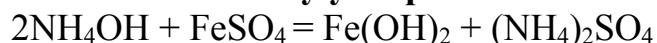


Гідроксид утворюється у вигляді білого осаду, але на повітрі інтенсивно зеленіє і швидко окислюється до феруму(III) гідроксиду Fe(OH)_3



Дослід. У пробірку налийте 2-3 краплі розчину сульфату феруму (II), додайте 5 крапель дистильованої води та 2 краплі натрій гідроксиду. Зверніть увагу на колір та характер осаду.

2. Розчин амоніаку утворює із катіоном Fe^{2+} осад гідроксиду феруму(II):

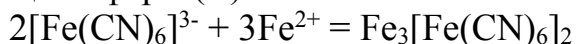


Умови проведення дослід.

1. Реакція повинна проходити при рН= 12-13.
2. Присутність солей амонію мішає випаданню осаду.
3. Кисень у повітрі зумовлює зміну кольору в наслідок часткового окислення Fe^{2+} .

Дослід. У пробірку помістіть 2-3 краплини розчину сульфату феруму(II), додайте 4-5 крапель 10% розчину хлориду чи сульфат амонію, а потім 2-3 краплі гідроксид амонію. Перевірте чи утворюється осад.

3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калій гексаціаноферат (III) з Fe^{2+} утворює сполуку темно-синього кольору, нерозчинну у воді «турнбулева синь» калій ферум(III) гексаціаноферат(II):



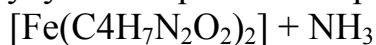
Осад нерозчинний у кислотах.

Умови проведення дослід.

1. Реакція добре проходить при рН=3.
2. Гідроксиди NaOH, KOH викликають розклад « турнбулевої сині».
3. Катіони Fe^{3+} та інші катіони п'ятої групи не заважають ходові реакції.

Дослід. Налийте в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату феруму(II), додайте 4-5 краплі дистильованої води та 2 краплі розчину калій гексаціаноферату (III). Зверніть увагу на осад. Перевірте його розчинність в кислотах та лугах.

4. Реактив Чугаєва утворює з катіоном Fe^{2+} внутрішньокмлексну сполуку солі карміново-червоного кольору:



Дослід. На предметне скельце помістіть краплину досліджуваного розчину, додайте краплю реактиву та краплю гідроксиду амонію. У присутності Fe^{2+} розчин набуває карміново-червоного кольору.

Умови проведення дослід

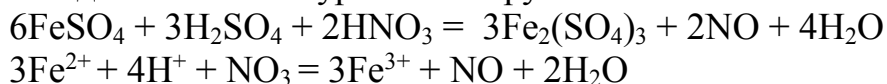
1. Реакція проходить при рН=9.
2. Виявленню катіонів Fe^{2+} заважають катіони Mn^{2+} .
3. а, а' дипіридил з катіоном Fe^{2+} дає в кислих розчинах комплексні сполуки червоного кольору.

Дослід. На предметне скельце помістіть дві краплини досліджуваного розчину, додайте 2-3 краплі 0,1н розчину хлоридної кислоти та краплю реактиву. У присутності катіонів Fe^{2+} розчин набуває червоного кольору.

Умови проведення дослід

1. Для проведення потрібне кисле середовище.
2. Катіони феруму(III) не заважають звизначенню феруму(II).
3. Окислення катіона Fe^{2+} до катіона Fe^{3+} .

Дослід. Візьміть 3-4 краплі розчину солі феруму(II) та додайте 3 краплі 2н розчину сульфатної кислоти і 2-3 каплі розчину нітратної кислоти, суміш нагрійте до зникнення бурого кольору.



Умови проведення дослід

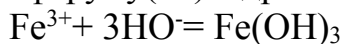
1. Реакція добре проходить при рН<7.
2. Для окиснення беруть 32% нітратну кислоту.
3. Реакція протікає краще при нагріванні.

Реакції катіона Fe³⁺

Розчини солей, що містять катіони Fe³⁺ мають жовтий або червоно-бурий колір Fe(OH)₃.

1. Гідроксиди NaOH, KOH та NH₄OH утворюють з катіоном Fe³⁺ червоно-бурий осад.

Гідроксид утворюється у вигляді білого осаду, але на повітрі інтенсивно зеленіє і швидко окислюється до феруму(III) гідроксиду Fe(OH)₃



Гідроксид феруму(III) на відміну від гідроксиду хрому та гідроксиду алюмінію не розчиняється у надлишку лугу.

Умови проведення досліду

1. Реакція проходить при pH >7.
2. Реакція може проходити у присутності солей амонію.

Дослід. Візьміть 3-4 краплі розчину хлориду феруму(III), додайте 3-4 краплі дистильованої води та 2-3 краплі лугу. Зверніть увагу на характер та колір осаду. Половину осаду разом з рідиною перенесіть в другу пробірку. В першу пробірку додайте 5-7 крапель розчину хлориду амонію NH₄Cl, а в другу 4-5 крапель хлоридної кислоти. Де розчиняється осад? Напишіть рівняння хімічної реакції.

2. K₄[Fe(CN)₆] утворює з катіоном Fe³⁺ темно-синій осад берлінської блакиті. Реакцію краще проводити в слабо кислих розчинах.

Дослід. Візьміть в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату феруму(III), додайте 3-4 краплі дистильованої води, 1-2 краплі хлоридної кислоти та 2 краплі розчину K₄[Fe(CN)₆]. Утворюється синій осад. Реакцію можна проводити крапельним шляхом на предметному скельці. Катіони Fe²⁺ та інші не заважають визначенню катіона Fe³⁺.

Умови проведення досліду

1. Реакція добре проходить при pH < 3.
2. Вільні луги розкладають берлінську блакить.
3. Надлишок K₄[Fe(CN)₆] не бажаний, так як може викликати утворення розчинних форм берлінської блакиті.

3. Роданід амонію NH₄SCN утворює з катіоном Fe³⁺ роданід феруму криваво-червоного кольору. Наявність катіонів Fe²⁺ не заважають ходу реакції:
 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN} = \text{Fe}(\text{SCN})_3$

Дослід. У пробірку налейте 2-3 краплі розчину сульфату феруму(III), додайте 3-4 краплі дистильованої води, 1-2 краплі роданіду калію. Зверніть увагу на колір розчину.

Умови проведення досліду

1. Реакція добре проходить при pH < 3.
2. Для повного перебігу реакції необхідно використовувати концентрований розчин NH₄SCN або KSCN.

Реакції катіона Mn²⁺

Розчини солей марганцю мають блідо-рожеве забарвлення, а розбавлені розчини безбарвні.

1. Гідроксиди NaOH, KOH осаджують катіони Mn²⁺ з утворенням білого осаду гідроксиду марганцю(II), розчинного в кислотах, але не розчинного в лугах:
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$

Осад буріє на повітрі внаслідок переходу катіона Mn^{2+} в катіон Mn^{4+} , при цьому утворюється $MnO(OH)_2$.

Дослід. У пробірку налейте 2-3 краплі розчину сульфату марганцю, додайте 3-4 краплі дистильованої води, 4-5 краплі розчину лугу. Утворюється осад білого кольору, який змінює колір на жовто-бурий.

Реакція проходить при $pH=9-10$.

2. Амоніак осаджує катіони Mn^{2+} у вигляді $Mn(OH)_2$. У присутності солей амонію осадження не проходить, $Mn(OH)_2$ на відміну від $MnO(OH)_2$ розчинний в розбавленій сульфатній кислоті.

Дослід. Налейте в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату мангану, додайте 2-4 краплі води та 3 краплі розчину амоніаку. Утворюється білий осад, розчинний у мінеральних кислотах та надлишку гідроксиду амонію.

Умови проведення досліду

1. Реакція проходить при $pH = 9-10$
2. Присутність катіонів NH_4 сприяє розчинності осаду

3. Окислення катіона Mn^{2+} в аніон MnO_4^- .

Ця реакція має важливе значення для знаходження катіона Mn^{2+} , так як вона дозволяє знаходити його в присутності всіх других катіонів.

Дослід. Візьміть в пробірку не багато оксиду плюмбуму, додайте 5-7 крапель нітратної кислоти нагрійте. Через 1-2 хв. центрифугуйте діоксид плюмбуму, зверніть увагу на колір розчину. Якщо колір буде малиновий, то оксид плюмбуму має сліди мангану і для досліду не придатний. Якщо колір відсутній додайте краплю розбавленого 1:10 досліджуваного на катіон Mn^{2+} розчину та перемішайте.

Умови проведення досліду

1. Реакція повинна проходити при $pH < 2$.
2. Хлорид мангану брати не можна.
3. Аніони відновники заважають виявленню катіона Mn^{2+} тому їх необхідно видалити.
4. Нагрівання сприяє проходженню реакції.

Реакції катіона Bi^{3+}

1. Гідроліз – одна з характерних реакцій на бісмут.

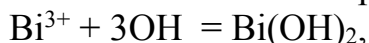
Дослід. Візьміть розчин хлориду бісмуту $BiCl_3$ і сильно розбавте водою. При цьому випадає білий осад.



Умови проведення досліду

1. Реакцію гідролізу краще проводити з $BiCl_3$ так як $BiOCl$ менш розчинний, ніж нітрат бісмуту.
2. Якщо використовується нітрат вісмуту, то до розчину необхідно додати 2-3 краплі хлориду амонію.
3. Солі сурми заважають проходженню реакції.
4. $BiOCl$ не розчинний в винній кислоті.

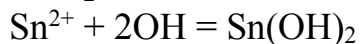
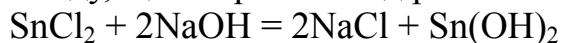
2. Гідроксиди NaOH, KOH з катіоном Bi^{3+} утворюють білий осад $Bi(OH)_2$, розчинний в кислотах і не розчинний в лугах.



Дослід. В пробірку додайте 3-4 краплі розчину BiCl_3 додайте 2-3 краплі розчину лугу. Утворюється білий осад.

3. Відновлення катіонів Bi^{3+} до металічного вісмуту(осад чорного кольору).

Дослід. Візьміть 3 краплі розчину SnCl_2 додайте надлишок натрій гідроксиду, щоб перший осад розчинився:



До утвореного лужного розчину додайте 2 краплі розчину солі бісмуту. Утворюється чорний осад.

Умови проведення досліду

1. Для проведення реакції беруть свіжоприготовлений розчин SnCl_2 .
2. Проходженню реакції заважають катіони аргентуму, гідраргіуму та інші.

4. Мікрокристалоскопічна реакція.

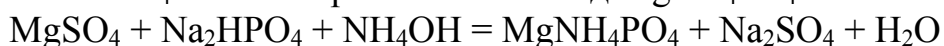
Дослід. До краплі хлороводневого розчину солі бісмуту додайте крупинку йодиду калію та хлориду рубідію чи хлориду цезію. Утворюються червоні шестигранні кристали комплексних сполук.

Реакції катіона Mg^{2+}

1. Гідроксиди NaOH , KOH з катіоном Mg^{2+} утворює білий аморфний осад гідроксиду магнію Mg(OH)_2 , розчинного в кислотах та солях амонію.

Дослід. В першу пробірку візьміть 4 краплі розчину солі магнію насиченого розчином хлориду амонію. У другу візьміть 4 краплі розчину солі магнію, додайте 4 краплі води. Потім додайте в обидві пробірки осаджувач – гідроксид амонію. Чому не випадає осад в першій пробірці, поясніть.

2. Гідрофосфат натрію Na_2HPO_4 утворює з катіоном Mg^{2+} в присутності NH_4OH та NH_4Cl білий кристалічний осад MgNH_4PO_4 :



Хлорид амонію додають, щоб не випав аморфний осад Mg(OH)_2 .

Дослід. Візьміть 3-4 краплі розчину солі магнію додайте 4-6 крапель 2н. розчину хлоридної кислоти, 3-5 крапель Na_2HPO_4 . Потім додайте до розчину по краплі 2н. розчину амоніаку, перемішайте. Спочатку амоніак нейтралізує додану кислоту. Після закінчення реакції випаде характерний кристалічний осад MgNH_4PO_4 .

Умови проведення досліду.

1. Реакція проходить при $\text{pH} = 8$
2. Надлишок NH_4 заважає утворенню осаду MgNH_4PO_4 .
3. Катіони всіх аналітичних груп, крім першої, можуть заважати проходженню реакції.

3. Магnezон I чи магnezон II в лужних розчинах дає червоний колір.

Дослід. На предметне скельце помістіть 1-2 краплі досліджуваного на катіон Mg^{2+} розчин додайте 1-2 краплі лужного реактиву. Появляється синій колір. Якщо розчин має сильно кислу реакцію утворюється жовтий колір. В даному випадку необхідно додати декілька крапель лугу.

Умови проведення досліду.

1. Реакцію необхідно проводити при $\text{pH} > 10$
2. Заважає наявність солей амонію.

Реакції катіона Sb^{3+}

1. Гідроліз. При дії води на солі сурми вони зазнають гідролізу більше ніж солі вісмуту. $SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$

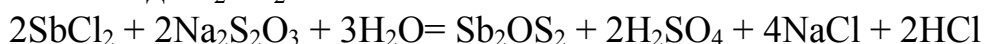
Дослід. Декілька капель розчину солі сурми розбавте водою – випадає білий осад.

Умови проведення дослід.

1. РН середовища повинно бути не менше 3-4

2. Нагрівання сприяє проходженню реакції.

2. Тіосульфат натрію $Na_2S_2O_3$ утворює з катіоном Sb^{3+} при нагріванні червоний осад Sb_2OS_2 :



При наявності іонів Bi^{3+} випадає осад чорного кольору який маскує колір Sb_2OS_2 .

Дослід. У пробірку налейте 2-3 краплі розчину хлориду сурми(III), додайте краплю сульфатної кислоти та 5-6 капель води, киньте кристалик тіосульфату натрію та нагрійте. Випадає червоний осад Sb_2OS_2 .

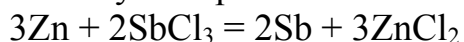
Умови проведення дослід.

1. Надлишок сульфатної кислоти розчиняє реактив з утворенням оксиду сірки(IV).

2. Наявність катіонів Cu^{2+} , Hg^{2+} та інших утворюючих важко розчинні сульфідні, заважають проходженню реакції.

3. Відновлення іона Sb^{3+} до металічної сурми. Відновити катіони Sb^{3+} до металічної сурми можливо металами, які стоять в ряду електронегативності лівіше сурми.

Дослід. На очищену наждачним папером цинкову чи алюмінієву пластинку нанести краплю підкисленого хлоридною кислотою аналізуючого розчину. Після деякого часу поверхня пластинок під розчином чорніє:



Умови проведення дослід

1. Розчин, що містить іони Sb^{3+} повинний мати кислу реакцію рН=1-2

2. Досліджуваний розчин не повинний містити сильних окисників.

3. Почорніння пластинки проходить через 2-3 хв.

Реакції катіона Sb^{5+}

1. Гідроліз. При розбавленні розчинів солей сурми водою утворюється білий осад, розчинний в надлишку хлоридної кислоти.

2. Гідроксиди NaOH, KOH та амоніак з катіоном Sb^{5+} утворює білий осад.

3. Метали – цинк, олово, ферум, магній – діють на катіон Sb^{5+} так, як на катіони Sb^{3+} .

4. Метилловий фіолетовий в лужно-кисломому середовищі дає з катіонами Sb^{5+} фіолетове забарвлення.

Дослід. У пробірку візьміть 2-3 краплі досліджуваного розчину, 2-3 краплі хлоридної кислоти, 1-2 краплі розчину натрій нітрату. Потім додайте 3 краплі насиченого розчину сечовини і підігрійте. 2 краплі приготовленого розчину помістіть в пробірку і налейте 1мл водного розчину реагенту. При наявності Sb^{5+} розчин набуває фіолетового кольору.

Умови проведення дослід

1. Для окислення іона Sb(III) додають розчин натрій нітрату.

2. Для виділення надлишку іона NO_2 додається насичений розчин сечовини.

Контрольна задача № 6 **Аналіз суміші катіонів п'ятої групи**

1. Якщо катіони п'ятої групи знаходяться у вигляді осаду гідроксидів, то його розчиняють в хлоридній кислоті.
2. У окремих пробах відкривають іони феруму(II) з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, та іонів феруму(III) з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
3. Хлороводневий розчин нейтралізують 0,5н. розчином NaOH до утворення слабого помутніння, яку потім розчиняють додаванням декількох капель HCl . Розбавляють десятикратною кількістю дистильованої води, центрифугують.
4. Хлороводневий розчин нейтралізують 0,5н. розчином NaOH до утворення слабого помутніння, яку потім розчиняють додаванням декількох капель HCl . Розбавляють десятикратною кількістю дистильованої води, центрифугують. Осад (I) SbOCl , BiOCl обробляють в пробірці винною кислотою, центрифугують.
5. Центрифугат (I) Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} – всі катіони осаджують NaOH , додають H_2O_2 , нагрівають, центрифугують.
6. Осад (II) BiOCl промивають водою, розчиняють в HNO_3 і відкривають Bi^{3+} характерною реакцією.
7. Центрифугат (II) з даного $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}(\text{SbO})$ розчину відкривають сурму(III) чи сурму(V) характерними реакціями.
8. Осад (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, обробляють розчином NH_4Cl .
9. Центрифугат (III) MgCl_2
 - а) Na_2HPO_4 ,
 - б) магнезон I.
10. Осад (IV) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_3 розчиняють в розбавленій HNO_3 .
11. Центрифугат (IV) Fe^{3+} , Fe^{2+} відкривають з KSCN .
12. Осад (V): MnO_2 розчиняють в HCl і відкривають з $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Контрольні питання:

1. Чи можна використати для відділення катіонів п'ятої аналітичної групи гідроксид натрію?
2. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів п'ятої аналітичної групи.
3. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів п'ятої аналітичної групи у попередніх пробах?
4. Запропонувати характерні реакції катіонів п'ятої аналітичної групи для проведення дробного аналізу суміші цих катіонів.
5. Для виявлення яких катіонів п'ятої аналітичної групи використовуються окисно-відновні реакції?
6. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони п'ятої аналітичної групи з різним ступенем окислення.
7. Як можна відрізнити катіони стибію від катіонів арсену?

Завдання для самостійної роботи

1. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і рН ацетатного буферного розчину. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і рН амонійного буферного розчину. Поясніть механізм дії амонійного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH.
2. Поясніть механізм дії ацетатного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH.
3. Чи зміниться рН буферного розчину від розведення його водою в 10 раз?
4. Визначте ступінь гідролізу та рН 0,005н KCN, $K_{H\text{CN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

Лабораторна робота № 5

Тема: ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.

РЕАКЦІЇ І ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ ШОСТОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші першої, другої та третьої аналітичних груп катіонів, сформувані чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші катіонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші катіонів

Теоретична частина.

1. Дія групового реактиву і якісний аналіз катіонів шостої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші катіонів шостої групи.
3. Гідроліз солей.
4. Розрахунок концентрації гідроген-іонів у водних розчинах солей.

