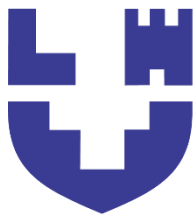


Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет



АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

конспект лекцій

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
освітньої програми «Харчові технології»
галузі знань G Інженерія, виробництво та будівництво
спеціальності G 13 Харчові технології
денної та заочної форм навчання

Луцьк 2025

УДК 54(07)
А 46

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій ЛНТУ
Директор бібліотеки _____ Н.П. Поліщук

Рекомендовано до видання вченою радою факультету митної справи, матеріалів та технологій ЛНТУ,
протокол № ___ від «___» _____ 2025 року.
Голова вченої ради факультету ММТ _____ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ,
протокол № ___ від «___» _____ 2025 року.

Завідувач кафедри харчових технологій та хімії _____ І.М. Дударев

Укладач: _____ І. А. Мороз, кандидат хімічних наук, доцент кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ.

Рецензент: _____ В.Я. Шемет, кандидат хімічних наук, доцент кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ.

Відповідальний за випуск: _____ І.М. Дударев, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ

Аналітична хімія [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Харчові технології» галузі знань G Інженерія, виробництво та будівництво спеціальності G13 Харчові технології денної та заочної форм навчання./уклад. І. А. Мороз. – Луцьк: ЛНТУ, 2025. –88 с.

Коротко подано основні теоретичні положення з основних розділів аналітичної хімії, описані методи якісного та кількісного аналізу. Конспект лекцій допоможе студентам у виконанні завдань самостійної роботи та підготовці до лабораторних робіт.

Призначене для студентів спеціальності G13 Харчові технології денної та заочної форм навчання.

© Мороз І.А., 2025

Зміст

Вступ	4
Лекція 1. Вступ. Основи якісного хімічного аналізу	5
Лекція 2. Системи якісного аналізу катіонів та аніонів	9
Лекція 3. Загальна характеристика та якісні реакції катіонів I – VI аналітичних груп	12
Лекція 4. Загальна характеристика та якісні реакції аніонів I –III аналітичної груп	17
Лекція 5. Якісний аналіз органічних речовин	21
Лекція 6. Рівноваги в гомогенних системах	27
Лекція 7. Кислотно-основні (протолітичні) рівноваги	32
Лекція 8. Буферні розчини та їх значення в хімічному аналізі	36
Лекція 9. Гідроліз солей. Амфотерність гідроксидів	40
Лекція 10. Рівновага в гетерогенній системі осад – насичений розчин	43
Лекція 11. Комплексні сполуки в аналізі	46
Лекція 12. Предмет та завдання кількісного аналізу. Гравіметричний метод	52
Лекція 13. Хімічні титриметричні методи аналізу	57
Лекція 14. Методи окисно-відновного титрування	62
Лекція 15. Осаджувальні та комплексонометричні методи титриметричного аналізу	66
Лекція 16. Електрохімічні методи аналізу	70
Лекція 17. Оптичні методи аналізу	76
Лекція 18. Хроматографічні методи аналізу	80
Рекомендовані джерела інформації	85

Вступ

Аналітична хімія – фундаментальна хімічна наука про методи визначення хімічного складу сполук та їх сумішей. Вона займає провідне місце в системі теоретичної та практичної підготовки фахівця у галузі харчових технологій. Відповідно до її застосування аналітичну хімію поділяють на якісний, кількісний хімічні аналізи та інструментальні методи аналізу. Вивчаючи курс якісного аналізу, студенти повинні оволодіти методами виявлення йонів, елементів та хімічних сполук, які входять до складу досліджуваних речовин та їхніх сумішей. Під час вивчення кількісного аналізу студенти повинні освоїти методи, за допомогою яких можна кількісно визначати хімічні сполуки та їхні суміші.

Лекційний курс з дисципліни «Аналітична хімія» розроблений для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Харчові технології».

У лекціях з аналітичної хімії подані теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. Розглядається закон діючих мас та його застосування до процесів в аналітичній хімії, роль буферних систем в аналізі, будова та застосування в аналітичній практиці комплексних сполук. Кількісний аналіз представлений гравіметриєю, хімічними титриметричними методами аналізу. Серед фізико-хімічних методів розглядаються теоретичні основи оптичних, електрохімічних, хроматографічних методів аналізу

Конспект лекцій має на меті допомогти студенту у вивченні дисципліни, краще підготуватися до виконання лабораторних робіт, самостійної роботи і складання іспиту.

Автор має сподівання, що конспект допоможе студенту в надбанні базових знань, зокрема в галузі харчових технологій, які стануть основою вивчення спеціальних дисциплін; суттєво підвищить загальноосвітній рівень та розширить професійний світогляд, що сприятиме успіху кар'єри фахівця.

ВСТУП. ОСНОВИ ЯКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1. Мета та завдання аналітичної хімії;
2. Класифікація методів якісного аналізу;
3. Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі;
4. Хімічні реактиви;
5. Обладнання і техніка виконання якісного аналізу.

1. Мета та завдання аналітичної хімії

Аналітична хімія – це наука про методи визначення складу і структури хімічних систем (індивідуальних речовин, їх сумішей або будь-якого матеріалу). Склад речовин і матеріалів має якісну і кількісну характеристики, які можна виявити за допомогою методів аналітичної хімії – якісного та кількісного аналізу.

Аналітична хімія має велике наукове значення, саме за допомогою даних якісного та кількісного аналізу були сформульовані основні стехіометричні закони хімії, встановлені атомні маси елементів, хімічні формули речовин та хімічних сполук.

Не менш важливе і практичне значення аналітичної хімії – можливість здійснювати санітарний контроль за станом ґрунтів, водойм, повітря, продуктів харчування, питної води, проводити експертизу товарів та сировини на відповідність сертифікатам якості, у харчовій галузі промисловості, як і у багатьох інших галузях, аналітичними методами здійснюють контроль якості сировини та виготовленої продукції.

Якісний аналіз дозволяє встановити, із яких хімічних елементів складається речовина, які йони, групи атомів, або молекули входять до її складу. З якісного аналізу починають дослідження будь-якої невідомої або синтезованої речовини.

Кількісний аналіз – сукупність хімічних і фізичних методів визначення відносної кількості елементів, йонів чи хімічних сполук у досліджуваній речовині.

Під час виробництва продовольчих та непродовольчих товарів методики та методи якісного і кількісного аналізу, застосовуються:

- для виявлення, елементів (йонів), функціональних груп, речовин в складі сировини з метою оцінки відповідності товарів ТУ та ДСТУ, відповідно до яких вони виготовляються;
- для контролю за протіканням технологічного процесу з метою попередження браку, причиною якого часто є небажані домішки у вихідній сировині;
- для вивчення властивостей сировини та матеріалів, з метою правильної організації зберігання та транспортування товарів тощо.

У сучасних лабораторіях все ширше застосовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, для яких притаманна точність, чутливість, відтворюваність та швидкість отримання результатів. Вибираючи метод кількісного визначення, враховують необхідну точність результатів, швидкість виконання аналізу, а в разі масових визначень — доступність і вартість застосовуваних реактивів. Тому у практиці контрольно-аналітичних і заводських лабораторій ще широко використовують класичні хімічні методи аналізу.

2. Класифікація методів якісного аналізу

Якісний аналіз можна здійснювати або за допомогою хімічних реакцій, або використовуючи фізичні властивості складових речовини. Тому методи якісного аналізу поділяють на:

– **хімічні** – ґрунтуються на проведенні хімічних реакцій, які супроводжуються характерними зовнішніми ознаками – утворенням осаду, зміною кольору, появою запаху. Хімічний аналіз може проводитись як «мокрим» способом (реакції проводяться у розчині), так і «сухим» способом – пірохімічні реакції забарвлення полум'я (наприклад, йони K^+ забарвлюють полум'я у фіолетовий колір) або забарвлення «перлів» (на платиновій дротинці в полум'ї пальника стоплюють зразок речовини з бурою, при цьому утворюється кулька, так званий «перл», за її забарвленням виявляють йони, що містились у зразку речовини).

– **фізичні** – ґрунтуються на спостереженні різних фізичних властивостей досліджуваної речовини, так *спектральний метод* заснований на дослідженні спектрів поглинання або

випромінювання речовини, яку аналізують, *люмінесцентний метод* – на здатності речовини світитися в ультрафіолетовому випромінюванні. Ці методи не потребують проведення хімічних реакцій.

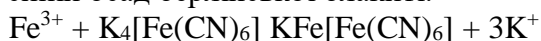
– *фізико-хімічні (або інструментальні)* – засновані на вимірюванні певних фізичних властивостей речовин (оптичної густини, сорбційних властивостей, питомої електропровідності) у процесі хімічної реакції, наприклад, *спектрофотометрія, кондуктометрія, хроматографія та ін.*

3. Методи проведення та вимоги до реакцій в якісному хімічному аналізі

Для хімічного аналізу можна брати більші або менші кількості речовин, що досліджуються. Залежно від цього розрізняють *макроаналіз* (макрометод) – використовується для аналізу 0,1-1 г речовини, такий аналіз виконується у пробірках, *напівмікроаналіз* (напівмікрометод) – використовується 0,01 - 0,1 г речовини, виконується у звичайних або мікропробірках, *мікроаналіз* (мікрометод) – використовується не більше 0,01 г речовини, такий аналіз можна виконувати краплинним способом на смужках фільтрувального паперу або годинниковому склі (можна виконувати аналіз на поставленій догори дном колбі або стакані). Оскільки зовнішній ефект реакції не залежить від кількості взятої речовини для дослідження, то в більшості випадків користуються напівмікрометодом. Іноді треба дослідити якісний і кількісний склад речовини при незначній її кількості. У таких випадках застосовують *ультрамікроаналіз*, коли для аналізу беруть дуже малу кількість речовини, а зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Хімічні реакції, які застосовують в якісному хімічному аналізі повинні мати характерні зовнішні ознаки, тобто володіти так званим аналітичним ефектом. Реакції, які супроводжуються зовнішніми ознаками, називають *аналітичними* або *якісними*. Якісні реакції за допомогою яких можна визначити певний йон або речовину, відрізнити цей йон чи речовину від інших називають *індивідуальними* або *характерними*. Однак для виявлення певного йону за допомогою характерної для нього реакції, цей йон необхідно відокремити від інших йонів розчину, оскільки сторонні йони можуть заважати виявленню, утворюючи осад, забарвлення і маскуючи таким чином характерні зовнішні ознаки індивідуальної реакції на йон, який виявляють.

Є реакції, проведенню яких не заважають сторонні йони. Такі реакції називаються *специфічними*, але таких реакцій дуже мало. Наприклад, специфічною є характерна реакція на Fe^{3+} -йон – взаємодія з калій гексаціанофератом (II) у слабкокислому середовищі. При цьому утворюється темно-синій осад берлінської блакиті:



Реакції, які дають однаковий аналітичний ефект з декількома йонами називаються *вибірковими* або *селективними*. Наприклад, Cl^- -іони, утворюють білий осад з Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} -іонами. До селективних відносяться так звані групові реакції, які призначені для виявлення певної групи йонів.

До важливих умов, необхідних для виконання характерної реакції, також відносяться:

- кислотність середовища, наприклад, осад, які розчиняються в кислотах і лугах можна одержати лише в нейтральному середовищі;

- температура розчину;

- концентрація йону, достатня для його виявлення в розчині.

З останньою умовою пов'язана *чутливість* хімічної аналітичної реакції, адже чим меншу кількість речовини можна виявити за тією або іншою реакцією, тим вона чутливіша. Найменшу кількість речовини або йонів, яку можна виявити за допомогою тієї чи іншої реакції за певних умов, називають *відкриваємим мінімумом*. Ця величина є дуже малою і виражається у мікрограмах (мкг) і звичайно позначається грецькою літерою : $1 = 1\text{мкг} = 10^{-6}\text{г}$.

Чутливість реакції характеризують не лише абсолютною кількістю речовини, а й значенням концентрації йону або речовини в розчині.

Найменша концентрація речовини або йону в розчині, при якій їх ще можна виявити за даною реакцією, називається *граничним розведенням*. Граничне розведення – відношення одиниці маси речовини або йонів (г) до об'єму розчинника (см^3).

4. Хімічні реактиви

Речовини, за допомогою яких виявляють йони, називають *реактивами*.

Для правильності результатів якісного і кількісного аналізу дуже важливе значення має чистота реактивів. Виготовлення абсолютно чистих реактивів, які позбавлені сторонніх домішок, потребує затрат коштів та часу. Звичайно хімічні реактиви містять певну кількість сторонніх речовин, тому треба звертати увагу на сортність (кваліфікацію) реактиву. Залежно від ступеня очистки реактиви поділяються на *технічні (т.)*, *чисті (ч.)*, *чисті для аналізу (ч.д.а.)*, і *хімічно чисті (х.ч.)*. Технічні реактиви не можна застосовувати для хімічного аналізу, бо вони мають відносно велику кількість домішок. У реактивах останніх трьох марок вміст домішок незначний. Для навчальних аналітичних визначень звичайно використовуються реактиви «чисті», у деяких випадках «ч.д.а.». Хімічно чисті реактиви застосовуються під час відповідальних аналітичних визначень.

З хімічними реактивами високої чистоти треба дуже обережно поводитись, щоб не допустити забруднень реактиву, які можуть спричинити неправильні результати аналізу. Тверді хімічні реактиви не можна брати руками або папером, а слід застосовувати фарфорові або пластмасові шпателі чи ложки. Склянки з концентрованими кислотами не можна закривати корком, тому що пара кислот руйнує їх, а самі кислоти при цьому забруднюються.

На банках з реактивами повинні бути добре прикріплені спеціальні етикетки, на яких зазначається назва реактиву, його кваліфікація, концентрація, іноді максимально допустимий вміст сторонніх домішок у препараті.

5. Обладнання і техніка виконання якісного аналізу

Для проведення хімічних реакцій використовують спеціальний хімічний посуд: звичайні пробірки й пробірки для центрифуг, скляні палички, стакани й колби, годинникові скельця, промивалки, лійки для фільтрування тощо.

Під час проведення аналітичних реакцій особливу увагу слід звертати на чистоту лабораторного посуду. Забруднення пробірки або колби певними хімічними речовинами може призвести до помилки при встановленні якісного складу досліджуваної проби. Хімічний посуд миють, користуючись йоржиком водою з водогону із додаванням соди. Сильно забруднений посуд потрібно мити розчинами кислот, лугів, а також хромовою сумішшю (5-6 г калій дихромату розтирають і змішують з 200 см³ концентрованої сульфатної кислоти). Вимитий посуд кілька разів споліскують водопровідною водою, споліскують внутрішні стінки дистильованою водою і ззовні насухо витирають рушником або залишають для висихання в перевернутому положенні.

Макрометодом усі хімічні реакції проводять у звичайних пробірках, куди наливають 1-2 см³ досліджуваного розчину і приблизно стільки ж реактивів, та спостерігають ефект реакції. Для фільтрування використовують звичайні лійки.

Для проведення аналізу *напівмікрометодом* беруть звичайні або центрифужні пробірки. Для виявлення окремих йонів у пробірку вносять 2-3 краплі досліджуваного розчину і таку саму кількість реактиву. Розчини вносять спеціальними капілярними піпетками місткістю 1-2 см³ з гумовими наконечниками. У тонкому капілярі піпетки розчин швидко випаровується і сухі солі забивають капіляр. Тому після кожного використання піпетку слід добре промити водою, в неробочому стані піпетки найкраще зберігати в стакані з водою.

При виконанні аналізу *напівмікрометодом* тверді осаді відділяють від розчину центрифугуванням, використовуючи електричну центрифугу. Пробірку після проведення в ній реакції осадження вміщують у гніздо центрифуги. Рівень розчину в ній має бути на 6-8 мм нижче краю пробірки. У протилежне гніздо центрифуги для рівноваги обов'язково вміщують другу пробірку з водою, причому вага обох пробірок повинна бути приблизно однаковою. При порушенні цього правила центрифуга швидко псується. Тривалість центрифугування кристалічних осадів становить 1-2 хв (при швидкості обертання 1000 об/хв), аморфних – 2-3 хв при швидкості обертання до 2000 об/хв. Швидкість обертання центрифуги нарощують або зменшують поступово, не допускають різких змін обертання, щоб не зіпсувати центрифугу.

Після центрифугування прозорий розчин (центрифугат) відділяють від осаду *декантацією* – простим зливанням в іншу пробірку. Можна відібрати розчин капілярною піпеткою.

Розчини в пробірках нагрівають на спеціальних водяних банях. Водяну баню можна також використовувати для випарювання розчинів. Випарювання до сухого вигляду виконують у фарфоровій чашці, нагріваючи її в полум'ї газового пальника. Якщо суху речовину потрібно розтерти на порошок, для цього застосовують ступку з товкачиком.

Для проведення *мікроаналізу* краплинним методом беруть краплю досліджуваного розчину, наносять її на клаптик фільтрувального паперу, годинникове скло або фарфорову пластинку із заглибленням і додають краплю реактиву, замість годинникового скла можна застосувати дно перевернутої догори склянки. При використанні фільтрувального паперу для проведенні кольорової характерної реакції краплинним методом, на папері з'явиться забарвлена пляма, навколо якої розміщена волога зона безбарвного розчину. Завдяки капілярно-адсорбційним властивостям фільтрувального паперу, ближче до центру забарвленої плями розміщуються найменш розчинні сполуки.

При проведенні реакцій осадження, слід приливати розчин осаджувача в певному надлишку. Щоб перевірити повноту осадження, після центрифугування до прозорого розчину над осадом додають ще кілька крапель осаджувача, якщо осадження відбулося повністю, розчин над осадом залишиться прозорим. Осад треба добре відмити від речовин, які містяться в розчині. Для цього основну частину розчину зливають, потім у пробірку наливають води або іншої промивної рідини і перемішують осад складною паличкою. Розчин знову центрифугують, після чого зливають промивну рідину. Описану операцію повторюють ще 2-3 рази. Часто до промивної рідини додають надлишок осаджувача. Так, при промиванні сульфідів металів застосовують розчин амоній нітрату або амоній хлориду з добавкою амонію сульфідіду або насичений сірководнем.

СИСТЕМИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ

1. Сульфідна система аналізу катіонів;
2. Кислотно-лужна система аналізу катіонів;
3. Класифікація аніонів;
4. Систематичний та дробний хід аналізу;
5. Чутливість хімічної реакції та методи її підвищення.

1. Сульфідна система аналізу катіонів

За цією системою катіони поділяються на п'ять аналітичних груп у залежності від розчинності їх сульфідів, карбонатів і хлоридів.

Реагент, за допомогою якого можна відділити певну групу йонів від інших, називається *груповим реагентом*.

За сульфідною систематикою катіонів до *першої аналітичної групи* відносяться катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ і Mg^{2+} . Ця група катіонів не має групового реагенту. Кожен катіон цієї групи виявляється своїми характерними реакціями, які виконуються в певній послідовності.

До *другої аналітичної групи* відносяться катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Вони осаджуються груповим реагентом – амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в амоніачному буферному розчині у вигляді нерозчинних у воді карбонатів MeCO_3 . Катіони цієї аналітичної групи не осаджуються $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ і H_2S .

До *третьої аналітичної групи* відносяться катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} та інші. Вони осаджуються з нейтральних чи лужних розчинів ($\text{pH}=7\dots 9$) груповим реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ у вигляді нерозчинних у воді сульфідів і гідроксидів. Катіони цієї групи не осаджуються в кислих розчинах H_2S .

До *четвертої аналітичної групи* відносяться катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} і інші. Всі катіони четвертої групи осаджуються H_2S в кислому середовищі при $\text{pH}=0,5$ у вигляді сульфідів, які практично нерозчинні у воді і в розведених мінеральних кислотах. Груповим реагентом є H_2S у середовищі хлоридної кислоти.

До *п'ятої аналітичної групи* катіонів відносяться йони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} та інші. Груповим реагентом є розчин хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквівалента речовини HCl 2 моль/дм³. Відповідні хлориди малорозчинні у воді і в розведених кислотах.

Сульфідна система аналізу катіонів є класичною, але, разом з тим, має суттєві недоліки.

Розчинність сульфідів деяких катіонів третьої і четвертої аналітичних груп має близькі значення, тому розділення катіонів не повне.

Осадження катіонів четвертої аналітичної групи у вигляді сульфідів часто супроводжується співосадженням катіонів третьої групи.

Для проведення повного аналізу за цією системою витрачається багато часу (до 25-30 годин)

Для аналізу застосовується дуже токсичний H_2S . Для роботи з ним треба спеціально обладнане приміщення.

2. Кислотно-лужна система аналізу катіонів

За цією системою катіони поділяються на шість аналітичних груп за відношенням їх до хлоридної і сульфатної кислот, до розчинів лугів і амоніаку.

До *першої аналітичної групи* відносяться катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Групового реагенту ця група катіонів не має.

До *другої аналітичної групи* відносяться катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Груповим реагентом є розчин хлоридної кислоти ($c(\text{HCl}) = 2$ моль/дм³).

Під дією групового реагенту утворюються малорозчинні у воді і в розбавлених кислотах відповідні хлориди. $DP(\text{AgCl})=1,78 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)=1,3 \cdot 10^{-18}$; $DP(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Найбільш розчинний плюмбум хлорид добре розчиняється в гарячій воді і в такий спосіб може бути відділений від інших хлоридів цієї групи.

До *третьої аналітичної групи* відносяться катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , а також і Pb^{2+} . Груповим реагентом є розчин сульфатної кислоти ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/дм³). Катіони цієї групи осаджуються у

вигляді малорозчинних у воді і кислотах сульфатів. $DP(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{SrSO}_4)=3,2 \cdot 10^{-7}$; $DP(\text{CaSO}_4)=2,5 \cdot 10^{-5}$; $DP(\text{PbSO}_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$.

До *четвертої аналітичної групи* відносяться катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} . Груповим реагентом є надлишок розчину NaOH або KOH . Гідроксиди цих елементів амфотерні, розчиняються в надлишку лугу з утворенням аніонів: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ та інші, які при нагріванні дегідратуються; в розчині йони AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_2^{2-} та інші.

До *п'ятої аналітичної групи* відносяться катіони Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{V} . Груповим реагентом є надлишок водного розчину амоніаку з масовою часткою NH_3 у розчині 25%. Під дією групового реагенту утворюються відповідні гідроксиди, нерозчинні у надлишку лугу. В осад випадають $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, HSbO_2 , HSbO_3 . $DP(\text{Mg}(\text{OH})_2)=7,1 \cdot 10^{-12}$; $DP(\text{Fe}(\text{OH})_2)=7,2 \cdot 10^{-16}$; $DP(\text{Mn}(\text{OH})_2)=1,9 \cdot 10^{-13}$; $DP(\text{Fe}(\text{OH})_3)=3,2 \cdot 10^{-40}$; $DP(\text{Bi}(\text{OH})_3)=4,3 \cdot 10^{-31}$.

До *шостої аналітичної групи* відносяться катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Груповим реагентом є водний розчин NH_3 масовою часткою NH_3 у розчині 25%. Під дією групового реагенту на розчин, що містить катіони цієї аналітичної групи, утворюються відповідні гідроксиди, малорозчинні у воді, але у надлишку амоніаку розчиняються з утворенням комплексних амоніакатів: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3. Класифікація аніонів

Найбільш часто застосовується класифікація, за якою всі аніони поділяються на три аналітичні групи у залежності від розчинності їх солей Барію і Аргентуму.

До *першої аналітичної групи* відносяться аніони SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та інші. Груповим реагентом на аніони цієї групи є розчин барій хлориду в нейтральному чи слабколужному розчині. Під дією групового реагенту утворюються практично нерозчинні у воді відповідні солі Барію. $DP(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{BaCrO}_4)=2,3 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{BaCO}_3)=8,0 \cdot 10^{-9}$; $DP(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)=6,0 \cdot 10^{-39}$; $DP(\text{BaC}_2\text{O}_4)=1,7 \cdot 10^{-7}$; $DP(\text{BaSO}_3)=8,0 \cdot 10^{-7}$.

До *другої аналітичної групи* аніонів відносяться Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Груповим реагентом на аніони цієї групи є розчин AgNO_3 у присутності HNO_3 . При дії групового реагенту утворюються практично нерозчинні у воді і розбавленій нітратній кислоті відповідні солі Аргентуму. $DP(\text{AgCl})=1,78 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{AgI})=8,3 \cdot 10^{-17}$; $DP(\text{AgBr})=5,3 \cdot 10^{-13}$; $DP(\text{Ag}_2\text{S})=6,3 \cdot 10^{-50}$.

До *третьої аналітичної групи* відносяться аніони NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- . На аніони цієї групи групового реагенту немає. Всі солі Барію і Аргентуму з цими аніонами розчинні у воді.

4. Дробний і систематичний методи якісного аналізу

Якісне виявлення йонів у розчинах можна виконувати *дробним* і *систематичним* методами аналізу. *Дробний* метод полягає в тому, що кожний йон виявляють певними характерними реакціями в присутності всіх інших йонів. У дробному методі аналізу звичайно не дотримуються певної послідовності у виявленні окремих йонів. Наприклад, потрібно провести якісний аналіз розчину, в якому містяться катіони Купруму, Феруму (III) та Барію. Аналіз можна розпочати з виявлення йонів Купруму. Для цього на окрему пробу розчину діють надлишком розчину амоній гідроксиду. В присутності катіонів Купруму розчин забарвлюється в синій колір. При цьому катіони Феруму (III) та Барію не впливають на аналітичний ефект реакції. Для виявлення катіонів Феруму (III) на другу пробу розчину діють розчином амонію роданіду. Ознакою присутності Fe^{3+} є утворення ферум (III) роданіду червоного кольору. Йони барію виявляють додаванням розчину сульфатної кислоти. Продуктом цієї реакції є білий нерозчинний осад барію сульфату.

Дробний аналіз не завжди можна виконати так просто. Коли треба проаналізувати складні суміші, спочатку відділяють сторонні йони, які заважають виявленню. Треба добре знати властивості всіх йонів, присутніх у розчині, і характер взаємодії їх з реагентом, що застосовується для виявлення даного йону. Часто не вдається знайти такі реактиви, які були б специфічними для одного йону і не реагували б з іншими з утворенням продуктів реакції із схожими властивостями. У такому разі застосовують систематичний метод аналізу.

Систематичний аналіз полягає в тому, що складну суміш йонів спочатку розділяють за допомогою групових реактивів на кілька окремих груп. Потім у межах кожної з цих груп виявляють

окремі йони певними характерними реакціями. Розділяють йони на групи і виявляють їх у кожній групі в цілком певній послідовності. Розділення йонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки при виявленні катіонів. Аналіз суміші аніонів проводиться за іншою схемою.

5. Чутливість аналітичних реакцій

Чутливість аналітичної реакції визначається найменшою кількістю речовини (йона), яку можна виявити за допомогою даного реагенту. Чутливість реакції може бути виражена через мінімум відкривання, граничну концентрацію, або граничне розведення, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину, межу виявлення, показник чутливості.

Мінімумом відкривання називається найменша маса речовини (йона), яку при певних умовах можна відкрити за допомогою даного реагенту. Мінімум відкривання виражається в $мкг$ ($10^{-6}г$), $нг$ ($10^{-9}г$), $пг$ ($10^{-12}г$) речовини.

Гранична концентрація – відношення одиниці маси речовини, яку виявляють, до найбільшої маси розчинника, вираженої в тих же одиницях. Якщо розчинник – вода, то масу води, виражену в грамах, можна замінити числом кубічних сантиметрів її, оскільки густина води при температурах проведення таких вимірювань мало відрізняються від одиниці.

Величина, обернена граничній концентрації, називається *граничним розведенням розчину* або *чутливістю визначення*. Вона показує, в якому найбільшому об'ємі, вираженому в $см^3$, досліджуваного водного розчину міститься $1г$ речовини, яка визначається.

Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину – об'єм досліджуваного розчину, який містить мінімум відкривання.

Межа виявлення – найменша маса речовини, яку можна виявити певною реакцією із заданою ймовірністю. Для впевненого виявлення ймовірність повинна дорівнювати одиниці. Тому практично користуються межею виявлення при ймовірності, що дорівнює одиниці. Це найменший вміст речовини, яку виявляють, при якому проявлення ефекту реакції настільки інтенсивне, що завжди одержують позитивний результат.

Відомі аналітичні реакції, за допомогою яких досягається межа виявлення $10^{-7}г$ речовини в $1см^3$ розчину.

Показник чутливості – від'ємний десятковий логарифм межі виявлення.

Чутливість реакції залежить від pH розчину, температури, йонної сили розчину, наявності конкурентних реакцій, методу і способу виконання виявлення речовини, об'єму розчину, який аналізується, і інших факторів. За чутливістю реакції можна приблизно визначити вміст речовини, яка виявляється, або її концентрацію в розчині.

Способи підвищення чутливості аналітичної реакції. Чутливість реакції може бути підвищена цілим рядом спеціальних прийомів.

Якщо в розпорядженні аналітика знаходиться розчин речовини, концентрація якого значно менша граничної концентрації, потрібної для проведення реакції, то звичайне *випарювання* розчину збільшить концентрацію іонів, що виявляються.

Одним із розповсюджених методів підвищення чутливості реакції є метод *екстрагування органічними розчинниками*. Так, наприклад, якщо концентрація іонів Fe^{3+} у водному розчині дуже мала, то помітити забарвлення тіоціанатного комплексу важко. Якщо екстрагувати комплекс ізоаміловим спиртом, то відбувається переведення комплексного іона в тонкий шар органічного розчинника і забарвлення буде інтенсивнішим.

Добавляючи органічний розчинник, можна збільшити чутливість і по іншій причині. В багатьох випадках, органічний розчинник, який змішується з водою (наприклад ацетон), зменшує дисоціацію забарвленого комплексного йона.

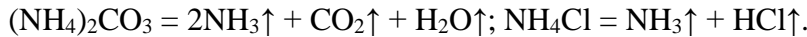
Добавляючи органічні розчинники, можна збільшити чутливість реакції, яка супроводжується виділенням осаду, оскільки зменшується добуток розчинності, наприклад, додавання етилового спирту або ацетону у розчин при осадженні Кальцію у вигляді кальцій сульфату.

В інших випадках чутливість реакції можна збільшити вводячи сторонній йон – так зване співосадження з колектором. Так, наприклад, осадження Кобальту у вигляді синього кристалічного осаду $Co[Hg(SCN)_4]$ – досить чутлива реакція. Однак за низької концентрації кобальту осад не буде виділятися. Якщо ж до розчину додати невелику кількість йонів Zn^{2+} , то почне випадати блакитний осад, який буде складатися з суміші $Zn[Hg(SCN)_4]$ (колектор) і $Co[Hg(SCN)_4]$.

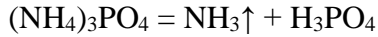
Під час кристалізації з розчину утворюються солі амонію: NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ тощо.

Амонійні солі заважають виявленню йонів калію, магнію, розкладають $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. У цих випадках катіони NH_4^+ слід видалити. Існує декілька методів їх видалення.

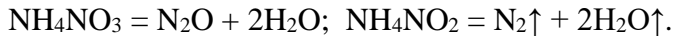
Термічний розклад. Деякі солі амонію розкладаються за відносно невисоких температур. Наприклад :



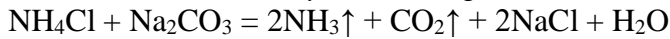
Амонійні солі нелетких кислот (сульфатної, ортофосфатної) розкладаються лише за температури червоного каління ($500-600^\circ\text{C}$):



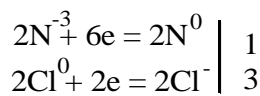
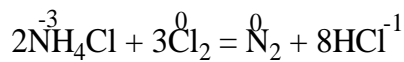
Деякі інакше розкладаються нітрат і нітрит амонію:



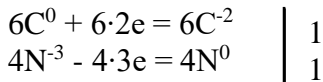
Кип'ятіння з їдкими лугами чи карбонатами натрію або калію.



Окислення сильними окисниками:



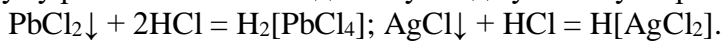
Зв'язування азоту амонійних солей формальдегідом:



2. Загальна характеристика II аналітичної групи катіонів та особливості їх якісних реакцій

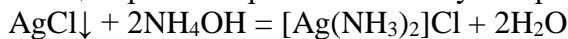
До II аналітичної групи катіонів відносять Ag^+ , Hg_2^{2+} (- Hg^{+1} - Hg^{+1} -), Pb^{2+} . Груповим реактивом є розчин HCl , з яким ці катіони утворюють білі осадки хлоридів AgCl , Hg_2Cl_2 (каломель) і PbCl_2

Під час проведення аналізу потрібно зважити на такі обставини: хлориди свинцю й аргентуму розчиняються в надлишку осаджувача з утворенням комплексних сполук:

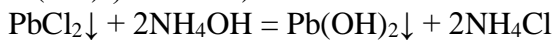


Свинець хлорид (як і його йодиди) різко підвищує розчинність із підвищенням температури. Це дає можливість відділити його від хлоридів аргентуму та ртуті (I) обробкою суміші осадів гарячою водою.

Концентрований розчин амоніаку має різну дію на хлориди. Аргентум хлорид розчиняється:



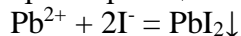
Свинець хлорид перетворюється в гідроксид з меншою розчинністю (ДР (PbCl_2) = $1,6 \cdot 10^{-6}$; ДР ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) = $5 \cdot 10^{-15}$).



У зв'язку з виділенням чорної дрібнодисперсної металічної ртуті під дією амоніаку відповідна реакція є якісною на катіони Hg_2^{2+} :



Характерною реакцією на йони Pb^{2+} є взаємодія з йодид-йонами (золотий дощ):



3. Загальна характеристика III аналітичної групи катіонів та особливості їх якісних реакцій

До III аналітичної групи катіонів відносять Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Груповим реактивом є 2Н розчин сульфатної кислоти, який з іонами цієї групи утворює білі кристалічні осадки. Як видно з таблиці Ca^{2+} осаджується неповністю, завдяки високій розчинності CaSO_4 .

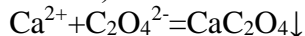
Катіони	ДР MeSO_4	ДР MeCO_3	ДР MeCrO_4	ДР MeC_2O_4
Ca^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Sr^{2+}	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Ba^{2+}	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$

Цей факт повинен бути врахований в процесі аналізу. Краще для осадження катіонів III групи використовувати карбонати, як в сірководневій схемі аналізу катіонів. Проте $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, який там використовують, як груповий реактив, осаджує майже усі інші катіони, окрім I групи.

Більшість сполук катіонів III групи – безбарвні, малорозчинні у воді. Добре розчинними є їх гідроксиди (окрім $\text{Ca}(\text{OH})_2$), галогеніди (окрім фторидів), нітрати, сульфіді. Ці катіони стійкі до дії окисників і відновників, є поганими комплексоутворювачами. Тому відповіді реакцій при розділенні і визначенні катіонів майже не застосовують.

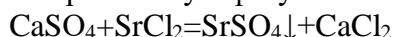
Катіони Ba^{2+} визначають у вигляді жовтого осаду BaCrO_4 .

Зважаючи на досить низьку розчинність свого оксилату (див. таблицю величин добутоків розчинностей) Ca^{2+} визначають у вигляді осаду цієї солі:



Однак, як видно з таблиці, Sr^{2+} і Ba^{2+} перед цим повинні бути відділені.

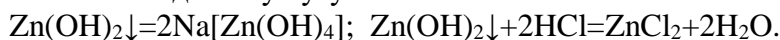
Оскільки добуток розчинності SrSO_4 на два порядки нижчий за відповідну величину для CaSO_4 , існує можливість визначення Sr^{2+} за допомогою, т.з. "гіпсової води", яка уявляє собою насичений розчин сульфату калію:



4. Загальна характеристика VI аналітичної групи катіонів та особливості їх якісних реакцій

До IV групи катіонів за кислотно – основною аналітичною класифікацією відносять йони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{As}(\text{III})$, $\text{As}(\text{V})$. Груповим осаджувачем є луг, у надлишку якого усі йони групи переходять у розчин. Щодо іонів $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{As}(\text{III})$ і $\text{As}(\text{V})$, то вони навіть у кислому середовищі у зв'язку з координаційною ненасиченістю і перебувають у вигляді аніонних комплексів.. В лужному середовищі усі йони групи перебувають у вигляді оксо – і гідроксокомплексів, наприклад $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} тощо.

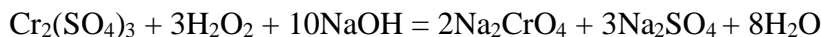
Оксиди і гідроксиди іонів IV групи виявляють як кислотні так і основні властивості (амфотерні), тобто реагують як з основами, так і кислотами: наприклад, цинк гідроксид розчиняється як надлишку луку так і в кислоті:



Характерною особливістю катіонів IV аналітичної групи є їх здатність (окрім Al^{3+} і Zn^{2+}) до окисно-відновних взаємодій (див. табл.):

Елемент	Ступені окиснення	Окисно-відновні властивості
Al	0, +3	
Cr	0, +2, +3, +6	Cr^{3+} відновник у лужному середовищі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - окисник у кислому середовищі
Zn	0, +2	
Sn	0, +2, +4	Sn^{2+} сильний відновник у лужному середовищі
As	0, +3, +5	AsO_3^{3-} відновник у слабко лужному середовищі AsO_4^{3-} окисник у кислому середовищі

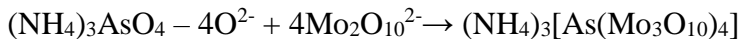
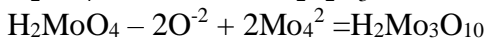
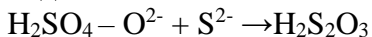
Характерною реакцією на катіони Cr^{3+} є їх окиснення у лужному середовищі до жовтого CrO_4^{2-} :



В аналізі, окрім звичайних, подвійних, комплексних солей використовуються солі ізополі – та гетрополікислот. Перші з них утворюються шляхом заміни оксисену кислотного залишку на двовалентний залишок кисню цієї кислоти, наприклад:



У випадку гетрополікислот оксисен заміщається на кислотний залишок іншої кислоти, наприклад:



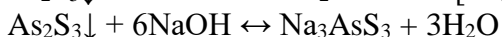
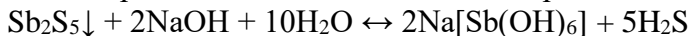
Останню реакцію використовують для виявлення $\text{As}(\text{V})$ за допомогою молібденової рідини.

Особливістю якісних реакцій катіонів IV аналітичної групи є те, що для їх визначення використовують й органічні реактиви. Так, для виявлення іонів Al^{3+} використовують алізарин, а для Zn^{2+} -дитизон.

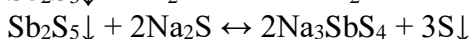
5. Загальна характеристика V аналітичної групи катіонів та особливості їх якісних реакцій

. Реакції на Fe^{2+} з $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe^{3+} з $K_4[Fe(CN)_6]$ і KCS, Mn^{2+} з $NaBiO_3$ (або PbO_2), Mg^{2+} з фосфат- та амоній- іонами описані в практикумі з якісного аналізу. Зупинимось тут на досить складних реакціях з участю тіоангідридів, тіокислот та їх солей, які мають відношення до аналізу стибію, а також арсену і олова.

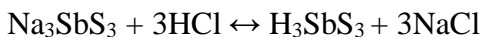
Тіоангідриди, подібно звичайним ангідридам, взаємодіють з лугами:



Окрім того, вони розчиняються у сульфідах і полісульфідах лужних металів і амонію, наприклад:



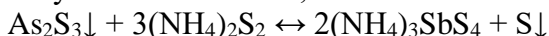
При цьому в деяких випадках утворюються солі тіокислот, з яких дією кислот можна виділити самі тіокислоти:



Останні є нестійкими сполуками в момент утворення розкладаються:



При взаємодії сульфідів амонію з тіоангідридами, в яких олово, арсен і стибій знаходяться в нижчих ступенях окиснення, останні окиснюються, наприклад:



Це пояснюється окислювальними властивостями дисульфідної сірки $-S^{-1}-S^{-1}-$. Цей ланцюжок подібний до пероксидного $-O^{-1}-O^{-1}-$.

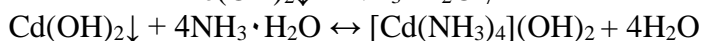
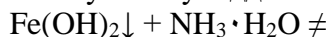
Відмінності властивостей тіоангідридів від звичайних сульфідів металів дають можливість відділити в ході аналізу олово, стибій і арсен від інших катіонів.

У ході аналізу суміші катіонів V аналітичної групи враховуються деякі особливості їх сполук, такі як:

- Схильність катіонів Bi^{3+} і Sb^{3+} до гідролізу;
- Погана розчинність MnO_2 в азотній кислоті;
- Розчинність $Mg(OH)_2$ в розчині NH_4Cl .

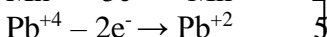
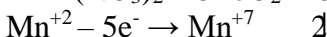
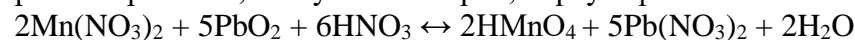
6. Загальна характеристика аналітичної групи VI катіонів

До VI аналітичної групи катіонів відносять Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} і Hg^{2+} . Ці катіони об'єднують та особливість, що вони утворюють розчинні амінокомплекси (аміакати), і це дає можливість за допомогою концентрованого розчину аміаку відділити їх від катіонів перш за все V групи:



Ті ж іони, які не увійшли до складу VI групи, але також утворюють амінокомплекси, відділяються по ходу аналізу раніше, наприклад, Ag^+ з хлоридами II групи і Zn^{2+} з амфотерними гідроксидами IV групи.

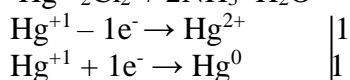
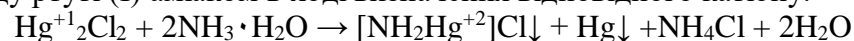
Особливістю катіонів VI групи є їхня здатність вступати у окисно-відновні реакції. В аналізі використовують усі відомі типи окисно-відновних реакцій: міжмолекулярні, внутрішньо молекулярні та диспропорціювання. Так Mn^{2+} окиснюється до перманганат-іону, який має характерне забарвлення, вісмутатом натрію, персульфатом амонію або діоксидом свинцю:



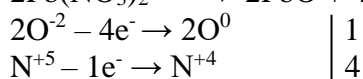
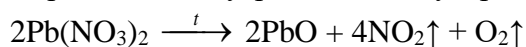
$HMnO_4$ – забезпечує фіолетово-червоний колір розчину

Характерними реакціями такого типу є відновлення ртуті (I) і (II) до металічної оловом (II), подібна реакція з Bi^{3+} , окиснення Cr^{3+} до CrO_4^{2-} , забарвленого у жовтий колір, пероксидом водню та багато інших.

Прикладом використання реакції диспропорціювання в аналізі може слугувати розклад хлориду ртуті (I) аміаком в ході визначення відповідного катіону:

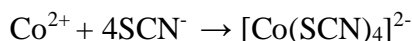


Більшість пірохімічних методів якісного аналізу, пов'язаних з розкладом кисневмісних сполук, є реакціями внутрішньомолекулярними, наприклад, ідентифікація нітратів:



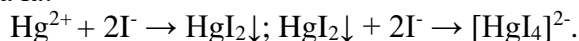
Особливістю катіонів VI групи є утворення багаточисельних забарвлених сполук. Це дає можливість використовувати відповідні «кольорові реакції» для ідентифікації названих катіонів.

Так, мідь, нікель і кобальт утворюють під час взаємодії з аміаком амінокомплекси відповідно інтенсивно синього, блакитного і брудно-жовтого кольорів. Хоча Co^{2+} визначають зазвичай за допомогою реакції «синього кільця»



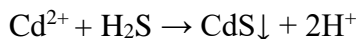
Шар ізоамілового спирту, який додається для підвищення чутливості реакції, екстрагує цей комплекс з водного розчину, забарвлюючись у синій колір.

Іони, Hg^{2+} реагуючи з йодідами, утворюють яскраво-червоний осад, який згодом можна розчинити у надлишку осаджувача:



Диметилгліоксим з катіонами Ni^{2+} за певних умов утворює погано-розчину сполуку, забарвлену у коралово-червоний колір (відома реакція Чугаєва).

Для катіонів Cd^{2+} властивим є осадження у кислому середовищі під дією сірководню, утворюючи яскраво-жовтий сульфід:



Характерні реакції на Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} і Hg^{2+} достатньо специфічні для того, щоб визначити їх дробним способом. Однак перед цим треба у сильно-кислому середовищі осадити CdS і виділити його. Сульфіді інших катіонів за цих умов не утворюються. Катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} і Hg^{2+} визначають в окремих пробах розчину за допомогою специфічних реакцій.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ АНІОНІВ I–III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУП

1. Класифікація аніонів;
2. Загальна характеристика I аналітичної групи аніонів та особливості їх якісних реакцій;
3. Загальна характеристика II аналітичної групи аніонів та особливості їх якісних реакцій;
4. Загальна характеристика III аналітичної групи аніонів та особливості їх якісних реакцій.

1. Класифікація аніонів

Хоча загальноприйнятого поділу аніонів на групи немає, аніони здебільшого класифікують на три аналітичні групи. Така класифікація аніонів заснована на різній розчинності солей барію та аргентуму відповідних аніонів.

Класифікація аніонів

Номер групи	Аніони	Груповий реагент	Властивості продуктів реакції
I	SO ₄ ²⁻ - сульфат-йон SO ₃ ²⁻ - сульфит- йон CO ₃ ²⁻ - карбонат- йон PO ₄ ³⁻ - фосфат-йон SiO ₃ ²⁻ - силікат-йон	BaCl ₂	Солі барію важкорозчинні у воді
II	Cl ⁻ - хлорид-йон Br ⁻ - бромід-йон I ⁻ - іодид-йон S ²⁻ -сульфід-йон	AgNO ₃	Солі аргентуму важкорозчинні у воді і розб. HNO ₃
III	NO ₃ ⁻ -нітрат-йон NO ₂ ⁻ -нітрит-йон	немає	Солі барію й аргентуму розчинні у воді

Групові реагенти в аналізі аніонів використовують для визначення відповідних груп. Для спрощення аналізу аніонів виконують, так звані групові проби, які дозволяють виявити наявність відповідних груп аніонів:

– проба на аніони-окисники (C₂O₇²⁻, AsO₄³⁻, NO₃⁻) – аніони визначають дією розчину KJ в кислому середовищі в присутності хлороформу, який у випадку їх присутності забарвлюється в червоно-фіолетовий колір;

– проба на аніони-відновники (C₂O₄²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, SO₃²⁻, AsO₃³⁻, J⁻, NO₂⁻) – аніони визначають шляхом фіксування знебарвлення розчину йоду у слабкокислому середовищі за виключенням AsO₃³⁻ йонів, які визначають у слаболужному середовищі;

– проба на аніони нестійких кислот (H₂SO₃, H₂S₂O₃, H₂CO₃ та ін.) проводиться дією HCl, внаслідок чого утворюються газоподібні продукти (SO₂, CO₂, H₂S та ін.);

– проба на аніони (Cl⁻, Br⁻, J⁻, C₂O₄²⁻, NO₃⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ та ін.) проводиться дією концентрованої H₂SO₄ на їх солі, внаслідок чого утворюються газоподібні продукти (Cl₂, J₂, CO₂ та ін.).

2. Загальна характеристика I аналітичної групи аніонів та особливості їх якісних реакцій

До I аналітичної групи відносять аніони наступних кислот: карбонатної, метаборної, сульфатної, сульфитної, тиосульфатної, ортофосфорної, силікатної та інших. Для вивчення реакцій аніонів I групи використовують розчини натрієвих або калієвих солей. Груповим реагентом на аніони I аналітичної групи є розчин солі барію у нейтральному або слабколужному середовищі. У цих умовах аніони утворюють з йонами Ba²⁺ солі, які нерозчинні у воді, але розчиняються в розбавленій хлоридній кислоті, за виключенням BaSO₄.

Першу групу аніонів у свою чергу можна поділити на три підгрупи. До першої підгрупи відносять аніони, солі барію яких погано розчиняються в мінеральних кислотах і воді. До цієї підгрупи належить лише сульфат-йон SO₄²⁻.

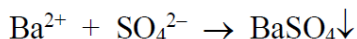
Друга підгрупа I групи аніонів характеризується тим, що їх солі барію погано розчиняються в оцтовій кислоті і воді, але добре розчиняються в мінеральних кислотах. Сюди відносять SO₃²⁻, CrO₄²⁻, C₂O₄²⁻, F⁻.

Третя підгрупа включає решту аніонів. Солі Барію цих аніонів погано розчиняються у воді, але добре розчиняються в оцтовій і мінеральних кислотах.

Важливою аналітичною властивістю аніонів 1 групи є відношення їх до дії окисників чи відновників, а також здатність розкладатись з виділенням газів у кислому середовищі. Сульфїт-, оксалат-, тіосульфат-йони є відновниками і здатні знебарвлювати розчин калій перманганату в сірчано кислому середовищі (оксалат – лише при нагріванні). Легкими аніонами є сульфїт-, тіосульфат- (у кислому середовищі розкладаються з виділенням SO₂), а також карбонат- і оксалат- (виділяють CO₂).

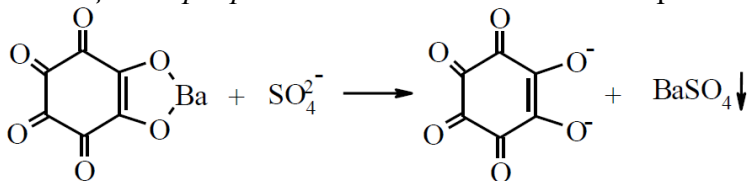
Виявлення SO₄²⁻-йонів

1. *Реакція з солями барію.* З солями барію сульфати утворюють білий кристалічний осад, який не розчиняється у воді, кислотах і лугах:

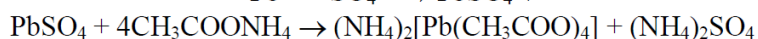
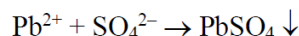


Чутливість реакції підвищується при додаванні краплі розчину KMnO₄, внаслідок цього осад BaSO₄ набуває фіолетового забарвлення.

2. *Реакція з барій родізонатом.* Йони SO₄²⁻ знебарвлюють червоний розчин барій родізонату:



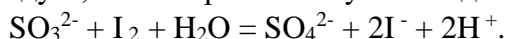
3. *Реакція з п्लумбум(II) нітратом.* П्लумбум (II) нітрат з SO₄²⁻ йонами утворює білий кристалічний осад, практично нерозчинний у воді та кислотах, добре розчинний в амоній ацетаті, завдяки утворенню стійкого ацетатного комплексу:



Виявлення SO₃²⁻ йонів

Більшість сульфїтів малорозчинні у воді. Розчинні у воді лише сульфїти лужних металів, магнію і амонію. Вони мають у водних розчинах внаслідок гідролізу лужну реакцію.

1. *Дія окисників.* Сульфїт-йон є аніоном-відновником. Він легко відновлює вільний йод до йонів іоду I⁻, йони перманганату MnO₄⁻ до йонів мангану (II) Mn²⁺.

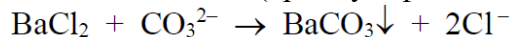


Бурий розчин йоду знебарвлюється

Перманганат також відновлюється сульфїтами. Реакцію можна проводити в кислому або лужному середовищі. Присутність сильніших відновників (наприклад, аніонів S²⁻) заважає виявленню аніонів SO₃²⁻ цими реакціями.

Виявлення CO₃²⁻ йонів

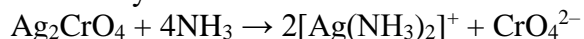
1. *Реакція з барій хлоридом.* Барій хлорид утворює з CO₃²⁻ йонами білий осад, який розчиняється в кислотах (крім сульфатної кислоти):



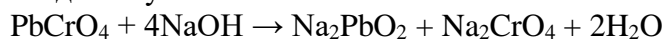
2. *Реакція з кислотами.* Карбонати лужних металів добре розчиняються у воді, решта карбонатів – погано. Усі карбонати розчиняються у мінеральних та оцтовій кислотах з виділенням CO₂.

Виявлення CrO₄²⁻-йонів

1. *Реакція з йонами Ag⁺, Ba²⁺ та Pb²⁺.* З йонами Ag⁺, Ba²⁺ та Pb²⁺ хромат-йон CrO₄²⁻ утворюють важкорозчинні сполуки: Ag₂CrO₄ – цегляно-червоного кольору, розчинний в HNO₃ й у розчині амоніаку:



BaCrO₄ – жовтий осад, розчинний в HNO₃, PbCrO₄ – жовтий осад, розчинний в HNO₃ і в розчинах їдких лугів:



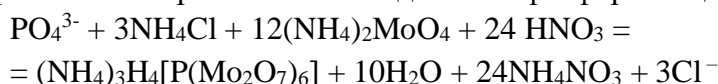
Виявлення PO₄³⁻ йонів

Із солей фосфорної кислоти у воді розчинні лише фосфати лужних металів і амонію. Фосфати і гідрофосфати у водних розчинах внаслідок гідролізу мають лужну реакцію.

1. Дія магnezіальної суміші (суміш $MgCl_2$ з NH_4OH і NH_4Cl). З йонами PO_4^{3-} магnezіальна суміш утворює білий кристалічний осад.



2. Реакція з амоній молібдатом. Амоній молібдат у середовищі нітратної кислоти утворює з фосфат аніоном кристалічний осад амоній фосформолібдату жовтого кольору.



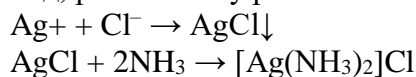
Виявленню фосфат-йонів заважають сульфит- та сульфід- йони, які відновлюють амоній молібдат. Для їх видалення досліджуваний розчин попередньо кип'ятять з концентрованою нітратною кислотою.

3. Загальна характеристика II аналітичної групи катіонів та особливості їх якісних реакцій

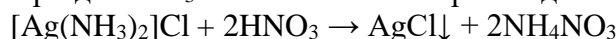
До II аналітичної групи відносять аніони наступних кислот: хлоридної, бромідної, йодидної, сірководневої (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}). Для вивчення реакцій аніонів цієї групи використовують розчини $NaCl$ або KCl , $NaBr$ або KBr , NaI або KI , Na_2S або K_2S (або сірководневу воду). Груповим реагентом на аніони II аналітичної групи є розчин аргентум нітрату в присутності розчину HNO_3 . Аніони цієї групи утворюють з катіонами Ag^+ осад, які нерозчинні в розбавленій HNO_3 . Солі барію з аніонами II групи розчинні у воді.

Виявлення Cl^- -йонів

1. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум (I) нітрат утворює з Cl^- йонами сироподібний білий осад, розчинний у розчині аміаку, нерозчинний у розбавлених кислотах:



При дії HNO_3 комплексний йон розкладається:



$AgCl$ розчиняється у розчинах $Na_2S_2O_3$ і $(NH_4)_2CO_3$, на відміну від аргентум броміду і йодиду $AgBr$ і AgI , які утворюють дуже стійкі комплекси: $[Ag(S_2O_3)_2]_3^-$ і $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

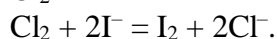
2. Реакції з сильними окисниками. Під дією сильних окисників типу MnO_2 , $KMnO_4$, PbO_2 у кислому середовищі Cl^- -йони окиснюються до вільного хлору:



або



Cl_2 виявляють за запахом або посинінням йод-крохмального паперу:

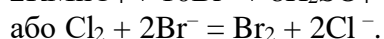
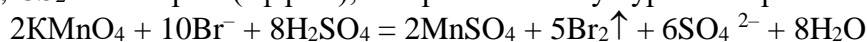


Заважають: Br^- , I^- йони.