Практична частина

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Реакції і хід аналізу суміші шостої аналітичної групи катіонів

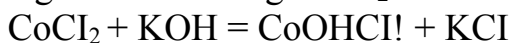
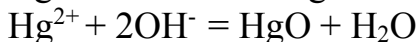
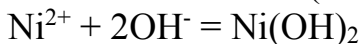
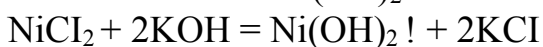
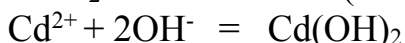
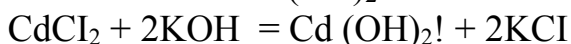
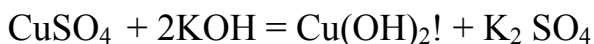
Тема: Реакція і хід аналізу суміші катіонів групи гідроксидів, розчинних в надлишку розчину амоніаку (шоста аналітична група катіонів)

До шостої аналітичної групи належать катіони Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Хоча елементи їх розташовані в різних групах періодичної системи Д. І. Менделєєва – мідь в першій, кадмій і ртуть у другій, кобальт і нікель у восьмій,

всі ці катіони характеризуються здатністю до комплексоутворення. Їх гідроксиди розчиняються в надлишку амоніаку з утворенням амінокомплексів різного складу.

Груповим реагентом на катіони шостої групи є NH_4OH – гідроксид амонію в надлишку. Розчини солей міді, кобальту і нікелю пофарбовані, кадмію та ртуті (II) безбарвні.

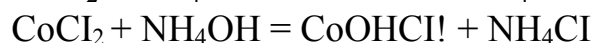
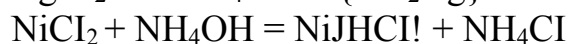
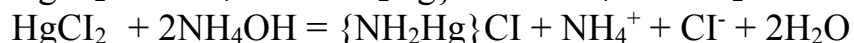
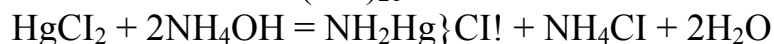
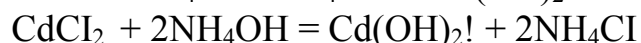
Гідроксиди KOH і NaOH з розчинами, що містять катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , утворюють аморфні осади гідроксидів, з катіонами Hg^{2+} – оксиди, з катіонами Co^{2+} – основні солі:



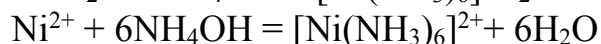
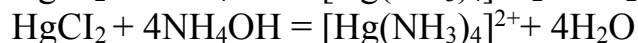
Усі ці осади розчиняються в кислотах (HCl , HNO_3 і H_2SO_4) і в надлишку амоніаку, крім сполук ртуті (II), які розчиняються в 25-% розчині амоніаку лише при додаванні солей амонію.

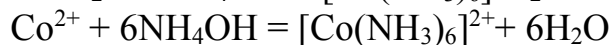
Дослід. У 5 пробірок налейте по 3 краплі розчину відповідної солі, додайте по 3 краплі розчину лугу і перемішайте скляною паличкою. Зверніть увагу на характер і колір осаду. Потім додайте в кожен пробірочку по 8 крапель хлороводневої кислоти, перемішайте скляною паличкою, зверніть увагу на колір і розчинність осадів.

Розчин амоніаку (не в надлишку) взаємодіє з катіонами шостої групи з утворенням різних сполук:



Концентрований розчин амоніаку в надлишку дає розчинні комплексні солі:





Утворення амоніаку ртуті (II) та кобальту відбувається при нагріванні і додаванні до суміші солей хлориду амонію NH_4Cl (надлишок катіона NH_4^+ зміщує реакцію вправо).

Розчини амоніакатів досить стійкі, за винятком амоніаку кобальту, який поступово (під впливом кисню) переходить в амоніакати кобальту (III), що має вишнево-червоний колір. У присутності окисників реакція протікає миттєво.

Дослід. Візьміть 5 пробірок, внесіть в кожну з них по 3 краплі розчину солей міді (II), ртуті (II), кадмію, нікеля і кобальту, додайте спочатку по 3 краплі 25-% розчину амоніаку, перемішайте скляною паличкою. Зверніть увагу на колір осаду, потім додайте в кожну пробірку по 6 крапель концентрованого розчину амоніаку, знову перемішайте скляною паличкою, крім того, додайте в розчини, що містять катіони Hg^{2+} і Co^{2+} , кілька кристалів хлориду амонію NH_4Cl . Порівняйте колір осадів з забарвленням розчинів комплексних солей.

Сірководень з нейтральних розчинів осаджує всі катіони шостої аналітичної групи у вигляді сульфідів. Сульфіди міді (II), ртуті (II), нікеля і кобальту чорного кольору, сульфід кадмію жовтого кольору.

Сульфід кобальту та сульфід нікелю в кислих розчинах в осад не випадають. Сульфід кадмію випадає в осад тільки в слабо кислому (краще оцтовокислому) середовищі, а сульфід міді (II) тільки у присутності соляної і сірчаної кислот, але розчиняється при нагріванні в розбавлених кислотах, але розчиняється при нагріванні з розведеною азотною кислотою. Сульфід ртуті (II) не розчиняється у розведених кислотах, але розчиняється при нагріванні в концентрованій азотній кислоті і царській горілці. **(Сірководень H_2S отруйний! Працювати у витяжній шафі.)**

Дослід. Візьміть 5 пробірок і в кожну налейте по 3-4 краплі розчину солей міді (II), ртуті (II), кадмію, нікелю і кобальту і додайте по 6-8 крапель кислоти і внесіть їх в пробірку, ретельно перемішайте скляною паличкою.

Реакції катіона Cu^{2+}

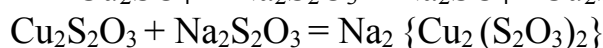
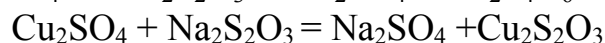
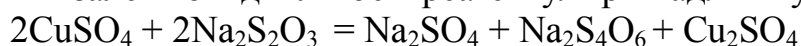
1. Водний розчин амоніаку, узятий в надлишку, дає амоніакати міді, що має синьо-фіолетове забарвлення:

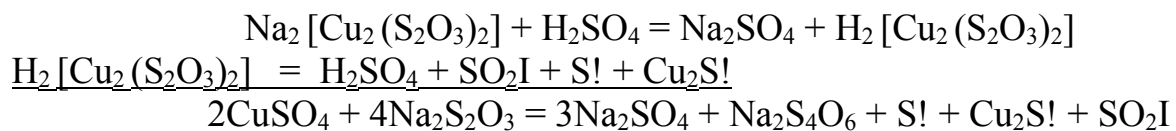


Дослід. У фарфорову чашку помістіть 4-5 крапель розчину солі міді, обережно випаруйте насухо на асбестовій сітці, охолодіть і на периферичну частину плями нанесіть краплю концентрованого розчину амоніаку. Поява інтенсивного синьо-фіолетового забарвлення говорить про присутність катіона Cu^{2+} . Цю реакцію зручно використовувати для відкриття катіона Cu^{2+} у присутності катіонів всіх груп.

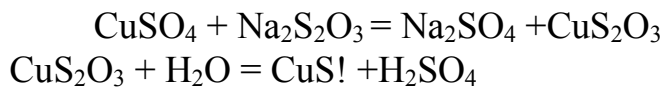
2. Тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, доданий до підкисленого розчину солі міді, знебарвлює розчин, так як утворюється комплексна сіль. При нагріванні отриманого розчину утворюється темно-бурий осад сульфід міді Cu_2S .

Реакція катіона Cu^{2+} може протікати з тіосульфатами натрію з утворенням різних продуктів залежно від кількості реагенту. При надлишку:





При еквівалентних співвідношеннях і нестачі реагенту:

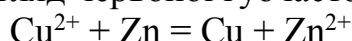


Дослід. Налийте в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату міді, додайте 4-5 краплі води, 2-3 краплі розчину сірчаної кислоти і киньте 2-3 кристалики тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемішайте скляною паличкою і нагрійте. Прослідкуйте темно-бурий осад сульфід міді (I) і сірки.

Ця реакція може бути використана для відділення катіона Cu^{2+} від катіона Cd^{2+} (катіон Cd^{2+} тіосульфатом натрію не осідають) і для відділення катіона Cu^{2+} від катіона Hg^{2+} . Сульфід міді CuS розчиняється в розведеною азотною кислотою, сульфід ртуті HgS не розчиняється. При додаванні до розчину солі міді тіосульфату натрію в надлишку суміш спочатку знебарвлюється внаслідок утворення комплексної солі, яка при нагріванні розкладається з утворенням сульфід міді CuS і сірки.

Азотна кислота має бути відсутня, вона окислює тіосульфат натрію до Na_2SO_4 і S .

Металічний алюміній, залізо і цинк відновлюють катіон Cu^{2+} до вільного металу, що має вигляд червоної губчастої маси:



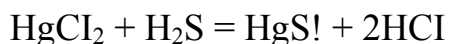
Дослід. На знежирену і спустошену металеву пластинку (алюмінієву, залізну або цинкову) нанести краплю розчину солі міді, підкисленою сірчаною кислотою. Через деякий час з'являється червонувата пляма міді.

Умови проведення дослідів

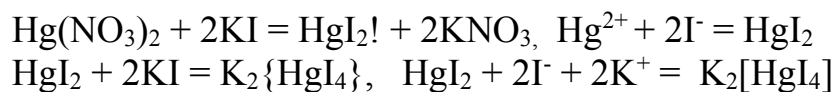
1. Реакцію слід проводити в кислому середовищі ($\text{pH} = 1-2$).
2. У присутності азотної кислоти осадження міді не відбувається.

Реакції катіона Hg^{2+}
(Солі ртуті отруйні!)

1. Сірководень і тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислому середовищі з солями ртуті (II) при нагріванні дають чорний осад сульфід ртуті (II) HgS , нерозчинний в розведеній азотній кислоті:



Йодид калію утворює з катіонами Hg^{2+} червоний осад йодиду ртуті HgI_2 , розчинний у надлишку реагенту:



Дослід.А) У пробірку налейте 4-5 краплі розчину нітрату ртуті (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ і обережно опустіть паличку, змочену розчином йодиду калію KI . Біля палички утворюється яскраво-червоне кільце йодиду ртуті, яке швидко зникає.

Б) На смужку фільтрувального паперу нанесіть одну краплю розведеного розчину йодиду калію. Потім візьміть капілярною піпеткою розчин

йодиду калію. Потім візьміть капілярною піпеткою розчин солі ртуті (II), торкніться обережно центру плями і потримайте 5-6 сек. Утворюється червона пляма.

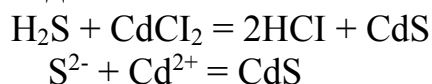
Цими реакціями можна визначити катіон Hg^{2+} у присутності катіонів всіх аналітичних груп, крім катіонів Ag^+ і Pb^+ , які попередньо видаляють з аналізованого розчину, додаючи в суміш розчинів хлориду калію і сульфату калію.

Умови проведення досліду

1. Реакція протікає при $\text{pH} < 6$.
2. Надлишок йодиду калію призводить до розчинення осаду.
3. Катіони Ag^+ і Pb^+ і ін, які утворюють з KI осади, заважають проведенню реакції, тому їх попередньо необхідно видалити.

Реакції катіона Cd^{2+}

1. Сірководень в оцтовокислому середовищі з катіоном Cd^{2+} дає жовтий осад сульфиду кадмію:



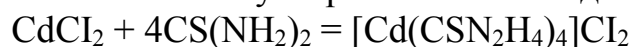
Так як відкриттю катіона Cd^{2+} заважають інші катіони шостої групи, то реакцію проводять наступним чином.

Дослід. У пробірку візьміть 3-4 краплі розчину, що містить катіони Cd^{2+} , додайте 6 крапель сірчаної кислоти і 2-3 кристалики $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і нагривайте на водяній бані 2-3 хв. При цьому сульфід ртуті HgS і сульфід міді Cu_2S випадають в осад. У розчині залишаються катіони Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Осад відокремте. В іншу пробірку налейте 5-6 крапель сірководневої води і додайте 2-3 краплі фільтрату.

За наявності катіона Cd^{2+} тут же випадає жовтий осад сульфиду кадмію CdS . Перевірте його розчинність в соляній і оцтовій кислотах.

Умови проведення досліду

1. Реакцію утворення сульфиду кадмію проводять у оцтовокислому середовищі.
2. Окислювачі заважають здійсненню реакції.
3. Тіосечовина утворює з солями кадмію легкорозчинні комплексні солі:



Комплексні солі кадмію легко розкладаються сірководнем навіть при надлишку тіосечовини. Комплекси інших катіонів стійкі.

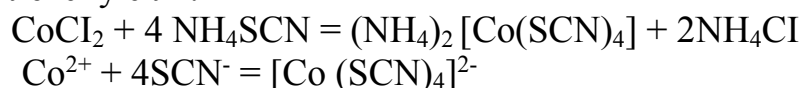
Дослід. У пробірку налейте 3-4 краплі солі кадмію, додайте 3-4 кристалики тіосечовини, перемішайте паличкою, дайте постояти 2-3 хв і потім додайте 5-6 крапель свіжоприготовленої сірководневої води.

У присутності катіона Cd^{2+} випадає жовто-оранжевий осад. Ця реакція дозволяє відкривати іони Cd^{2+} у присутності іонів Cu^{2+} , котрі дають міцні тіосечовинні комплекси.

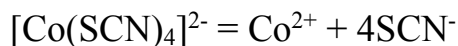
Реакції катіонів Co^{2+}

Катіони Co^{2+} мають у водних розчинах рожево-фіолетове забарвлення.

1. Роданід амонію (або калію) NH_4SCN (KSCN) утворює з катіоном Co^{2+} комплексну сіль:



Тетрародано - (II) кобальтат амонію $(\text{NH}_4)_2 [\text{Co}(\text{SCN})_4]$ має красиве синьо – блакитне забарвлення; іон $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ нестійкий і легко розпадається у водних розчинах. Але якщо до розчину додати аміловий спирт і розколоти, то це комплексне з'єднання переходить в суміш розчинників і забарвлює спиртовий шар в синій колір. При проведенні даної реакції необхідно мати на увазі, що для зменшення дисоціації іона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ слід ввести надлишок іонів SCN^-



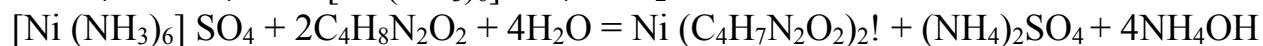
Дослід. У пробірку налейте 2-3 краплі розчину солі кобальту (II) додайте 8-10 крапель суміші ефіру з аміловим спиртом і збовтайте. Фарбування верхнього шару в яскраво-синій колір – ознака присутності катіона Co^{2+} .

Відкриттю катіона Co^{2+} може заважати присутність катіонів Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} .

Реакції катіона Ni^{2+}

У водних розчинах солі нікелю мають зелене забарвлення.

Диметилглюксим (реактив Чугаєва) в аміачному середовищі дає з катіоном Ni^{2+} осад внутрішньокомплексної солі:



Дослід. У пробірку внесіть 4 краплі солі нікелю, додайте 1-2 краплі розчину перекису водню і 5-6 крапель концентрованого розчину амоніаку; осад якщо не розтвор, відфільтруйте.

Одну краплю фільтрату помістіть на порцелянову платівку і додайте краплю диметилглюксиму. Якщо присутній катіон Ni^{2+} , то розчин забарвлюється в інтенсивний рожевий колір, а потім утворюється червоний осад.

Умови проведення досліду

1. Реакція протікає при $\text{pH} = 6-9$ (аміачне середовище).
2. За наявності Fe^{2+} його попередньо окислюють перекисом водню до Fe^{3+} .

Контрольні питання:

1. Чому при дії натрію тіосульфату осаджуються тільки у вигляді сульфідів катіони меркурію та купруму?
2. Особливості дії групового реагенту на суміш катіонів шостої аналітичної групи.
3. Використання реакцій комплексоутворення в ході аналізу суміші катіонів шостої аналітичної групи.
4. Умови руйнування комплексних сполук.
5. В чому розчиняються сульфідні кобальту, нікелю, купруму та меркурію
6. Використання органічних реактивів для виявлення катіонів шостої аналітичної групи.
7. Що називають хромофорними та ауксохромними групами?
8. В чому полягає перевага органічних реактивів перед неорганічними реактивами?
9. Як виявити катіони меркурію(II) та кобальту у суміші?

Завдання для самостійної роботи

1. Написати рівняння реакцій гідролізу солей калій карбонат, натрій сульфід, алюміній хлорид, плюмбум ацетат, купрум(II) хлорид.

2. Обчислити рН у 0,01 М водних розчинах таких речовин:
- | | | | |
|--|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 1) HNO_3 ; | 4) NaHSO_3 ; | 7) Na_2CO_3 ; | 10) NaHCO_3 ; |
| 2) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; | 5) CH_3COOK ; | 8) Na_3PO_4 ; | 11) NaOH ; |
| 3) NaHS ; | 6) K_2S ; | 9) HCOOH ; | 12) $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$. |

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свєтнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

Лабораторне заняття № 6

РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ-РОЗЧИНЕННЯ. АНАЛІЗ СУМІШІ АНІОНІВ ПЕРШОЇ, ДРУГОЇ, ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші першої, другої та третьої аналітичних груп аніонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з визначення суміші аніонів, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень суміші аніонів.

Теоретична частина

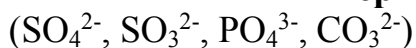
1. Дія групового реактиву і якісний аналіз аніонів першої, другої та третьої аналітичної групи.
2. Аналіз суміші аніонів першої, другої та третьої групи.
3. Комплексні сполуки, їх склад та будова.
4. Дисоціація комплексних сполук.
5. Константа нестійкості.
6. Маскування іонів, що заважають та руйнування комплексних іонів. Підбір реагентів, що руйнують комплексні іони. Розрахунок концентрацій продуктів дисоціації комплексних сполук. Застосування органічних речовин в якісному аналізі. Комплексоутворення в аналізі. Маскування та демаскування.
7. Застосування комплексних сполук в якісному аналізі для відкриття та розділення катіонів.

Практична частина

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Реакції і хід аналізу суміші першої аналітичної групи аніонів. Реакції і хід аналізу суміші другої та третьої аналітичної групи аніонів.

Перша аналітична група аніонів



Взаємодія з груповим реактивом

Барієві солі аніонів першої групи не розчиняються у воді, але добре розчиняються у розбавлених кислотах (за винятком сульфату барію). З цього витікає, що аніони цієї групи можна виділити груповим реактивом (хлоридом барію) тільки в нейтральному або слаболужному середовищі.

Проробіть дослід. Перевірте розчинність в розбавлених кислотах.

Реакції сульфат-аніону (SO_4^{2-})

1. *Хлорид барію* утворює з аніоном SO_4^{2-} білий осад, який не розчиняється кислотами:



Проробіть дослід.

Спостереження: Висновок:

Реакції сульфит-аніону (SO_3^{2-})

1. *Йодна або бромна вода* при взаємодії з розчинами сульфитів обезбарвлюється:



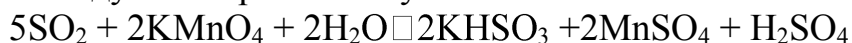
Дослід. Налийте в пробірку 4-5 крапель сульфиту натрію, 5 крапель розчину сірчаної кислоти і 2-3 краплі розчину йоду. Розчин при цьому майже обезбарвлюється.

Іони, які заважають: S^{2-} і NO_2^- .

2. *Кислоти розкладають всі сульфіти з виділенням оксиду сірки (IV):*



Для знаходження оксиду сірки використовують її здатність знебарвлювати розчини йоду або перманганату калію:



Дослід. У пробірку налейте кілька крапель сульфиту натрію і 2-3 краплі соляної кислоти. У піпетку наберіть перманганату калію, закрийте нею пробірку і нагрійте суміш. Перманганат калію повинен знебарвлюватися.

Заважаючі іони: S^{2-} , так як під дією кислоти виділяється сірководень, який також знебарвлює розчини йоду і перманганату калію.

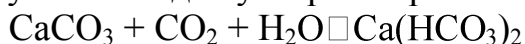
Реакція карбонат-аніону CO_3^{2-}

1. *Кислоти розкладають солі вугільної кислоти з виділенням оксиду вуглецю (IV):*



Оксид вуглецю (IV) можна виявити вапняною водою (насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Дослід. У пробірку візьміть 5-8 крапель досліджуваного розчину і прилийте такий же об'єм 2Н хлоридної кислоти. Пробірку закрийте піпеткою з прозорою вапняною водою. Спостерігайте її помутніння, яке потім може зникнути внаслідок утворення розчинної кислій солі:



Заважаючі іони: SO_3^{2-} , так як оксид сірки (IV), що виділяється, може дати з вапняною водою білий осад сульфїту кальцію. У зв'язку з цим аніон SO_3^{2-} необхідно окислити до SO_4^{2-} , додавши 4-6 крапель пероксиду водню.

Реакції фосфат-аніону PO_4^{3-}

1. Магнезіальна суміш (суміш MgCl_2 , NH_4OH і NH_4Cl) утворює білий кристалічний осад:



Дослід. До 5-6 крапель хлориду магнію додайте кілька крапель розчину амоніаку. Осад гідроксиду, що утворився, розчиніть, додаючи хлорид амонію. Потім додайте декілька крапель NaHPO_4 . Утвориться білий осад.

Умови: великий надлишок хлориду амонію може викликати утворення комплексних іонів.

2. *Молібденова рідина* (розчин молібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотній кислоті) утворює жовтий кристалічний осад фосформолібдату амонію.

Дослід. Візьміть в пробірку 8 крапель розчину молібдату амонію і 8 крапель концентрованої азотної кислоти. Додайте 2-3 краплі розчину фосфату натрію. перемішайте скляною паличкою і злегка підігрійте до $40-50^\circ\text{C}$ на водяній бані. Випадає осад.

Заважаючі іони: SO_3^{2-} , S^{2-} і інші відновники. Для їх виведення необхідно прокип'ятити розчин (2-3 краплі) з концентрованою азотною кислотою (1-2 краплі) і після цього виявити PO_4^{3-} .

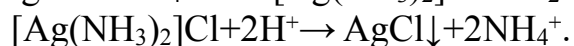
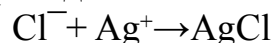
Реакції та хід аналізу суміші аніонів другої й третьої груп

До другої аналітичної групи аніонів належать хлорид-іон Cl^- , бромід-іон Br^- , йодид-іон I^- та сульфід-іон S^{2-} .

Ці аніони утворюють з катіоном Ag^+ солі, нерозчинні у воді й розбавленій азотній кислоті. Груповим реагентом на аніони другої групи є нітрат срібла AgNO_3 в присутності азотної кислоти HNO_3 . Хлорид барію BaCl_2 з аніонами другої групи осадів не утворює.

Реакції на визначення хлорид-іона Cl^-

1. **Нітрат срібла AgNO_3** утворює з аніоном Cl^- білий творожний осад хлориду срібла, нерозчинний у воді й кислотах. Осад розчиняється в амоніаку, при цьому утворюється комплексна сіль срібла $[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$. При дії азотної кислоти комплексний йон руйнується і хлорид срібла знову випадає в осад. Реакції проходять в такій послідовності:



Дослід. В конічну пробірку до 2-3 крапель розчину хлориду натрію добавте 1-2 каплі розчину срібла. Осад, що випав відділіть центрифугуванням. До осаду додайте розчин амоніаку до повного розчинення. В отриманому розчині виявіть хлорид-іон Cl^- дією 3-5 крапель 2 н розчином азотної кислоти. Але виявлення хлорид-іона Cl^- цією реакцією в присутності бромід-іона Br^- неможливе. На відміну від хлориду срібла AgCl ($\text{ЗР}=1,56 \cdot 10^{-10}$) йодид срібла AgI має значно меншу здатність розчинності ($\text{ЗР}=1,5 \cdot 10^{-16}$) і практично нерозчинний в розчині амоніаку, а бромід срібла AgBr ($\text{ЗР}=7,7 \cdot 10^{-13}$) розчиняється в ньому й в подальшому буде заважати виявленню хлорид-іона

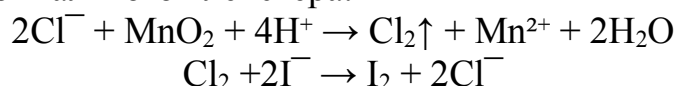
Cl^- . Для зниження розчинності броміду срібла осад AgCl , AgBr і AgI обробляють 12-відсотковим розчином карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид срібла перейде в розчин у вигляді комплексної солі – діаміноаргентумхлорид $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Після відділення осаду в центрифугаті виявляють хлорид-іон Cl^- дією розчину броміду калію KBr . Поява незначного світло-жовтого осаду вкаже на присутність аніона Cl^- в досліджуваному розчині.

Дослід. В центрифужну пробірку внесіть по 2 краплі розчинів хлориду, броміду і йодиду калію. Суміш підкисліть краплею розчину азотної кислоти і додають 5-6 крапель розчину нітрату срібла AgNO_3 . Осад після відділення центрифугуванням промийте 2-3 рази гарячою водою. Додайте до нього 6-8 крапель 12-відсоткового розчину карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ й енергійно перемішайте. Відцентрифугуйте осад. Центрифугат розділіть на дві частини. До однієї додайте 2 краплі розчину броміду калію і спостерігайте появу світло-жовтого осаду. До іншої частини додайте по краплях 2 н розчину азотної кислоти до кислої реакції. Спостерігайте появу білого осаду.

Умови проведення досліду

1. Реакцію проводять в азотнокислому середовищі.
2. Осад, що складається із хлориду, броміду і йодиду срібла AgCl , AgBr , AgI , обробляють розчином карбонату амонію невеликими порціями, намагаючись отримати кількість фільтрату, достатню для визначення хлорид-іона.
3. Замість карбонату амонію краще користуватися реактивом Фаургольта (розчин, що містить в 1 л 0,25 моль NH_4OH і 0,01 моль AgNO_3).

2. **Оксид марганцю MnO_2 , оксид свинцю PbO_2 та інші окисники** при взаємодії з аніоном Cl^- окислюють його до вільного хлору, який легко виявити за запахом й посинінню паперу, змоченого розчином йодиду калію й крохмального клейстера:



Йодид і бромід-іони I^- , Br^- заважають протіканню цієї реакції.

Реакції на визначення бромід-іона Br^-

1. **Нітрат срібла AgNO_3** утворює з бромід-іоном Br^- жовтий осад броміду срібла AgBr , нерозчинний в азотній кислоті й погано розчинний в амоніаку.

2. **Хлорна вода** при взаємодії з бромід-іонами окислює їх до вільного бромю.

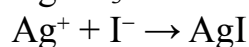
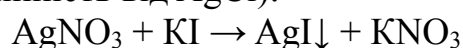
Дослід. В пробірку помістіть 1-2 краплі розчину броміду натрію NaBr , підкисліть декількома краплями 2 н розчину сірчаної кислоти, додайте 1-2 краплі хлорної води. Внаслідок виділення вільного бромю розчин набуває бурого кольору. Додайте 5-6 крапель бензолу і розколоти́ть. Бензол набуває червоно-бурого кольору (бензольне кільце), а при надлишку хлорної води стає лимонно-жовтим внаслідок утворення хлориду бромю.

Умови проведення досліду

1. Реакція протікає при рН = 5-7.
2. Надлишок хлорної води може викликати утворення хлориду бромиду BrCl .
3. Іони-відновники заважають проведенню реакції, тому повинні бути видалені або окислені.
4. Замість бензолу можуть бути використані хлороформ, чотирихлористий вуглець, бензин та інші розчинники.

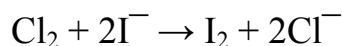
Реакції на визначення йодид-іонів I^-

1. **Нітрат срібла AgNO_3** утворює з аніонами I^- жовтий осад йодиду срібла AgI , нерозчинний в нітратній кислоті й розчині амоніаку (відмінність від AgCl):



2. **Катіони свинцю Pb^{2+}** утворюють з йодид-іоном I^- золотистий осад йодиду свинцю PbI_2 .

3. **Хлорна вода**, як і для бромід-іонів Br^- , є важливим реактивом на йодид-іони I^- . При додаванні її до розчинів йодидів в кислому середовищі відбувається окислення йодид-іонів I^- до вільного йоду, який забарвлює крохмал в синій колір, а органічні розчинники – в фіолетовий колір:



При надлишку хлорної води фіолетовий колір зникає внаслідок утворення кислоти HIO_3 :



Використання в якості окисника хлору дозволяє відкрити як йодид-іони, так і бромід-іони при їх одночасній присутності.

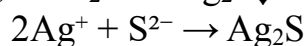
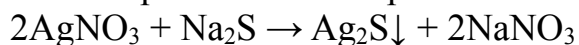
Дослід. Змішайте по краплі розчину йодиду калію KI і бромиду калію KBr , розбавте водою в 2 рази, підкисліть 2-3 краплями 2 н розчину сірчаної кислоти, прилийте декілька крапель бензолу і додавайте по краплі хлорну воду, кожного разу добре збовтуйте вміст пробірки. При цьому у відповідності з окисними потенціалами спочатку окислюється йодид-іон I^- .

З'являється характерне для йоду фіолетове забарвлення бензольного шару.

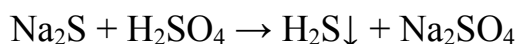
В слід за зникненням фіолетового забарвлення з'являється червоно-бурий колір від бромиду, який потім змінюється на лимонно-жовтий. Якщо в розчині присутні аніони S^{2-} та SO_3^{2-} (більш сильні відновники), ніж аніони I^- та Br^- , тоді окислення аніонів I^- та Br^- починається після того, як аніони S^{2-} та SO_3^{2-} будуть окислені. Зробіть висновок із цього досліді. Які умови проведення реакції?

Реакції на визначення сульфід-іона S^{2-}

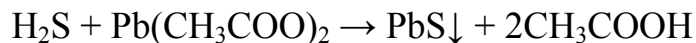
1. **Нітрат срібла AgNO_3** утворює з аніоном S^{2-} чорний осад сульфиду срібла Ag_2S , який нерозчинний в розчині амоніаку, але розчиняється при нагріванні в розбавленій нітратній кислоті:



2. **Кислоти (H₂SO₄, HCl)** при дії на сульфіді розкладають їх з утворенням сірководню:



Сірководень можна виявити по запаху, а також за почорнінням паперу, змоченого розчином ацетату свинцю Pb(CH₃COO)₂ при піднесенні її до отвору пробірки:



Загальна характеристика аніонів третьої групи

До третьої групи аніонів належить нітрат-іон NO³⁻, нітрит-іон NO²⁻, ацетат-іон CH₃COO⁻. Катіони барію Ba²⁺ і срібла Ag⁺ з аніонами цієї групи осадів не утворюють. Групового реагента на аніони третьої групи немає.

Реакції на визначення нітрат-іона NO³⁻

1. **Дифеніламін (C₆H₅)₂NH** з нітрат-іоном NO³⁻ утворює інтенсивно-синє забарвлення.

Дослід. На чисте й сухе скло помістіть 4-5 краплі розчину дифеніламіну в концентрованій сірчаній кислоті. Внесіть туди ж скляною паличкою краплю досліджуваного розчину й перемішайте. В присутності аніона NO³⁻ з'являється інтенсивно-синє забарвлення розчину внаслідок окислення дифеніламіну. Аналогічного забарвлення надає і аніон NO²⁻.

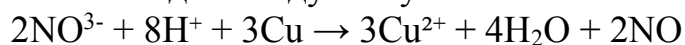
Умови проведення дослідів.

1. Окисники та йодид-іон I⁻, який може окислятися сірчаною кислотою до I₂, заважають проведенню реакції.

2. Аніони-відновники S²⁻, SO₃²⁻ й інші також заважають виявленню нітрат-іона NO³⁻.

3. Для виконання реакції краще брати розбавлені розчини речовин, що використовуються.

2. **Металічна мідь** в концентрованій сірчаній кислоті відновлює нітрат-іон NO³⁻ до оксиду азоту:



Дослід. До 2-3 крапель розчину нітрату калію долейте декілька крапель концентрованої сірчаної кислоти, покладіть шматочок металічної міді й нагрійте. Виділяється оксид азоту (білий екран).

Умови проведення дослідів.

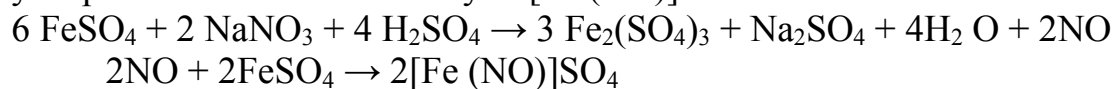
1. Мідні стружки беруться почищені й обезжирені.

2. При наявності нітрит-іонів їх попередньо видаляють нагріванням з хлоридом амонію NH₄Cl, оскільки вони заважають проведенню реакції.

3. **Сульфат заліза (II)** з нітрат-іоном NO³⁻ утворює в концентрованому розчині сірчаної кислоти комплексну сіль бурого кольору [Fe(NO)]SO₄.

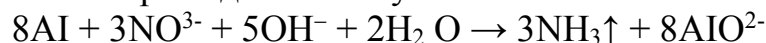
Дослід. Помістіть на скло краплю розчину нітрату, туди ж внести маленький кристалик сульфату заліза FeSO₄ й додайте краплю концентрованої

сірчаної кислоти. Навколо кристалу з'являється буре кільце внаслідок утворення комплексної сполуки $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$:



Аніони I^- та Br^- утворюють подібні за кольором кільця. Аніон NO_2^- дає цю реакцію з більш розбавленими кислотами.

4. **Металічний алюміній** в сильно лужному середовищі відновлює нітрати до амоніаку:



Дослід. Помістіть в пробірку 4 краплі розчину нітрату калію і додайте 6 крапель 6 н розчину гідроксиду натрію. Внесіть в розчин шматочок алюмінію. Отвір пробірки закрийте вологим червоним лакмусовим папірцем. Спостерігайте її посиніння.

Умови проведення дослідів.

1. Відновлення проводять в помірно лужному середовищі для запобігання занадто інтенсивного протікання процесу.

2. Пробірку рекомендується закрити шматочком вати, для того щоб затримати бризки розчину лугу, які захоплюються газом, що виділяється.

3. Виявленню аніона NO_3^- заважає іон NH_4^+ , який видаляють попереднім нагріванням з лугом.

4. Присутність аніона NO_2^- також заважає виявити аніон NO_3^- .

5. **Мікрокристалоскопічна реакція.** На краплю розчину, що містить нітрат-іон NO_3^- , подійте краплею 10-відсоткового розчину нітрона $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ в 5-відсотковій оцтовій кислоті. Випадають характерні голки нітратнітрона.

Умови проведення дослідів

1. Проведенню реакції заважають нітрит і йодид-іони NO_2^- , I^- , оскільки вони також утворюють кристалічні осадки.

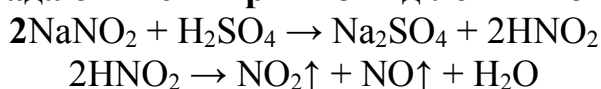
2. Для проведення реакції беруть свіжоприготовлений розчин нітрона.

Реакції для виявлення нітрит-іона NO_2^-

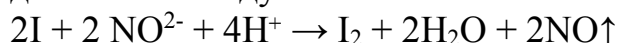
Описані реакції для аніона NO_3^- характерні також і для аніона NO_2^- .

Аніон NO_2^- можна відрізнити від аніона NO_3^- наступними реакціями:

1. **Кислоти розкладають всі нітрити з виділенням оксидів азоту:**



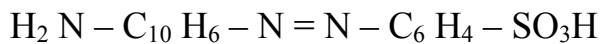
2. **Йодид калію KI** в присутності розбавленої сірчаної кислоти окисляється нітритами до вільного йоду:



Дослід. До 4-5 крапель підкисленого сірчаною кислотою розчину нітритів додайте скільки ж розчину йодиду калію. Виділяється вільний йод, Який визначається по посинінню крохмального паперу.

Умови проведення дослідів аналогічні умовам окиснення йодид-іона.

3. **Сульфацилова кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$** і α -нафтиламін $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}_2$ при взаємодії з нітрит-іонами утворює забарвлену в червоний колір азотфарбуючу сполуку складу:

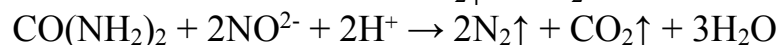
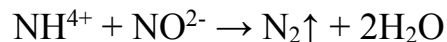


Дослід. До краплі нейтрального чи оцтовокислого досліджуваного розчину, що знаходиться на годинниковому склі, додайте по одній краплі розчину сульфанілової кислоти й нафтиламіну. В присутності аніона NO_2^- з'являється характерне червоне забарвлення.

Умови проведення дослідів.

1. Окисники, які можуть окислити нітрит-іон NO_2^- , заважають проведенню дослідів.
2. Реакцію цілеспрямовано проводять при малих концентраціях аніона NO_2^- в аналізуючому розчині.

Виділення аніона NO_2^- можна здійснити шляхом нагрівання розчину з твердим хлоридом амонію або сечовиною:



Дослід. До 4-5 крапель досліджуваного розчину додайте 5-6 крапель хлориду амонію й обережно нагрійте. При цьому утворений нітрит амонію повністю руйнується з виділенням вільного азоту.

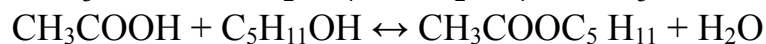
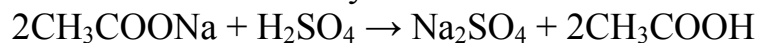
Дослід. В 4 краплях розчину, що містить близько 0,1 г сечовини, після чого в отриманий розчин додайте 2-3 краплі 2 н розчину сірчаної кислоти. Дайте речовині деякий час постояти, після чого зробіть пробу на аніон NO_2^- з йодидом калію KI в присутності крохмалу. Виявлення аніона NO_3^- в присутності NO_2^- може бути досягнутим тільки після видалення аніонів NO_2^- із розчину вищеописаними методами.