Виявлення Br^- -йонів

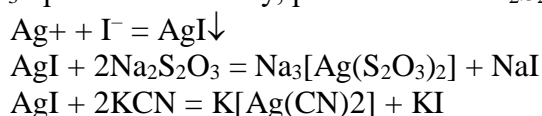
1. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум нітрат осаджує жовтуватий осад $AgBr$, нерозчинний в HNO_3 , розчинний в концентрованих розчинах NH_3 , $Na_2S_2O_3$ та KCN з утворенням $[Ag(NH_3)_2]Br$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $K[Ag(CN)_2]$ відповідно.

2. Реакції з сильними окисниками. Окисники типу $KMnO_4$, MnO_2 , $NaClO$, хлорна вода у кислому середовищі окиснюють Br^- - йони до вільного бромиду, який добре екстрагується CCl_4 , $CHCl_3$, CS_2 або етером (ефіром), забарвлюючи їх у бурий колір:

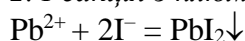


Виявлення I^- -йонів

1. Реакція з аргентум (I) нітратом. Аргентум нітрат осаджує жовтий осад AgI , нерозчинний в HNO_3 і розчинний в амоніаку, розчинний в $Na_2S_2O_3$ і KCN :



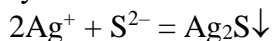
2. Реакція з плумбум динітратом або ацетатом. Солі Pb^{2+} осаджують жовтий осад PbI_2 :



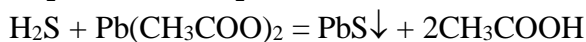
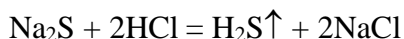
Осад розчиняється у гарячій воді і випадає при охолодженні у вигляді золотистих пластивців.

Виявлення S^{2-} -йонів.

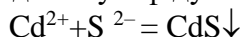
1. *Реакція з аргентум (I) нітратом.* Аргентум нітрат утворює з сульфід йонами чорний осад, нерозчинний у розбавленій HNO_3 на холоді, розчинний в ній при нагріванні, нерозчинний в розчині амоніаку:



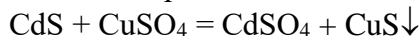
2. *Реакція з кислотами.* Кислоти (сульфатна, хлоридна) при дії на сульфіді розкладають їх з утворенням H_2S , який виявляють за характерним запахом та почорнінням свинцевого паперу, що містить Pb^{2+} -йони:



3. *Реакція з солями Кадмію.* Розчинні солі Кадмію утворюють із сульфідами яскраво-жовтий осад кадмій сульфід:



Якщо на отриманий осад подіяти розчином CuSO_4 , він почорніє внаслідок утворення CuS :



Реакція дуже характерна для сульфід-йонів.

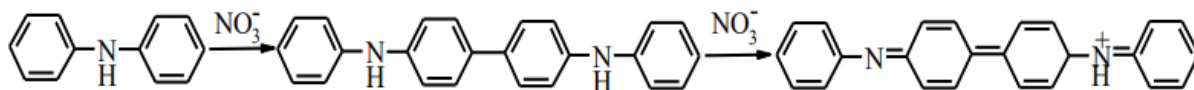
4. Загальна характеристика III аналітичної групи катіонів та особливості їх якісних реакцій

До третьої аналітичної групи відносять аніони NO_3^- , NO_2^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- . Ці аніони не осаджуються барій хлоридом і аргентум нітратом, тому не мають групового реактиву. Крім CH_3COO^- -йонів, усі аніони цієї групи є аніонами-окисниками.

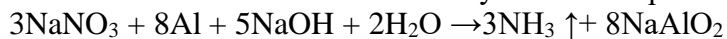
Виявлення NO_3^- -йонів

1. *Реакція з дифеніламіном.* Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ у сильноокислому середовищі з NO_3^- -йонами утворює сполуку інтенсивного синього кольору, яка при подальшому окисненні переходить у сполуку білого кольору:

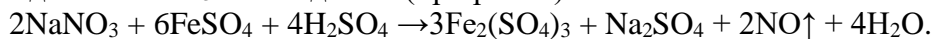
Реакцію з дифеніламіном застосовують також для виявлення MnO_4^- та NO_2^- - йонів.



2. *Реакція відновлення.* Під час відновлення NO_3^- -йонів алюмінієм або цинком утворюється аміак, який можна виявити вологим лакмусовим папером:



FeSO_4 відновлює NO_3^- -йони до NO (при $\text{pH} = 7$):

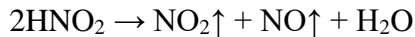
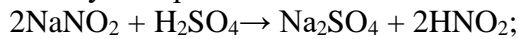


Нітроген (II) оксид утворює з FeSO_4 комплексну сполуку бурого кольору:



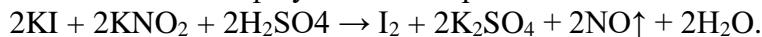
Виявлення NO_2^- -йонів

1. *Реакція з кислотами.* Розбавлені кислоти, наприклад, сульфатна (сірчана) кислота, розкладають усі нітрити на холоді з виділенням оксидів нітрогену:



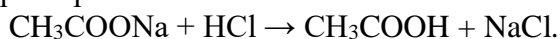
Спостерігають виділення бурого газу.

2. *Реакція з калій йодидом.* Калій йодид взаємодіє з нітритами з утворенням вільного йоду, який можна легко ідентифікувати дією крохмалю:



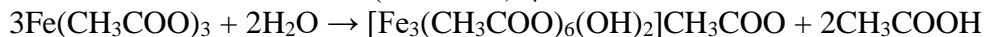
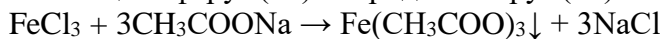
Виявлення CH_3COO^- -йонів

1. *Реакція з сильними кислотами.* Сильні кислоти виділяють із ацетатів оцтову кислоту, яка має характерний запах:



З'являється характерний запах оцту.

2. *Реакція з ферум(III) хлоридом.* Ферум(III) хлорид переводить ацетати у комплекс:



Спочатку утворюється осад червоно-бурого ферум (III) ацетату, який при розведенні водою перетворюється у комплексну сполуку.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

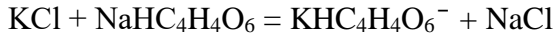
1. Реакції виявлення органічних речовин;
2. Якісний елементний аналіз;
3. Якісний функціональний аналіз.

1. Реакції виявлення органічних речовин**1. Винна (тартратна) кислота та її солі**

Винну кислоту консервант, антиоксидант, підкислювач, регулятор кислотного балансу і емульгатор вона входить до складу безлічі продукції: джемів та морозива, столових і шипучих газованих вод, консервів, кондитерки (зокрема цукерок), желе, вина.

Кристали калію хлориду (KCl) (фармакопейна)

При взаємодії з кристалами калію хлориду в присутності етилового спирту з концентрованих розчинів виділяється білий кристалічний осад гідротартрату калію:



Випадання осаду прискорюється при потиранні стінок пробірки скляною паличкою.

Реакція з пірогалолом (фармакопейна)

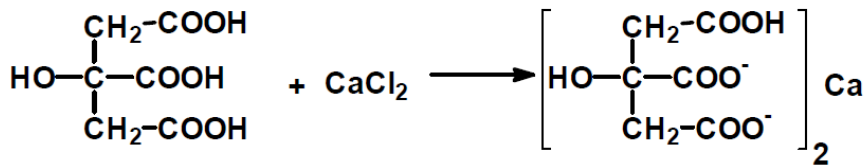
Солі винної кислоти ідентифікують також за реакцією з пірогалолом в присутності концентрованої сірчаної кислоти. Реакцію проводять при нагрівання на водяній бані. В присутності тартратів розчин набуває фіалкового забарвлення.

2. Лимонна (цитратна) кислота та її солі.

Лимонну кислоту широко використовують у харчовій промисловості як смакову добавку, регулятор кислотності (E330). Використовують для виготовлення консервів як консервант для збільшення термінів зберігання м'яса, желе та пресервів.

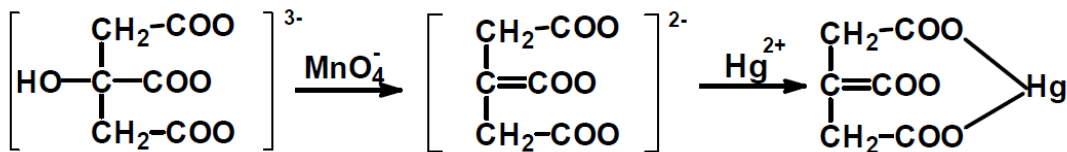
Кальцій хлорид (CaCl₂) (фармакопейна)

Кальцій хлорид з солями лимонної кислоти утворює білий осад кальцій цитрату, добре розчинний у кислотах:



Меркурій (II) сульфат

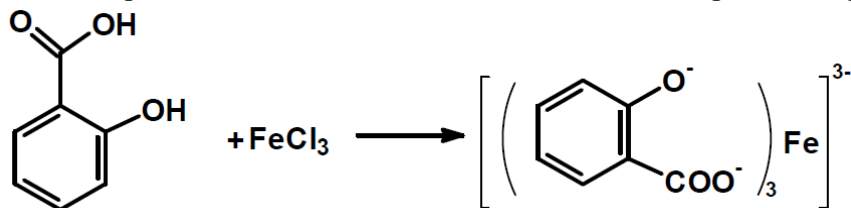
Лимонну кислоту та її солі також ідентифікують за реакцією з меркурій (II) сульфатом в присутності невеликої кількості KMnO₄. Випадає білий осад солі ацетондикарбонової кислоти:

**3. Саліцилова кислота та її солі**

Сполуки саліцилової кислоти мають широке застосування в медицині та харчовій промисловості.

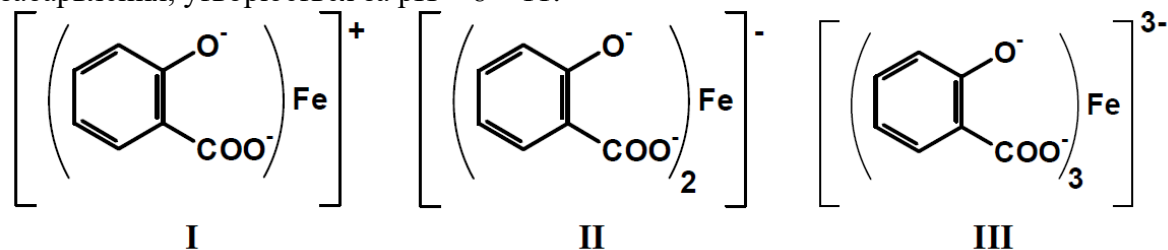
Ферум (III) хлорид (фармакопейна)

Основною реакцією для визначення саліцилат-іонів є реакція з ферум (III) хлоридом:



Склад і забарвлення комплексів, що утворюються при взаємодії саліцилової кислоти з йонами феруму, залежить від рН середовища. За рН=1,8 – 2,5 утворюється моносаліцилатний комплекс (I), що має синьо-фіолетове забарвлення. За рН = 4 – 8 утворюється дісаліцилатний

комплекс (II), що має червоно-буре забарвлення. Трисаліцилатний комплекс заліза (III), що має жовте забарвлення, утворюється за $\text{pH} = 8 - 11$:

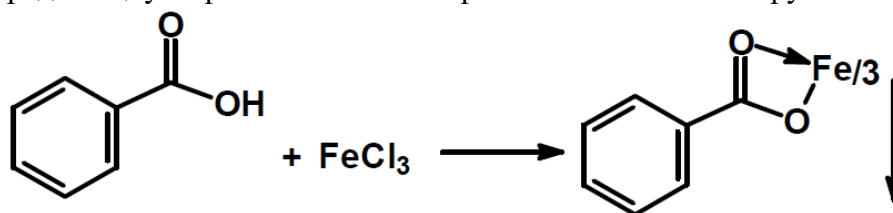


4. Бензойна кислота та її солі

Бензойна кислота (E 210) – харчова добавка, яку використовують в харчовій промисловості як консервант. Консервант E 210 виявляє антимікробну і антигрибкову дію, пригнічує цвіль, дріжджі і деякі види бактерій. У природі бензойна кислота міститься в таких продуктах, як журавлина, чорниця, мед.

Ферум (III) хлорид

Основною реакцією виявлення бензойної кислоти є взаємодія з ферум (III) хлоридом. В нейтральному середовищі утворюється комплекс рожево-жовтого кольору:



2. Якісний елементний аналіз

До складу органічних сполук входить обмежене коло елементів – C, N, O, P, S, Cl, I рідше As, Sb, F, іноді деякі метали. Останні виявляють після озолення органічної сполуки, використовуючи відповідні якісні реакції, які застосовуються при неорганічному аналізі. Щодо інших компонентів, що входять до складу органічної сполуки, то при озоленні вони найчастіше випаровуються, тому для їх виявлення застосовують спеціальні реакції, передусім, реакції окислення-відновлення. Нижче приводимо приклади деяких реакцій виявлення, що використовуються в якісному елементному аналізі органічних сполук.

Виявлення Карбону.

Пробу на обуглення проводять, нагріваючи в полум'ї спиртівки чи пальника пробірку з речовиною. При наявності Карбону речовина обуглюється і чорніє.

Карбон також виявляють окисненням органічної сполуки троксидом молібдену MoO_3 . Невелику кількість досліджуваної речовини поміщають в тугоплавку трубку, додають MoO_3 і нагрівають. У присутності Карбону MoO_3 відновлюється до нижчих оксидів молібдену і утворює молібденову синь.

Карбон можна також виявити нагріванням речовини з AgAsO_3 . При цьому відбувається окиснення Карбону до CO_2 та відновлення йонів Аргентуму до металічного срібла. Реакція супроводжується появою на стінках пробірки металічного срібла темно-сріблястого кольору. Чутливість такої реакції складає 1—5 мкг.

Виявлення Гідрогену.

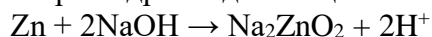
Гідроген в органічних сполуках ідентифікують за реакцією піролізу з сіркою. При цьому утворюється H_2S , який ідентифікують за почорнінням фільтрувального папірця, змоченого розчином $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Чутливість такої реакції складає 0,1—0,5 мкг.

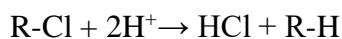
Виявлення Галогенів.

Галогени виявляють за допомогою реакції Бейльштейна. Декілька кристаликів досліджуваної речовини поміщають на мідну дротину і вносять в полум'я спиртівки - спостерігають забарвлення полум'я в зеленій колір.

Виявлення Хлору.

Хлор в органічних сполуках визначають, відновлюючи неіоногенний хлор до Cl^- . Для цього водний розчин речовини обробляють натрій гідроксидом та цинковим пилом під час кип'ятіння:





Після відновлення суміш фільтрують, підкислюють розбавленою нітратною кислотою і виявляють хлорид-йони реакцією з аргентум нітратом.

Виявлення Броду.

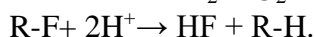
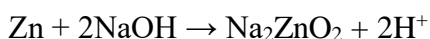
Бром в органічних сполуках визначають за тією же методикою, що і хлор. Бромід -йони ідентифікують за реакцією з окисником (хлорамін) в присутності хлороформу. Органічний шар буде забарвлюватись в жовто-бурий колір.

Виявлення Йоду.

Йод виявляють після окиснення до елементного при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою. Фіолетові пари йоду, що утворюються, ідентифікують або за зовнішнім виглядом, або додавши до охолодженого розчину хлороформ (фіолетове забарвлення шару), або за допомогою йод-крохмального папірця (синє забарвлення).

Виявлення Фтору.

Фтор виявляють за такою ж методикою, як і хлор, відновлюючи речовину металевим цинком в лужному середовищі:

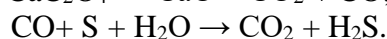


До фільтрату додають льодяну ацетатну кислоту і виявляють фторид-йони реакцією з феруму (III) тіоціанатом (просвітління чи зникнення забарвлення).

Виявлення Сульфуру.

Сульфур може бути виявлений в органічних сполуках реакцією Лассеня. При нагріванні з металічним натрієм або калієм органічно зв'язаний Сульфур перетворюється на сульфід, які після розчинення у воді ідентифікують.

При спалюванні сульфурвмісних органічних сполук з оксалатом кальцію утворюється сірководень, який ідентифікують за почорнінням свинцевого реактивного папірця, змоченого водою:



Виявлення Нітрогену.

Нітроген в органічних сполуках може бути окислений мангану діоксидом під час нагрівання. При цьому утворюються летючі оксиди Нітрогену (NO, NO₂), які ідентифікують за допомогою папірця, змоченого реактивом Грісса (розчин сульфанілової кислоти і 2-нафтолу). Спостерігається утворення червоного забарвлення.

Нітроген можна ідентифікувати реакцією сплавлення речовини з металічним натрієм в сухій пробірці. Після охолодження до суміші додають декілька крапель води і етанолу. Утворений при цьому NaCN ідентифікують за реакцією з солями Феруму (II).

Виявлення Фосфору.

Фосфор в органічних сполуках визначають після окиснення концентрованою нітратною кислотою при нагріванні. Утворену фосфатну кислоту ідентифікують реакцією з амонію нітратом та молібдатом.

Виявлення Оксигену.

Виявлення Оксигену у більшості органічних сполуках базується на утворенні змішанолігандних комплексів оксигенвмісних сполук з феруму (III) тіоціанатом. Дані сполуки екстрагуються органічними розчинниками (спирти, ефіри), органічний шар забарвлюється в червоний колір.

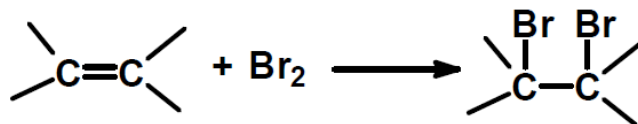
3. Якісний функціональний аналіз

Виявлення багатьох органічних сполук здійснюється за функціональними групами, що входять до їх складу. Більшість реакцій ідентифікації функціональних груп базується на процесах окиснення, відновлення, комплексоутворення та конденсації.

1. Виявлення ненасичених груп та радикалів

Ідентифікація подвійного зв'язку.

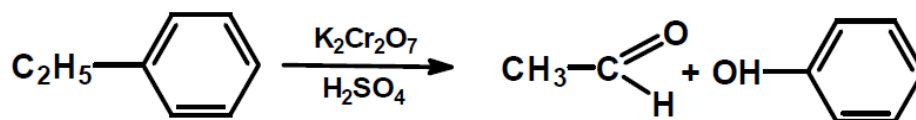
Ненасиченні сполуки зазвичай визначаються реакцією бромовання за положенням подвійного зв'язку. Процес супроводжується обезбарвленням бромної води:



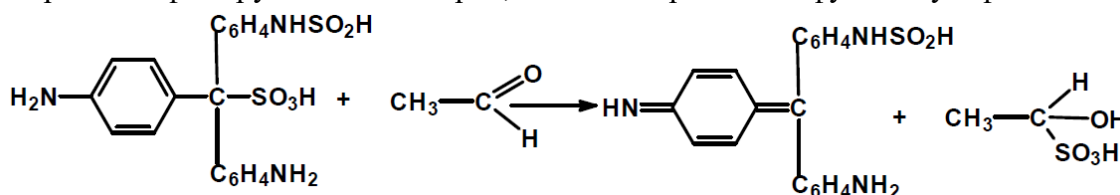
Інколи замість бромної води використовують розчин калію перманганату, тоді спостерігають процес обезбарвлення розчину калій перманганату та випадання осаду мангану (II) діоксиду.

Ідентифікація функціональних N-, Cl-, O- заміщених, карбонвмісних груп.

Функціональні N-, Cl-, O- заміщені, карбонвмісні групи – метильна, етильна, пропільна та ін. – виявляють окисненням калій дихроматом в середовищі сульфатної кислоти до відповідного альдегіду:

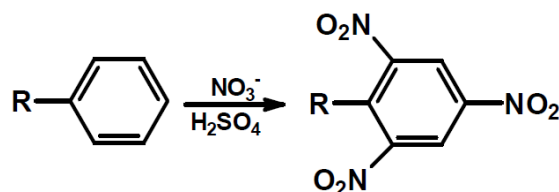


Альдегіди зазвичай є леткими і можуть бути ідентифіковані за появою червоного забарвлення фільтрувального папірця, змоченого розчином фуксин сульфатної кислоти.



Ідентифікація фенільного радикалу.

Фенільний радикал можна виявити за допомогою реакції нітрування. Під час нітрування фенільних похідних сумішшю натрію нітрату та сульфатної кислоти утворюються нітроароматичні сполуки жовтого кольору:

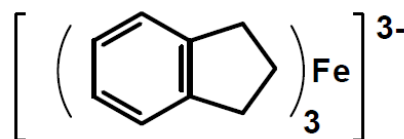


2. Ідентифікація оксигенвмісних груп

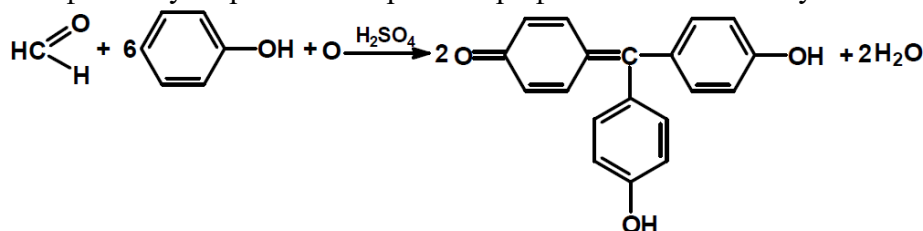
Гідроксильні групи —ОН суттєво відрізняються за своїми властивостями залежно від того, належать вони до класу аліфатичних (спирти) чи ароматичних (феноли) сполук.

Ідентифікація фенолів.

Солі Феруму (III). Феноли виявляють реакцією комплексоуворення з солями Феруму (III). Залежно від типу фенолу утворюються (в нейтральному середовищі) комплексні сполуки різного кольору: від синього до червоного. Так, до прикладу, фенол утворює фіалковий комплекс, резорцин – синій, пірокатехін – червоний:

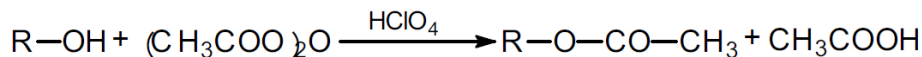


Реакція Марки. Під час конденсації з мурашиним альдегідом в середовищі концентрованої сульфатної кислоти феноли утворюють забарвлені трифенілметанові сполуки:

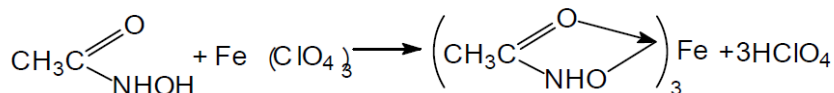
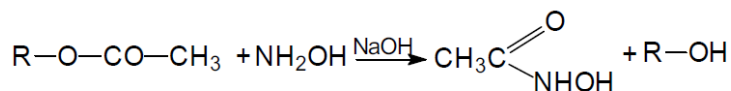


Ідентифікація спиртів.

Реакція етерифікації та окиснення. Зазвичай етерифікацію проводять за допомогою ацетилюючої сусіші (суміш ацетатного ангідриду, піридину та хлорної (72 %) чи сульфатної кислоти). Одержують естер:



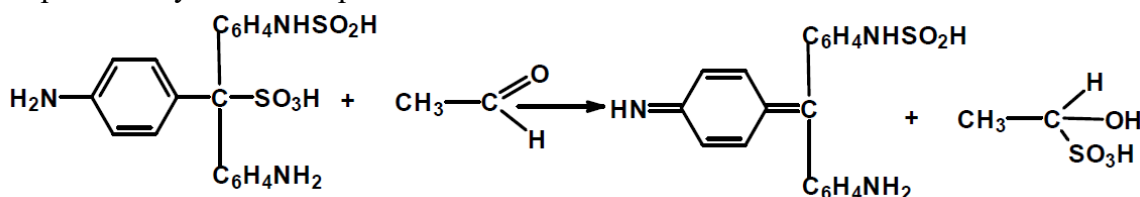
Останній виявляють за допомогою гідроксиламіну в лужному середовищі. При цьому утворюються гідроксиламінові кислоти, які з солями Феруму (III) утворюють комплекси бурого чи червоно-бурого кольору:



Виявлення багатоатомних спиртів. Виявлення багатоатомних спиртів (гліцерин, етиленгліколь та ін.) проводять шляхом окиснення періодатом до формальдегіду та мурашиної кислоти:



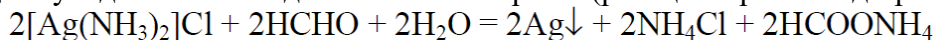
Виділений формальдегід ідентифікують за допомогою фуксину – спостерігається зміна забарвлення суміші від червоного до синього:



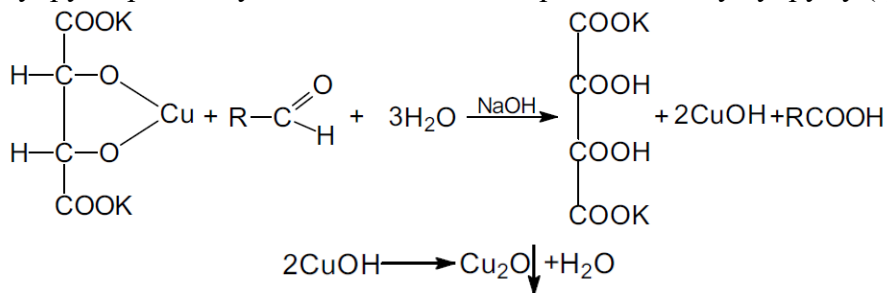
Ідентифікація альдегідних та кетонних груп

Альдегідних та кетонні групи дають ряд характерних реакцій, за допомогою яких їх можна ідентифікувати:

Аргентуму нітрат в аміачному середовищі окислює альдегіди до карбонових кислот, аргентум при цьому відновлюється до металічного срібла (реакція «срібного дзеркала»):

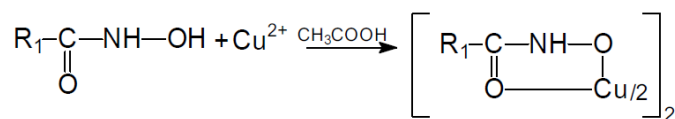
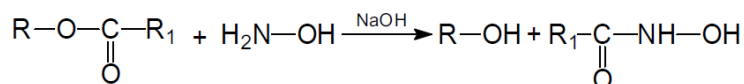


Реактив Фелінга (змішаний розчин купруму та калію-натрію тартрату) окиснює альдегіди до карбонових кислот. Купрум при цьому відновлюється до червоного осаду купруму (I) оксиду:



Виявлення естерів

Естери зазвичай ідентифікують за допомогою реакції з гідроксиламіном. В середовищі NaOH утворюються гідроксиламінові кислоти, які при подальшій взаємодії зі солями купруму (II) (в ацетатокислому середовищі) утворюють гідроксоамати купруму (II) зеленого кольору:



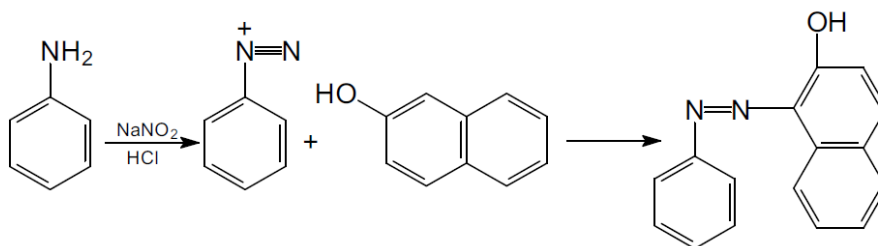
Виявлення карбоксильних груп карбонових кислот

Карбоксильні груп, що входять до складу органічних карбонових кислот, вступають у взаємодію з кольоровими солями важких металів (d-елементи), утворюючи при цьому забарвлені осаді солей органічних кислот. Зазвичай для ідентифікації використовують солі купруму, феруму, кобальту.