Реакції для виявлення ацетат-іонів CH_3COO^-

1. **Сірчана кислота**, взаємодіючи з ацетатами, витісняє із них вільну оцтову кислоту, яка, випаровується при нагріванні, додає розчину специфічного запаху оцту.

Дослід. В пробірку помістіть 5-6 крапель розчину ацетату натрію й додайте 2 краплі концентрованої сірчаної кислоти. Обережно нагрійте. Виявіть оцтову кислоту за запахом.

2. **При взаємодії спиртів** з розчинами ацетатів утворюються ефіри, які визначаються по запаху:

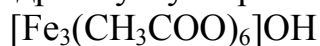


Дослід. До декількох крапель розчину ацетату додайте 3-4 краплі концентрованої кислоти і стільки ж амілового спирту, суміш нагрійте на водяній бані, після чого вміст пробірки вилийте в стакан з холодною водою. Утвориться амілацетат характерного запаху.

Умови проведення дослідів

1. Аміловий спирт не слід брати в надлишку, оскільки, володіючи різким запахом, він заважає виявленню запаху амілацетату «грушевої есенції».
2. Нагрівання суміші слід проводити 4-5 хвилин (до утворення амілацетату).
3. Для пришвидшення реакції рекомендується додати кристалик нітрату срібла, який відіграє роль каталізатора.

4. Хлорид заліза при взаємодії з розчинами ацетатів утворює комплекс червоно-бурого кольору, який при розбавленні та нагріванні легко піддається гідролізу з утворенням осаду основної солі ацетату заліза (III):



Дослід. До 6 крапель досліджуваного розчину додайте стільки ж хлориду заліза FeCl_3 . При цьому утворюється червоно-бурий осад ацетату заліза. При розбавленні розчину водою в 2-3 рази і нагріванні випадає осад основної солі ацетату заліза (III) $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{OH}$. Виявляти ацетат-іон цією реакцією неможливо в присутності аніонів CO_3^{2-} , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Їх необхідно осадити хлоридом барію і нітратом срібла. Реакція протікає при $\text{pH}=5-8$.

Приклад розв'язування задач.

Визначите $[\text{Fe}^{3+}]$ і $[\text{CN}^-]$ в 1М розчині $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Дисоціація солі протікає за рівнянням: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

(1)



Запишемо вираження для константи нестійкості комплексного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:

$$K_{\text{нест}} = [\text{Fe}^{3+}] * [\text{CN}^-]^6 / [[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] \quad (3)$$

$$K_{\text{нест}} = 1 / K_{\text{стійкості}}; \quad \lg K_{\text{стійкості}} = 43,9; \quad K_{\text{стійкості}} = 10^{43,9} = 7,9 * 10^{43};$$

$$K_{\text{нест}} = 1 / (7,9 * 10^{43}) = 1,6 * 10^{-44}.$$

Позначимо $[\text{Fe}^{3+}] = X$ моль/дм³.

Тоді з рівняння (2) $[\text{CN}^-] = 6X$ моль/дм³, а $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] = (3 - X)$ моль/дм³. Підставимо ці значення в рівняння (3).

$$\text{Тоді рівняння (3) приймає вид: } K_{\text{нест}} = X * (6X)^6 / (3 - X) \quad (4)$$

Припустимо, що $3 \gg X$, тоді $3 - X = 3$.

$$\text{Тоді рівняння (4) можна спростити: } K_{\text{нест}} = X * (6X)^6 / 3 = 46656 * X^7 / 3$$

Отже: $X = \sqrt[7]{[K_{\text{нест}} * 3 / 46656]} = \sqrt[7]{[(1,6 * 10^{-44} * 1) / 46656]} = 8,6 * 10^{-7}$ моль/дм³.

$1\text{M} \gg 8,6 * 10^{-7}\text{M}$, припущення $3 \gg X$ правомірно.

$$X = [\text{Fe}^{3+}] = 8,6 * 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{CN}^-] = 6X = 5,2 * 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

ВІДПОВІДЬ: $[\text{Fe}^{3+}] = 8,6 * 10^{-7}$ моль/дм³; $[\text{CN}^-] = 5,2 * 10^{-6}$ моль/дм³.

Контрольні питання:

1. Принцип класифікації аніонів на аналітичні групи.
2. Чим пояснюється наявність декількох класифікацій аніонів на аналітичні групи? У чому їх недоліки?
3. Загальна характеристика аніонів першої аналітичної групи, застосування їх солей в медичній практиці.
4. Чим відрізняється аналіз аніонів від аналізу катіонів? Яку роль відіграють групові реагенти?
5. Залежність хіміко-аналітичних властивостей аніонів від електронної будови елементів, що є в складі аніонів.
6. Які аніони першої аналітичної групи не можуть бути присутні у сильно кислих розчинах і чому?

7. Які аніони першої аналітичної групи проявляють відновні властивості? За допомогою яких реакцій можна доказати цю властивість?
8. Які аніони проявляють окислювальні властивості? Вказати реакції, які підтверджують цю властивість.
9. Особливість дії групового реагенту на аніони першої аналітичної групи. Розчинність осадів.
10. Як проводиться відкриття аніонів летких кислот?

Завдання для самостійної роботи

1. Розрахуйте $[Cu^{2+}]$ і $[NH_3]$ в 1М розчині $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.
2. Розрахуйте $[Co^{2+}]$ і $[NH_3]$ в 0,2М розчині $[Co(NH_3)_6]SO_4$.
3. Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1М розчині $[Co(NH_3)_4]Cl_2$, якщо до нього додати 1М розчин амоніаку. $K_H = 8,5 \cdot 10^{-6}$.
4. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $K[Ag(CN)_2]$ додати 16,6г KJ ? $K_H = 1 \cdot 10^{-21}$; $DP_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.
5. Визначте концентрацію йонів Ni^{2+} в розчинах: а) 0,1М $NiCl_2$; б) 0,1М $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$; в) 0,1М $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ в присутності 1М розчину NH_3 . $K_H = 6 \cdot 10^{-9}$.
6. Константа нестійкості йонів $[Ag(CN)_2]^-$ складає $1 \cdot 10^{-21}$. Визначте концентрацію йонів Ag^+ в 10^{-2} М розчині $[Ag(CN)_2]^-$, а також після додавання до цього розчину 10^{-2} М KCN . Пояснить різницю.
7. Розрахуйте константу нестійкості йонів $[Au(NH_3)_4]^{3+}$, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $Au / [Au(NH_3)_4]^{3+} 0,1M // 0,1M AuCl_3 / Au$ дорівнює 0,067В.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свєчнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

Лабораторне заняття № 7

АНАЛІЗ ТВЕРДОЇ РЕЧОВИНИ (КОНТРОЛЬНА ЗАДАЧА)

Мета: систематизувати та поглибити знання методів хімічного аналізу, сформувати навички аналізу суміші катіонів та аніонів, сформувати чітке уявлення про послідовність дій з аналізу твердої речовини, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень твердої речовини невідомого складу.

Теоретична частина:

Етапи аналізу твердої речовини

Практична частина:

Обладнання та реактиви: центрифуга, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Для аналізу твердої речовини зазвичай беруть її 0,1-0,3 г. Перед тим, як приступити до аналізу твердої речовини, її необхідно подрібнити в фарфоровій ступці. Подрібнений матеріал ділять на три частини: перша – для аналізу катіонів, друга – для аналізу аніонів і третя – для перевірки чи повторення дослідів.

Аналіз починають з випробування речовини на розчинність в різних розчинниках спочатку на холоді, а потім, якщо необхідно, і при нагріванні. Для цього декілька крупинок речовини обробляють 10-12 краплями дистильованої води, перемішуючи скляною паличкою. Якщо речовина в гарячій воді не розчинилась, то пробують розчинити спочатку в 2н. розчині оцтової, а потім в 2н. розчині соляної кислот. При негативному результаті розчинення проводять в концентрованих кислотах (соляній, азотній), в царській горілці, в розчині гідроксиду амонію.

В залежності від розчинності досліджуваної речовини застосовують різні варіанти аналізу.

Аналіз речовини, розчинної в воді

Беруть близько 0,05-0,1 г отриманої для аналізу речовини та розчиняють в 4-5 мл дистильованої води. За таблицею розчинності роблять висновок, які солі можуть бути наявні в розчині.

Перед тим, як почати аналіз, звертають увагу на забарвлення та реакцію розчину. За забарвленням розчину можна зробити попередній висновок про наявність чи відсутність тих чи інших йонів, наприклад: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та ін. Лужна реакція розчину свідчить про наявність в розчині гідроксидів чи солей сильних основ та слабких кислот (Na_2S , K_2CO_3 , CH_3COONa і т.д.). Кисла реакція вказує на наявність в розчині вільних кислот, кислих солей або солей сильних кислот та слабких основ (NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3 і т.д.). Нейтральна реакція вказує, що в розчині можуть бути солі сильних кислот та сильних основ (KCl , Na_2SO_4) або солі слабких кислот та слабких основ, схожих до $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Після попереднього дослідження розчину аналізу речовини приступайте до виявлення катіонів та аніонів.

Виявлення катіонів

З окремих проб розчину за допомогою групових реактивів визначте, катіони яких аналітичних груп наявні у розчині.

Випробування на катіони першої групи. До 3-4 крапель досліджуваного розчину додайте 2-3 краплі розчину карбонату натрію Na_2CO_3 . Якщо осад не випадає, то в розчині можуть бути присутні тільки катіони першої групи. В окремій пробі відкривають лише катіони першої групи.

Випробування на катіони другої групи. Якщо при дії карбонату натрію Na_2CO_3 на досліджуваний розчин випадає осад, то беруть нову пробу цього розчину (10-12 крапель) та додають 2-3 краплі 2н. розчину соляної кислоти. У випадку появи осаду додають соляну кислоту до повного осадження. Осад відділяють центрифугуванням, промивають водою та виявляють у ньому катіони другої групи.

Випробування на катіони третьої групи. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додають стільки ж 2н. розчину сірчаної кислоти та нагрівають. Випадання осаду вказує на наявність катіонів третьої групи, які відкриваються характерними для них реакціями.

Випробування на катіони четвертої групи. Якщо при дії соляної та сірчаної кислот осадів не утворюється, то до 2-3 крапель досліджуваного розчину додають надлишок гідроксиду натрію (5-6 крапель). Розчинення осаду, що попередньо випав, свідчить про наявність катіонів четвертої групи.

Випробування на катіони п'ятої групи. Якщо при дії надлишку розчину гідроксиду натрію осад не розчиняється, це вказує про наявність катіонів п'ятої групи.

Випробування на катіони шостої групи. Якщо при дії на досліджуваний розчин надлишком амоніаку осад розчиняється, то це ознака наявності катіонів шостої групи.

Після цього приступають до виявлення катіонів.

Виявлення аніонів

Встановлення присутності тих чи інших катіонів в досліджуваному розчині значно полегшить виявлення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна попередньо визначити наявність в досліджуваному розчині окремих аніонів. Наприклад, якщо сіль добре розчиняється у воді і в нейтральному водному розчині виявлений катіон Ba^{2+} , то цей розчин не може містити аніони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} .

Попередньо визначивши наявність окремих груп аніонів, визначають їх відповідними груповими та характерними для них реакціями. В залежності від наявності тих чи інших аніонів та катіонів схеми аналізу можуть бути найрізноманітнішими. Наприклад, водний розчин досліджуваної речовини має нейтральну реакцію. При дії на окрему пробу його розчином соляної кислоти утворюється осад, який розчиняється в гарячій воді. Це дає змогу зробити висновок, що в розчині наявний катіон Pb^{2+} . Перевіряють катіон Pb^{2+} реакцією з йодидом калію KI . Далі виявляють аніони. Ними можуть бути лише аніони третьої групи, так як лише вони утворюють з катіоном Pb^{2+} розчинні в воді солі.

Випробування на аніони першої групи. До 2-3 крапель нейтрального або слаболужного розчину додають 2 краплі розчину хлориду барію. Якщо осад випадає, то присутні аніони першої групи.

Випробування на аніони другої групи. 2 краплі розчину підкислюють 2 краплями 2н. розчину азотної кислоти і додають краплю розчину нітрату срібла. Випадання осаду вказує на присутність аніонів другої групи.

Випробування на аніони третьої групи. Якщо при випробуванні на аніони першої та другої групи осади не випали, то це говорить про те, що наявні аніони третьої групи.

Аналіз речовини, нерозчинної у воді

За таблицею розчинності роблять висновок, що досліджувана речовина не може містити катіонів першої групи, оскільки солі, які вони утворюють розчинні у воді.

До крупинки речовини в пробірці додають 2н. розчин соляної кислоти та нагрівають. Якщо речовина не розчиняється в ній, то пробують розчинити її в 2н. розчині азотної чи сірчаної кислоти. Нові порції речовини обробляють концентрованою азотною чи соляною кислотою при нагріванні у витяжній шафі. Якщо речовина при цьому розчиняється, то отриманий розчин обережно випарюють до видалення надлишку кислот. Залишок розчиняють при нагріванні в невеликій кількості води, підкисленої соляною кислотою. При розчиненні речовин у кислотах звертають увагу на можливе виділення газів (CO_2^{2-} , SO_3^{2-} , H_2S), за якими можна судити про наявність аніонів CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} .

Підібравши розчинник, приступають до аналізу за схемою, описаною при аналізі речовин, розчинних у воді. Слід мати на увазі, що отримані кислі розчини попередньо необхідно нейтралізувати. Якщо речовина розчиняється в соляній кислоті, то в розчині відсутні катіони Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ і Ag^+ , розчинення речовини в сірчаній кислоті – ознака відсутності катіонів третьої групи. Виділення кульок газу при розчиненні речовини в кислотах вказує на те, що речовина є сіллю летких кислот.

Якщо речовина не розчинилася в воді, кислотах та в царській горілці, то вона може бути галогенідом срібла: AgCl , AgBr , AgI , сульфатом: BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 .

Розчинення сульфату свинцю PbSO_4 . До проби речовини додають надлишок гідроксиду натрію. В отриманому розчині виявляють катіон Pb^{2+} характерними реакціями.

Розчинення хлориду та броміду срібла AgCl , AgBr . До проби речовини додають надлишок розчину амоніаку.

В отриманому розчині виявляють катіон Ag^+ .

Розчинення йодиду срібла AgI . Пробу речовини піддають обробці розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В отриманому розчині виявляють аніон I^- характерними реакціями.

Розчинення сульфатів $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$. Сульфати переводять в карбонати, розчиняють в оцтовій кислоті і в отриманому розчині виявляють катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} характерними реакціями.

Контрольні питання:

1. Дати характеристику дробного та систематичного ходу аналізу катіонів кислотно-основним методом. На конкретних прикладах розкрити їхню суть.
2. Які класифікації аніонів відомі і в чому суть аналізу іонів згідно цих класифікацій?
3. Реакції ідентифікації катіонів та аніонів.
4. Перерахувати катіони, що дають з амоніаком забарвлені сполуки.
5. З якою метою проводять органолептичний контроль? Попередні проби.
6. Поясніть хід аналізу суміші аніонів, які осаджуються розчином нітрату аргентуму, хлориду барію.
7. Основні етапи систематичного ходу аналізу катіонів кислотно-основним методом, а також систематичного ходу аналізу аніонів.
8. Катіони, леткі солі яких забарвлюють полум'я газового пальника. Вкажіть, в який колір вони забарвлюють полум'я.
9. Назвіть катіони, які дають забарвлені аквакомплекси, вкажіть склад аквакомплексів, їхнє забарвлення.
10. Яким чином можна перевести в розчин наступні сполуки: а) хлориди плюмбуму, аргентуму та меркурію(I); б) сульфати стронцію, барію та плюмбуму; в) сульфід меркурію(II), арсену(III, V).

Завдання для самостійної роботи

1. Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1М розчині $[Co(NH_3)_4]Cl_2$, якщо до нього додати 1М розчин амоніаку. $K_H = 8,5 \cdot 10^{-6}$.
2. Скільки молей амоніаку повинен вміщувати 1л 0,1М розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, щоб при додаванні до цього розчину 0,745г KCl не утворювався осад $AgCl$?
 $DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_H = 6,8 \cdot 10^{-8}$.
3. Розрахуйте масу йонів Co^{2+} , що вміщує 1л 0,1М розчину $[Co(NH_3)_6]Cl_2$.
 $K_H = 1,25 \cdot 10^{-5}$.
4. Обчисліть масову частку (%) і молярність розчину, отриманого шляхом змішування 200мл 50%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,4г/мл з 2л 10,6%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07г/мл.

Література для підготовки

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.

2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

Лабораторне заняття № 8.

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ, ВАГИ ТА ЗВАЖУВАННЯ. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.

ВИЗНАЧЕННЯ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ВОДИ В БАРІЙ ХЛОРИДІ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів кількісного хімічного аналізу, сформувані навички визначення вмісту кристалізаційної води, сформувані чітке уявлення про послідовність дій у гравіметричному методі, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою кількісних експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

1. Предмет і завдання кількісного аналізу.
2. Розрахунки в кількісному аналізі.
3. Класифікація похибок.
4. Прийоми виявлення систематичної похибки.
5. Правильність, відтворюваність і точність аналізу.
6. Оцінка правильності й відтворювальності. Нормальний розподіл. t-розподіл.
7. Порівняння двох середніх.
8. Визначення похибок за Q-критерієм.

Практична частина:

Практична частина.

Обладнання та реактиви: аналітичні терези, сушильна шафа, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, бюкси, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; необхідні реактиви.

Визначення кристалізаційної води в кристалогідраті барій хлориді $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В залежності від термодинамічних умов одна і та ж сіль може кристалізуватися з різним числом молекул води. При нагріванні кристалогідратів виділяється кристалізаційна вода. При цьому температура висушування для різних кристалогідратів може бути різною і залежить від міцності зв'язку, координації та положення молекул води в кристалічній решітці. Так, наприклад, при визначенні кристалізаційної води в кристалогідраті щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ температура її висушування підтримується в межах $110-112^\circ\text{C}$, в кристалогідратів $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $120-125^\circ\text{C}$, а в мідному купоросі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $140-150^\circ\text{C}$ і т. д.

Вміст кристалізаційної води повинен відповідати хімічній формулі. Тому для визначення слід брати перекристалізовану хімічно чисту сіль.

Взяття наважки. Бюкс, в якому буде проводитись зважування, необхідно ретельно вимити, висушити в сушильній шафі і поставити в ексікатор на 20 хв. При висушуванні і охолодженні бюкс повинен бути відкритий, а при зважуванні закритий кришкою. Після цього зважте бюкс з кришкою на аналітичних терезах. Візьміть на технічних терезах грубу наважку барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ близько 1,5 г і помістіть її в бюкс, закрийте його кришкою і зважте на аналітичних терезах.

Висушування. Перевернувши кришку бюкса на ребро, поставте його на полицю сушильної шафи. Під бюкс підкладіть листок паперу. Закрийте дверцята шафи і тримаєте в ньому бюкс близько двох годин при температурі $120-125^\circ\text{C}$. Після закінчення цього часу тигельні щипцями перемістіть бюкс разом з кришкою в ексікатор. Через 20 хв. закрийте бюкс кришкою і зважте на аналітичних терезах. Далі знову поставте бюкс із сіллю в сушильну шафу і протримаєте його там близько години, знову охолодіть в ексікаторі і зважте. Якщо друге зважування дало той самий результат, що і перше, чи відрізняється від нього не більше ніж на $0,0002$ г, то кристалізаційна вода видалена практично повністю. Якщо друге зважування відрізняється від першого більш ніж на $0,0002$ г, то висушування необхідно продовжувати до отримання постійної маси. Цифрові дані всіх повторних зважувань необхідно записувати в лабораторний журнал.

Обчислення вмісту кристалізаційної води (у відсотках). Припустимо, що отримані наступні цифрові дані:

маса бюкса з речовиною – 13,9602 г

маса бюкса – 12,4234 г

наважка – 1,5368 г

Маса бюкса з речовиною після висушування:

1. 13,7352 г;

2. 13,7542 г;

3. 13,7340 г.

Кількість кристалізаційної води в наважці:

13,9602 г - 13,7340 г = 0,2262 г

в 1,5368 г $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ міститься 0,2262 г H_2O

а 100 г $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – x г H_2O ,

x = 14,72 (г), або 14,72%

Перевірка точності проведеного аналізу.

Знайдену величину кристалізаційної води порівняйте з теоретично обчисленими значенням вмісту в кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Виходячи з формули, складемо наступну пропорцію:

в 244,3 г $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ міститься 36,03 г H_2O

в 100 г $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 036,03 x г H_2O

x = 14, 75 (г), або 14,75%

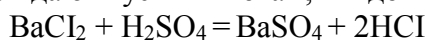
Абсолютна помилка аналізу складе: 14,72 - 14,75 = - 0,03 (%).

Відносна помилка буде дорівнювати:

$$\frac{-0,03 \times 100}{14,75} \approx -0,20(\%)$$

Різниця в 0,03 може бути викликана неминучими помилками зважування. Правильно проведеним аналіз вважається тоді, коли ця різниця не перевищує $\pm 0,05\%$.

Найбільш зручною сполукою для переведення барію з барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ є барій сульфат BaSO_4 . Ця сполука малорозчинна у воді (0,0025 г/л), нерозчинна у розбавлених кислотах, не змінює свого складу при прокалюванні на повітрі. Завдяки цим властивостям легко можна виокремити барій у вигляді барій сульфату BaSO_4 , зібрати його, очистити від домішок і зважити в чистому вигляді, Отже, як осаджувана BaSO_4 , так і вагова форми BaSO_4 відповідають усім вимогам, які до них ставляться. Реакція осадження протікає за рівнянням:



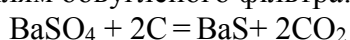
Враховуючи, що осаджувач повинен бути по можливості летючою речовиною, іони Ba^{2+} осаджують сульфатною кислотою, а не її солями. Слід мати на увазі, що осад барій сульфат BaSO_4 , за своєю природою – речовина дрібнокристалічна. Тож необхідно вжити ряд заходів до перетворення його в крупнокристалічну форму: перед осадженням додається невелика кількість хлоридної кислоти. Підвищення концентрації іонів H^+ призводить до зростання розчинності осаду BaSO_4 . Подібна дія іонів H^+ на кристалічні осад вигідна, так зменшується перенасичення розчину внаслідок підвищеної розчинності зародків кристалізації, тобто гальмується перша стадія процесу кристалізації, випадає осад у вигляді більш великих кристалів. Осадження проводиться з порівняно розбавлених гарячих розчинів. Додавати осаджувач необхідно повільно, спочатку по краплям, весь час перемішуючи розчин скляною паличкою.

Взяття наважки. Спочатку слід взяти грубу наважку барій хлориду $\approx 0,5$ г. Перенести її в попередньо вимитий, висушений і зважений бюкс. Знову зважити на аналітичних терезах бюкс з сіллю. Відняти від маси бюкса з сіллю масу бюкса. При цьому ми отримаємо величину наважки барій хлориду. Кількісно перенесіть наважку в хімічний стакан па 200-300мл. Для цього пересипте сіль в склянку, а решту змийте дистильованою водою з промивалки декілька разів. Додайте в склянку стільки дистильованої води, щоб загальний

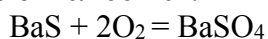
об'єм розчину в ньому не перевищував 80-100 мл. До отриманого розчину барій хлориду додайте 3-5 мл 2 н, розчину хлоридної кислоти. У другому хімічному стакані приготуйте розчин сульфатної кислоти (осаджувача). Для цього візьміть обчислену кількість наявного в лабораторії розчину сульфатної кислоти та розбавте його 30 мл дистильованої води. Обидві склянки з розчинами нагрійте майже до кипіння (кипіння не допускати!) та починайте дуже повільно по краплях доливати до гарячого розчину барій хлориду гарячий розчин сульфатної кислоти, весь час перемішуючи суміш скляною паличкою (паличку виймати і з склянки не можна, так як можна втратити частину осаду). Після того, як 2/3 об'єму осаджувача витрачено на осадження, швидкість доливання сульфатної кислоти можна потроху зменшити. Коли весь розчин осаджувача буде прилитий, стакан з осадом закривають папером, не виймаючи з нього скляної палички, і залишають в такому вигляді до наступного заняття.

Не збовтуючи рідину у стакані, перевірте повноту осадження іонів Ba^{2+} . Для цього до відстояної прозорої рідини по стінці стакана прилийте кілька крапель сульфатної кислоти і спостерігайте, чи не з'явиться помутніння. Паралельно з цією роботою прожарте порожній тигель до постійної маси. **Фільтрування і промивання осаду.** Для відділення осаду від розчину використовують беззолні фільтри з синьою стрічкою. Ці фільтри після спалювання залишають лише 0,00003-0,00007 г золи, що виходить за межі чутливості аналітичних терезів. Якщо ж маса золи більше 0,0001 г (вказано на пакеті), то з отриманої маси осаду необхідно відняти масу золи фільтра. Воронку беруть з кутом 60° тоді складений вчетверо і розгорнутий у воронці фільтр буде щільно прилягати до її стінки. Воронка має бути чиста і суха. Беззолний фільтр складають вчетверо, вставляють у воронку, розправляють. Фільтр не повинен виходити за краї воронки. Щільно притиснутий до стінки воронки фільтр змочують водою. Потім поміщають воронку з фільтром в кільце штатива і, підставивши під воронку чистий стакан, декантують по скляній паличці рідину на фільтр, намагаючись не збовтувати розчин. Усі операції проводять ретельно. Коли рідина над осадом буде відділена, приступають до промивання осаду. Для цього осад у склянці промивають декантацією 2-3 рази невеликими порціями (15-20 мл) промивної рідини. Для осаду барій сульфату $BaSO_4$ промивною рідиною служить дистильована вода, підкислена сульфатною кислотою (2-4 мл 2 н. сульфатної кислоти на 100 мл води). Потім новими невеликими порціями промивної рідини дуже обережно кількісно переносять осад на фільтр, використовуючи скляну паличку з гумовим наконечником. Коли весь осад буде перенесений на фільтр, його знову промивають на фільтрі 1-процентним розчином амоній нітратом (3 мл 33% розчину амоній нітрату на 100 мл води) до негативної реакції на іони Cl^- в промивних водах.

Висушування та прожарювання осаду. Воронку разом з осадом накривають аркушем паперу і вміщують в сушильну шафу для висушування. Не потрібно намагатися абсолютно висушувати, так як сухий фільтр буде ламатися. Підсушений осад разом з фільтром переносять у прожарений до постійної маси тигель, ставлять його в фарфоровий трикутник на невеликому полум'ї пальника обвуглюють фільтр. Після припинення виділення диму тигель за допомогою тигельних щипців переносять до тигельної печі, де і відбувається прожарювання осаду при температурі 600-800°C протягом 40-45 хв. Після закінчення прожарювання тигель за допомогою тигельних щипців ставлять в ексікатор, і по охолодженні тигля з осадом зважують. Прожарювання осаду і його зважування неодноразово повторюють, поки розбіжність між останнім і попереднім зважуванням не буде перевищувати 0,0001 г. При прокалюванні барій сульфат може частково відновитися вугіллям обвугленого фільтра:



але це не завадить аналізу, так як при подальшому прожарюванні на повітрі барій сульфід легко окислюється:



Обчислення результатів аналізу. Припустимо, що при проведенні аналізу отримані наступні цифрові дані:

Маса тигля з прожареним осадом

1. 14,6886г

2. 14,6879г

3.14,6877г

Маса прожареного тигля без осаду – 14,2212 г

Маса осаду – 0,4665 г

Визначаємо кількість барію:

в 233,4 г BaSO₄ міститься 137,3 г Ва

0,4665 г BaSO₄ – x г Ва

X = 0,2745 г

Знайдена кількість барію міститься в 0,4888 г взятої наважки барій хлориду. Знаходимо вміст барію:

в 0,4888 г BaCl₂*H₂O міститься 0,2745 г Ва

в 100 г BaCl₂*H₂O – x г Ва

x = 56,14 (г), або 56,14%

Перевірка точності визначення. Щоб судити про точність проведення аналізу, необхідно зіставити знайдений вміст барію з теоретичним, виходячи з формули BaCl₂*H₂O:

в 244,3 г BaCl₂*H₂O міститься 137,3 г Ва

в 100 г BaCl₂*H₂O – x г Ва

Знаходимо абсолютну помилку: 56,14 - 56,20 = - 0,06 (%) Відносна помилка аналізу складе:

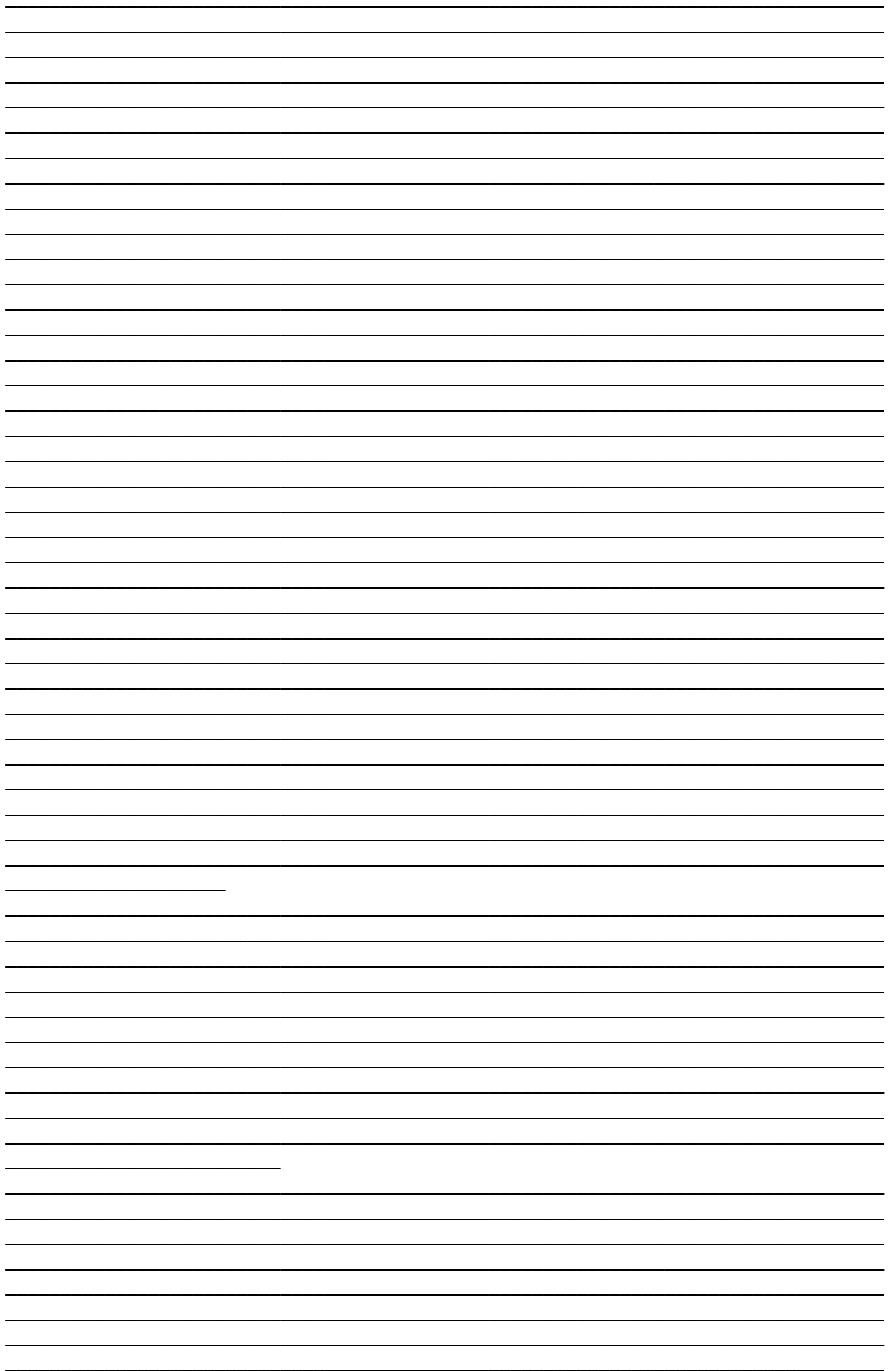
$$\frac{-0,06 \times 100}{56,14} \approx -0,10(\%)$$

Контрольні питання:

1. Класифікація похибок кількісного аналізу.
2. Правильність (систематична похибка) результатів кількісного аналізу.
3. Репродуктивність або відтворюваність (випадкова похибка) результатів кількісного аналізу.
4. Поняття про генеральну та вибіркочну сукупності. Репрезентативність вибірки.
5. Представити основні формули математичної обробки результатів аналізу.
6. Промахи в результатах кількісного вимірювання.
7. Вибірка в кількісному аналізі, основні характеристики вибірки.
8. Генеральна сукупність в кількісному аналізі. Основні характеристики генеральної сукупності.

Завдання для самостійної роботи

1. Яка масова частка хрому в сплаві, якщо в результаті обробки зразка сплаву масою 1,122 г одержали 0,2245 г хром(III) оксиду?
2. Обчисліть вміст (%) гігроскопічної вологи в кам'яній солі за результатами гравіметричного аналізу: маса пустого бюксу 25,1412 г, маса бюксу з наважкою 27,1812 г, маса бюксу з наважкою після висушування – 27,0415г.
3. Вміст кальцій оксиду в крейді з вологістю 8% за масою дорівнює 50,8%. Який вміст оксиду в абсолютно сухій крейді?
4. Яку наважку алюміній гідроксиду необхідно взяти для одержання 0,5218г алюміній оксиду?
5. Які наважку речовини, що містить 20% NaCl та 30% CaCl₂ необхідно взяти для одержання 0,5г AgCl?
6. При проведенні аналізу було отримано 5 паралельних результатів кількісного визначення речовини в препараті: 99,10; 99,25; 99,12; 99,02; 99,17 %. Провести їх математичну обробку.



- 3.2. За стандартними розчинами лугів чи кислот.
 3.3. За розчинами з фіксаналів.
 4. Способи визначення точної концентрації вторинних стандартних розчинів:
 3.1. Спосіб окремих наважок.
 3.2. Спосіб піпетування.

Практична частина.

Обладнання та реактиви: аналітичні терези, сушильна шафа, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, бюкси, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; бюретка, конічні колби, лійки, необхідні реактиви.

Приготування титрованих розчинів кислот та лугів

а) Приготування 0,1 н. розчину хлоридної кислоти HCl з концентрованої кислоти ($\rho = 1,19$).

Для приготування 0,1 н. розчину хлоридної кислоти беруть зазвичай концентровану кислоту. Оскільки концентрована кислота ($\rho = 1,19 \text{ г / см}^3$) «димить», то краще для приготування розчину брати кислоту меншої концентрації, 20%(1: 2). Визначають її густину ареометром, потім дізнаються процентну концентрацію і розраховують, скільки цієї кислоти слід взяти, щоб отримати 500 мл 0,1 н. розчину хлоридної кислоти HCl. Обчислюють грам-еквівалент HCl.

Для приготування 1 л 0,1 н. розчину HCl потрібно взяти $36,46: 10 = 3,46 \text{ г HCl}$, а для приготування 0,5 л – половину: $3,46: 2 = 1,823 \text{ г HCl}$.

Складають співвідношення:

100 г концентрованого розчину містять 38 г HCl

x г – 1,823 г HCl

$x = 4,8 \text{ г}$, тобто $4,8 / 1,19 = 4,0 \text{ мл}$

Потім відміряють 4 мл кислоти, переносять у мірну колбу на 500 мл і доводять об'єм розчину до мітки, закривши колбу пробкою, перемішують. Отримавши приблизно 0,1 н розчин хлоридної кислоти, встановлюють титр і нормальну концентрацію його по розчину натрій тетраборату або натрій карбонату.

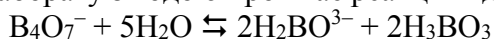
б) Приготування 0,1 н. розчину натрій тетраборату (бури).

Для визначення титру розчину хлоридної кислоти беруть кристалогідрат натрій тетраборату. Ця сіль задовольняє майже всім вимогам, що висуваються до вихідних речовин, але вона відносно мало розчиняється у холодній воді (2: 100). З метою встановлення титру хлоридної кислоти використовують перекристалізований продукт.

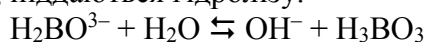
Перекристалізацію натрій тетраборату рекомендується проводити таким способом: готують насичений розчин солі при 50-60°C, відфільтровують через лійку з підігрівом.

Відфільтрованому розчину дають охолонути до 30°C, а потім переносять у крижану воду і ретельно перемішують скляною паличкою протягом 20-30хв. Утворені дрібні кристали швидко відсмоктують на воронці Бюхнера, промивають невеликими порціями крижаної дистильованої води (2-4°C) і висушують при кімнатній температурі до тих пір, поки кристалики не будуть прилипати до скляної палички. Якщо препарат забруднений перекристалізацію повторюють.

При взаємодії натрій тетраборату з водою протікає реакція гідролізу:



$\text{H}_2\text{BO}_3^{3-}$ – іони, в свою чергу, піддаються гідролізу:



OH^- іони відтитровують кислотою, і гідроліз йде до кінця.

Сумарно реакцію титрування можна виразити рівнянням:



$$E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{M}{2} = \frac{381,37}{2} = 190,63$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{E \cdot V}{1000} = \frac{190,63 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 4,77 \text{ г}$$

Наважку 4,77 г беруть на технічних терезах з точністю до 0,02 г, переносять у бюкс з кришкою, зважують на аналітичних вагах, кількісно переносять через суху широкогорлу воронку в чисту мірну колбу на 250 мл. Воронку обполіскують дистильованою водою, а бюкс з кристалами натрій тетраборату зважують і знову і визначають по різниці точну масу.