3. Ідентифікація нітрогенвмісних груп.

Виявлення аміногрупи в ароматичних сполуках.

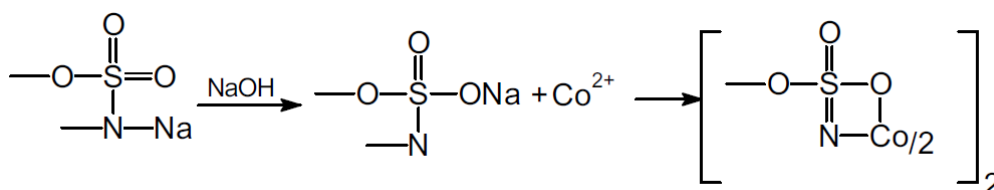
Для виявлення присутності аміногрупи в ароматичних сполуках використовують реакцію діазотування та азосполучення. Діазотування найчастіше проводять в кислому середовищі за допомогою NaNO_2 , в якості азоскладової використовують будь-який фенол, найчастіше 2-нафтол:



Утворені азосполуки мають червоний колір.

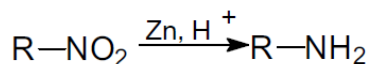
Виявлення амідів.

Аміди зазвичай виявляють за допомогою реакції комплексоутворення з солями купруму чи кобальту в лужному середовищі. Сульфаміди з кобальтом утворюють комплекси рожевого чи червоного кольору, з купрумом – голубого чи зеленого:

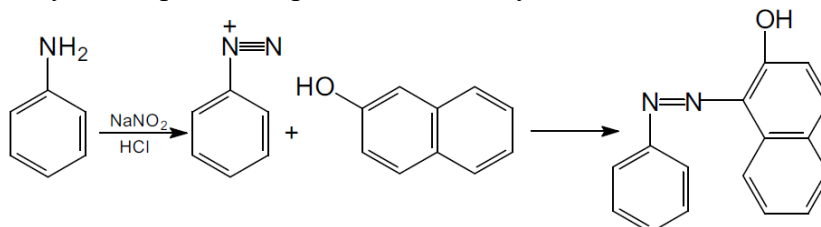


Виявлення ароматичної нітрогрупи

Ароматичну нітрогрупу виявляють після відновлення цинком в середовищі хлоридної кислоти до аміногрупи:



Останню діазотують і проводять реакцію азосполучення:



4. Виявлення сульфур- та фосфорвмісних груп

Виявлення тіогрупи.

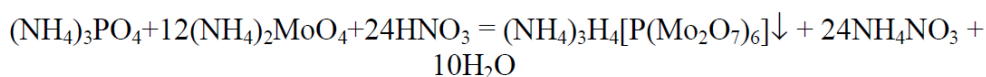
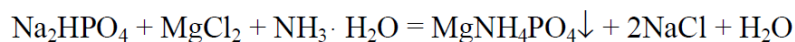
В основі виявлення тіогруп є ідентифікація сірководню (за допомогою фільтрувального папірця, змоченого солями плюмбуму), який виділяється при термічному розкладі сульфурвмісних органічних речовин.

Виявлення сульфосполук.

Сульфосполуки окислюються при нагріванні концентрованою нітратною кислотою чи сумішшю нітратної та хлоридної кислот. Утворені при цьому сульфати визначають реакцією з солями барію.

Виявлення фосфорвмісних груп.

Фосфорвмісні органічні сполуки виявляють окисненням нітратною кислотою. Утворюється фосфатна кислот, ідентифікують за утворенням осадів магнію-амонію фосфату чи амонію фосформолібдату:



РІВНОВАГИ В ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ

1. Теорія електролітичної дисоціації;
2. Стан сильних електролітів у розчинах;
3. Закон діючих мас;
4. Оборотні і необоротні хімічні реакції. Константа рівноваги;
5. Умова електронейтральності й умова матеріального балансу.

1. Теорія електролітичної дисоціації

Теорія електролітичної дисоціації була сформульована в 1887 році шведським вченим Сванте Августом Арреніусом. У 1903 році Арреніус став першим шведським вченим, що отримав Нобелівську премію з хімії «як факт визнання особливого значення його теорії електролітичної дисоціації для розвитку хімії». Сутність теорії зводиться до наступних основних положень:

1. Електроліти (молекули солей, кислот і основ) при розчиненні їх у воді дисоціюють на іони, тобто розкладаються на позитивно і негативно заряджені частинки, які в розчині ведуть себе як самостійні одиниці.

2. Кількість $+$ і $-$ зарядів йонів рівні, тому розчин в цілому електронейтральний.

3. Процес дисоціації є оборотним, а це значить, що в розчині наряду з йонами присутні і недисоційовані молекули.

4. Важливою кількісною характеристикою розчинів електролітів є ступінь дисоціації (α), який характеризує рівноважний стан електроліту і визначається відношенням числа дисоційованих молекул електроліту до загального числа молекул у розчині.

$$\alpha = \frac{\text{число дис.молекул}}{\text{заг.число розч.молекул}} = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{заг}}} = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}}$$

Ступінь дисоціації α – величина безрозмірна. Ступінь дисоціації звичайно виражають в частках від 0 до 1 або в відсотках (%).

Грунтуючись на експериментально отриманих значеннях ступеня дисоціації, Арреніус поділив електроліти на 3 групи: сильні ($\alpha > 30\%$), слабкі ($\alpha < 5\%$), середньої сили ($30\% < \alpha < 5\%$). Різкої межі між цими категоріями провести неможливо.

До сильних електролітів були віднесені більша частина солей, які мають іонну кристалічну ґратку, розчинні у воді луги і сильні кислоти (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HI, HBr, , NaOH, KOH, Ba(OH)₂).

До слабких електролітів були віднесені майже всі органічні кислоти: формиатна HCOOH, ацетатна CH₃COOH, бензойна C₆H₅COOH та інші, неорганічні кислоти: ціанідна HCN, борна H₃BO₃, сульфідна H₂S, основа амоній гідроксид NH₄OH і солі, які мають ковалентні зв'язки: меркурій(II) ціанід Hg(CN)₂, меркурій(II) хлорид HgCl₂, кадмій хлорид CdCl₂, кадмій йодид CdI₂ та інші.

До електролітів середньої сили віднесені кислоти: фосфатна H₃PO₄, арсенатна(V) H₃AsO₄, хроматна(VI) H₂CrO₄, сульфатна(IV) H₂SO₃ і ряд інших сполук.

Теорія Арреніуса часто критикувалася вченими, оскільки вона не враховує хімічних взаємодій між розчиненою речовиною і розчинником (гідратації у разі води, або сольватації у загальному випадку). Теорія Арреніуса давала збої у разі концентрованих розчинів електролітів, оскільки не враховувала взаємодії меж йонами. Згодом І. А. Каблуков, В. А. Кістяківський, Г. Льюїс, П. Дебай і Е. Хюккель ввели поправки в теорію дисоціації, що враховують фактори міжйонної взаємодії. Погляди Менделєєва і Арреніуса були потім об'єднані в протонній теорії кислот і основ.

Положення теорії Арреніуса *про оборотність процесу дисоціації* справедливо тільки стосовно слабких електролітів.

2. Стан сильних електролітів у розчинах

Згідно з теорією Дебая і Хюккеля (1923 р.), сильні електроліти у водних розчинах повністю дисоціюють на йони незалежно від концентрації, тобто істинний ступінь дисоціації їх $\alpha = 1,0$ (100%).

Так як молекули в розчинах сильних електролітів відсутні (є тільки йони), то рівняння дисоціації сильних електролітів слідує записувати із знаком рівності, а не зворотності, наприклад:



Для електролітів розрізняють два види ступеня дисоціації: позірний та істинний.

Позірний ступінь дисоціації електролітів отримують у результаті безпосереднього вимірювання α (за виміром електропровідності, осмотичного тиску, пониження t° замерзання і підвищення t° кипіння).

Ступінь дисоціації електролітів має велике значення для аналізу, так як він характеризує хімічну активність відповідних речовин.

Безпосереднє вимірювання ступеня дисоціації сильних електролітів не завжди дає достовірний результат. Це можна пояснити тим, що йони є зарядженими частинки, які згідно з законом Кулона можуть взаємодіяти. Дія міжйонних сил зменшує рухливість йонів, що, відповідно, спотворює результати вимірювання електропровідності (електропровідність занижена) і створює ефект неповної дисоціації електроліту. Міжйонні сили не тільки знижують електропровідність розчинів, але і впливають на осмотичний тиск, на температуру замерзання і кипіння розчинів, за величиною яких визначають ступінь дисоціації.

Таким чином, вплив міжйонних сил в розчинах електролітів не дає можливості правильно оцінювати їх істинні фізичні і хімічні властивості на основі експериментальних даних.

Для оцінки послаблених можливостей йонів до хімічних реакцій, викликаних електростатичною взаємодією йонів, в наш час користуються терміном «активна» концентрація йона, під якою розуміють не істинну, а ту концентрацію йона, яка відповідає його діючій концентрації, тобто, яка обумовлює властивості йонів, що спостерігаються експериментально.

Діючу (активну) концентрацію йона для скорочення називають активністю і виражають в моль/дм³.

Співвідношення між активною концентрацією та істинною:

$$a = f \cdot c,$$

де f – коефіцієнт пропорційності, який враховує взаємодію даного йона з навколишнім середовищем (коефіцієнт активності).

Якщо вміст йонів виражений моляльністю (у фізичної хімії), то коефіцієнт активності позначають грецькою буквою γ (гамма).

Коефіцієнт активності f менший за 1 і лише за дуже великого розбавлення, коли сили взаємодії між йонами наближається до 0, $f \rightarrow 1$.

Мірою електростатичної взаємодії між всіма йонами в розчині є йонна сила розчину (μ), яка визначається за формулою, запропонованою Льюїсом і Ренделом:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2),$$

де c_1, c_2, \dots, c_n – моляльні концентрації окремих йонів у розчині. Для розбавлених розчинів і розрахунків, що не потребують більшої точності, моляльну концентрацію можна вважати рівною молярній, тобто « c » виражати в моль/дм³. Молярну концентрацію « c » для сильних електролітів обчислюють припускаючи, що електроліти дисоціюють повністю.

Йонну силу розчину можна розрахувати наступним чином:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i \cdot z_i^2$$

Таким чином, йонна сила рівна півсумі добутку концентрацій йонів та квадратів їх зарядів.

Для обрахування активної концентрації йонів у розчині необхідно знати коефіцієнти активності, а для визначення коефіцієнтів активності f необхідно знати йонну силу μ .

В наш час для аналітичних обчислень користуються таблицею наближених значень коефіцієнтів активності. Ці коефіцієнти активності визначені експериментально.

Із цієї таблиці видно, що **коефіцієнти активності йонів однієї і тієї ж величини заряду однакові для всіх розбавлених розчинів, які мають однакову йонну силу** – це і є закон йонної сили, сформульований Льюїсом і Ренделом.

Коефіцієнти активності f для проміжних значень йонної сили μ знаходять шляхом інтерполяції, наприклад за пропорцією:

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{f_1 - f_2} = \frac{\mu_1 - \mu_x}{f_1 - f_x}$$

Однак закон йонної сили виконується лише для дуже розбавлених водних розчинів з μ не > 0,2.

У тих випадках, коли потрібні більш точні обрахунки, коефіцієнти активності можуть бути обчислені за допомогою рівняння, виведеного в теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля.

$$-\lg f = \frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Цей вираз справедливий при концентраціях в інтервалі 0,05–0,5 моль/дм³.

Для більш розбавлених розчинів залежність між f і μ має спрощений вигляд:

$$-\lg f = 0,5z^2 \sqrt{\mu},$$

де z – заряд досліджуваного йона.

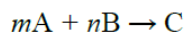
3. Закон діючих мас

Хімічні реакції протікають з певною швидкістю. Деякі реакції протікають дуже швидко, практично миттєво (наприклад, взаємодія кислоти із лугом), деякі – повільно (розклад Н₂О₂ під дією світла). Про швидкість хімічної реакції ми судимо за кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу.

Швидкість хімічної реакції залежить від природи і концентрації реагуючих речовин, температури, тиску, каталізаторів. Концентрацію в теорії аналітичної хімії, як правило, виражають кількістю моль речовини в 1 дм³ розчину (молярна концентрація). Умовно прийнято для позначення **рівноважної** молярної концентрації поміщати формулу відповідної речовини у квадратні дужки.

Залежність між швидкістю хімічної реакції v і концентрацією c взаємодіючих речовин виражається законом дії мас (закон Гульдберга і Вааге), який формулюється наступним чином: **швидкість хімічної реакції прямо пропорційна молярним концентраціям реагуючих речовин (діючим масам).**

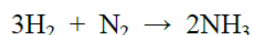
Для реакції



$$v = kc(A)^m c(B)^n.$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який називають константою швидкості хімічної реакції.

Наприклад, для реакції



$$v = kc(H_2)^3 c(N_2)^1$$

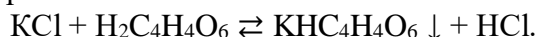
тобто, концентрації беруться з показниками ступеня, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Якщо прийняти концентрації А і В рівними 1 моль/дм³, то $v = k$. Отже, **константу швидкості можна визначити як таку швидкість реакції, при якій концентрація кожної речовини, що бере участь у реакції, дорівнює 1 моль/дм³ або добуток цих концентрацій дорівнює 1.**

4. Оборотні і необоротні хімічні реакції. Константа рівноваги

Більшість хімічних реакцій не відбуваються до кінця, тому що продукти реагують між собою з утворенням вихідних речовин. Такі реакції називаються оборотними.

Прикладом оборотних аналітичних реакцій є реакція визначення йонів Калію з тартратною кислотою, що відбувається за рівнянням:



В результаті реакції отримують білий кристалічний осад калій гідрогентартрату і хлоридну кислоту. Із накопиченням продуктів реакції хлоридна кислота взаємодіє з калій гідрогентартратом, починається зворотна реакція, що веде до утворення вихідних речовин.

Такою ж оборотною реакцією є взаємодія йонів барію з калій дихроматом:



Кожна аналітична реакція є оборотною у тому чи іншому ступені, тільки в багатьох випадках ця оборотність проявляється незначно, тому нею можна знехтувати і вважати реакцію практично необоротною.

Загальний вигляд рівняння оборотної реакції $mA + nB \rightleftharpoons lC + dD$.

Стан хімічної рівноваги настає у випадку рівності швидкостей прямої та оборотної реакції. Хімічна рівновага належить до динамічних рівноваг.

За сталих умов хімічна рівновага зберігається доволі довго. Зі зміною зовнішнього фактора (концентрації, тиску, температури) рівновага зміщується, швидкість прямої і зворотної реакцій стають різними. Однак, через деякий час знов встановлюється хімічна рівновага.

Застосуємо до оборотної реакції закон діючих мас:

$$v_1 = k_1 c(A)^m c(B)^n;$$

$$v_2 = k_2 c(C)^l c(D)^d.$$

У стані рівноваги маємо:

$$v_1 = v_2,$$

$$\text{тоді } k_1 c(A)^m c(B)^n = k_2 c(C)^l c(D)^d$$

Отримаємо

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c(C)^l \cdot c(D)^d}{c(A)^m \cdot c(B)^n}.$$

Оскільки k_1 і k_2 – константи швидкостей хімічної реакції – величини постійні, то і відношення їх буде постійною величиною, яку позначають K і називають *константою хімічної рівноваги*.

$$K = \frac{c(C)^l \cdot c(D)^d}{c(A)^m \cdot c(B)^n}.$$

Якщо константу K виражають через рівноважні концентрації речовин (йонів), що беруть участь у хімічній реакції, то її називають *концентраційною константою рівноваги* і позначають K_c .

Якщо константу рівноваги виражають через активності речовин (йонів), що беруть участь в реакції, то її називають *термодинамічною* і позначають K_0 або K_a .

Величина константи рівноваги показує глибину проходження реакції в даному напрямі. Чим більше $K_{\text{рівн.}}$, тим більш повно протікає реакція. Порівняння чисельних значень $K_{\text{рівн.}}$ для різних реакцій, дає можливість визначення глибини протікання кожної.

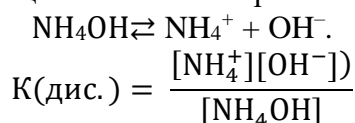
Зв'язок між концентраційною і термодинамічною константами рівноваги такий:

$$K^0 = \frac{a(C)^l \cdot a(D)^d}{a(A)^m \cdot a(B)^n} = \frac{c(C)^l \cdot c(D)^d}{c(A)^m \cdot c(B)^n} \cdot \frac{f(C)^l \cdot f(D)^d}{f(A)^m \cdot f(B)^n} = K^c \frac{f(C)^l \cdot f(D)^d}{f(A)^m \cdot f(B)^n}.$$

Константа хімічної рівноваги є характерною для кожної реакції величиною. Вона не залежить від концентрації реагуючих речовин, але змінюється з температурою.

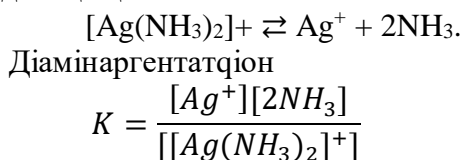
Закон діючих мас має величезне значення в аналітичній хімії. Закон діючих мас – теоретична основа аналітичної хімії, так як весь курс загальних теоретичних основ аналітичної хімії базується на послідовному застосуванні закону діючих мас до оборотних процесів електролітичної дисоціації, гідролізу, процесів утворення і розчинення осадів тощо. Залежно від того, у якому із оборотних хімічних процесів знаходить своє застосування константа рівноваги, їй і дають відповідну назву:

1. Для електролітичної дисоціації слабких електролітів



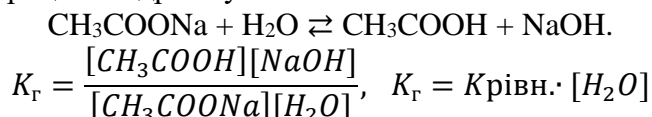
константа дисоціації (іонізації) слабого електроліту.

2. Для сумарного процесу дисоціації комплексного іона

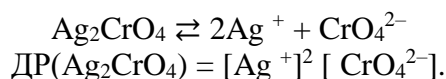


загальна константа дисоціації комплексного іону (загальна константа розпаду або загальна константа нестійкості комплексного іону).

3. Для оборотних процесів гідролізу її називають *константою гідролізу*:



4. Для опису рівноваги між твердою фазою (осадом) і розчином, що знаходиться над ним, використовують нову константу **добуток розчинності (ДР)**.



Знаючи величину константи хімічної рівноваги для будь-якого оборотного процесу і концентрації вихідних речовин, можна розраховувати концентрації усіх речовин під час рівноваги, що встановилася. Рівноважні концентрації усіх речовин дають можливість розраховувати константу рівноваги.

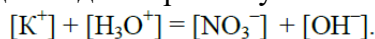
5. Умова електронейтральності і умова матеріального балансу

Для розрахунків рівноваг поряд з законом діючих мас використовують **принцип (умову) електронейтральності і умову матеріального балансу**.

Принцип (умова) електронейтральності. Сутність умови електронейтральності в тому, що розчин, що містить різні іони, завжди повинен залишатися електронейтральним. При цьому повинен бути врахований кожний іон у розчині, у тому числі і ті, що не беруть безпосередню участь в розглянутій рівновазі. Умова електронейтральності означає, що загальне число позитивних зарядів в одиниці об'єму дорівнює загальному числу від'ємних зарядів. В загальному вигляді рівняння електронейтральності записується так:

$$\sum_i z_i c_i = 0$$

Рівняння електронейтральності для водного розчину калій нітрату буде виглядати так

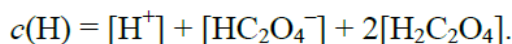
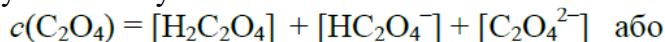


У водному розчині калій нітрату містяться йони K^+ , NO_3^- і H_3O^+ і OH^- , що утворюються під час дисоціації води.

Умова матеріального балансу. Сутність умови матеріального балансу в незмінності числа атомів даного типу в часі при проходженні реакції в ізольованій системі.

Розглянемо рівняння матеріального балансу для розчину оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

У результаті дисоціації оксалатної кислоти у розчині існують іони HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H^+ і молекули $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Загальна концентрація оксалатної кислоти складається із суми рівноважних концентрацій всіх частинок (іонів, молекул), що містять атоми Карбону і Оксигену. Тому рівняння матеріального балансу записується наступним чином:



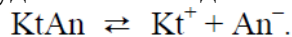
КИСЛОТНО-ОСНОВНІ (ПРОТОЛІТИЧНІ) РІВНОВАГИ

1. Застосування закону діючих мас до процесу дисоціації (йонізації) слабких електролітів. Константа йонізації;
2. Взаємозв'язок між ступенем й константою йонізації слабких електролітів. Закон розбавлення Оствальда;
3. Застосування закону діючих мас до процесу йонізації води. Йонний добуток води;
4. Способи визначення рН розчинів.
5. Розрахунок рН розчинів сильних кислот, сильних основ, слабких кислот та слабких основ

**1. Застосування закону діючих мас до процесу дисоціації (йонізації) слабких електролітів.
Константа йонізації**

Слабкі електроліти (кислоти та основи) дисоціюють у воді лише частково з утворенням гідратованих катіонів та аніонів.

Якщо формулу слабого бінарного електроліту схематично записати у вигляді $KtAn$, то рівняння йонізації слабого електроліту буде мати вигляд:



Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса, а точніше положення про те, що процес дисоціації є оборотним, справедлива лише відносно розчинів слабких електролітів, так як тільки йонізація слабких електролітів є оборотним процесом, який приводить до хімічної рівноваги.

Застосовуючи закон діючих мас до оборотного процесу йонізації слабких електролітів, можна знайти рівняння константи йонізації слабого електроліту:

$$K = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]}$$

Константа дисоціації (йонізації) – це відношення добутку рівноважних концентрацій йонів, на які розпадаються молекули електроліту, до рівноважної концентрації нейонізованих молекул електроліту.

Так, наприклад, для процесу йонізації оцтової кислоти



константу йонізації можна записати наступним чином:

$$K(CH_3COOH) = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

За порівняно високих концентрацій слабого електроліту, коли істинний ступінь дисоціації починає спотворюватись під дією міжйонних сил, константа йонізації, виражена через концентрації, не приймає постійне значення, тобто перестає бути константою. В цьому випадку рівняння константи йонізації необхідно виражати через активності йонів електроліту, наприклад для оцтової кислоти:

$$K(CH_3COOH) = \frac{a(H^+) \cdot a(CH_3COO^-)}{a(CH_3COOH)} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-] \cdot f(H^+) \cdot f(CH_3COO^-)}{[CH_3COOH]}$$

Для процесу дисоціації розчинів сильних електролітів закон діючих мас як до оборотних процесів не застосовують, так як для них істинний ступінь дисоціації рівний 1 (100%), тобто недисоційованих молекул у розчинах сильних електролітів фактично немає.

2. Взаємозв'язок між ступенем й константою йонізації слабких електролітів. Закон розбавлення Оствальда

Ступінь і константа йонізації слабого електроліту характеризує собою один і той же процес розпаду молекул на йони. Ступінь йонізації залежить від природи електроліту і розчинника, температури, від концентрації електроліту.

Величина $K_{\text{йон.}}$ вказує на силу слабого електроліту. Чим більша величина $K_{\text{йон.}}$, тим більша концентрація йонів, тим сильніше йонізується слабкий електроліт. Константа йонізації не залежить від концентрації електроліту в розчині, але залежить від температури, природи електроліту і природи розчинника.

Встановимо взаємозв'язок між ступенем і константою йонізації слабого електроліту.

Рівняння йонізації слабого електроліту в буде мати вигляд:



Рівновагу цієї реакції характеризують константою йонізації слабкого електроліту

$$K = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]}$$

Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через c і ступінь йонізації через α . Тоді рівноважна концентрація кожного із йонів буде $c\alpha$, а рівноважна концентрація нейонізованих молекул слабкого електроліту ($c - c\alpha$). Підставивши отримані значення у рівняння константи йонізації бінарного електроліту, отримаємо:

$$K = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1-\alpha)}; \quad K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

У випадку, коли ступінь йонізації $\leq 0,1$, можна під час обрахунків, що не потребують великої точності, знехтувати величиною α (альфа) в знаменнику: Тоді,

$$K \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

Вище отримані рівняння для розрахунку константи йонізації та ступеня йонізації з однієї сторони встановлюють взаємозв'язок між ними, а з іншої сторони показують залежність між ступенем йонізації слабкого електроліту та його концентрацією.

Ступінь йонізації зростає із зменшенням концентрації слабкого електроліту, тобто зі збільшенням розбавлення розчину.

Це твердження відображає закон розбавлення Оствальда.

Отримані вирази також показують, що із двох електролітів з однаковою концентрацією ступінь йонізації більший у електроліту, який має більшу константу йонізації.

Закон розбавлення Оствальда дозволяє обчислити ступінь йонізації, якщо відома $K_{\text{йон}}$ і молярна концентрація електроліту в розчині, і навпаки, визначивши експериментально ступінь йонізації, можна розрахувати константу йонізації за рівнянням:

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

3. Застосування закону діючих мас до процесу йонізації води. Йонний добуток води.

Реакції, які мають застосування в аналітичній хімії проходять, як правило, у водних розчинах. У 1894 р. німецький фізик і фізико-хімік Ф. Кольрауш експериментально встановив, що чиста вода проводить електричний струм. Наявність у воді вимірюваної електропровідності показує на те, що її молекули, хоч і не значно, але все ж дисоціюють: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Кольрауш установив, що за кімнатної температури в 1 дм³ чистої води міститься 10^{-7} моль гідроген-йонів і 10^{-7} моль гідроксид-йонів, отже дисоціює на йони всього 10^{-7} моль молекул H_2O в 1 дм³ води. В 1 дм³ води міститься $1000\text{г}/18,02\text{г/моль} = 55,56$ моль H_2O (1000 г – маса 1 дм³ води, 18,02 г/моль – молярна маса води), із яких лише 10^{-7} моль розпадається на йони. Відповідно можна вважати, що рівноважна концентрація нейонізованих молекул води рівна загальній кількості води в 1 дм³, тобто її можна вважати постійною.

Йонізація води – оборотній процес. Застосувавши до нього закон діючих мас, виведемо рівняння для константи йонізації води (концентраційна константа йонізації):

$$K^c(H_2O) = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Якщо виразити константу йонізації через активності, то отримаємо так звану термодинамічну константу йонізації:

$$K^a = \frac{a(H^+) \cdot a(OH^-)}{a(H_2O)} = \frac{a(H^+) \cdot a(OH^-)}{[H_2O]}$$

Коефіцієнт активності нейонізованих молекул приймають рівним 1. Експериментально знайдено, що за 25 °С $K^c(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Підставивши значення $K^c(H_2O)$ та $[H_2O]$ у вираз для константи йонізації, отримаємо для температури 25 °С:

$$K^c(H_2O) \cdot [H_2O] = a(H^+) \cdot a(OH^-) = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = \text{const.}$$

$$a(H^+) \cdot a(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14}$$

Дана закономірність зберігається і при розчиненні у воді електролітів.