Обчислюють масу наважки:

маса бюкса з $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – 25,3642 г

маса без $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – 20,5932 г

маса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – 4,7710 г.

Для розчинення натрій тетраборату наливають в колбу приблизно 1/2 об'єму дистильованої води, нагрівають на водяній бані, перемішуючи вміст колби обертальним рухом до повного розчинення солі. Після розчинення колбу з натрій тетраборатом охолоджують до кімнатної температури і доводять до мітки дистильованою водою спочатку невеликими порціями, а потім по краплях, застосовуючи капілярну піпетку. Закривши колбу пробкою, ретельно перемішують.

Розрахунок титру та нормальної концентрації розчину натрій тетраборату роблять за формулами:

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{V} = \frac{4,7710}{250} = 0,01908 \text{ г/мл}$$

$$N(\text{солі}) = \frac{T \cdot 1000}{E} = \frac{0,01908 \cdot 1000}{250191,04} = 0,1004 \text{ г-екв/л}$$

Як відомо, нормальну концентрацію хлоридної кислоти можна визначити методом піпетування і методом окремих наважок.

в) *Визначення титру розчину хлоридної кислоти по тетраборату методом піпетування.*

Беруть чисту піпетку на 25 мл, ополіскують її розчином натрій тетраборату (з мірної колби). Наповнюють піпетку розчином до мітки і переносять для титрування в колбу на 250 мл, додають 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого. Бюретку перед титруванням промивають 2 рази невеликою кількістю хлоридної кислоти і потім наповнюють її, доводячи меніск до нульової риски. Перевіривши, чи немає в капілярній трубці («носику») пухирців повітря, починають титрувати до появи оранжевого забарвлення. Титрування повторюють 3-4 рази і з отриманих результатів беруть найбільш співпадаючі, обчислюють середню величину, наприклад:

- 1 титрування – 24,92 мл НС1,
- 2 титрування – 24,76 мл НС1,
- 3 титрування – 24,80 мл НС1,
- 4 титрування – 24,78 мл НС1.

$$V_{\text{сер}} = \frac{24,76 + 24,80 + 24,78}{3} = 24,78 \text{ мл}$$

Після титрування проводять обчислення нормальної концентрації розчину хлоридної кислоти:

$N_{\text{солі}} \cdot V_{\text{солі}} = N_{\text{кислоти}} \cdot V_{\text{кислоти}}$

Розраховують нормальну концентрацію хлоридної кислоти:

$$N(\text{кислоти}) = \frac{N_{\text{солі}} \cdot V_{\text{солі}}}{V_{\text{кислоти}}} = \frac{0,1004 \cdot 25,0}{24,78} = 0,1013 \text{ г-екв/л}$$

г) Приготування титрованого розчину натрій гідроксиду.

Реактиви натрій і калій гідроксидів нерідко містять домішки натрій карбонату чи калій карбонату, тому для точних робіт розчин лугу повинен бути хімічно чистим. Для приготування розчину натрій або калій гідроксиду (без домішок карбон(IV) оксиду) можна застосовувати різні способи:

- 1) Отримання розчину КОН і NaOH розчиненням металічного калію або натрію у воді, що не містить карбон(IV) оксиду CO₂.
- 2) Видалення, з виготовленого розчину гідроксиду КОН або NaOH карбонатів додаванням розчину барій хлориду або стронцій хлориду.
- 3) Видалення карбонатів кип'ятінням концентрованого розчину (50%) натрій гідроксиду. (Цей спосіб недоцільно застосовувати для приготування калій гідроксиду).

При застосуванні третього способу беруть 100 г натрій гідроксиду, поміщають в колбу з термостійкого скла або в фарфорову чашку і розчиняють у 100 мл дистильованої води. Додавання води треба проводити обережно, невеликими порціями, при постійному помішуванні. При розчиненні натрій гідроксиду натрій карбонат залишається у вигляді суспензії, яка при стоянні опускається на дно. Отриманий розчин нагрівають і кип'ятять протягом 2-3 год, охолоджують і зливають в іншу колбу, намагаючись не скаламутити осад, або фільтрують через скляний фільтр. Концентрований розчин натрій гідроксиду зберігають у склянках, закритих гумовими пробками. Склянки для зберігання концентрованих лугів рекомендується покривати зсередини шаром парафіну.

Отримавши 50% розчин натрій гідроксиду, готують приблизно 1 н. розчин натрій гідроксиду.

Наприклад. Скільки 50-процентного розчину слід взяти, щоб приготувати 5 л 1 н. розчину натрій гідроксиду?

1. Визначають ареометром густину 50% розчину натрій гідроксиду визначають $\rho = 1,50$ г/см³ при 20°C.

По таблиці знаходять вміст NaOH 47,33%

2. Знаходять об'єм 50% розчину NaOH, необхідний для приготування 5 л 1 н. розчину:

1000 мл розчину містить 40 г (1 г-екв) NaOH

5000 мл – x г NaOH

$x = 5000 \cdot 4 / 1000 = 200$ г.

100г розчину містить 47,33 г NaOH

y г – 200 г NaOH

$y = 422,5$ г

$V_{\text{NaOH}} = m / \rho = 422,5 / 1,5 \approx 282$ мл

Відмірявши мірним циліндром 282 мл розчину NaOH, доводять об'єм його до 5000 мл дистильованою водою, що не містить карбон(IV) оксиду, і перемішують.

Приготований приблизно 1 н. розчин NaOH переливають в чисту суху склянку, захищають від поглинання карбон(IV) оксиду з повітря хлоркальцієвою трубкою, наповненої свіжовиготовленим натронним вапном, і приєднують бюретку. Після збирання приладу приступають до встановлення титру та концентрації розчину натрій гідроксиду по розчину хлоридної кислоти методом піпетування або по шавлевій кислоті методом окремих наважок.

При визначенні титру розчину натрій гідроксиду за хлоридною кислотою беруть мірну колбу на 250 мл і відміряють з бюретки точно 25 мл розчину лугу. Доводять дистильованою водою до мітки, закривають пробкою і перемішують. Потім піпеткою на 25 мл беруть розчин лугу з мірної колби і переносять в колбу для титрування, додають 2-3 краплі метилового оранжевого та титрують хлоридною кислотою від жовтого до оранжевого фарбування. Титрування повторюють 3-4 рази і розраховують, взявши середню величину з трьох найбільш близьких за значенням кількостей кислоти.

Розрахунок.

1 – титрування - 24,68 мл HCl,

2 – титрування - 24,42 мл HCl,

3 – титрування - 24,38 мл HCl,

4 – титрування - 24,40 мл HCl.

$$V_{\text{сер}} = \frac{24,42 + 24,38 + 24,40}{3} = 24,40 \text{ мл}$$

Знаючи, що $n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,1013 \cdot 24,40}{25,0} = 0,09888 \text{ г-екв/л}$$

Контрольна задача 1. Визначення вмісту натрій гідроксиду в розчині невідомої концентрації (способом піпетування).

У мірну колбу на 250 мл наливають деяку кількість розчину (≈ 1 н. розчину натрій гідроксиду), доливають водою до мітки, перемішують. Беруть піпеткою 25 мл розчину лугу з мірної колби та переносять в колбу для титрування. Додають 2-3 краплі розчину індикатору метилового оранжевого та наповнюють бюретку розчином хлоридної кислоти, нормальну концентрацію якої визначали в попередній роботі, проводять титрування. Припустимо, що при титруванні 25 мл розчину лугу витрачено хлоридної кислоти ($n = 0,1013$ г-екв / л):

1 – титрування – 24,88 мл,

2 – титрування – 24,72 мл,

3 – титрування – 24,76 мл,

4 – титрування – 24,74 мл.

$$V_{\text{сер}} = \frac{24,72 + 24,76 + 24,74}{3} = 24,74 \text{ мл}$$

Розраховують кількість натрій гідроксиду, що міститься мірній колбі:

$$T(\text{HCl} / \text{NaOH}) = \frac{n(\text{HCl}) E(\text{NaOH})}{1000} = 0,004052 \text{ г/мл}$$

Обчислення можна вести й іншим способом:

Знаючи, що $n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH}) E(\text{NaOH})}{1000}$$

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) V(\text{колби}) = \frac{n(\text{HCl}) V(\text{HCl}) E(\text{NaOH}) V(\text{колби})}{V(\text{NaOH}) 1000}$$

Контрольні питання:

1. Які фактори визначають вибір індикатора при кислотно-основному титруванні?
2. Криві кислотно-основного титрування.
3. Які стандартні розчини застосовуються при кислотно-основному титруванні?
4. Кислотно-основні індикатори. Основні положення іонної, хромофорної та іонно-хромофорної теорій індикаторів.
5. Показник титрування та інтервал переходу індикатору. Зв'язок між ними.
6. Правило вибору індикатору за продуктами реакції та за кривими титрування

Завдання для самостійної роботи:

1. Обчисліть молярну концентрацію, молярну концентрацію еквівалента, (за умов повної нейтралізації) і молярність розчину сульфатної кислоти, де $W(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$ і $\rho = 1,14$ г/мл.

Відповідь: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33$ моль/л, $C_n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,6$ моль/л, $C_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,55$ моль/л

2. Який об'єм розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 30% ($\rho = 1219 \text{ кг/м}^3$) можна приготувати з 12 кг розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 60% (2 способи).
Відповідь: 19,7 л.

3. Який об'єм хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 38% ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$) потрібно взяти для приготування 1 л 2н розчину? Визначте титр розчину.
Відповідь: 161,5 мл; $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$

4. Для визначення вмісту барій гідроксиду розчин перенесли в мірну колбу місткістю 100 см^3 і довели дистильованою водою до мітки. На титрування 5 см^3 отриманого розчину було витрачено $14,33 \text{ см}^3$ розчину HCl з молярною концентрацією 0,105 моль/л. Обчисліть масу барій гідроксиду розчині.
Відповідь: 2,574 г.

5. Скільки грамів H_3PO_4 міститься в розчині, якщо на титрування його з фенолфталеїном витрачено 25,50 мл 0,2000 н розчину NaOH?
Відповідь: 0,166 г.

6. Для визначення загальної кислотності шлункового соку 5 мл соку відтитрували розчином NaOH з концентрацією 0,095 моль / л в присутності фенолфталеїну. На титрування витрачено 2,8 мл розчину луку. Розрахуйте кислотність, ммоль / л.

Відповідь: 53,2 ммоль / л.

8. При титруванні 25,00 мл розчину, що містить суміш Na_2CO_3 і NaHCO_3 з фенолфталеїном витрачено 9,46 мл, а з метиловим оранжевим 24,86 мл 0,1200н. розчину H_2SO_4 . Скільки грамів Na_2CO_3 і NaHCO_3 міститься в 250 мл розчину?

Відповідь: 1,203 г Na_2CO_3 , 0,5989 г NaHCO_3

9. Яку масу дигідрату щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потрібно взяти, щоб на її титрування витрачалося 20 мл 0,1 М розчину NaOH?

Відповідь: 0,1260 г

10. 9,7770 г концентрованого розчину HNO_3 розбавили водою до 1 л в мірній колбі. На титрування 25,00 мл отриманого розчину витрачено 3,40 мл 0,1040 М розчину NaOH. Визначте масову частку нітратної кислоти в її концентрованому розчині.

Відповідь: 62,73 гЗ.

1. На титрування 20,00 мл розчину HCl з титром, рівним 0,001825 г / мл, витрачено 23,04 мл розчину NaOH. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента і титр розчину NaOH.

Відповідь: 0,04 моль/л; 0,001600 г/мл

2. На титрування 0,2860 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в присутності метилового-оранжевого витрачено 24,10 мл розчину HCl. Розрахуйте молярну концентрацію і титр розчину HCl.

Відповідь: 0,08299 моль/л, 0,003029 г/мл.

13. У якому масовому співвідношенні треба змішати два розчини NaNO_3 з масовими частками розчиненої речовини NaNO_3 40,00% і 10,00%, щоб одержати розчин з масовою часткою NaNO_3 20,00%?
Відповідь: 1:2.

14. Визначити масову частку (%) речовини KCl у насиченому при 20°C розчині калій хлориду, якщо коефіцієнт розчинності KCl за цієї температури дорівнює 0,34.
Відповідь: 25,37%.

15. Визначити масову частку речовини NaOH у розчині, який утворюється при розчиненні династрій оксиду масою 24,8 г у розчині масою 350,4 г з масовою часткою NaOH 8,00%.
Відповідь: 16,0%.

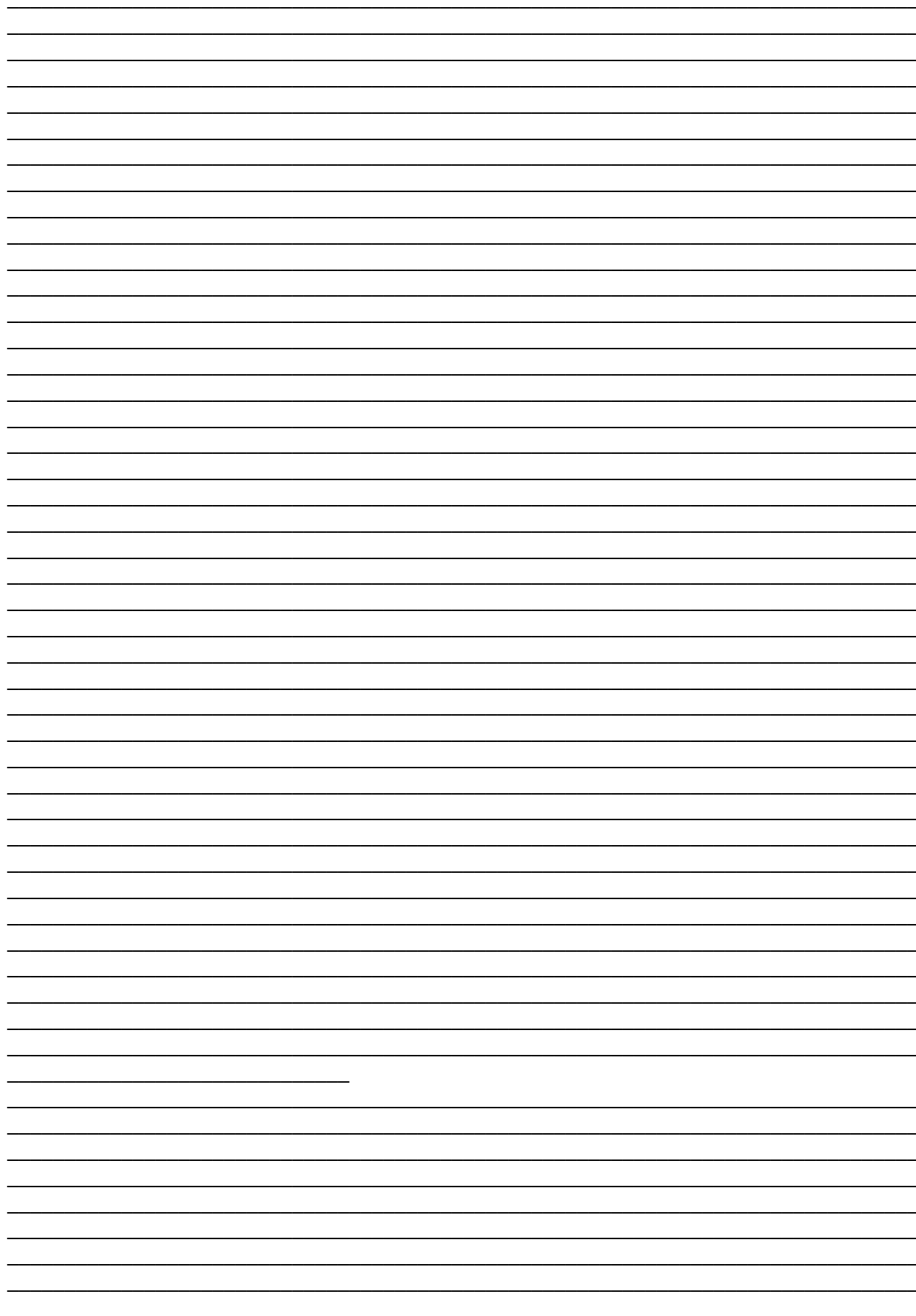
16. Яку масу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необхідно взяти для приготування розчину об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$ з масовою часткою речовини BaCl_2 10,00% і густиною $1,090 \text{ г/см}^3$?
Відповідь: 63,93 г.

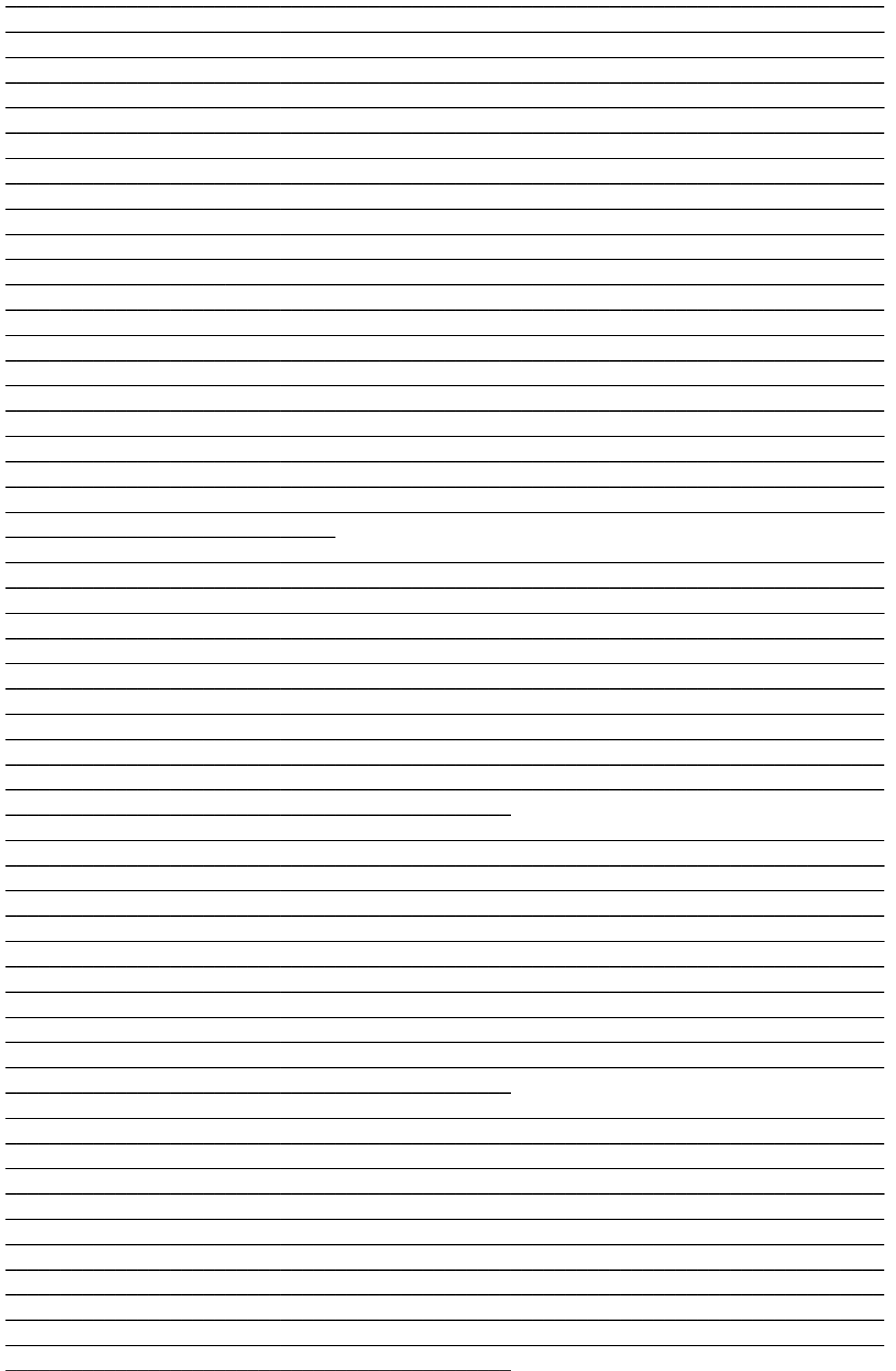
17. Як можна одержати розчин сульфатної кислоти з масовою часткою речовини дигідроген тетраоксосульфату 8% з розчину сульфатної кислоти з масовою часткою речовини 40,0%?
Відповідь: 1:4.