Добуток $a(H^+) \cdot a(OH^-)$ називається йонним добутком води (K_w). Це найважливіша аналітична константа. За кімнатної температури йонний добуток води рівний $1 \cdot 10^{-14}$.

У хімічно чистій воді та будь-якому водному розчині за сталої температури добуток активностей гідроген- та гідроксид-іонів є постійною величиною

$$a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = \text{const}$$

Оскільки в хімічно чистій воді і дуже розбавлених розчинах електролітів концентрації йонів малі, а відповідно малою є і йонна сила, а коефіцієнти активності прямують до 1, тому активності йонів можна прирівняти до концентрацій:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Для розчинів електролітів досить великих концентрацій (у слабких електролітів 2–3 моль/дм³, у сильних > 10⁻³ моль/дм³) необхідно використовувати активності йонів та речовин.

За будь-якої зміни активностей йонів Н⁺ та ОН⁻, їх добуток у водному розчині зберігає постійне значення за постійної температури. Отож:

1) У хімічно чистій воді і в нейтральних водних розчинах за 25 °С

$$a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3,$$

Оскільки під час дисоціації 1 молекули води отримуємо 1 йон Н⁺ і 1 йон ОН⁻;

2) Якщо додати до чистої води або до нейтрального водного розчину луг, то активність гідроксид-іонів стає більшою за 10⁻⁷ моль/дм³, а активність йонів Гідрогену стає меншою за 10⁻⁷ моль/дм³.

$$a(\text{H}^+) = \frac{K_w}{a(\text{OH}^-)}$$

Тобто активності йонів Н⁺ і ОН⁻ обернено пропорційні одна одній. Зі збільшенням однієї із них пропорційно зменшується інша.

3) $a(\text{H}^+)$ чи $a(\text{OH}^-)$ ніколи не можуть бути рівними нулю, так як множення на нуль дає нуль. Тобто, *будь який водний розчин, незалежно від того, яка його реакція (кисла, нейтральна чи лужна) повинен містити як іони Н⁺, так і ОН⁻.*

Йонізація води є ендотермічним процесом, тобто відбувається з поглинанням тепла. Тому, згідно з принципом Ле-Шательє, з підвищенням температури рівновага йонізації зміщується в сторону утворення йонів, що призводить до збільшення константи йонізації води, а відповідно і йонного добутку води. Із підвищенням температури від 0 до 100 °С K_w збільшується в 500 разів (з $1,1 \cdot 10^{-15}$ до $5,5 \cdot 10^{-13}$).

pH і pOH. Характеризувати кислотність та основність розчинів числами з негативними значеннями ступеня виявилось незручно. С. Серенсен запропонував концентрацію водних розчинів виражати водневим показником – десятковим логарифмом концентрації гідроген-іонів, взятим з оберненим знаком, і позначив його символом pH.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \text{ і відповідно } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Оскільки $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$, логарифмуванням рівняння йонного добутку води отримаємо $-\lg [\text{H}^+] + (-\lg [\text{OH}^-]) = 14$; **pH + pOH = 14**

Дане співвідношення справедливе для будь-якого водного розчину.

Залежність між величиною pH і реакцією водного розчину можна зобразити наступним чином:



Значення **pH = 0** і **pH = 14** відповідають приблизно концентраціям гідроген-іонів в 1 M розчині HCl (pH = 0) і в 1 M розчині NaOH (pH = 14). Звичайно можуть бути і більш кислі розчини pH < 0 і більш лужні розчини pH > 14, але кислотність і лужність цих розчинів прийнято виражати в молях кислоти (лугу) в 1 дм³ розчину.

4. Способи визначення pH розчинів

В процесі якісного аналізу часто приходиться визначати величину pH досліджуваних розчинів. Існує багато способів визначення pH, найпростіший із них – індикаторний.

В навчальних лабораторіях якісного аналізу користуються найчастіше трьома індикаторами: метиловим оранжевим, лакмусом і фенолфталеїном, які міняють забарвлення в інтервалах значень pH, наведених в таблиці.

Деякі кислотно-основні індикатори

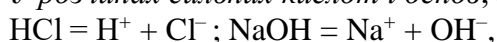
Найменування індикатору	Інтервал переходу, од. рН	Забарвлення кислотної форми	Забарвлення лужної форми
Метилловий оранжевий	3.1 – 4.4	рожеве	оранжево-жовте
Лакмус	5.0 – 8.0	червоне	синє
Фенолфталеїн	8.0 – 10.0	безбарвне	малинове

Для визначення рН до окремих проб досліджуваного розчину послідовно додають по 1–2 краплі індикатора і за зміною забарвлення роблять висновок про приблизне значення рН розчину.

На даний час для визначення рН розчинів часто користуються універсальними індикаторами – сумішами з декількох простих індикаторів. Універсальний індикатор застосовується або у вигляді розчину або у вигляді індикаторного папірця, просоченого розчином універсального індикатора і висушеного. Більш точно значення рН визначають, використовуючи різні прилади, наприклад рН-метр.

5. Розрахунок рН розчинів сильних кислот, сильних основ, слабких кислот та слабких основ

У розчинах сильних кислот і основ, зважаючи на їх повну дисоціацію



концентрація іонів H^+ чи OH^- рівна концентрації кислоти (або лугу).

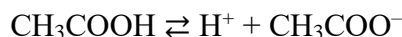
У розчині кислоти HCl $[\text{H}^+] = c_{\text{кисл.}}$; $\text{pH} = -\lg c_{\text{кисл.}}$.

У розчині лугу NaOH $[\text{OH}^-] = c_{\text{осн.}}$; $\text{pOH} = -\lg c_{\text{осн.}}$; $\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{осн.}}$.

Більш правильно було б концентрацію H^+ -іонів в розчині сильної кислоти знаходити з урахуванням дисоціації молекул води, але в присутності сильної кислоти дисоціація води сильно пригнічується. Тому у розчинах сильних кислот (10^{-1} – 10^{-4} моль/дм³) дисоціацією води можна нехтувати і вважати $c(\text{H}^+) = c_{\text{кисл.}}$, $\text{pH} = -\lg c_{\text{кисл.}}$.

Аналогічно для водних розчинів сильних основ.

Для розчинів слабких кислот і основ при розрахунку рН і рОН необхідно враховувати їх **неповну** дисоціацію. Для розрахунку концентрації гідроген-іонів, а відповідно і рН, концентрації OH^- -іонів (і рОН) використовують константу рівноваги дисоціації (йонізації) слабких електролітів. Наприклад, для процесу йонізації оцтової кислоти



константу йонізації можна записати наступним чином:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{\text{CH}_3\text{COOH}}.$$

Враховуючи, що:

1) із рівняння дисоціації бінарного електроліту $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$;

2) концентрація недисоційованих молекул значно перевищує концентрацію дисоційованих молекул, тобто $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{недис.}} \approx c_{\text{заг.}}$;

3) концентрацією H^+ , що утворюються під час дисоціації води, можна знехтувати, отримуємо:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{кисл.}}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{кисл.}}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл.}}$$

Аналогічно виводять рівняння для розрахунку концентрації гідроксид-іонів у розчинах слабких основ.

$$K(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{осн.}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{осн.}}}; \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}};$$

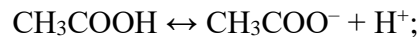
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}}$$

БУФЕРНІ РОЗЧИНИ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

1. Вплив однойменних іонів на зміщення рівноваги електролітичної дисоціації;
2. Поняття про буферні розчини;
3. Розрахунок рН буферних розчинів;
4. Буферна ємність.

1. Вплив однойменних іонів на зміщення рівноваги електролітичної дисоціації

Рівновага зворотної реакції дисоціації, може бути зміщена шляхом додавання до розчину речовини, що містить однойменні йони. Розглянемо, як буде впливати додавання натрій ацетату CH_3COONa до розчину ацетатної кислоти, у якому проходить дисоціація слабкої кислоти за рівнянням:



Згідно із законом діючих мас рівновагу у розчині слабкої кислоти описують рівнянням:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Якщо до розчину ацетатної кислоти додати її сіль, яка дисоціює повністю:



концентрація однойменних іонів CH_3COO^- (тобто однакових з одним із іонів даного електроліту) значно зросте. Це приведе до порушення рівноваги



Згідно з принципом Ле Шательє, рівновага буде зсунута в сторону, яка протидіє збільшенню концентрації CH_3COO^- -іонів, тобто в сторону утворення недисоційованих молекул CH_3COOH в результаті сполучення H^+ - та CH_3COO^- -іонів. Це означає, що під час встановлення нової рівноваги концентрація CH_3COOH повинна зрости, а ступінь іонізації кислоти повинен зменшитися (константа іонізації кислоти залишається постійною).

Внаслідок цього процесу рівноважна концентрація гідроген-іонів $[\text{H}^+]$ в розчині ацетатної кислоти значно зменшується, в результаті чого слабка кислота в присутності своєї солі поводить себе як більш слабка кислота. Наприклад, якщо ацетатна кислота повільно реагує з цинком, то в присутності натрій ацетату виділення водню зовсім не спостерігається. Внаслідок слабкої дисоціації (іонізації) ацетатної кислоти та додаткового пригнічення її, концентрація аніонів CH_3COO^- буде визначатися концентрацією солі CH_3COONa , а рівноважна концентрація недисоційованих молекул ацетатної кислоти $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ буде наближено рівною до її вихідної концентрації.

Можна додати до розчину слабкої кислоти сильну кислоту, тобто додати однойменний іон H^+ . Це також призведе до пониження ступеня дисоціації слабкої кислоти. Внаслідок цього концентрація гідроген-іонів в суміші сильної та слабкої кислот буде визначатися практично концентрацією сильної кислоти.

Так само легко пригнітити дисоціацію NH_4OH шляхом додавання солі амонію.

Отже, введення в розчин слабого електроліту сильного електроліту з однойменним іоном зменшує ступінь іонізації слабого електроліту, а видалення із реакційної суміші однієї із речовин, що знаходиться в хімічній рівновазі, призводить до проходження тієї реакції, в результаті якої утворюються нові кількості цієї речовини.

2. Поняття про буферні розчини

Буферними називають системи, що підтримують певне значення будь-якого параметру зі зміною складу. Буферні розчини можуть бути кислотно-основними – підтримують постійне значення рН під час введення кислот або основ; окисно-відновними – зберігають постійним потенціал систем із введенням окисників або відновників; відомі також металобуферні розчини, які підтримують постійне значення рМ.

Більшість хімічних процесів, зокрема й аналітичні реакції, можуть протікати повністю тільки за певної кислотності середовища. Якщо в ході реакцій виникає накопичення іонів H^+ або OH^- , то для збереження оптимальних умов проходження процесу необхідно підтримувати постійну величину рН в розчині. Для цього застосовують буферні суміші. У розчини вводять буферні суміші і отримують буферні розчини, рН яких майже не змінюється внаслідок розбавлення їх водою або внаслідок додавання невеликих кількостей сильних кислот або лугів.

Серед кислотно-основних буферних сумішей можна виділити наступні

1) слабких основ з їх солями:

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – амоніачна буферна суміш.

2) слабких кислот з їх солями:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатна буферна суміш.

$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ – форміатна буферна суміш.

3) середніх і кислих солей:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ – фосфатна буферна суміш.

$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ – карбонатна буферна суміш.

4) двох кислих солей:

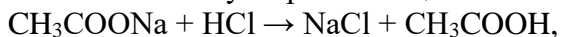
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{pH} = 6,21-8,21$.

Сутність буферної дії розглянемо на прикладі ацетатного буферного розчину (суміш CH_3COOH і CH_3COONa).



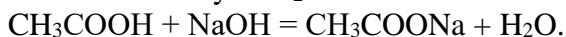
Оскільки дисоціація оцтової кислоти незначна, то у розчині переважають недисоційовані молекули. Натрій ацетат є сильним електролітом, дисоціює повністю на йони. Наявність у розчині великої кількості йонів CH_3COO^- із солі зміщує рівновагу дисоціації оцтової кислоти в бік утворення її молекул. Дисоціація оцтової кислоти може бути настільки пригнічена, що кислоту можна вважати практично недисоційованою. В результаті цього активність йонів H^+ дуже мала.

Додавання невеликих кількостей сильної кислоти приводить до зв'язування йонів Гідрогену з ацетат-йонами солі з утворенням оцтової кислоти:



тобто йони Гідрогену сильної кислоти будуть зв'язаними і pH розчину практично не зміниться.

Доданий у систему луг вступає в реакцію нейтралізації з кислотою, утворюючи малойонізовані молекули H_2O :



Зменшення концентрації гідроген-йонів поповнюється зміщенням рівноваги йонізації ацетатної кислоти в бік утворення H^+ і CH_3COO^- -йонів.

Розбавлення буферної суміші не призводить до помітних змін pH розчину. Це пояснюють тим, що під час розбавлення одночасно відбуваються два протилежних процеси. З одного боку, розбавлення веде до зменшення концентрації кислоти (основи) і відповідно до зменшення активності йонів Гідрогену. З іншої сторони, розбавлення призводить до підвищення ступеня йонізації слабкої кислоти (основи), тобто концентрація йонів H^+ (OH^-) збільшується. Як показують розрахунки, зменшення та збільшення активності йонів Гідрогену під час розбавлення буферної суміші відбувається приблизно в однаково, тому pH розчину не змінюється.

3. Розрахунок pH буферних розчинів

1. Розрахунок pH буферних розчинів, що утворені слабкою кислотою і її сіллю.

Розрахунок pH буферних розчинів, що утворені слабкою кислотою і її сіллю, розглянемо на прикладі ацетатної буферної суміші: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$.

З рівняння для константи йонізації ацетатної кислоти

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \\ K_{\text{іон.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{іон.}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

В присутності натрій ацетату дисоціація CH_3COOH буде пригнічена, звідси рівноважну концентрацію ацетатної кислоти $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ можна прийняти рівною вихідній концентрації кислоти $c_{\text{кисл. заг.}}$, рівноважну концентрацію ацетат-йонів можна прийняти рівною концентрації солі:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{солі}} + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{\text{від дис. к-ти}} \approx c_{\text{солі}}.$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}.$$

Прологарифмувавши цей вираз і змінивши знаки, одержимо вираз для обчислення pH буферного розчину:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}$$

Але $-\lg[H^+] = \text{pH}$; і $-\lg K_{\text{дис.}} = \text{p}K_{\text{дис.}} \text{ кислоти}$.

$$\text{Тоді } \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}$$

Якщо $c_{\text{кисл.}} = c_{\text{солі}}$, то $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}}$, $[H^+] = K_{\text{кисл.}}$.

2. *Розрахунок pH буферних розчинів, утворених слабкими основами і їх солями.*

Розглянемо на прикладі амоніачної буферної суміші: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Із рівняння для $K_{\text{іон}}(\text{NH}_4\text{OH})$ знайдемо рівноважну концентрацію йонів OH^- :

$$K_{\text{осн.}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \text{Звідси} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{осн.}} \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{осн.}} \cdot \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

Прологарифмувавши цей вираз, одержимо вираз для обчислення рОН буферного розчину:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн.}} - \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

Враховуючи, що у будь-якому водному розчині

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ отримуємо:} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

3. *Обчислення pH буферної суміші, яка утворена двома гідрогенсолями.*

Розглянемо на прикладі фосфатної буферної суміші: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$.

В даній буферній системі кислотою є іон H_2PO_4^- , який отримується в результаті дисоціації солі натрій дигідрогенфосфату.

$$K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}; \quad \text{pH} = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} - \lg \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}$$

4. Буферна ємність

Здатність буферного розчину підтримувати постійну величину pH залежить від його *буферної ємності* π , що визначається як **кількість речовини еквівалента сильної кислоти або основи (моль), яку потрібно додати до 1 дм³ буферного розчину, щоб змінити його pH на одиницю**. З наведеного визначення можна записати формулу

$$\pi = dc/d\text{pH},$$

де dc – кількість речовини еквівалента введеної сильної кислоти або основи, що рівна зміні молярної концентрації речовини еквівалента відповідного компонента буферного розчину.

Ємність буферного розчину прямо пропорційна концентрації компонентів. Найбільшу буферну ємність має розчин, в якому концентрації обох його компонентів рівні між собою. Переважно, співвідношення концентрацій компонентів буферного розчину можуть знаходитися в межах від 10:1 до 1:10. Це співвідношення визначає область ефективної буферної дії буферної суміші, яка простягається на одиницю в ту чи іншу сторону від $\text{p}K_{\text{кисл.}}$ – для буферної суміші, утвореної слабкою кислотою і її сіллю, і $14 - \text{p}K_{\text{осн.}}$ – для буферної суміші, утвореної слабкою основою і її сіллю.

Область ефективної буферної дії

$$1) \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} \quad \Delta\text{pH} = 14 - \text{p}K \pm 1 = 9,24 \pm 1 = 8,24 - 10,24.$$

$$2) \text{HCOOH} + \text{HCOONa} \quad \Delta\text{pH} = \text{p}K \pm 1 = 3,75 \pm 1 = 2,75 - 4,75.$$

$$3) \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} \quad \Delta\text{pH} = \text{p}K \pm 1 = 4,76 \pm 1 = 3,76 - 5,76.$$

$$4) \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \quad \Delta\text{pH} = \text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \pm 1 = 7,21 \pm 1 = 6,21 - 8,21.$$

При додаванні до буферного розчину кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН зменшується. Застосовуючи буферну суміш в аналізі, необхідно подбати, щоб буферна ємність її була достатньо велика, тільки тоді збережеться практична сталість рН розчину.

Буферні розчини застосовують в якісному аналізі при розділенні гідроксидів, карбонатів, сульфідів (схема якісного систематичного аналізу катіонів за сульфідною класифікацією), осадженні барій хромату дією $K_2Cr_2O_7$ і осадженні калій гідрогентартрату дією тартратної кислоти $H_2C_4H_4O_6$ (проводиться у присутності ацетатної буферної суміші) та ін.

Буферні розчини використовують в титриметричному аналізі (комплексометричне визначення загальної твердості води) та гравіметричному аналізі, а також в багатьох фізико-хімічних методах аналізу.

ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ. АМФОТЕРНІСТЬ ГІДРОКСИДІВ.

1. Гідроліз солей;
2. Рівноваги у водних розчинах солей, які гідролізують;
3. Практичні прийоми посилення і послаблення гідролізу. Значення гідролізу в аналізі.
4. Амфотерність гідроксидів.

1. Гідроліз солей.

Взаємодію солі з водою, яка призводить до утворення слабокодисоційованого або погано розчинного електроліту, називають **гідролізом солі**.

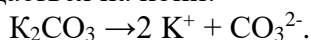
Реакції гідролізу, звичайно, протікають без зміни ступеня окиснення. І в загальному випадку під гідролізом розуміють реакції обмінного розкладу між водою і відповідною сполукою. Сумарний ефект гідролізу визначається природою присутніх у розчині катіонів й аніонів.

Залежно від сили кислоти і основи, з яких утворена сіль, є чотири випадки гідролізу:

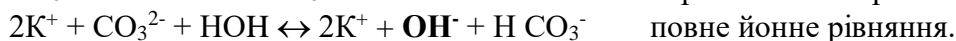
1. Гідроліз солей, утворених взаємодією сильних основ і слабких кислот.

У солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами, відбувається **гідроліз по аніону**, а розчини цих солей мають **лужну реакцію** ($pH > 7$).

При розчиненні у воді натрій карбонату, солі слабкої кислоти і сильної основи, сіль розпадається на йони:



Виникнення лужної реакції розчину зумовлене зв'язуванням йону H^+ , що утворюється при дисоціації води ($HON \leftrightarrow H^+ + OH^-$), аніоном слабкої кислоти з утворенням іону або молекули слабокодисоційованої кислоти:

**2. Гідроліз солей, утворених взаємодією сильної кислоти і слабкої основи.**

У солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою відбувається **гідроліз по катіону**, а розчини таких солей мають **кислу реакцію** ($pH < 7$).

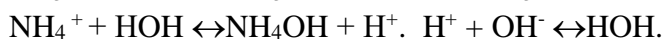
У водних розчинах таких солей відбувається зв'язування OH^- – йонів води катіоном слабкої основи і накопичування H^+ – йонів у розчині.

Наприклад, гідроліз розчину купрум хлориду, утвореного слабкою основою та сильною кислотою:

**3. Гідроліз солей, утворених взаємодією слабкої основи і слабкої кислоти.**

Солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою, в розчинах не існують (гідролізують повністю, розкладаються водою).

В цьому випадку зв'язуються OH^- і H^+ – йони води та середовище є близьким до **нейтрального**: $[H^+] \approx [OH^-] \approx 10^{-7}$ моль/л; і $pH \approx 7$.

**4. Солі, утворені взаємодією сильної основи і сильної кислоти.**

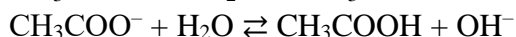
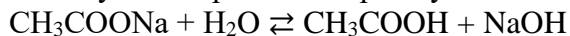
Солі сильної основи і сильної кислоти **не гідролізують**, так як при розчиненні їх у воді не відбувається зв'язування ні H^+ ні OH^- , які виникають в результаті дисоціації води.

Отже, середовище розчинів солей, утворених сильними основами і сильними кислотами, нейтральне ($pH \approx 7$).

2. Рівноваги у водних розчинах солей, які гідролізують

Гідроліз можна розглядати як зворотній процес реакції нейтралізації. Кількісно гідроліз визначається двома параметрами: *константою гідролізу та ступенем гідролізу*.

Застосуємо до реакцій гідролізу закон діючих мас та знайдемо константу рівноваги:



$$K_p = \frac{c(CH_3COOH) \cdot c(OH^-)}{c(CH_3COO^-) \cdot c(H_2O)}$$

Концентрація води $c(\text{H}_2\text{O})$ практично постійна, тому $K_p \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_2$ (константа гідролізу).

$$K_2 = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

Ступінь гідролізу – це відношення концентрації формульних одиниць солі, які протигідролізували до загальної концентрації речовини. Ступінь гідролізу описують рівнянням:

$$h_{\text{гдр}} = \frac{C_{\text{гдр}}}{C_{\text{зг}}}$$

Формули для розрахунку константи гідролізу $K_{\text{гдр}}$ та pH розчинів солей, які протигідролізували.

1. Солі, які утворені катіоном слабкої основи та аніоном сильної кислоти (наприклад, NH_4Cl):

$$K_{\text{гдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}, \quad h_{\text{гдр}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{солі}}}} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{солі}}}{K_{\text{осн}}}} = \sqrt{K_{\text{гдр}} \cdot C_{\text{солі}}}$$

2. Солі, які утворені катіоном сильної основи та аніоном слабкої кислоти (наприклад, CH_3COONa):

$$K_{\text{гдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}}, \quad h_{\text{гдр}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{солі}}}} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{кисл}}}{C_{\text{солі}}}}$$

3. Солі, які утворені катіоном слабкої основи та аніоном слабкої кислоти (наприклад, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$):

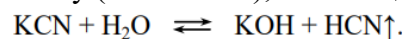
$$K_{\text{гдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}}$$

3. Практичні прийоми посилення і послаблення гідролізу. Значення гідролізу в аналізі.

Явища гідролізу мають місце при проведенні багатьох процесів в аналітичній хімії і тому їх слід враховувати в практичній роботі.

Посилити гідроліз солей можна таким чином:

- 1) розбавленням розчину для солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою та для солей утворених слабкою основою та сильною кислотою;
- 2) підвищенням температури розчину (кип'ятіння), так як підвищується K_w .



Кип'ятіння розчину буде сприяти також леткості HCN .

- 3) видаленням з розчину продуктів гідролізу (видалити продукти гідролізу можливо зв'язуванням з іншими речовинами).



Гідроліз силікат-йону посилюється додаванням іонів амонію (взаємне посилення гідролізу):



Видалення обох продуктів реакції і кип'ятіння посилює гідроліз.

Гідроліз часто заважає у лабораторній практиці, тому в деяких випадках намагаються пригнітити гідроліз. Найбільш ефективним прийомом пригнічення гідролізу є додавання одного з продуктів гідролізу. Це призведе до збільшення швидкості оборотної до гідролізу реакції – утворенню іонів солей. Наприклад:

- 1). Під час осадження катіонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} груповим реагентом амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ очікують утворення білих осадів карбонатів CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 Але сіль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

здатна до гідролізу, який може відбуватися і за аніоном і за катіоном. Оскільки карбонатна кислота слабша за амоній гідроксид, тому гідроліз карбонат-аніонів відбуватиметься значнішою мірою, ніж гідроліз амоній-катіонів.

Під час гідролізу карбонат аніонів утворюються йони HCO_3^- :

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. Отже, реакція середовища солі $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ слабколужна.

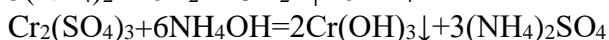
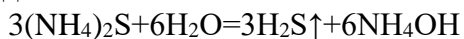
Якщо не пригнічувати гідроліз, то при дії $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на катіони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} будуть утворюватися розчинні кислі солі $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, тому осадження і розділення не відбудеться. Для запобігання гідролізу групового реактиву у розчин додають амоній гідроксид NH_4OH . Під час додавання до розчину солі амоній карбонату розчину амоній гідроксиду рівновага гідролізу карбонат-йону зміщується вліво й аніон HCO_3^- перетворюється в йон-осаджувач CO_3^{2-} .

2). Аналогічно амоній карбонату груповий реагент амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ під час осадження Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} може гідролізувати за аніоном: $\text{S}^{2-} + \text{HOH} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$.

Йони HS^- , що утворюються в результаті гідролізу не осадять катіони. Тому осадження катіонів амоній сульфиду проводять в присутності амоній гідроксиду з метою запобігання гідролізу солі групового реагенту і для нейтралізації кислого середовища розчинів солей досліджуваних йонів, що утворюється внаслідок гідролізу цих солей, наприклад: $\text{FeCl}_3 + \text{HOH} = [\text{FeOH}]\text{Cl}_2 + \text{HCl}$.

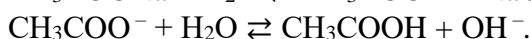
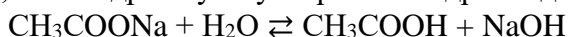
3). Під дією реагенту $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ катіони Al^{3+} , Cr^{3+} осаджуються у вигляді гідроксидів, а не у вигляді сульфідів, як інші катіони III аналітичної групи. Це відбувається через те, що концентрація OH^- – йонів, що утворюється під час гідролізу амоній сульфиду достатня, щоб величини добутоків розчинностей $\text{Cr}(\text{OH})_3$ і $\text{Al}(\text{OH})_3$ були перевищені і гідроксиди випали в осад.

З іншими катіонами цього не спостерігається, тому що їхні гідроксиди більш розчинні, ніж сульфіди.



Реакції гідролізу використовуються як регулятори кислотності і лужності розчинів, що аналізують. Для підвищення кислотності застосовують NH_4Cl (при визначенні катіону Al^{3+} із лужних розчинів), який гідролізує з утворенням гідроген-йону: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$.

Для зниження кислотності при виявленні Ba^{2+} – йонів калій дихроматом застосовують натрій ацетат, який гідролізує з утворенням гідроксид-йонів:



4. Амфотерність гідроксидів

Електроліти, які здатні в залежності від середовища поводити себе як кислоти і як основи, називаються *амфотерними електролітами* або *амфолітами*.

Найбільш типовим амфолітом є вода, яка здатна утворювати при дисоціації кислоту – йон гідроксонію H_3O^+ і основу – гідроксид-йон OH^- : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Важливим класом амфолітів є гідроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$.

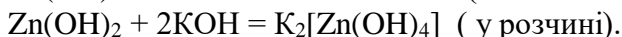
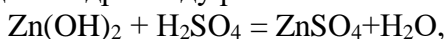
Амфотерні гідроксиди володіють подвійними властивостями і кислоти і основи. Вони здатні дисоціювати і за типом кислоти і за типом основи: $\text{R}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{ROH} \leftrightarrow \text{RO}^- + \text{H}^+$.

Розглянемо амфотерність гідроксидів на прикладі цинк гідроксиду $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

У насиченому водному розчині встановлюється такий ряд рівноваг:



В кислих розчинах цинк існує у вигляді катіона Zn^{2+} , а в лужних – у вигляді аніону ZnO_2^{2-} . Осад цинк гідроксиду розчиняється як у кислотах та і в лугах:



В аналізі використовують амфотерність для відділення певних йонів від інших в суміші. Наприклад, відділення катіонів III групи від інших в суміші виконують додаючи KOH (луг). В результаті випадають осаді гідроксидів катіонів III аналітичної групи ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$). Далі при дії надлишку луку гідроксиди амфотерних металів (Al , Cr , Zn) розчиняються з утворенням $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Гідроксиди інших катіонів цієї групи залишаються в осаді і легко можуть бути відділені від розчину.

РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ ОСАД – НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН

1. Механізм утворення осаду;
2. Рівноваги в гетерогенній системі осади – насичений розчин. Правило добутку розчинності;
3. Фактори, що впливають на утворення осадів та повноту осадження.

1. Механізм утворення осаду

Процеси утворення та розчинення осадів мають велике значення у різних галузях хімії, геології, агрохімії та інших науках. Всі раніше розглянуті рівноважні процеси описували рівноваги в однорідних (гомогенних) системах. Під час проведення аналізу часто зустрічаються більш складні неоднорідні, або гетерогенні системи, що складаються з декількох фаз. Рівноваги у таких системах називаються гетерогенними рівновагами. Прикладами гетерогенних рівноваг можуть служити системи, що складаються з газу та рідини, двох рідин, що не змішуються, осаду та насиченого розчину, газу та твердої речовини. **Окремі частини гетерогенної системи, які розділені поверхнею розділу, називаються її фазами.** Так, осад і насичений розчин над осадом являють собою різні фази гетерогенної системи.

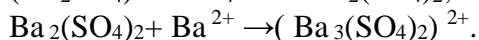
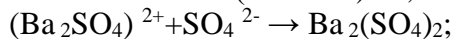
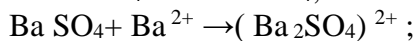
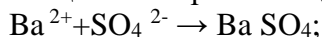
В аналітичній хімії для розділення речовин, якісного виявлення та кількісного визначення частіше використовують систему: осад – насичений розчин. Значне поширення одержали також процеси екстракції або системи з двох рідин, що не змішуються, і третьої речовини розподіленої між ними.

Здатність речовин осаджуватись залежить від багатьох факторів:

- 1) природи і концентрації іонів;
- 2) середовища (рН);
- 3) температури (Т);
- 4) йонної сили розчину (μ).

Процес утворення осаду можна охарактеризувати наступною схемою:

1. Дегідратація йонів у розчині $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.
2. Утворення первинних центрів кристалізації (ПЦК) Утворення молекул ще не означає їх кристалізацію. Утворення ПЦК проходить через ряд проміжних стадій:



Тобто, відбувається об'єднання молекул в групи (10-100).

3. Ріст первинних центрів кристалізації за рахунок осадження на них все більшої кількості йонів. В результаті - утворюються крупні агрегати, які ще не випадають в осад. Це – колоїдна стадія.
4. Виділення крупних кристалів і випадання осаду.

2. Рівноваги в гетерогенній системі осади – насичений розчин. Правило добутку розчинності.

Вивчення рівноваги в насичених розчинах малорозчинних сильних електролітів (наприклад, солей), які дисоціюють повністю, дає можливість визначити умови утворення і розчинення осадів, а також визначити вплив різних факторів на утворення і розчинення осаду.

Розглянемо розчинення бінарного електроліту, наприклад малорозчинної солі, BaSO_4 . Йони цього малорозчинного електроліту утворюють кристалічну решітку. Йони Ba^{2+} і SO_4^{2-} , із яких побудовані кристали цієї солі, будуть притягуватися до дипольних молекул води, поступово відриватися від поверхні кристалів і у вигляді гідратованих іонів переходити в розчин. Але поряд з цим процесом буде відбуватися протилежний процес, гідратовані іони у розчині будуть зіштовхуватися з поверхнею осаду, дегідратуватися і добудовувати кристалічну решітку осаду BaSO_4 .

Відповідно до закону діючих мас швидкість розчинення твердої речовини прямо пропорційна величині поверхні твердого тіла (P).

$$v_1 = \kappa_1 P.$$

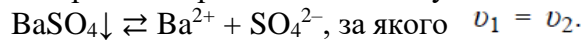
Швидкість оборотного процесу залежить від числа іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} . Якщо б в розчині не було міжіонної взаємодії, то швидкість цього процесу була б рівною:

$$v_2 = \kappa_2 [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}].$$

З урахуванням іонної сили

$$v_2 = \kappa_2 a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-}).$$

Проходження протилежних процесів приводить до стану динамічної рівноваги



Під час встановлення динамічної рівноваги концентрація гідратованих іонів в розчині перестане рости, а площа поверхні осаду перестане зменшуватися.

Розчин, який знаходиться в рівновазі з твердою фазою, називають насиченим.

Зрівняємо швидкості обох процесів і отримаємо

$$\kappa_1 P = \kappa_2 a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-}).$$

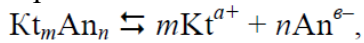
З врахуванням того, що площа поверхні осаду залишається незмінною, запишемо

$$\kappa_1 P / \kappa_2 = const = a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-}).$$

Добуток концентрацій (активностей) йонів малорозчинного електроліту у його насиченому розчині при сталій температурі є величина стала і називається добутком розчинності (ДР).

$$a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}) = DP(BaSO_4) = 1,08 \cdot 10^{-10}.$$

Якщо якийсь малорозчинний електроліт дисоціює з утворенням двох чи декількох однакових йонів, наприклад:



де m і n – відповідно число катіонів і аніонів, утворених з однієї частинки електроліту; a^+ і b^- — заряди катіона і аніона, то

$$DP(Kt_m An_n) = a_{Kt}^{m a^+} \cdot a_{An}^{n b^-}$$

Тобто, при розрахунках добутку розчинності активність кожного з йонів повинна бути піднесена до степеня, що дорівнює числу однакових йонів, що утворилися під час розпаду однієї частинки.

Правило добутку активностей формулюють таким чином: **в насиченому розчині малорозчинної солі добуток активностей йонів за постійної температури та тиску є величиною сталою.**

Слід зазначити, що концентрацію твердої фази у стані рівноваги «розчин-осад» приймають за одиницю.

У випадку дуже розбавлених розчинів, у яких коефіцієнт активності наближається до одиниці, добуток розчинності можна наближено розглядати, як добуток молярних концентрацій йонів.

Як би не змінювалась концентрація йонів, з яких утворюється малорозчинний електроліт, добуток молярних концентрацій цих йонів при $T=const$ є величина стала для насиченого розчину даної малорозчинної речовини.

Слід розрізняти поняття «малорозчинна» і «слабкодисоційована» речовина. Речовина може бути малорозчинною, але сильним електролітом, тобто осад є йонною сполукою. З іншого боку, добре розчинна речовина може бути слабким електролітом.

Для того, щоб відбулося осадження малорозчинного електроліту, необхідно, щоб добуток молярних концентрацій йона, який осаджується, і йона-осаджувача був більшим ніж добуток розчинності малорозчинного електроліту, що утворюється, тобто речовина починає випадати в осад з пересиченого при даній температурі розчину; йона-осаджувача повинен бути надлишок.

Однак при додаванні великого надлишку реактива-осаджувача може відбутися часткове чи повне розчинення утвореного осаду в результаті комплексоутворення, амфотерності, утворення колоїдних систем та ін.

Отже, можна вивести загальні умови утворення і розчинення осаду.

- якщо $[Me^{a+}]^m \cdot [A^{b-}]^n > DP$, то розчин пересичений, осад випадає;
- якщо $[Me^{a+}]^m \cdot [A^{b-}]^n = DP$, то розчин насичений, система знаходиться у стані рівноваги;

- якщо $[Me^{a+}]^m \cdot [A^{b-}]^n < ДР$, то розчин ненасичений, осад розчиняється.

Оскільки зовсім нерозчинних у воді речовин не буває, ДР ніколи не дорівнює нулю. Звідси випливає, що будь-яке осадження не може бути цілком повним. Завжди частина йонів, які осаджують, залишається в розчині. Іноді ця частина настільки мала, що ніяким подальшим діям не заважає. У цьому випадку осадження називається **практично повним**.

Осадження вважається практично повним, якщо концентрація іона, який осаджують, не буде перевищувати $1.10^{-5} - 1.10^{-6}$ моль/дм³.

3. Фактори, що впливають на утворення осадів та повноту осадження

Величина добутку розчинності використовується не тільки при вирішенні різних питань, пов'язаних з йонів осадженням у вигляді малорозчинних сполук, але і при визначенні умов переведення малорозчинних осадів у розчин. Важливою характеристикою малорозчинних сполук є їх розчинність в різних розчинниках.

Для бінарної малорозчинної сполуки MeA розчинність розраховують за рівнянням

$$P_{MeA} = \sqrt{ДР_{MeA}},$$

для малорозчинних сполук типу $Me_m A_n$

$$P_{Me_m A_n} = m+n \sqrt{\frac{ДР_{Me_m A_n}}{m^m \cdot n^n}}.$$

На утворення осадів та повноту їхнього осадження суттєво впливають температура, сольовий ефект, однойменні йони тощо.

Вплив температури. Як і в гомогенних системах, вплив температури на величину добутку розчинності пов'язаний із тепловим ефектом кожної конкретної реакції. Для більшості речовин процес розчинення є ендотермічним, тому добуток розчинності з підвищенням температури зростає. Для тих речовин, для яких розчинення є екзотермічним процесом, залежність добутку розчинення від температури носить зворотній характер – із підвищенням температури добуток розчинності таких речовин зменшується.

Вплив йонної сили розчину. Сольовий ефект. Зміна йонної сили розчину, яка перебуває у рівновазі з твердою фазою, може відбуватись під час введення в таку систему електролітів, які не пов'язані спільними йонами з осадом і не викликають конкуруючих реакцій у цій системі.

Зі збільшенням йонної сили розчину внаслідок введення в розчин над осадом сильного електроліту (до певної межі) коефіцієнти активності йонів малорозчинної сполуки будуть зменшуватись, концентрація йонів малорозчинної сполуки буде зростати, зберігаючи сталі значення добутку активностей. Таке явище носить назву сольового ефекту. Сольовий ефект трактують як підвищення розчинності малорозчинних сполук у присутності сильних електролітів, які не мають спільного йона з осадом і не вступають у конкуруючі реакції.

Вплив однойменних йонів. Відповідно до правила добутку розчинності між осадом і розчином встановлюється рівновага: осадження \leftrightarrow розчинення осаду, тобто швидкість осадження йонів стає рівною швидкості розчинення. Отримується насичений розчин, у якому добуток концентрацій йонів малорозчинного електроліту у розчині дорівнює добутку розчинності цього електроліту.

Якщо до насиченого розчину малорозчинного електроліту додати розчин іншого електроліту, що містить загальний, або однойменний йон, то добуток концентрацій йонів у розчині перевищить величину добутку розчинності, розчин стане перенасиченим і тоді частина йонів малорозчинного електроліту перейде з розчину в осад. Тому розчинність малорозчинного електроліту у розчині, в який введено однойменний з даним електролітом йон, буде меншою, ніж у чистій воді. Отже, розчинність електролітів знижується із введенням в їх насичений розчин будь-яких сильних електролітів з однойменним йоном.

Якщо у розчині присутні кілька йонів, які утворюють з осаджувачем малорозчинні сполуки, то послідовність їх осадження визначається послідовністю перевищення величин їх добутків розчинності.

Виділення йонів із суміші в осад при введенні спільного осаджувача в послідовності, яка визначається величиною їх добутку розчинності, носить назву **фракційного осадження**.

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ В АНАЛІЗІ

1. Комплексні сполуки. Основні положення координаційної теорії;
2. Класифікація комплексних сполук;
3. Номенклатура комплексних сполук;
4. Значення комплексних сполук в аналізі.

1. Комплексні сполуки. Основні положення координаційної теорії.

Усі неорганічні сполуки умовно поділяють на сполуки першого та вищого порядку. До сполук першого порядку відносять оксиди, деякі кислоти, солі (CuO, HBr, NaCl та ін.) Сполуки вищого порядку, *комплексні (координаційні) сполуки*, є продуктами взаємодії певних сполук першого порядку.

Комплексними називають сполуки, у вузлах кристалічних ґраток яких містяться комплексні йони, здатні до самостійного існування після переходу речовини у розчинений або розплавлений стан.

В перекладі з лат. complexus – поєднання, сполучення; дійсно велику кількість комплексних сполук можна отримати під час взаємодії речовин внаслідок реакції сполучення: $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Інша назва комплексних сполук – координаційні сполуки – характеризує наявність у складі цих речовин координаційної сфери.

Основні принципи утворення комплексних сполук вперше були викладені у 1893 році швейцарським хіміком Вернером у вигляді так званої координаційної теорії. Розглянемо основні положення координаційної теорії.

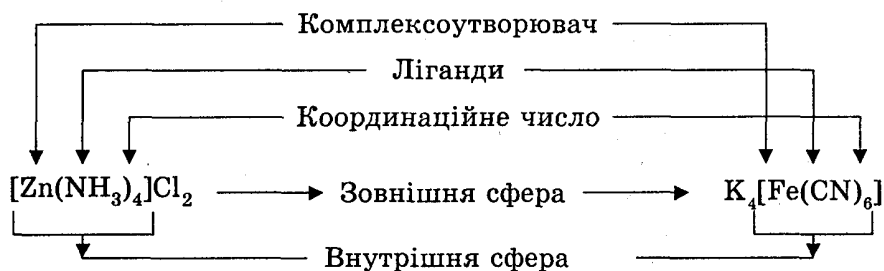
1. У молекулі будь-якої комплексної сполуки один із йонів займає центральне місце і має назву комплексоутворювач, або центральний йон.

2. Навколо центрального йона розташовується або концентрується певна кількість протилежно заряджених йонів або нейтральних молекул, які називаються лігандами або адендами.

3. Центральний йон з розміщеними навколо нього лігандами утворює так звану внутрішню координаційну сферу сполуки або комплексний йон.

4. Число, що показує, скільки лігандів розташовано навколо комплексоутворювача у внутрішній сфері, називають координаційним числом.

5. Йони, що розташовані далі від центрального йона, складають зовнішню координаційну сферу комплексної сполуки.



Розглянемо детальніше характеристику понять **комплексоутворювач, координаційне число, ліганди, координаційна ємність**.

Комплексоутворювач: в якості комплексоутворювача (центрального атому) можуть бути представлені практично всі хімічні елементи періодичної системи, але найбільш типовими комплексоутворювачами є **d-елементи**: платинові метали (Pt, Pd), елементи родини Феруму (Fe, Co, Ni), підгрупи Купруму (Cu, Ag, Au), підгрупи Цинку (Zn, Cd, Hg); p- елементи: металічні (Al) й неметалічні (B, Si, P), f-елементи і навіть зрідка s-елементи, що виявляють найменшу схильність до комплексоутворення.

Координаційне число (к.ч.) залежить від природи комплексоутворювача, його ступеня окиснення, природи лігандів тощо. К.ч. може змінюватися у різних комплексних сполуках від 2 до 8 й вище, проте найчастіше дорівнює 4 або 6 (табл.). Заряд комплексоутворювача (або ступінь окиснення комплексоутворювача) є основним чинником, що впливає на координаційне число і часто к.ч. у 2 рази більше за ступеня окиснення комплексоутворювача:

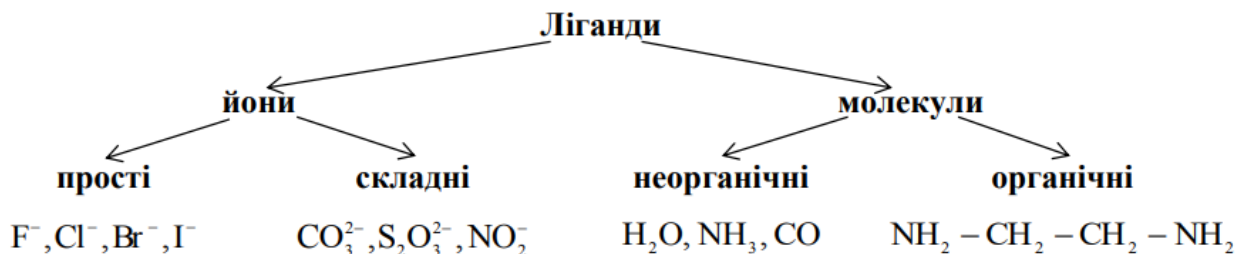
Координаційні числа деяких комплексоутворювачів

Координаційне число	Комплексоутворювач	Приклади комплексних сполук
2	Ag ⁺ Cu ⁺ Au ⁺	[Ag(NH ₃) ₂]NO ₃ [Cu(NH ₃) ₂]Cl Na[Au(CN) ₂]
4	Cu ²⁺ Hg ²⁺ V ³⁺ Pt ²⁺ Co ²⁺ Zn ²⁺	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ [Hg(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ H[BF ₄] K ₂ [PtCl ₄] (NH ₄) ₂ [Co(SCN) ₄] Na ₂ [Zn(OH) ₄]
6	Cr ³⁺ Co ³⁺ Al ³⁺ Pt ⁴⁺ Si ⁴⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺	[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃ [Co(NH ₃) ₆]Br ₃ Na ₃ [AlF ₆] H ₂ [PtCl ₆] Na ₂ [SiF ₆] K ₄ [Fe(CN) ₆] K ₃ [Fe(CN) ₆]

Значення к.ч. дозволяє оцінювати просторову будову комплексу, наприклад:

Значення к.ч.	2	4	6
можливий варіант просторової будови комплексу	лінійна, кутова	трикутна, тригональної піраміди	тетраедрична, плоского квадрату

Ліганди: ліганди можуть бути йонної та молекулярної будови:



Координаційна ємність (дентатність): за дентатністю ліганди поділяють на:

монодентатні (F⁻ , Cl⁻ , Br⁻ , I⁻ , OH⁻ , CN⁻ , SCN⁻ , S₂O₃²⁻ , H₂O, NH₃ ,CO) тобто такі, що містять лише один донорний атом і здатні утворювати з комплексоутворювачем один хімічний зв'язок;

полідентатні, тобто такі, що містять лише два і більше донорних атомів і здатні утворювати з комплексоутворювачем два та більше хімічних зв'язків (дентатність 2, 3, 6) (табл. 2).

Також лігандами з дентатністю 2 є: гідразин -NH₂-NH₂, амінооцтова кислота NH₂-CH₂-COOH, та йони SO₄²⁻ , CO₃²⁻ .

Таким чином, якщо комплексоутворювач координує навколо себе тільки монодентатні ліганди, то к.ч. = сумі індексів біля лігандів (у сполуці K₃ [Fe(CN)₆] к.ч.=6, оскільки ліганд CN⁻ – монодентатний; у сполуці K[Al(H₂O)₂(OH)₄] к.ч. також = 6, оскільки у її складі є 6 різних монодентатних лігандів двох видів (H₂O та OH⁻).

Якщо комплексоутворювач координує навколо себе полідентатні ліганди, то к.ч. можна визначити як добуток індексу біля ліганду на його дентатність (у сполуці K₃[Fe(C₂O₄)₃] к.ч.=3·2=6, оскільки індекс біля ліганду C₂O₄²⁻ рівний 3, а його дентатність – 2.

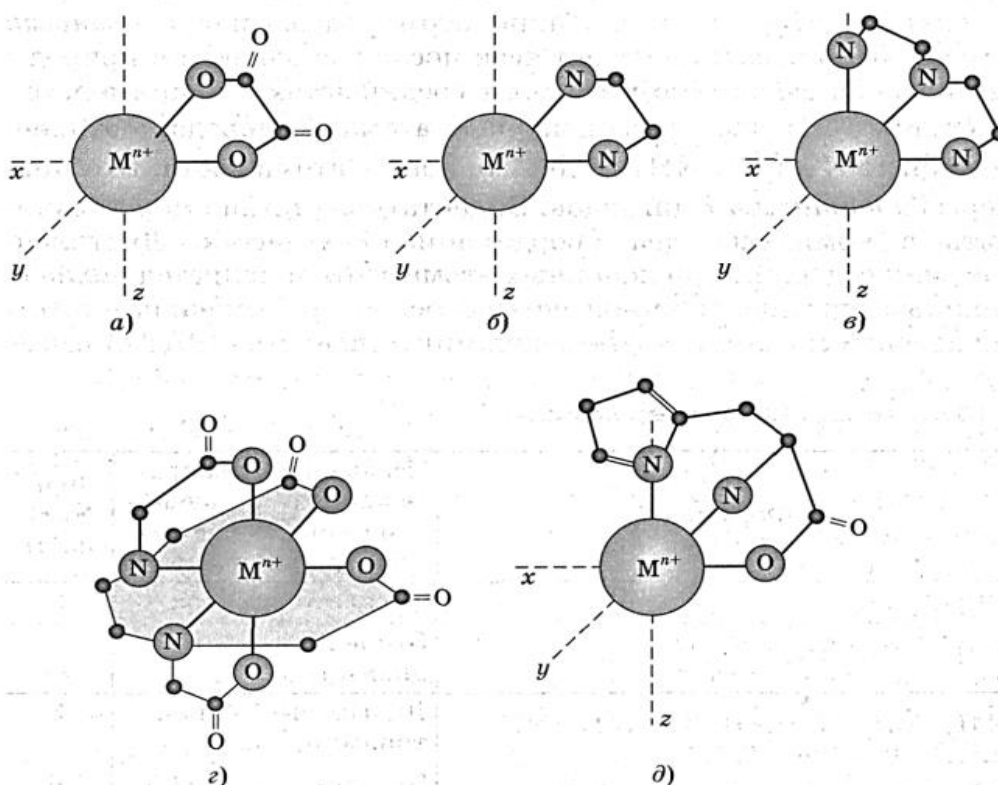
Приклади полідентатних лігандів

Формула	Назва	Скорочене позначення	Дентатність
$\text{:OOC} - \text{COO:}^-$	оксалато-	ox	2
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	етилендіаміно-	en	2
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	діетилендіаміно-	dien	3
$\begin{array}{c} \text{:OOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COO:}^- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{:OOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COO:}^- \end{array}$	етилендіамінтетраацетато-	EDTA	6

Значна кількість сполук, що містять полідентатні ліганди, є хелатами. На рис.1 показано, що бідентатні ліганди (дентатність =2) сполучаються з комплексоутворювачем одразу в двох місцях і захоплюють його подібно клешням рака, що є причиною походження назви хелатів – клешневидних комплексів (від грецького *chele* – клешня).

Особливістю хелатів є утворення циклічних угруповань атомів (хелатних циклів), що містять атом металу. Хелатотворні ліганди або вже мають, або набувають у процесі утворення комплексної сполуки зручну для координації геометричну фігуру. При взаємодії комплексоутворювача з хелатами утворюються більш міцні хімічні зв'язки, що спричиняє появу хелатного ефекту.

Хелатний ефект – підвищена стійкість комплексних сполук з полідентатними лігандами.

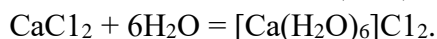


Конфігурації комплексних йонів, що містять в якості лігандів:
 а) оксалат-йони-ох, б) етилендіамін - en, в) діетилентріамін - dien,
 г) етилендіамінтетраацетат-йон-ЕДТА, д) аніон амінокислоти гістидину.

2. Класифікація комплексних сполук

Залежно від заряду внутрішньої сфери всі комплексні сполуки можна поділити на три категорії.

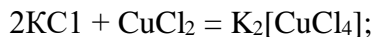
1. Комплексні сполуки катіонного характеру, в яких комплексний йон має позитивний заряд. Роль лігандів у цих випадках, як правило, виконують нейтральні молекули. Наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Їх можна розглядати як продукт взаємодії таких речовин:



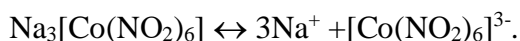
У водних розчинах такі комплексні сполуки дисоціюють на комплексні катіони та аніони кислотних залишків:



2. Комплексні сполуки аніонного характеру, комплексний йон яких має від'ємний заряд внаслідок координації навколо позитивно зарядженого комплексоутворювача від'ємних лігандів, сумарний заряд яких за абсолютною величиною перевищує заряд комплексоутворювача. Наприклад, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Їх одержують наступним чином:



У водних розчинах такі комплексні сполуки дисоціюють на комплексні аніони та катіони зовнішньої сфери:



3. Молекулярні комплексні сполуки, в яких абсолютні величини зарядів комплексоутворювачів і лігандів рівні. Такі комплексні сполуки нейтральні і водні розчини їх не є електролітами. Наприклад, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

За природою лігандів розрізняють:

1. Аквакомплекси: лігандами є молекули води, наприклад: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

2. Аміакати (амінокомплекси): лігандами є молекули амоніаку NH_3 , наприклад: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;

3. Карбоніли: лігандами є молекули Карбон (II) оксиду. Практично всі карбонільні комплекси належать до комплексних неелектролітів, оскільки роль комплексоутворювача в них відіграють атоми металів, що знаходяться у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули CO , наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;

4. Гідроксокомплекси: лігандами є гідроксильні йони OH^- , наприклад: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;

5. Ацидокомплекси лігандами є аніони різних кислот, наприклад, оксалатні ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), галогенідні (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), ціанідні (CN^-), сульфатні (SO_4^{2-}), тощо;

6. Змішані комплекси комплексний йон містить ліганди різної природи, наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

3. Номенклатура комплексних сполук.

Основні положення сучасної номенклатури комплексних сполук є наступними.

1. У назві будь-яких типів комплексних сполук спочатку називають катіон, а потім у називному відмінку аніон:

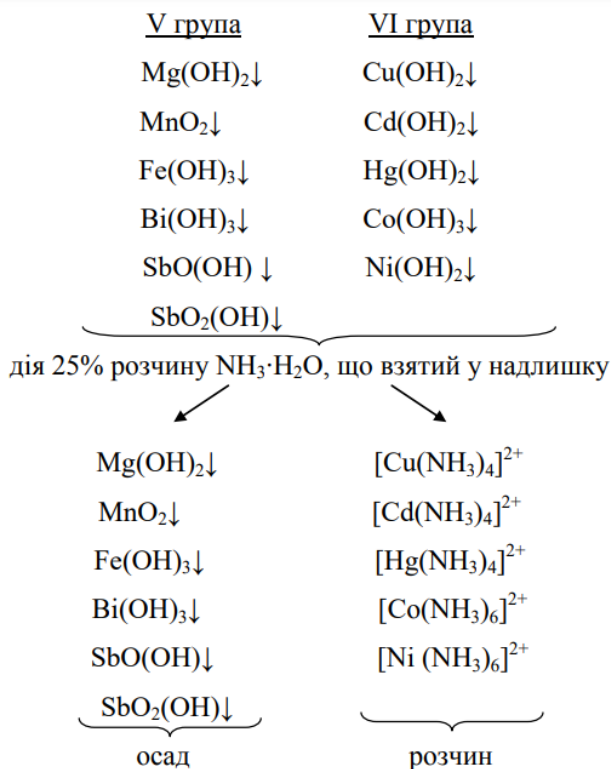
а) назву аніонних комплексів починають з характеристики зовнішньої сфери комплексної сполуки;

б) для катіонних комплексів після характеристики складу внутрішньої сфери вказують назву йонів зовнішньої сфери.