18. Яка молярна концентрація речовини барій дихлориду у розчині з масовою часткою речовини 10% і густиною $1,090 \text{ г/см}^3$? Яка молярна концентрація речовини еквівалента барій дихлориду у цьому ж розчині?
Відповідь: 0,5235 моль/дм³, 1,0470 моль/дм³.

19. До якого об'єму треба розбавити водою розчин сульфатної кислоти об'ємом $1,25 \text{ дм}^3$, щоб зменшити його молярну концентрацію речовини еквівалента від 0,8 до 0,25 моль/дм³ (екв.=1/2).
Відповідь: 4 дм³.

20. Скільки мілілітрів хлоридної кислоти густиною $1,12 \text{ г/см}^3$ треба взяти для приготування 10 л 0,01 н. розчину?
Відповідь: 13,66 мл.





При дії натрій ацетату на поглинаючий комплекс відбувається активне витіснення іонів Гідрогену з комплексу і нейтралізація актуальної кислотності ґрунту. Таким чином визначається сумарна кислотність (актуальна і потенційна). Іони Гідрогену, що утворилися при цьому дають оцтову кислоту, яку титрують розчином натрій гідроксиду в присутності фенолфталеїну.

Хід роботи:

Для аналізу беруть середню пробу ґрунту, що аналізують, добре висушують на повітрі, просівають через сито діаметром 1 мм. На технічних терезах зважують (з точністю до 0,01 г) 40 г ґрунту та переносять наважку в колбу з товстого скла на 250-300 мл (краще з притертою пробкою). Потім в цю склянку додають 100 мл 1 н. розчину натрій ацетату. Суміш перемішують обертальним рухом, закривають колбу пробкою, вміщують на ротатор і збовтують протягом 1 год.

Після збовтування суміш сильно струшують і фільтрують через сухий складчастий фільтр в суху колбу, прагнучи якнайбільше перенести на фільтр ґрунту. Якщо фільтрат каламутний, то першу порцію відкидають, а наступні знову пропускають через той же фільтр. Після того, як основна маса рідини буде відфільтрована; беруть 50 мл фільтрату піпеткою на 50 мл та переносять у конічну колбу на 100-250 мл. Потім у цю ж колбу додають 5-6 крапель фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином натрій гідроксиду до рожевого забарвлення, що не зникає протягом 0,5-1 хв.

Гідролітична кислотність виражається кількістю міліеквівалентів іонів H^+ , що містяться в 100 г ґрунту.

Вона розраховується за формулою:

$$x = \frac{V \cdot k \cdot 5 \cdot 1.75}{10}$$

де V – кількість мілілітрів 0,1 н. розчину лугу, що витрачена на титрування, k – поправка до 0,1 н. розчину лугу, 5 – коефіцієнт для перерахунку результатів на 100 г ґрунту, 1,75 – коефіцієнт перерахунку (середня величина, яка показує середнє значення гідролітичної кислотності, оскільки при одноразовій обробці ґрунту натрій ацетатом кислотність витискується не повністю.

Загальна величина гідролітичної кислотності в 1,5-2 рази більше, ніж та, яку одержуємо при визначенні даним способом, 10 – поправка для переводу іонів Гідрогену у міліеквіваленти.

Розрахунок норми вапна на гектар.

Кількість вапна на гектар визначається за такою формулою:

$$X_{\text{екв}} = \frac{V \cdot k \cdot 5 \cdot 50 \cdot 1.75 \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 10}{10 \cdot 10^9}$$

де V – кількість мілілітрів 0,1 н. розчину лугу, що був витрачений на титрування 50 мл фільтрату, k – поправка до титру, 5 – коефіцієнт перерахунку, 1,75 – поправочний коефіцієнт, 10 (в чисельнику) – поправка для переходу від 100 г ґрунту до кілограма, 10 (в знаменнику) – поправка для переходу від мілілітрів 0,1 н розчину лугу до міліеквівалентів, 50 – поправка для переходу від міліеквівалентів до міліграм, і $CaCO_3$, $3 \cdot 10^6$ – для переходу від 1 кг ґрунту до маси орного шару на гектарі, $1 \cdot 10^9$ – для переводу міліграмів кальцій карбонату в тонни. Якщо провести всі обчислення, то формула розрахунку значно спрощується:

$$X_{\text{екв}} = V \cdot k \cdot 1,31$$

Контрольні питання:

Гідролітична кислотність ґрунту.

2. Актуальна кислотність ґрунту.

3. Потенційна кислотність ґрунту.

4. Використання методів кислотно-основного титрування для визначення гідролітичної кислотності ґрунту.

Лабораторна робота № 12
ОКИСВНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ.
ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ

Мета: систематизувати та поглибити знання методів кількісного хімічного аналізу, сформувати навички визначення вмісту йонів методами окисно-відновного титрування, сформувати чітке уявлення про послідовність дій у окисно-відновному титруванні, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою кількісних експериментальних досліджень.

Теоретична частина:

1. Перманганатометрія. Принцип методу. Приклади практичного застосування.
2. Реакції перманганат-іонів, які використовуються в методі.
 - в сильноокислому середовищі;
 - в слабоокислому або нейтральному середовищі;
 - у лужному середовищі.
1. Приготування розчину титранта калію перманганату.
 - приготування титранта з приблизною концентрацією;
 - стандартизація калію перманганату за стандартною речовиною.
4. Перманганатометричне визначення речовин.
Визначення відновників.
 - пряме титрування;
 - зворотне титрування;Визначення окисників (титрування замісника).

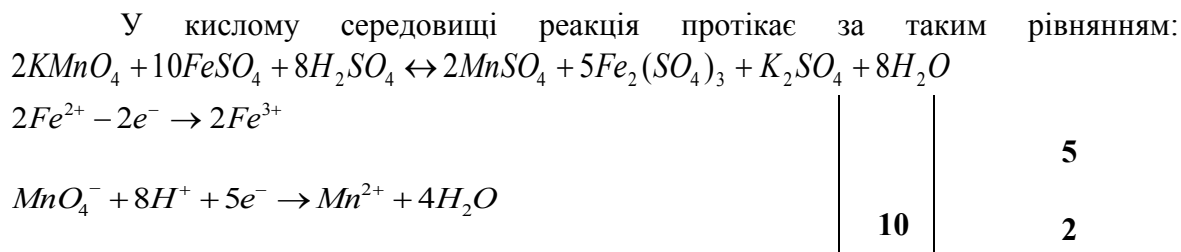
Практична частина:

Обладнання та реактиви: аналітичні терези, сушильна шафа, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, бюкси, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; бюретка, конічні колби, лійки, необхідні реактиви.

Контрольна задача. Визначення заліза (II) в солі Мора

Сіль Мора – це подвійний амоній сульфату та феррум(II) сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сутність методу полягає в тому, іони Fe^{2+} окислюються розчином KMnO_4 до іонів Fe^{3+} .



Із рівняння випливає, що еквівалентна маса Феруму чисельно дорівнює його атомній масі (55,85).

Хід роботи

У мірну колбу на 250 мл беруть певну кількість розчину солі Мора, доводять об'єм колби до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують.

Відміряють піпеткою 25,00 мл розчину, переносять у конічну колбу для титрування, додають 10-15 мл 2 н. розчину сульфатної кислоти і титрують її робочим розчином калій перманганату. Титрування проводять на холоді, так як при нагріванні іон Fe^{2+} окислюється киснем повітря до іона Fe^{3+} . Додавання калій перманганату припиняють після того, як

розчин прийме блідо-малинове забарвлення, яка не зникає протягом 1-2 хв. Титрування повторюють кілька разів, беруть середнє значення та розраховують кількість грамів заліза в розчині, що аналізують. Розраховують титр калій перманганату по іону Ферруму, тобто дізнаються, скільки грамів іона Fe^{2+} може окислити калію перманганат, що міститься в 1 мл даного розчину.

Припустимо, що титрування проводилося 0,05081 н. розчином калій перманганату, тоді:

$$T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot E_{Fe^{2+}}}{1000} = \frac{0,05081 \cdot 55,85}{1000} = 0,002838 \text{ (г/мл)}$$

Грам-еквівалент заліза дорівнює 55,85 г. Якщо на титрування 25 мл досліджуваного розчину витрачено в середньому 23,80 мл розчину $KMnO_4$, то кількість заліза в 250 мл буде становити:

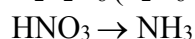
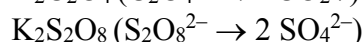
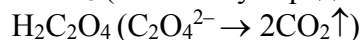
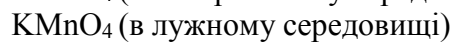
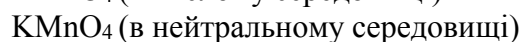
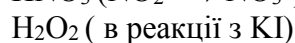
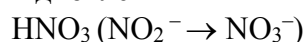
$$m_{Fe^{2+}} = T_{KMnO_4/Fe^{2+}} \cdot V_{KMnO_4} \cdot \frac{V_{\text{мірної колби}}}{V_{\text{аліквоти}}} = 0,002838 \cdot 23,80 \cdot 10 = 0,6754 \text{ (г)}$$

Контрольні питання:

1. Класифікація методів окислювально-відновного титрування.
2. Способи фіксування точки еквівалентності в методах окислювально-відновного титрування. Їх коротка характеристика.
3. Редокс-індикатори. Механізм зміни забарвлення редокс-індикаторів. Навести формули відповідних індикаторів.
4. Криві окислювально-відновного титрування. Фактори, що впливають на величину стрибка кривої титрування.
5. Розрахунки редокс-потенціалу в окислювально-відновному титруванні до точки еквівалентності. Навести приклади.
6. Розрахунки редокс-потенціалу в окислювально-відновному титруванні в точці еквівалентності. Навести приклади

Завдання для самостійної роботи:

1. Перерахуйте способи фіксування точки еквівалентності в методах окислення-відновлення.
2. Наведіть приклади хімічних сполук, що мають властивості і окисника і відновника.
3. Розрахуйте еквівалентні маси речовин, що приймають участь в реакціях окислення-відновлення



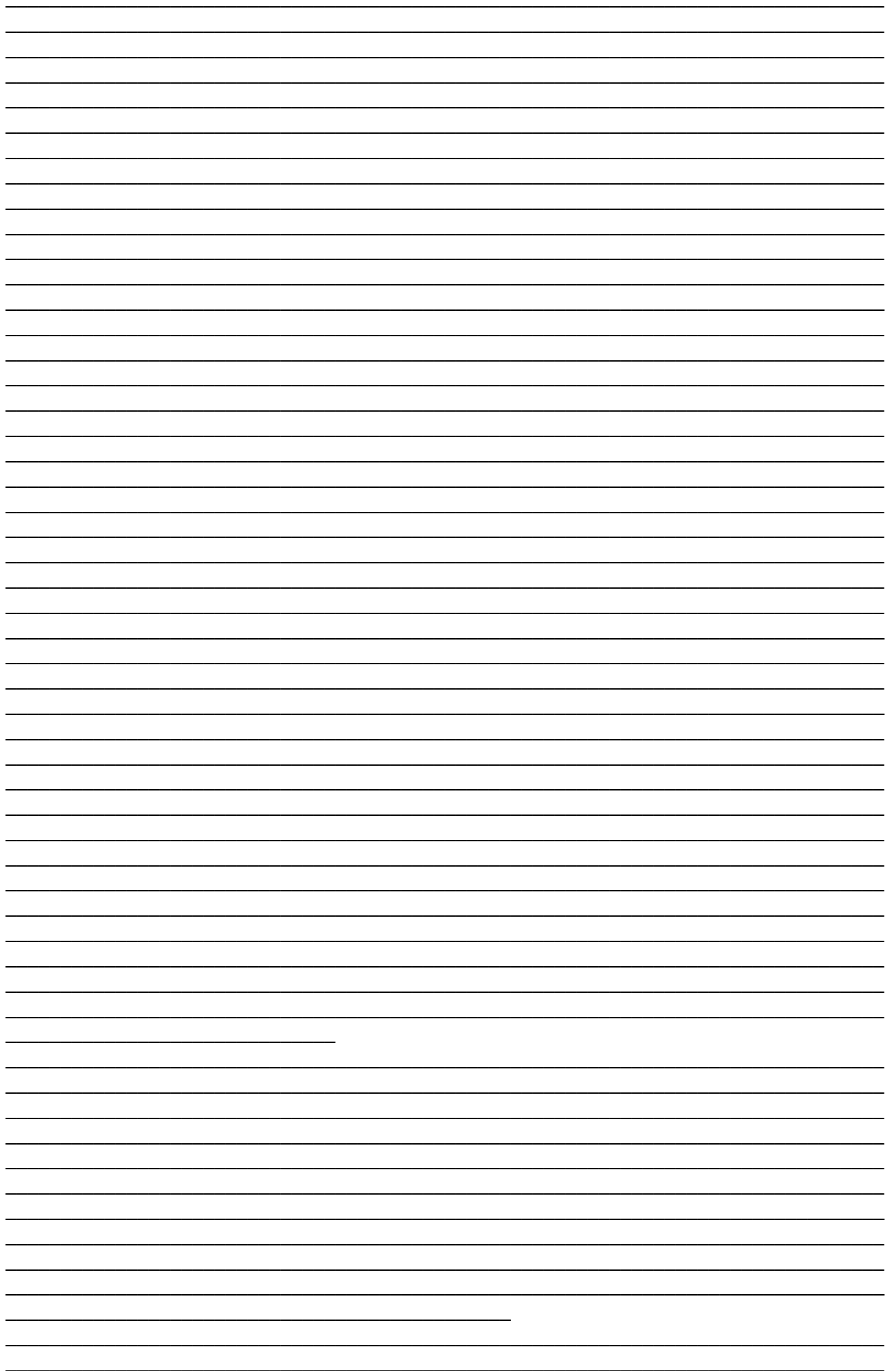
4. Як за методом перманганатометрії визначити вміст а) Ферруму в солі Мора; б) Ферруму в рудах; в) нітритів; г) $K_2Cr_2O_7$?
5. Знайти титр $KMnO_4 / H_2O_2$, якщо нормальність розчину 0,02206.

Відповідь: 0,0003742 г/мл.

6. Яку масу калій перманганату потрібно взяти для приготування 1 л розчину Т ($KMnO_4 / Na_2C_2O_4$) = 0,008348 г/мл.

Відповідь: 1,6 г/мл.

7. Скільки грамів натрій нітриту міститься в 100 мл розчину, якщо на титрування суміші (25 мг 0,05 н розчину калій перманганату та 30 мл 15% розчину сульфатної кислоти) витрачено 10,08 мл розчину натрій нітриту?



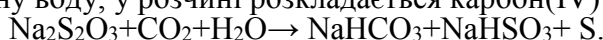
- Розчин тіосульфату натрію.
- 4. Йодометричне визначення речовин.
- Визначення відновників. (Пряме титрування; Зворотне титрування)
- Визначення окисників (титрування замісника).
- 5. Використання методу йодометричного титрування для визначення лікарських речовин.

Практична частина:

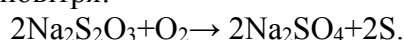
Обладнання та реактиви: аналітичні терези, сушильна шафа, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, бюкси, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; бюретка, конічні колби, лійки, необхідні реактиви.

Приготування та стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату

Кристалічний натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ є нестабільною речовиною. Він легко втрачає кристалізаційну воду, у розчині розкладається карбон(IV) оксидом:



Окиснюється навіть киснем повітря:

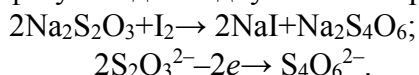


Тому стандартний титрований розчин натрій тіосульфату за точною наважкою приготувати неможливо.

Готують спочатку розчин тіосульфату з приблизною концентрацією, дають декілька днів для стабілізації приготованого розчину і після цього установлюють титр розчину за установочною речовиною.

Розчин натрій тіосульфату готують з молярними концентраціями еквівалента 0,1; 0,05; 0,02 моль/дм³.

Взаємодія натрій тіосульфату з йодом відбувається за рівнянням:



Фактор еквівалентності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у цій реакції становить $\frac{1}{2}$.

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\right) = 124 \text{ г/моль}$$

Розраховують масу кристалічного натрій тіосульфату для приготування заданого об'єму (наприклад 1000 см³) розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента $c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = 0,02$ моль/дм³.

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\right) / 1000 = 0,02 \cdot 1000 \cdot 124 / 1000 = 2,48 \text{ г}$$

Розраховану наважку натрій тіосульфату переносять у мірну колбу на 1 дм³, розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Отриманий розчин переносять у склянку з темного скла, закривають скляним корком і залишають на декілька днів для стабілізації розчину.

Робочий розчин натрій тіосульфату можна приготувати із фіксаналу.

Стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату

Для встановлення точної концентрації розчину тіосульфату можна використати різні первинні стандарти. Але найчастіше застосовують $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Концентрацію розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом установлюють методом непрямого йодометричного визначення, методом титрування замісника, оскільки прямим титруванням дихроматом тіосульфату не можна провести розрахунки через те, що реакція відбувається з утворенням суміші продуктів реакції.

Приготування установочного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

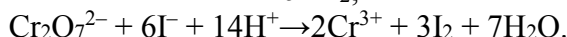
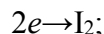
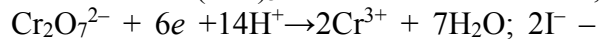
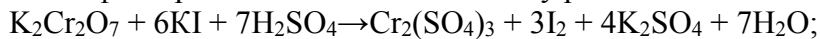
Концентрація розчину установочної речовини повинна бути того ж порядку, що і концентрація робочого розчину тіосульфату.