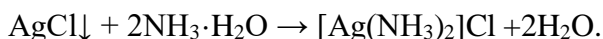
2. Для всіх типів комплексних сполук (катіонних, аніонних, молекулярних) подається повна характеристика внутрішньої сфери. В першу чергу вказують у алфавітному порядку назви аніонів-лігандів, додаючи до них закінчення - о (F^- -фторо, Cl^- -хлоро, CN^- -ціано, OH^- -гідроксо, SO_3^{2-} -сульфіто, SCN^- -тіоціанато, SO_4^{2-} -сульфато, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -оксалато, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -дифосфато тощо). Число лігандів позначається грецькими числівниковими префіксами: 1-моно, 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса та ін. (числівник моно-, як правило, опускається).

комплекс гексафлуороферату (III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Для маскування Fe^{3+} можна також використовувати оксалати.

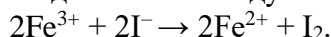
3. Утворення комплексних сполук використовується в ході аналізу для розділення йонів. Наприклад, в систематичному ході аналізу катіонів за кислотно-основною класифікацією VI група катіонів відокремлюється від V групи дією надлишку розчину амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При цьому утворюються розчинні амоніакати.



4. Утворення комплексних сполук використовується для розчинення осадів. Наприклад, хлорид аргентуму(I) AgCl не розчиняється ні у воді, ні в кислотах, проте добре розчиняється в розчині амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з утворенням комплексної сполуки діамінаргентум(I) хлориду $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



5. Комплексоутворення дає змогу змінювати окисно-відновні властивості системи. Наприклад, іони Fe^{3+} можуть окиснювати I^- до вільного йоду в звичайних умовах:



Проте за наявності F^- – йонів утворюється комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ і окиснення I^- до I_2 не відбувається, так як окисні властивості пари ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), які визначаються за рівнянням Нернста:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \cdot \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]),$$

різко зменшуються за рахунок зниження концентрації Fe^{3+} – йонів, внаслідок протікання реакції комплексоутворення.

ПРЕДМЕТ ТА ЗАВДАННЯ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД

1. Завдання і методи кількісного аналізу;
2. Опрацювання результатів хімічного аналізу;
3. Класифікація методів гравіметричного аналізу;
4. Основні етапи гравіметричного аналізу;

1. Завдання і методи кількісного аналізу

Предметом кількісного аналізу є вивчення методів, за допомогою яких можна визначити кількісний склад речовини або суміші речовин.

У кількісному аналізі визначають кількісний вміст хімічних елементів або їх груп у сполуках, кількість речовини в розчині, вміст елементів, що входять до складу суміші речовин, або вміст певного компонента в рудах, мінералах, добривах та ін.

Методи кількісного аналізу поділяють на хімічні та фізико-хімічні. Інколи виділяють групу фізичних методів кількісного аналізу.

До хімічних методів відносяться гравіметричний, титриметричні (об'ємні) методи і газовий аналізи.

За допомогою **гравіметричного аналізу** вивчають кількість складової частини в сполуках чи їх сумішах шляхом виділення цієї частини у вигляді важкорозчинного осаду, за масою якого розраховують кількість досліджуваної складової частини. Інколи компонент, що визначається, видаляють шляхом нагрівання і визначають його кількість за зменшенням маси речовини або легкий компонент уловлюють речовиною, що його поглинає.

Титриметричні методи аналізу базуються на даних вимірювання об'ємів розчинів двох речовин, що вступили в хімічну реакцію, причому концентрація одного з цих розчинів повинна бути відома з великою точністю. Розчин, концентрація якого точно відома, називається титрованим. Момент закінчення реакції визначають за допомогою індикаторів або іншими методами. Знаючи концентрацію і об'єм реактиву, що було використано на реакцію з відомим об'ємом досліджуваного розчину, визначають вміст досліджуваного компоненту.

Газовий аналіз заснований на вимірюванні об'ємів досліджуваних газоподібних речовин. Вимірювання об'єму досліджуваної проби проводять або після поглинання твердими чи рідкими поглиначами, або після спалювання газової суміші.

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на залежності між фізичними властивостями речовин і їх хімічним складом. Так, наприклад, знаючи густину розчину якоїсь кислоти, можна визначити її масову частку у розчині. Під час застосування фізичних методів не використовують для хімічні реакції.

Для кількісного визначення речовини можна використати хімічні реакції, при проходженні яких відбуваються зміни фізичних властивостей розчину (електропровідності, зміна величини електродного потенціалу зануреного в розчин електроду, зміна забарвлення розчину та ін.). Методи аналізу, засновані на спостереженні фізичних явищ, які відбуваються при проходженні певних хімічних реакцій, називаються **фізико-хімічними методами**.

Ці методи відзначаються високою чутливістю і швидкістю виконання аналізу.

Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на спектральні (оптичні), електрохімічні, радіометричні, маселектрометричні, хроматографічні.

2. Опрацювання результатів хімічного аналізу

При проведенні експериментальних досліджень неодмінним супутником будь-яких вимірювань є так звані похибки (помилки).

Найбільш поширені варіанти класифікації похибок – наступні:

- 1) **за способом обчислення** – абсолютні (наприклад, стандартне відхилення) і відносні (наприклад, відносне стандартне відхилення, відсоткова помилка) похибки;
- 2) **залежно від характеру причин, які їх викликають** – випадкові, систематичні похибки та промахи;
- 3) **за джерелами походження** – інструментальні, реактивні, методичні, похибки пробовідбору тощо (наприклад, індикаторна помилка, помилка співосадження і таке інше);

4) залежно від того, завищують або занижують результат вимірювання порівняно з дійсним або середнім значенням, їх можна підрозділити на додатні та від'ємні;

5) за типом зв'язку між похибкою і вимірюваною величиною розрізняють постійні, значення яких не залежить від самої вимірюваної величини, і пропорційні похибки, значення яких пропорційні вимірюваній величині.

При виконанні експериментальної роботи, величину аналітичного сигналу кожного (і-того) зразка вимірюють декілька разів в ідентичних умовах, тобто є n паралельних вимірювань. Усі ці дані обробляють з використанням методів математичної статистики, за допомогою яких розраховують основні характеристики вибіркової сукупності за нижче наведеними формулами.

Середнє для вибірки з n результатів

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} ;$$

Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів відносно середнього

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} ;$$

Стандартне відхилення

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} ;$$

Відносне стандартне відхилення

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} ;$$

Величина довірчого інтервалу

$$x - x_{icm.} = \pm \frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}} ,$$

де $t_{P,f}$ – розподіл Стьюдента; s – стандартне відхилення вимірюваної величини, яке розраховано для вибіркової сукупності з n значень ($f = n - 1$); P – довірна вірогідність (звичайно приймають рівної 0,95) (табл. ; $x_{icm.}$ – істинне значення величини, що визначають.

Значення f для різних довірчих інтервалів вірогідності

Довірча вірогідність	Число ступенів свободи									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,90	6,31	2,92	2,35	2,13	2,02	1,94	1,90	1,86	1,83	1,81
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	63,6	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17
0,999	636	31,6	12,9	8,61	6,86	5,96	5,41	5,04	4,78	4,59

3. Класифікація методів гравіметричного аналізу

Гравіметричним аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси речовини, яку досліджують, або її складових частин, що виділяють у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук точно відомого постійного складу.

Часто речовину, яку визначають, виділяють в осад у вигляді сполуки певного складу. Для цього зважену масу (наважку) досліджуваної речовини переводять у розчин, до отриманого розчину додають відповідний реактив, який реагує з одним із компонентів досліджуваної суміші з утворенням малорозчинної сполуки. Внаслідок чого частина досліджуваної речовини (катіони або аніони) виділяється з розчину у вигляді практично нерозчинного осаду. Цей осад відділяють від розчину фільтруванням або центрифугуванням, промивають для видалення всіх розчинних у даному розчиннику домішок, висушують або прожарюють до постійної маси і зважують на аналітичних терезах.

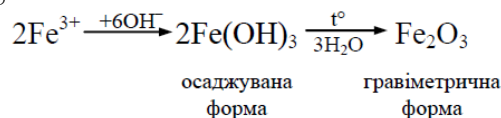
Розрізняють наступні методи гравіметричного аналізу.

Методи виділення. Компонент, який визначають, кількісно виділяють у вільному стані з досліджуваної речовини і зважують на аналітичних терезах. Прикладом такого визначення є визначення відсоткового вмісту золи у твердому паливі.

Методи осадження. Компонент, що визначають, кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу. Виділений осад промивають, висушують або прожарюють.

Осад у більшості випадків перетворюється у нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних терезах. Тому розрізняють дві форми речовини, яку аналізують: осаджувану форму, тобто форму, у вигляді якої осаджують досліджувану речовину, і гравіметричну форму, тобто форму, у вигляді якої досліджувану речовину зважують. Деколи гравіметричну форму називають ваговою. Інколи гравіметрична форма може бути такою ж як і осаджувана. Наприклад, під час визначення йонів SO_4^{2-} гравіметричним методом їх осаджують йонами Ba^{2+} . При цьому утворюється малорозчинний BaSO_4 . Його відділяють фільтруванням від розчину. Отже, осаджуваною формою SO_4^{2-} -йонів є BaSO_4 . Потім осад BaSO_4 висушують, прожарюють. При цьому ніяких змін з BaSO_4 не відбувається. Прожарений BaSO_4 є гравіметричною формою йонів SO_4^{2-} .

В інших гравіметричних методах визначення осаджувана форма речовини відрізняється від гравіметричної форми. Наприклад, визначаючи йони Fe^{3+} маємо:

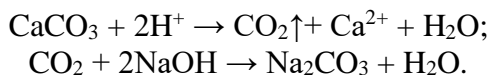


Осаджувальна і гравіметрична форма повинні відповідати певним вимогам.

Вимоги до осаджувальної та гравіметричної форм

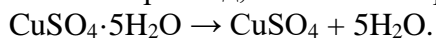
№	Осаджувальна форма	Гравіметрична форма
1	Осад повинен бути практично нерозчинним ($\text{ДР} \leq 10^{-8}$)	Склад гравіметричної форми повинен точно відповідати хімічній формулі
2	Осад повинен займати певний об'єм	Гравіметрична форма має бути хімічно стійкою, не реагувати з киснем, вуглекислим газом та водою
3	Осад повинен швидко фільтруватися, добре промиватися, мало забруднюватися – тобто бажано бути кристалічним	Зручно, щоб вміст визначуваного елемента у гравіметричній формі був, як можна меншим, оскільки буде меншою похибка результату експерименту

Методи відгонки. За цим методом компонент, який визначається, кількісно відганяють як летку сполуку. Частину, яку визначають, відділяють нагріванням досліджуваної речовини або дією відповідних реагентів, що супроводжується виділенням летких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі. У випадку прямої відгонки досліджуваний леткий компонент поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням його маси розраховують кількість компонента, який визначають. Наприклад:



У непрямих методах відгонки визначають масу залишку речовини після повного видалення речовини, яка визначають.

Різниця маси до і після відгонки досліджуваної речовини є кількість компонента, який визначають. Наприклад, визначення кристалізаційної води:



Перевагою гравіметричних методів є велика точність визначення. Гравіметричний аналіз дозволяє робити визначення з точністю до 0,005%, що перевищує точність титриметричних методів. Але суттєвим недоліком гравіметрії є велика тривалість визначень. За умови правильного виконання гравіметричного аналізу похибка визначення визначається точністю зважування. За однакової абсолютної похибки зважування велика наважка вихідної речовини дає більшу відносну точність результату аналізу, що виражається у відсотках. Чим більша наважка досліджуваної речовини, тим вища відносна точність результатів аналізу.

4. Основні етапи гравіметричного аналізу

Виділяють наступні етапи гравіметричного аналізу.

1. **Зважування:** маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначають та структури осаду.

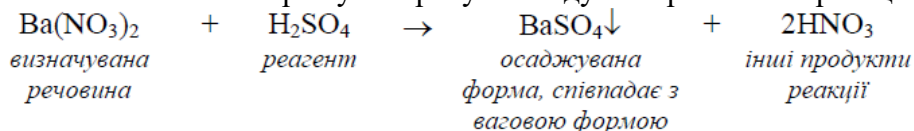
Залежність маси гравіметричної форми від характеру осаду

Структура осаду	Маса гравіметричної (вагової) форми
Аморфний легкий	0,07...0,10
Кристалічний легкий	0,10...0,30
Кристалічний важкий	0,30...0,50

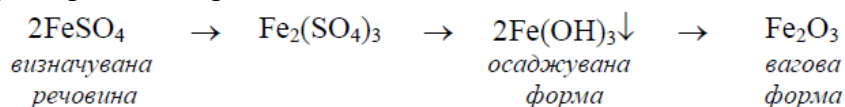
Для розрахунку наважки треба знати приблизний вміст компонентів у досліджуваній пробі речовини, яка аналізується, або формулу цієї речовини. Маса осаду, яку отримуємо, не повинна бути дуже великою, оскільки робота з таким осадом потребує багато часу і викликає технічні труднощі. У той же час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб було зручно з ним працювати. Крім того, дуже малі наважки є причиною значних відносних похибок під час зважування.

У гравіметричному аналізі допустима похибка при зважуванні не повинна перевищувати 0,1%. Мінімальна наважка, яку можна зважувати на звичайних аналітичних терезах, не повинна бути меншою 0,1г. Чим менший відсотковий вміст досліджуваного компонента в пробі, тим більшою повинна бути наважка. Від точності, з якою взята наважка досліджуваної речовини, залежить достовірність результатів аналізу. Зважування твердих речовин проводять на годинниковому склі чи в бюксах, а рідких речовин – у маленьких колбах (1-2см³), крапельницях.

Через те, що осаджувана форма відрізняється масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу. Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:



У випадку, коли склад осаджуваної форми і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:



У випадку виконання серії однотипних аналізів використовують гравіметричний фактор (F) – відношення молярних мас визначуваної речовини і вагової форми (з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{FeSO}_4)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

За масою гравіметричної форми $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

• для аморфних осадів маса визначуваної речовини $m = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{W}$;

• для кристалічних осадів $m = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W}$,

де m – маса наважки речовини, г; F – гравіметричний фактор; W – приблизний склад досліджуваної речовини, %.

Спочатку на технічних терезах відважують необхідну масу речовини з точністю $\pm 0,01$ г, яку потім уточнюють на аналітичних терезах (з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г).

2. Розчинення наважки.

3. **Осадження.** Правильність і точність аналізу залежать від раціонального вибору осаджуваної форми, осаджувача, вагової форми й умов осадження (концентрації розчинів, кислотності, температури, іонного складу системи тощо). Всі зазначені фактори впливають на повноту осадження й чистоту осаду, що утворюється. В аналітичній практиці залежно від природи речовин та умов осадження можна отримати кристалічні та аморфні осадки. В гравіметрії перевагу надають кристалічним осадам, тому що вони швидко фільтруються, мало забруднюються, добре промиваються та не утворюють колоїдних розчинів.

Кристалічні осадки слід виділяти з розведених гарячих розчинів при перемішуванні. Кристалічні осадки, як правило, відстоюються в розчині, з якого осаджувалися, протягом 4–24 год.,

аморфні – не відстоюються. Для деяких аморфних осадів виділення рекомендується проводити за умови високого перенасичення (швидке зливання нагрітих концентрованих розчинів), з негайним наступним розбавленням системи з осадом водою для зменшення адсорбції домішок.

Для осадження кристалічних і аморфних осадів кількість розчину осаджувача слід брати приблизно у 1,5 рази більше розрахованого. Для досягнення повноти осадження необхідний надлишок осаджувача і. Разом з тим, надмірний надлишок осаджувача може призвести до часткового розчинення осаду внаслідок комплексоутворення і сольового ефекту. Крім того, великий надлишок осаджувача збільшує забрудненість осаду в результаті співосадження.

Подальша обробка осадів зводиться до:

4. Фільтрування осаду. У гравіметричному аналізі застосовують беззолні фільтри, які згорають майже повністю. Маса золи, що залишається, складає 0,00003-0,00007г. При проведенні дуже точних аналізів, масу золи, яка вказана на обгортці пачки фільтрів, враховують при розрахунках. Інколи осаді відділяють від розчину, використовуючи пористі скляні фільтри чи спеціальні лійки з пластинками з пористого скла. Залежно від розмірів частинок отриманого осаду застосовують паперові фільтри різного ступеня пористості: синя стрічка–для дрібнозернистих осадів; біла стрічка–для осадів середньої зернистості; червона стрічка–для крупнозернистих і аморфних осадів. Розмір фільтра визначають величиною осаду, а не об'ємом рідини, яка фільтрується. Тільки третина фільтра повинна бути заповнена осадом. Розмір лійки підбирають так, щоб краї фільтра були на 0,5-1см нижче краю лійки. Під час зливання рідини на фільтр користуються скляною паличкою, але яка не повинна торкатися фільтра.

5. Промивання осаду. Для промивання осадів на фільтрі використовують промивні рідини. Рідину для промивання вибирають у залежності від властивостей осаду. Найчастіше використовують дистильовану воду, у яку додають невелику кількість речовин, що понижують розчинність осаду і запобігають його розчиненню. Але ці речовини повинні легко видалятися з осаду при підготовці його до зважування. При визначенні катіонів, осаджуваних у вигляді кристалічних осадів, промивання проводять розбавленими розчинами солей амонію, які мають з осадом загальний аніон. Сіль амонію, що залишилася в осаді після промивання, звітряється при наступному прожарюванні осаду.

6. Переведення осаду в потрібну вагову форму шляхом висушування в сушильній шафі ($t = 110\text{ }^{\circ}\text{C} \div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) або прожарювання в муфельній печі ($t \geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Осаді прожарюють у фарфорових, кварцових і платинових тиглях. Тигель ретельно промивають, сушать і прожарюють у муфельній чи тигельній печі. Тигель прожарюють 10– 15 хвилин, виймають його з печі підігрітими тигельними щипцями (щоб тигель не тріснув від перепаду температур) і обережно ставлять в ексікатор для охолодження. Ексікатор закривають пришліфованою скляною кришкою. Висушену чи прожарену гравіметричну форму досліджуваної речовини зважують на аналітичних терезах.

ХІМІЧНІ ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Основні поняття титриметричного аналізу;
2. Класифікація методів титриметричного аналізу та прийоми титрування;
3. Стандартні розчини;
4. Індикатори;
5. Кислотно-основне титрування.

1. Основні поняття титриметричного аналізу

Титриметричним (об'ємним) методом називають метод кількісного аналізу, заснований на визначенні кількості реагенту, який необхідний для завершення реакції з даною кількістю речовини, що визначають.

Метод полягає в тому, що до розчину речовини, яку визначають, поступово додають розчин реактиву відомої концентрації. Додавання реактиву продовжують доти, доки його кількість не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним речовини, що визначають.

Речовиною, що визначають, називають хімічний елемент, просту чи складну речовину, вміст якої визначають у даному досліджуваному зразку продукту. Визначати можна не тільки речовини, а також атоми, йони, зв'язані і вільні радикали і функціональні групи.

Реагентом називають тверду, рідку чи газоподібну речовину, яка вступає в реакцію з речовиною, що визначають.

Реактивом називають хімічний препарат, який може являти собою суміш різних речовин, яка містить поряд з реагентом і допоміжні речовини та розчинник.

Титруванням називають процес безперервно контрольованого поступового змішування точно вимірюваного об'єму стандартного розчину реагенту з розчином досліджуваної речовини. При цьому кількість реагенту відповідає вмісту компонента, що визначається, який реагує з реагентом у строго еквівалентних кількостях.

Стандартним, або титрованим розчином (титрантом) називають розчин реагенту точно відомої концентрації, який застосовують для титрування в методах титриметричного аналізу. Наприклад, якщо розчин кислоти титрують розчином лугу, то розчин лугу називають титрантом, або робочим розчином.

Титрування проводять до досягнення **точки еквівалентності** – такого моменту в процесі титрування, коли кількість доданого титранту еквівалентна кількості речовини, що аналізується. Однак на практиці титрування закінчують у точці кінця титрування, якій відповідає видима зміна певних властивостей розчину (зміна забарвлення, помутніння).

2. Класифікація методів титриметричного аналізу та прийоми титрування

Методи нейтралізації або кислотно-основного титрування ґрунтуються на реакціях нейтралізації кислот, основ, солей слабких кислот або основ, що сильно гідролізуються у водних розчинах, різних неорганічних і органічних сполук, які проявляють в неводних розчинах кислі або основні властивості.

Методи окиснення-відновлення (оксидиметрії) ґрунтуються на реакціях окиснення-відновлення елементів, які здатні переходити з нижчих ступенів окиснення у вищі, і навпаки.

Методи осаджувального титрування використовують реакції, в результаті яких утворюються важкорозчинні осадки.

Комплексометричне титрування засноване на реакціях утворення комплексних сполук, з яких найбільш широко застосовують реакції йонів металів з комплексонами (наприклад, ЕДТА).

У титриметричному аналізі може бути використана не будь-яка хімічна реакція, а лише та, яка відповідає певним вимогам:

- реакція повинна відбуватись кількісно, тобто константа її рівноваги має бути достатньо великою і мати достатньо велику швидкість;
- реакція не повинна ускладнюватись побічними процесами;
- повинен бути достовірний спосіб визначення точки еквівалентності.

Можна виділити наступні прийоми титрування.

Пряме титрування. Полягає в тому, що точний об'єм розчину досліджуваної речовини титрують робочим титрованим розчином, причому досліджувана речовина безпосередньо реагує з титрантом.

Наприклад: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Зворотнє титрування (титрування за залишком). Суть полягає в тому, що до точно взятого розчину досліджуваної речовини додають точний об'єм робочого титрованого розчину (основний робочий розчин), який беруть у надлишку. Цей надлишок, що не прореагував з досліджуваною речовиною, відтитровують іншим титрованим розчином (допоміжним робочим розчином). Отже, для проведення визначення за методикою зворотного титрування потрібно мати два робочих розчини.

Приклад: визначення HCl у хлоридній кислоті: $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$.

Надлишок AgNO_3 , що не прореагував відтитровують амоній роданидом.

$\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{AgSCN}\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Основний робочий розчин – розчин AgNO_3 ; допоміжний робочий розчин – NH_4SCN .

Титрування замісника (непряме титрування). До розчину досліджуваної речовини додають надлишок допоміжного реагенту, який у результаті реакції з досліджуваною речовиною утворює еквівалентну кількість нової речовини, яку потім відтитровують робочим розчином реагенту. Наприклад:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – досліджувана речовина; KI – допоміжний реагент; I_2 – замісник; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – титрант.

3. Стандартні розчини

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, мають назву **стандартні**. Їх поділяють на **первинні** та **вторинні**.

Первинними стандартами називають розчини, які готують з наважки (взятої з точністю до четвертого знаку після коми) або з використанням фіксаналу та які не змінюють свою концентрацію довгий час.

Вихідні речовини для приготування первинних стандартів повинні відповідати таким вимогам:

- відповідність реального складу речовини її хімічній формулі;
- розчини повинні бути стійкими і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись під час зберігання;
- вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином відповідно до рівняння реакції;
- бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають усім переліченим вище вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як натрію тетраборат, щавлева кислота, магнію сульфат та деякі інші.

Стандарт-титр (фіксанал) – це запаяна у скляну ампулу точна наважка сухої речовини (або точно вимірний об'єм розчину речовини). Стандарт-титри виготовляють у спеціальних лабораторіях.

Вторинні стандарти (робочі розчини) – це розчини, які не відповідають хоч одній з наведених вище умов. Їх готують приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують за відповідним первинним стандартом. Частина розчину, яку відбирають мірною піпеткою, має назву **аліквотна частина** або **аліквота**.

Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують робочим розчином та наливають його у бюретку. В усіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і зі збіжних результатів обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу речовини, яку визначають. Процес додавання робочого розчину (титранту) по краплинах до розчину визначуваної речовини називається титруванням. Момент закінчення реакції має назву **точка стехіометричності** (т.с.). Титрують до того моменту, поки від однієї краплини титранту з бюретки відбудеться зміна кольору аналізованого розчину, тобто буде досягнута кінцева точка титрування. У цьому випадку встановлюється рівність:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

де C_1 та C_2 – молярні концентрації еквіваленту титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 та V_2 – об'єми титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно.

Кінцеву точку титрування можна встановлювати:

- 1) візуально – з введенням в розчин відповідного індикатора або без нього;

2) інструментально – за допомогою приладів з відповідними детекторами.

4. Індикатори

Індикаторами називають такі речовини, за допомогою яких можна з певним ступенем достовірності встановити кінцеву точку титрування. За умови правильного вибору індикатора точка еквівалентності співпадає з кінцевою точкою титрування.

Внутрішніми індикаторами називають індикатори, які в процесі титрування весь час знаходяться у розчині, який титрують.

Зовнішніми індикаторами називають такі індикатори, за якими визначають кінець титрування, відбираючи краплю рідини з розчину, який титрують, і додаючи цю краплю до індикатора поза розчином досліджуваної речовини.

Зворотні і незворотні індикатори.

Індикатор може являти собою зворотну систему, яка змінюється в ту чи іншу сторону зі зміною того чи іншого фізико-хімічного параметра (концентрації речовини, рН розчину, редокс-потенціалу та ін.). Такі індикатори називають **зворотними**. До них, наприклад, відносять кислотно-основні індикатори, які застосовують в методі нейтралізації. Ці індикатори здатні змінювати своє забарвлення практично скільки завгодно разів зі зміною рН залежно від кислотої чи лужної реакції середовища.

Незворотні індикатори. За їх допомогою можна спостерігати кінцеву точку титрування тільки один раз, що обумовлюється незворотною зміною хімічного складу і будови індикатора. Серед таких індикаторів слід відзначити окисно-відновні індикатори, які в процесі окиснення-відновлення хімічно руйнуються. Прикладом можуть бути деякі органічні барвники.

Індикатори, що утворюються у процесі титрування. Роль індикатора виконує одна із речовин, що бере участь у реакції, або утворюється у процесі титрування. Приклад – титрування відновників перманганатом, надлишок якого вказує на кінець титрування зміною забарвлення розчину, що титрують.

Залежно від типу реакції, що застосовують для титрування, індикатори поділяють:

Кислотно-основні індикатори. Реагують на зміну рН розчину. Застосовують в методах нейтралізації і колориметрії для визначення рН середовища. Приклад: фенолфталеїн, метилоранж, метиловий червоний та ін.

Окисно-відновні (ред-окс) індикатори. Реагують на зміну окисно-відновного потенціалу системи. Приклади: дифеніламін, азобарвники та ін.

Комплексометричні індикатори. Реагують на зміну рКт. Приклади: еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий та ін.

Адсорбційні індикатори. Реагують на зміну концентрації йонів, що осаджують у вигляді малорозчинних сполук. Приклади: флуоресцеїн, еозин.

Інші типи індикаторів: радіоактивні, хемілюмінесцентні, флуоресцентні (люмінесцентні) та ін. **Радіоактивні** ізотопи застосовують для вивчення процесів осадження, екстракції, хроматографічного розділення, дистиляції, розчинення, адсорбції та ін.

Дія **хемілюмінесцентних** індикаторів заснована на виникненні чи зникненні випромінювання видимого світла у процесі окиснювально-відновних реакцій за певних значеннях рН середовища. Приклад: люмінол, силорксен та ін.

Флуоресцентні індикатори при освітленні УФ-променями у процесі титрування за певного значення рН розчину викликають зміну кольору флуоресценції, який не залежить від забарвлення чи прозорості розчину, що титрують. Приклади: родамін бЖ, еозин, резофурин, хінін, ріванол та ін.