Розрахунки наважки $K_2Cr_2O_7$ для приготування первинного стандарту

Для розрахунку наважки $K_2Cr_2O_7$ необхідно задати об'єм його розчину і молярну концентрацію еквівалента $c(1/6 K_2Cr_2O_7)$.

Нехай потрібно приготувати розчин $K_2Cr_2O_7$ об'ємом 100см^3 і $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,0200\text{моль/дм}^3$.

Визначаємо фактор еквівалентності $K_2Cr_2O_7$ у реакції:



Фактор еквівалентності $K_2Cr_2O_7 = 1/6$; $M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 49,03\text{г/моль}$. Маса наважки $K_2Cr_2O_7$ становитиме:

$$m(K_2Cr_2O_7) = c(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 K_2Cr_2O_7) / 1000 = 0,02 \cdot 1000 \cdot 49,3 / 1000 = 0,998 \text{ г}$$

Оскільки практично розраховану наважку з точністю до десятитисячних грама взяти неможливо, зважують речовину так, щоб маса наважки була дуже близькою до розрахованої, а потім уточнюють концентрацію приготованого розчину $K_2Cr_2O_7$ у відповідності до практично отриманої маси дихромату:

$$c(K_2Cr_2O_7) = m(\text{наважки}) \cdot 1000 / V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 K_2Cr_2O_7)$$

Взяту наважку калій дихромату без втрат переносять через лійку у мірну колбу на 100см^3 , бюкс ополіскують декілька разів невеликими порціями дистильованої води, ці води додають у мірну колбу. Речовину у колбі розчиняють, доводять об'єм колби дистильованою водою до 100см^3 , ретельно перемішують.

Таким чином, отримують 100см^3 титрованого установочного розчину калій дихромату.

При роботі з калій дихроматом і його розчином слід пам'ятати, що сполуки Хрому із ступенем окиснення $6+$ є токсичними. Це вимагає акуратності при роботі з хроматами і дихроматами.

Зважування

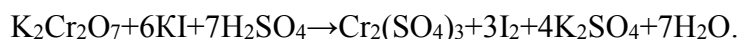
$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

Хід визначення

Приготований титрований розчин калій дихромату об'ємом точно 10см^3 за допомогою піпетки переносять у колбу для титрування, додають $5-7\text{см}^3$ розчину KI ($w=20\%$) і такий же об'єм розчину H_2SO_4 ($c(1/2 H_2SO_4) = 2\text{моль/дм}^3$). Накривають колбу скляною пластинкою або годинниковим склом для попередження втрат йоду через його леткість, ставлять колбу в темне місце на 5 хвилин для проходження реакції:



Після цього йод, що виділився, відтитровують розчином тіосульфату, яким заповнена бюретка. Спочатку, поки видно забарвлення йоду, титрують без індикатора. Коли ж розчин у колбі для титрування набуде солон'яно-жовтого забарвлення, додають близько 1см^3 розчину крохмалю і продовжують титрувати до переходу синього забарвлення у слабко зелене від одної краплі розчину $Na_2S_2O_3$.

Слабко зелене забарвлення розчину у колбі для титрування обумовлене присутністю у розчині гідратованих іонів Cr^{3+} .

Розрахунки концентрації розчину $Na_2S_2O_3$

$$c(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) = c(1/2 Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3).$$

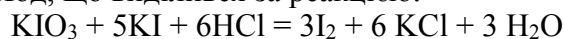
$$c(1/2 Na_2S_2O_3) = c(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) / V(Na_2S_2O_3).$$

Контрольні питання:

1. Яких умов необхідно дотримуватись при використанні методу йодометрії?
2. Як проводиться визначення окисників та відновників йодометричним методом? Навести приклади.

Приклад. На титрування йоду, що виділився при взаємодії 25,00 мл розчину KIO_3 з калій йодидом в солянокислому середовищі, витрачається 26,55 мл розчину натрію тіосульфату, титр якого за калію дихроматом 0,004875 г/мл. Визначте титр KIO_3 .

Розв'язання: Йод, що виділився за реакцією:

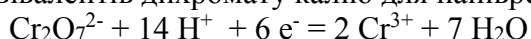


титрують розчином натрію тіосульфату.

- 1) Нормальність розчину тіосульфату натрію розраховується за формулою:

$$C(Na_2S_2O_3) = T(Na_2S_2O_3 / K_2Cr_2O_7) \times 1000 / M_{ек}(K_2Cr_2O_7)$$

Молярна маса еквівалентів дихромату калію для напівреакції



дорівнює $M_{ек}(K_2Cr_2O_7) = M(K_2Cr_2O_7) \times 1/6 = 294,48/6 = 49,08$ г/моль $C_{екв}$

$$(Na_2S_2O_7) = 0,004875 \times 1000 / 49,08 = 0,09933 \text{ г/ моль}$$

- 2) Нормальність розчину KIO_3 розраховують за законом еквівалентів:

$$C(KIO_3) \times V(KIO_3) = C(Na_2S_2O_3) \times V(Na_2S_2O_3)$$

1. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.

2. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.

3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.

4. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312 с.

Лабораторне заняття № 14 **КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ**

Мета: систематизувати та поглибити знання методів кількісного хімічного аналізу, сформувані навички визначення вмісту йонів методом комплексонометрії, сформувані чітке уявлення про послідовність дій у комплексонометричному методі аналізу, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою кількісних експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

1. Характеристика методу.
2. Теоретичні основи комплексонометрії.
3. Комплексонометричні комплекси.
4. Комплексонометричне титрування.
5. Індикатори методу.
6. Практичне застосування методу комплексонометрії.
7. Визначення твердості води.

Практична частина:

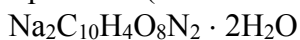
Обладнання та реактиви: аналітичні терези, сушильна шафа, баня водяна, термометр лабораторний, фільтри паперові, набір пробірок скляних хімічних, піпетки, бюкси, градуйовані на 10 мл, склянки скляні лабораторні з носиком на 100 і 250 мл, лійки скляні, лакмусовий папір; бюретка, конічні колби, лійки, необхідні реактиви.

Приготування робочого розчину трилону Б і визначення його точної нормальної концентрації

Для приготування 0,05 н розчину трилону Б розраховується наважка:

$$M_{\text{ТрБ}} = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000} \text{ (г)}$$

Трилон Б (комплексон III) має таку формулу:



При температурі 120-140°C він зневоднюється. У реакціях катіонами заміщується два іони Na^+ , тому еквівалентна маса цієї солі дорівнює половині молекулярної маси:

$$E_{\text{ТрБ}} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 186,13 \text{ г}; \quad E_{\text{ТрБ}} = 168,11 \text{ г.}$$

На технохімічних терезах беруть наважку, близьку до розрахованої, розчиняють у мірній колбі певного об'єму і ретельно перемішують. Точну нормальну концентрацію і титр встановлюють з допомогою розчину вихідної речовини сульфату магнію (або хлориду магнію) 0,05Н (або 0,1 Н). Розчин цієї речовини готують із наважки, взятої на аналітичних терезах, попередньо розрахувавши її за формулою:

$$Q = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000} \text{ (г)}$$

Виходячи із наважки і об'єму колби, в якій її розчиняють, розраховують титр і нормальну концентрацію сульфату магнію (або хлориду магнію), еквівалентна маса сульфату магнію дорівнює 1/2 молекулярної маси.

Бюретку заповнюють розчином трилону Б. Піпеткою набирають 10 мл розчину сульфату магнію і переносять у колбу для титрування. Туди ж доливають 5 мл аміачного буферного розчину, ретельно перемішують і вносять 20-30 мг (на кінчику шпателя) сухої

індикаторної суміші (еріохром чорний Т і NaCl у співвідношенні 1:100). Титрують розчином трилону Б по краплях до переходу червоного кольору в синьо-голубий (не менше трьох разів). Потім розраховують нормальну концентрацію трилону Б:

$$N_{\text{ТрБ}} = \frac{N_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{\bar{V}_{\text{ТрБ}}}$$

Аміачний буферний розчин готують таким чином: у мірну колбу на 1 л вносять 67,5 хлориду амонію (NH₄Cl), доливають 200 мл дистильованої води і ретельно перемішують до повного розчинення солі. Потім додають 570 мл концентрованого розчину гідроксиду амонію (NH₄OH), доводять об'єм до помітки дистильованою водою і перемішують. рН одержаного розчину дорівнює 10.

Визначення загальної твердості води.

Тверда вода має ряд негативних властивостей: утворює накип у котлах, знижує миючу здатність мила, погіршує розварювання окремих продуктів та ін.

Твердість буває: 1) тимчасова (карбонатна) - обумовлюється присутністю гідрокарбонатів кальцію і магнію [Ca(HCO₃)₂ і Mg(HCO₃)₂]; 2) постійна твердість.

Сума тимчасової і постійної твердості визначає загальну твердість води.

Для проведення багатьох технічних процесів потрібна м'яка вода, тому необхідно визначати її твердість. Зараз для цієї мети широко використовується комплексометричний метод, так як він має високу чутливість, вимагає невеликих витрат часу і дає хороші результати.

Хід роботи

У колбу для титрування вносять 100,0 мл досліджуваної води, додають 5 мл аміачного буферного розчину, ретельно перемішують і вносять на кінці шпателя суху індикаторну суміш. Після повного розчинення цієї суміші розчин забарвлюється у червоний колір (еріохром чорний Т утворює з іонами Ca²⁺ і Mg²⁺ забарвлені у червоний колір нестійкі сполуки).

До цього розчину з бюретки по краплинах додають розчин ЕДТА (трилон Б) до переходу червоного забарвлення у синьо-голубе. Титрування повторюють не менше трьох разів і для розрахунку беруть середнє значення об'єму розчину ЕДТА. Градуси твердості - суму міліеквівалентів (МЕКВ) іонів кальцію і магнію в 1 л води - визначають за формулою:

$$m_B = \frac{N_{\text{ЕДТА}} \cdot \bar{V}_{\text{ЕДТА}} \cdot 1000}{100} = N_{\text{ЕДТА}} \cdot \bar{V}_{\text{ЕДТА}} \cdot 10$$

Результати власних досліджень запишіть у лабораторний журнал:

Джерело води	V _{ЕДТА}	m _B (МЕКВ/л)

За результатами роботи зробіть висновок.

Комплексометричне визначення сульфід-іонів у розчині

Кількісно визначити вміст сульфід-іонів у розчині можна методом непрямого комплексометричного титрування.

Досліджуваний розчин сульфиду лужного металу вносять піпеткою в нейтральний чи слабко кислий розчин солі Купруму, взятий у точно відомому надлишку. Сульфід-іони зв'язуються Cu²⁺-іонами в малорозчинний купрум сульфід, ДР(CuS)=4·10⁻³⁸. CuS практично нерозчинний у воді, розведених розчинах кислот.

Утворений чорний осад купрум сульфиду відфільтровують, а надлишок у фільтраті Cu²⁺-іонів титрують розчином ЕДТА у присутності металоіндикатора мурексиду. За наявності у досліджуваному розчині незначної кількості S²⁻-іонів відфільтровувати осад CuS не обов'язково.

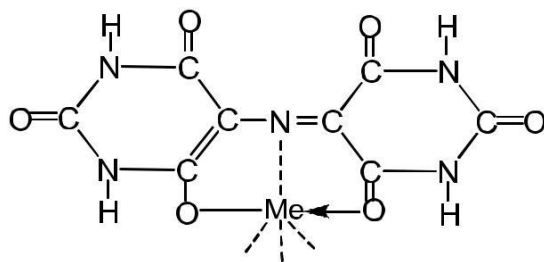
Мурексид – барвник, що являє собою амонійну сіль пурпурової кислоти. Аніон мурексиду має таку будову:

Забарвлення аніона – червоно-фіолетове. Від'ємний заряд не на одному атомі Оксигену, а рівномірно розподілений між чотирма атомами Оксигену в центральній частині

молекули. Вільна пурпурова кислота має жовте забарвлення, утворюється тільки при додаванні сильних мінеральних кислот і швидко розкладається із зменшенням рН розчину.

При підвищенні рН розчину від аніона мурексиду відщеплюється ще два протона від аміногрупи. У зв'язку з цим, оскільки в молекулі барвника є чотири аміногрупи, аніон мурексиду позначають скороченою формулою H_4Ind^- . Переходи $H_4Ind^- \rightarrow H_3Ind^{2-} \rightarrow H_2Ind^{3-}$ супроводжуються зміною червоно-фіолетового забарвлення в синьо-фіолетове.

Здатність мурексиду утворювати металокомплекси обумовлена будовою його молекули, що дає можливість утворення двох п'ятичленних хелатних комплексів при його взаємодії з іоном металу внаслідок одночасного координування йона металу з центральним атомом Нітрогену та двома атомами Оксигену:



Металокомплекс мурексиду

Максимум поглинання комплексу мурексиду з йонами Cu^{2+} спостерігається при рН=8 і $\lambda=460$ нм.

Розчини сульфідів лужних металів можуть містити тіосульфат-іони та сульфат-іони, проте вони не заважають визначенню S^{2-} -іонів, оскільки при цьому не утворюється малорозчинних солей Купруму. При комплексометричному методі визначається фактичний вміст тільки сульфід-іонів.

Хід аналізу

У конічну колбу на 100см^3 вносять точно 15см^3 титрованого розчину купрум сульфату з $c(^1_1 CuSO_4)=0,01\text{моль/дм}^3$. До цього розчину піпеткою додають 5см^3 досліджуваного розчину, що містить близько $0,30\text{мг/см}^3$ сульфід-іонів, перемішують. Осад CuS відфільтровують. Осад на фільтрі промивають декілька разів невеликими порціями дистильованої води. Фільтрат переносять у конічну колбу на 250см^3 , додають дистильованої води приблизно до 100см^3 , вносять на кінчику шпателя кристалічний мурексид (у масовому співвідношенні мурексид: $NaCl_{\text{крист.}}=1:100$), розчиняють індикатор і титрують розчином ЕДТА ($c(^1_1$ трилону Б) $=0,01$ моль/ дм^3) до чіткої зміни забарвлення розчину. Зміна забарвлення мурексиду в процесі титрування Cu^{2+} -іонів при різних значеннях рН буде такою:

при рН=11	жовте → фіолетове
при рН=9	жовте → червоно-фіолетове
при рН=6	оранжеве → червоне

Розрахунки за результатами титрування

$$c(1/1 \text{ трилон Б}) V(1/1 \text{ трилон Б}) = c_2(1/1 Cu^{2+}) V(Cu^{2+}(p))$$

$$c_2(1/1 Cu^{2+}) = c(1/1 \text{ трилон Б}) V(1/1 \text{ трилон Б}) / V(Cu^{2+}(p)) \text{ моль / дм}^3$$

де $c_2(^1_1 Cu^{2+})$ – концентрація Cu^{2+} -іонів у взятому для аналізу розчині $CuSO_4$ після зв'язування сульфід-іонів досліджуваного розчину, моль/ дм^3 ;

$c(^1_1$ трилону Б) – концентрація титранту, моль/ дм^3 ;

$V(\text{трилону Б}(p))$ – об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування залишку Cu^{2+} -іонів у взятому розчині після осадження S^{2-} -іонів, см^3 ;

$V(Cu^{2+}(p))$ – об'єм розчину $CuSO_4$, взятого для аналізу, см^3 .

Масу сульфід-іонів у взятому для аналізу об'ємі досліджуваного розчину розраховують за формулою:

$$m(S^{2-}) = (c_1 - c_2) Cu^{2+} \cdot mM(1/1 S^{2-}) \cdot V(S^{2-}(p)) / 1000$$

де $m(S^{2-})$ – маса сульфід-іонів у взятому для аналізу об'ємі досліджуваного розчину, мг;
 c_1 (1/1 Cu^{2+}) – концентрація вихідного розчину $CuSO_4$, взятого для дослідження, моль/дм³;
 c_2 (1/1 Cu^{2+}) – концентрація Cu^{2+} іонів у взятому для аналізу розчині $CuSO_4$ після осадження S^{2-} -іонів досліджуваного розчину, моль/дм³;

$mM(1/1 S^{2-})$ – мілімолярна маса сульфід-іонів, мг/моль;
 $V(S^{2-}(p))$ – об'єм досліджуваного розчину, взятий для визначення сульфід-іона, см³

$$m(S^{2-}) = (0,01 - c_2) (1/1 Cu^{2+}) \cdot 32 \cdot 5 / 1000 \text{ мг.}$$

Контрольні питання:

1. Які хімічні сполуки називають комплексними?
2. У чому різниця між комплексними сполуками і подвійними солями?
3. Дайте визначення: комплексоутворювач, ліганди, координаційне число.
4. Як обчислити заряд комплексного іона? Наведіть приклади.
5. Як кількісно характеризують стійкість комплексної сполуки?
6. Яке значення мають комплексні сполуки для аналізу?
7. Які способи виявлення кінцевої точки при комплексонометричному титруванні.
8. Що таке хелати?
9. Яким вимогам повинні задовольняти металлохромні індикатори? Напишіть рівняння рівноваги в розчині епіхрому чорного Т.
10. Як визначити вміст SO_4^{2-} іонів у розчині за допомогою ЕДТА?
11. Які стандартні речовини використовуються для встановлення концентрації ЕДТА.
12. Що таке донорний атом? Наведіть приклади.

Завдання для самостійної роботи:

1. Дайте характеристику функціонально-аналітичної та аналітико-активних груп (ФАГ і ААГ).
2. Що називається дентатність комплексної сполуки?
3. Наведіть формулу комплексної сполуки Ca^{2+} з трилоном Б.
4. У 1 л розчину міститься 24,00 г солі Мора – $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. На титрування 10 мл цього розчину затрачено 10,30 мл розчину трилону Б. Розрахувати нормальність трилону Б і $T_{T,Б} / CaO$.
5. Розрахувати нормальну концентрацію іонів магнію у розчині, якщо на титрування 20,00 мл цього розчину затрачено 10,15 мл 0,1000 н. розчину трилону Б.
6. Розрахувати нормальну концентрацію іонів кальцію у розчині, якщо на титрування 25,00 мл цього розчину затрачено 12,78 мл 0,1254 н. розчину трилону Б.
7. Скільки грамів Аргентуму необхідно взяти для приготування 200 мл розчину, що необхідний для встановлення титру 0,1 н. NH_4SCN ?
8. Наважка KCl 1,4960 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. Скільки мл 0,1 н. $AgNO_3$ необхідно використати для титрування 25,00 мл розчину KCl .
9. Наважку $NaCl$ 2,9010 г розчинили в мірній колбі на 1000 мл. 25 мл цього розчину відтитрували 25,80 мл розчину $AgNO_3$. Визначте нормальність та титр розчину $AgNO_3$.
10. Для визначення вмісту основного продукту в калію бромиді 0,3038 г його розчинили в воді. Розчин, що отримали, відтитрували 23,80 мл розчину $AgNO_3$ ($T_{AgNO_3} \cdot Cl = 0,003546 \text{ г} \cdot \text{мл}$). Визначте вміст KBr у зразку у відсотках.
11. Розрахувати нормальність розчину $Hg_2(NO_3)_2$, якщо на титрування наважки $NaCl$ 0,0585 г витратили 20,00 мл цього розчину.