5. Кислотно-основне титрування

Як видно з назви методу, сутність його полягає в титруванні кислотами основ або навпаки. У найпростішому випадку, коли взаємодіють сильні основи із сильними кислотами, аналітична реакція зводиться до наступної:



Проте можливості методу значно ширші, і вони поширюються також на визначення слабких кислот і основ, а також солей, які піддаються гідролізу. В останньому випадку титрування можливе тому, що в результаті гідролізу у розчині є вільна кислота або основа. Нейтралізуючи їх ми змінюємо рівновагу гідролізу вправо аж до повного розкладу солі. При цьому кількість витраченого титранту еквівалентна кількості взятої на аналіз солі.

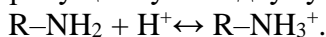
Частіше за все точку еквівалентності визначають за допомогою *індикаторів* — різноманітних органічних речовин, які мають характер кислот і змінюють своє забарвлення залежно від величини pH розчину. Проте відомі індикатори, які мають амфотерні або основні властивості.

Властивості кислотних індикаторів можна пояснити розглянувши наступну рівновагу:



У цьому випадку молекулярна (кислотна) форма $HInd$ відрізняється за забарвленням від йонної (сольової) форми Ind^- . Створюючи кисле середовище ми зміщуємо рівновагу вліво (для фенолфталеїну $HInd$ безбарвний), додаючи лугу — вправо (для фенолфталеїну Ind^- забарвлений в червоний колір).

Для індикаторів типу амфолітів, а також для основних індикаторів характерна присутність аміногрупи $-NH_2$. зміна кольору індикаторів у цьому випадку зумовлена зміщенням рівноваги:



Якщо відома константа дисоціації, то можна розрахувати умови, за яких індикатор змінює своє забарвлення. Покажемо це на прикладі метилоранжу (м.о.), для якого приблизно константа дисоціації дорівнює:

$$K_{ind} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]} = 10^{-4}$$

Оскільки молекулярна форма м.о. забарвлена у червоний колір, а йонна — у жовтий, можна записати:

$$\frac{[H^+] \cdot C_{ж}}{C_{чер}} = 10^{-4} \quad \text{або} \quad \frac{C_{чер}}{C_{ж}} = \frac{[H^+]}{10^{-4}}$$

Саме співвідношення цих кольорів визначає загальний колір у візуальному сприйнятті.

Як відбувається перехід кольорів з одного в інший зі зміною концентрації водневих йонів, видно у таблиці.

$[H^+]$, моль/л	$\frac{C_{чер}}{C_{ж}} = \frac{[H^+]}{10^{-4}}$	Колір розчину
10^{-1}	$\frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 1000:1$	червоний
10^{-2}	$\frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 100:1$	червоний
10^{-3}	$\frac{10^{-3}}{10^{-4}} = 10:1$	червоний з оранжевим відтінком
10^{-4}	$\frac{10^{-4}}{10^{-4}} = 1:1$	оранжевий
10^{-5}	$\frac{10^{-5}}{10^{-4}} = 1:10$	жовтий з оранжевим відтінком
10^{-6} і далі	$\frac{10^{-6}}{10^{-4}} = 1:100$	жовтий

З попереднього розділу видно, що для м. о., а це стосується і інших кислотно-основних індикаторів, при поступовій зміні pH розчину забарвлення індикатора змінюються досить різко. Цей інтервал носить назву інтервалу переходу індикатора. На основі наведеного прикладу можна сказати, що він складає

$$pH = pK_{ind} \pm 1; \text{ тобто для метилоранжу складає } 3-5.$$

Інтервали переходу деяких найбільш вживаних в аналізі індикаторів

індикатор	Інтервал переходу	pT	Кольори
Тимолсиній	1-3	2	червоний-жовтий
Метилоранжевий	3-5	4	червоний-жовтий
Метилчервоний	4-6	5	червоний-жовтий
Лакмус	6-8	7	червоний- синій
Фенолфталеїн	8-10	9	безбарвний-червоний
Тимолфталеїн	9-11	10	безбарвний-синій

Проте, в об'ємному аналізі частіше користуються не інтервалом переходу, а показником титрування pT . pT є те значення pH розчину, за якому відбувається найбільш різка зміна його забарвлення. За допомогою величини pT , визначають pH кінця титрування. pT мають величини, близькі до $pK_{\text{інд}}$, і вони знаходяться в середині інтервалу переходу.

Криві титрування є графічним зображенням зміни pH розчину при поступовому додаванні робочого розчину до певного об'єму розчину, що аналізується. Вони дають уявлення про те, наскільки різко змінюється pH розчину поблизу точки еквівалентності.

Розглянемо побудову кривої титрування у випадку титрування сильною кислотою сильною основою. pH розчину обчислюється за відомими формулами: $pH = -\lg C_{\text{HCl}}$; $pOH = -\lg C_{\text{NaOH}}$; $pH = 14 - pOH$. Для титрування взято 0,1н розчину HCl. Зміною pH за рахунок розведення розчину, що титрується, нехтуємо.

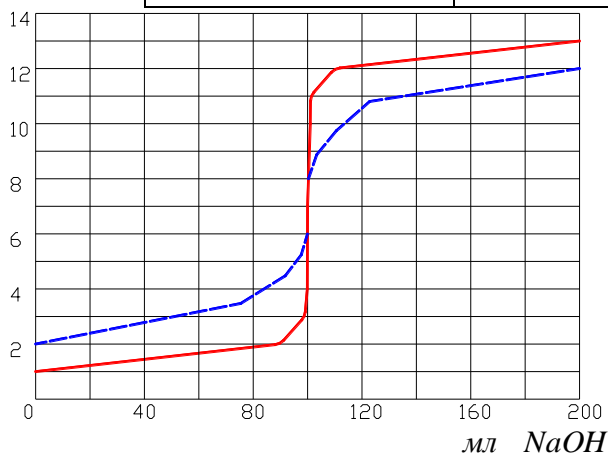
Зрозуміло, що при титруванні більш розведених розчинів титрантом меншої концентрації відповідна крива буде коротшою (синя лінія рис. 1).

Крива титрування слабкої кислоти сильною основою буде мати вигляд, зображений на рис. 2. нижня частина кривої має саме такий вигляд тому, що в результаті реакції утворюється буферна суміш $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$, яка втрачає свою дію лише при надлишку лугу.

При титруванні лугів (слабких основ) сильними кислотами відповідні криві мають перевернутий вигляд.

Дані для побудови кривої титрування сильною кислотою сильною основою

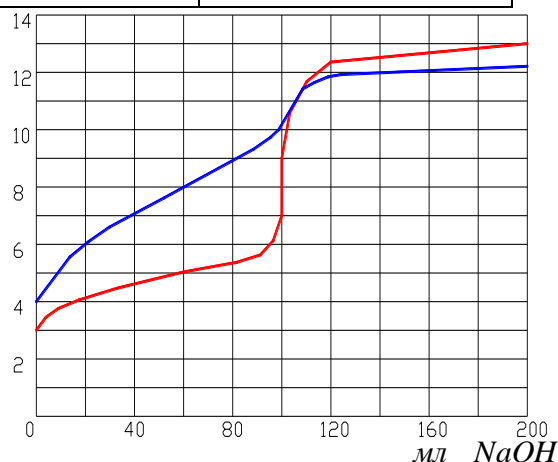
Додано 0,1н розчину NaOH, мл	Електроліт, що визначає pH розчину	pH
0	0,1н HCl	1
90,0	0,01н HCl	2
99,0	0,001н HCl	3
99,9	0,0001н HCl	4
100,0	NaCl	7
100,1	0,0001н NaCl	10
101,0	0,001н NaCl	11
110,0	0,01н NaCl	12
200	0,1н NaCl	13



0.1н HCl

0.01н HCl

Рисунок 1. Криві титрування сильною кислотою сильною основою.



H_3BO_4

0.01н CH_3COOH

Рисунок 2. Криві титрування слабких кислот (CH_3COOH і H_3BO_3) сильною основою (NaOH)

Головне правило при виборі найбільш придатного для титрування індикатора таке: pT індикатора повинно бути як найближче до точки еквівалентності (а це точка перегину на кривій титрування), або, принаймні, інтервал переходу індикатора повинен входити на круту ділянку кривої.

Так, в першому випадку (рис 1) найкращим індикатором буде нейтральний червоний або лакмус ($pT=7$). З невеличкою похибкою, проте, можна використовувати і метиловий оранжевий ($pT=4$) і фенолфталеїн ($pT=9$), однак ні в якому разі не можна брати тимол синій ($pT=2$), чи тимолфталеїн ($pT=10$), бо їх інтервал переходу не захоплює круту ділянку кривої.

МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

1. Загальна характеристика редоксметрії;
2. Індикатори редоксметрії;
3. Методи окисно-відновної титриметрії.

1. Загальна характеристика редоксметрії

Методи окисно-відновного титрування або редоксметрія ґрунтуються на реакціях окиснення – відновлення між стандартною і речовиною, що визначають.

Окисно-відновні реакції – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

Окиснення – це процес віддачі електронів атомом, молекулою або йоном. Атоми, молекули або йони, які віддають електрони, називаються відновниками (Red_1), під час цього процесу вони окиснюються до Ox_1 .

Відновлення – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або йоном. Атоми, молекули або йони, що приєднують електрони, називаються окисниками (Ox_2), внаслідок цього вони відновлюються до Red_2 . Кожну окисно-відновну реакцію можна описати як суму двох напівреакцій – реакції окиснення відновника та реакції відновлення окисника:



Таким чином, в окисно-відновних реакціях приймають участь дві редокс-пари: $\text{Ox}_2 \mid \text{Red}_1$ і $\text{Ox}_1 \mid \text{Red}_2$.

До методів окисно-відновного титрування відносяться такі методи, кінцеві стадії яких завершуються реакціями окиснення-відновлення.

Всі редокс-методи класифікують залежно характеру основного титранту, що застосовують у конкретному випадку титрування. Якщо титрантом є окисник, то така група редокс-методів називається **оксидиметрією** (лат. oxidation – окиснення); якщо титрант – відновник, то методи називаються **редуктометрією** (лат. reduction – відновлення).

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників. До таких методів відносяться: перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, хроматометрія і інші.

Редуктометрія – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників. Наприклад, йодометрія, аскорбінометрія, фериметрія та ін.

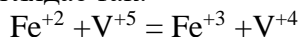
За допомогою стандартних розчинів окисників і відновників можна визначати і речовини, які не мають окисно-відновних властивостей, але осаджуються у вигляді нерозчинних сполук при дії окисників чи відновників. Визначення таких речовин засноване на попередньому їх осадженні і наступному титруванні йонів, зв'язаних в осад, або надлишку окисника чи відновника, які не вступили в реакцію. Прикладом може бути визначення кальцій лактату, чи кальцій глюконату перманганатометричним методом.

Процеси окисно-відновного титрування можна представити графічно у вигляді кривої титрування, що відображає зміну окисно-відновного потенціалу E розчину, що титрується, у міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину окисника або відновника.

Зміна концентрації компонентів, що реагують, і залежна від неї зміна потенціалу в процесі окисно-відновного титрування може бути вивчена експериментально, а в ряді випадків розрахована на основі формули Нерста.

У випадку експериментального визначення у розчин, що титрується, занурюють платиновий електрод і з'єднують через сольовий місток з нормальним водневим електродом. За допомогою бюретки вимірюють об'єм титранта, а користуючись включеним у водневий місток потенціометром — окисно-відновний потенціал системи E_x . Побудована на основі цих даних графічна залежність і є кривою титрування даного методу оксидиметрії.

Розрахунковий спосіб побудови кривих титрування пояснимо на прикладі титрування заліза (II) ванадатом. Схематично цей процес виглядає так:



Значення відповідних нормальних редокспотенціалів таке:

$$E_{0Fe^{+3}/Fe^{+2}}^I = 0,77 \text{ В}$$

$$E_{0V^{+5}/V^{+4}}^{II} = 1,20 \text{ В}$$

На самому початку титрування у розчині висока концентрація Fe^{+2} тому потенціал системи буде низький (таблиця). Згідно з формулою Нернста,

$$E_x^I = 0,77 + 0,059 \lg [Fe^{+3}] / [Fe^{+2}]$$

зі збільшенням $[Fe^{+2}]$, потенціал буде поступово підвищуватись (позиції 2-6 таблиці). Поблизу точки еквівалентності (7), як і під час кислотно-основного титрування, зміна концентрації стає більш різкою оскільки додавання невеликої кількості V^{+5} призводить до окиснення залишку Fe^{+2} і різкого зростання співвідношення $[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}]$.

Титрування 100 мл 0,1н р-ну $FeSO_4$ в 10н H_2SO_4 розчином NH_4VO_3

№	Додано 0,1н р-ну NH_4VO_3 , мл	Відношення концентрації іонів, що визначають потенціал системи	Потенціал $E_x^{II} = E_0^{II} + 0,059 \lg [V^{+5}] / [V^{+4}]$, В
1*	0	$[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = 0,01 / 100 = 10^{-4}$	$0,77 + 0,059 \cdot \lg 10^{-4} = 0,53$
2	1	$[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = 1 / 100 = 10^{-2}$	$0,77 + 0,059 \cdot \lg 10^{-2} = 0,65$
3	9	$[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = 9 / 91 = 10^{-1}$	$0,77 + 0,059 \cdot \lg 10^{-1} = 0,71$
4	50	$[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = 50 / 50 = 1$	$0,77 + 0,059 \cdot \lg 1 = 0,577$
5	91	$[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = 91 / 9 = 10$	$0,77 + 0,059 \cdot \lg 10 = 0,83$
6	99	$[Fe^{+3}] / [Fe^{+2}] = 99 / 1 = 10^2$	$0,77 + 0,059 \cdot \lg 10^2 = 0,89$
7**	100	$[V^{+5}] / [V^{+4}] = [Fe^{+2}] / [Fe^{+3}]$	$\frac{E_0^I + E_0^{II}}{2} = \frac{0,77 + 1,20}{2} = 0,99$
8	101	$[V^{+5}] / [V^{+4}] = 1 / 100 = 10^{-2}$	$1,20 + 0,059 \cdot \lg 10^{-2} = 1,08$
9	110	$[V^{+5}] / [V^{+4}] = 10 / 110 = 10^{-1}$	$1,20 + 0,059 \cdot \lg 10^{-1} = 1,14$
10	200	$[V^{+5}] / [V^{+4}] = 100 / 100 = 1$	$1,20 + 0,059 \cdot \lg 1 = 1,20$

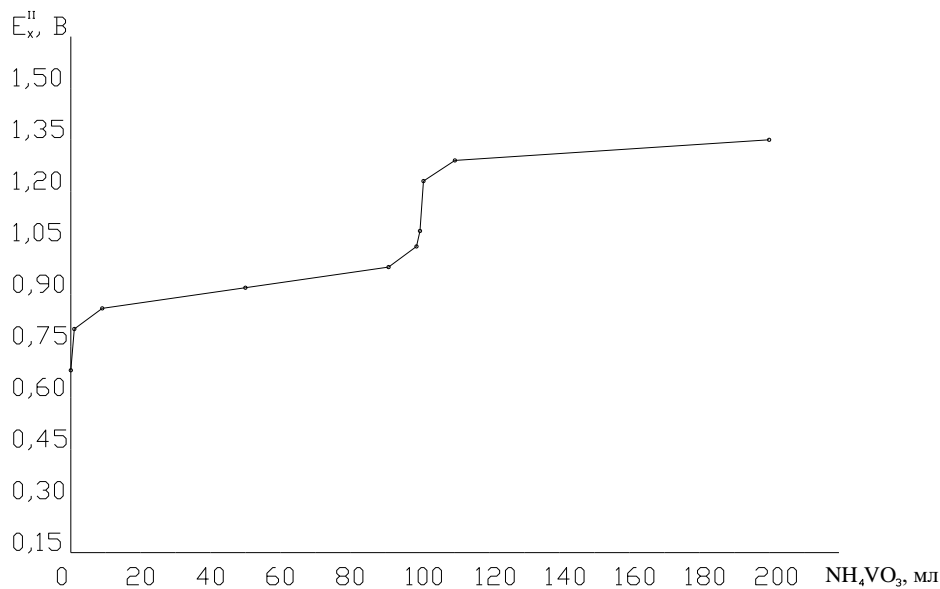
*На початку титрування умовно прийнято, що в розчині солі Феруму (II) міститься 0,01% Феруму (III). **Точка еквівалентності.

Після точки еквівалентності потенціал продовжує змінюватись спочатку більш різко (позиція 8), потім все менше (9, 10). Це пов'язано з тим, що спочатку з'являється помітний надлишок V^{+5} , тому на невеликому діапазоні збільшення об'єму титранта збільшується співвідношення $[V^{+5}] / [V^{+4}]$, що призводить до збільшення потенціалу

$$E_x^{II} = E_0^{II} + 0,059 \lg [V^{+5}] / [V^{+4}].$$

Подальше додавання надлишку розчину V^{+5} не приводить до швидкого росту потенціалу.

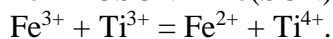
На рисунку наведена крива титрування редоксометрії, яка побудована на основі даних таблиці. Для неї притаманний помітний стрибок редокс-потенціалу системи. Це дозволяє, по-перше, зробити висновок про можливість практичного застосування цього методу, по-друге, вибрати придатний для його здійснення індикатор.



Крива титрування FeSO_4 в $10\text{N H}_2\text{SO}_4$ розчином NH_4VO_3 .

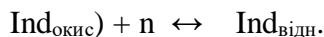
2. Індикатори редоксметрії

За аналогією до кислотно-основних індикаторів найкращими окисно-відновними індикаторами повинні бути речовини, окисно-відновний потенціал і забарвлення яких змінюються поблизу точки еквівалентності. Такі індикатори відомі. Однак більшість таких індикаторів мають суттєві недоліки. Так, потенціал індикатора змінюється не тільки залежно від потенціалу системи (що б було ідеально), але і від рН розчину. Іноді зміна забарвлення відбувається досить повільно або утворюються різноманітні проміжні сполуки. Тому у багатьох методах оксидиметрії у якості індикаторів застосовують специфічні реактиви. У цих випадках в кінці титрування відбувається зміна забарвлення (частіш за все виникнення або зникнення його) в зв'язку з надлишком робочого розчину. Так, у випадку титрування заліза (III) відновником TiCl_3 у присутності роданіду зникнення в розчині Fe^{+3} призводить до зникнення червоного забарвлення розчину:



До групи специфічних індикаторів належать KMnO_4 у перманганометрії та крохмаль у йодометрії. Специфічні індикатори застосовують лише у даному методі і не придатні до інших титрувань.

Індикатори, що змінюють своє забарвлення залежно від редокс-потенціалу розчину, характеризуються рівновагою окисленої форми ($\text{Ind}_{\text{окис}}$) і відновленої форми ($\text{Ind}_{\text{відн}}$), що мають різні забарвлення

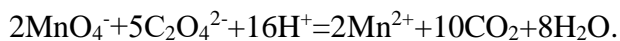


Перед титруванням до розчину приливають невелику кількість індикатора, тоді як у розчині присутня значна кількість реагуючих речовин (речовина, що визначається і продукти реакції з робочим розчином). Таким чином, редокс-потенціалу розчину визначається цими речовинами, і в залежності від нього змінюється вищенаведений стан рівноваги індикатора. Тут важливо щоб редокс-потенціал був як найближче до точки еквівалентності, або, принаймні виходив на вертикальну частину кривої титрування. Так, для описаного вище титрування заліза (II) ванадатом амонію найбільш придатна фенілантрапінова кислота (речовина-похідна дифеніламіну) редокс-потенціал якої дорівнює +1,08 В. Відновлена форма цього індикатора безбарвна, окислена забарвлена у червоно-фіолетовий колір. З інших індикаторів цього типу слід згадати дифеніламін ($E_{\text{інд}} = 0,76$ В), варіаміновий блакитний ($E_{\text{інд}} = 0,6$ В), метиловий синій ($E_{\text{інд}} = 0,53$ В), та інші.

3. Методи окисно-відновної титриметрії

Залежно від використаної реакції методи окисно-відновної титриметрії поділяють на перманганометрію, хроматометрію, йодометрію, цериметрію та інші.

Перманганометрія. У перманганометрії застосовують у якості титранта (робочого розчину) – 0,05; 0,1н розчини KMnO_4 . Стандартизують розчини після приготування та відстоювання (10 діб) за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (первинний стандарт):



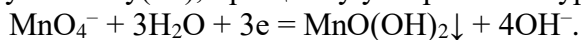
Йони MnO_4^- є сильним окисником. Окислення можна проводити в кислому, нейтральному або лужному середовищах. В сильнокислому розчині манган(VII) в складі KMnO_4 відновлюється до Mn^{2+} :



Молярна маса еквівалента калій перманганату дорівнює:

$$M_E(1/5 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,03/5 = 31,61 \text{ г}.$$

Під час окиснення в нейтральному або лужному середовищі йон мангану(VII) відновлюється до йону мангану(IV), при цьому утворюється бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Отже, величина молярної маси еквівалента калій перманганату дорівнює: $M_E(1/3 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3 = 158,03/3 = 52,68 \text{ г}.$

Стандартний потенціал пари $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$ вищий від $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,59 \text{ В}$. Це означає, що окислювальна здатність перманганату в кислому середовищі є значно вищою, ніж в лужному. Крім того, під час титрування в кислому середовищі утворюються майже безбарвні йони Mn^{2+} , а в лужному середовищі темно-бурий осад дуже заважає фіксуванню точки стехіометричності. Тому в титриметрії використовують KMnO_4 як окисник переважно в кислому середовищі. Індикатори не використовують, оскільки точку стехіометричності можна зафіксувати за зміною кольору самого калій перманганату. Більшість визначень проводять у присутності 1 M H_2SO_4 . За наявності хлороводневої кислоти (або хлоридів) можливе окиснення хлорид-іонів перманганатом. Для зменшення дії спряженого окиснення хлорид-іонів додають солі Mn^{2+} . Нітратна кислота непридатна, оскільки також може спричинити ряд побічних процесів.

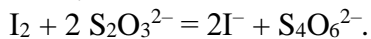
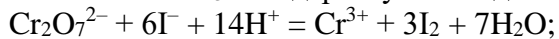
Хроматометрія. У хроматометрії як робочий розчин використовують $0,05$ і $0,1 \text{ n}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ є первинним стандартом, тому його робочі розчини не стандартизують. Стандартний потенціал пари $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = +1,35 \text{ В}$, тобто окиснююча здатність $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ трішки менша, ніж у MnO_4^- , але з його допомогою визначають тільки відновники.



Індикатори хроматометрії – дифеніламін, фенілантранілова кислота.

Йодометрія. Робочі розчини у йодометрії I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Розчин I_2 стандартизують за допомогою титрованого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ стандартизують за допомогою первинного стандарту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Стандартний потенціал пари $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,53 \text{ В}$, що свідчить про значно слабші окисні властивості I_2 . Однак йони I^- виявляють значну відновну здатність. Тому за допомогою цієї системи можна визначити як окисники, так і відновники.

У йодометрії застосовують специфічний індикатор на I_2 – крохмаль, який додають у кінці титрування, коли розчин набуває солом'яно-жовтого кольору, так як великі кількості йоду руйнують крохмаль. Титрування йоду $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводять на холоді, так як нагрівання може привести до часткової втрати йоду внаслідок випаровування, а також нагрівання зменшує чутливість йодокрохмальної реакції.

За допомогою методу йодометрії можна визначити такі речовини:

- відновники: As (III), Sb (III), Sn (II), H_2S , їх титрують безпосередньо розчином I_2 .
- окисники визначають замісним титруванням – додають KI , I_2 який утворився, відтитрують $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- органічні речовини визначають зворотним титруванням: формальдегід, цукри, ацетон, спирти та інше.

Визначення проводять у лужному розчині, надлишок I_2 відтитрують після підкислення.

ОСАДЖУВАЛЬНІ ТА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

1. Загальна характеристика методів осадження;
2. Аргентометрія;
3. Застосування комплексонів в аналізі;
4. Індикатори комплексометрії;
5. Підбір умов для титрування йонів металів.

1. Загальна характеристика методів осадження

Титриметричні методи осадження базуються на використанні при титруванні реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук.

До розчину досліджуваної речовини додають еквівалентну кількість осаджувача у вигляді стандартного розчину.

Реакції в осаджувальному титруванні повинні відповідати таким вимогам:

- утворений осад повинен бути практично нерозчинним ($DP \leq 10^{-10}$ – 10^{-12});
- реакція осадження повинна відбуватись швидко, кількісно, стехіометрично, без утворення пересичених розчинів;
- в процесі осадження не повинні відбуватись реакції співосадження.

Поблизу точки еквівалентності додавати титрант потрібно повільно та інтенсивно перемішувати розчин для усунення впливу адсорбції.

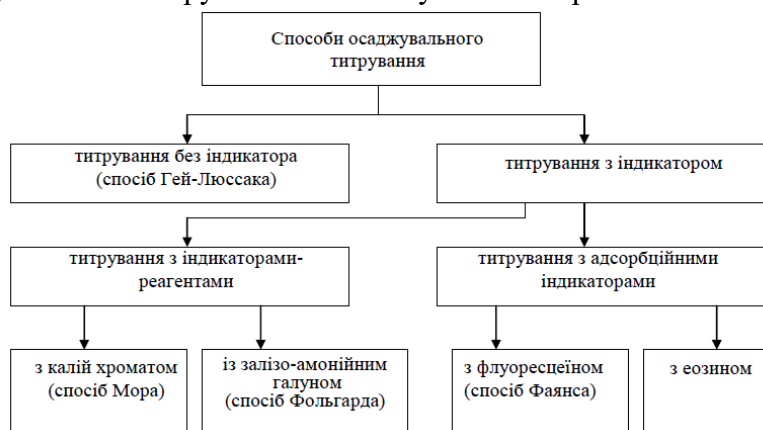
Реакції осадження доволі рідко використовують для прямого титрування. Під час утворення осадів часто спостерігають явище адсорбції робочого розчину, яке заважає точному встановленню точки еквівалентності. Осад, що випадає, заважає спостереженню за забарвленням індикатора.

Серед титриметричних методів осадження найбільше значення мають аргентометрія, роданометрія, меркурометрія. Найбільш часто застосовують титрування солями аргентуму (аргентометрія) і солями радонідної кислоти (радонометрія). Ці методи дають можливість встановити вміст галогенід-йонів та деяких інших аніонів. Вони ж дозволяють визначати вміст аргентуму в його мінералах та сплавах.

В методах осаджувального титрування для визначення кінцевої точки титрування застосовують індикатори–реагенти та адсорбційні індикатори: осаджувальні – (K_2CrO_4); адсорбовані на осаді, що утворюється, (флуоресцеїн, еозин); комплексоутворюючі (напр.: $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$ (червоний)).

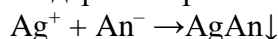
Індикатори–реагенти, так як і речовини, що визначають, вступають в реакції з титрантом з утворенням осадів чи розчинних забарвлених сполук, забарвлення яких інакше, ніж забарвлення основного осаду чи розчину. Крім забарвлення, осад повинен мати більшу розчинність, ніж основний осад.

В методах осаджувального титрування застосовують такі прийоми:



2. Аргентометрія

Метод заснований на застосуванні стандартного розчину аргентум нітрату як осаджувача:



Метод застосовується головним чином для кількісного визначення галогенід-іонів, а також для визначення йонів Аргентуму. У цьому випадку робочим розчином є титрований розчин $NaCl$ чи KCl . Якщо робочим розчином є розчин $AgNO_3$, то застосовують цей розчин з концентрацією

$c=0,1$ моль/дм³ або $c=0,05$ моль/дм³. Розчин AgNO₃ є вторинним стандартним розчином (готується не за наважкою, бо кристалічний AgNO₃ не відповідає вимогам до первинних стандартів). Стандартизується робочий розчин за хімічно чистими NaCl та KCl. Під дією світла AgNO₃ розкладається.

Метод Мора. Титрантом методу є розчин AgNO₃, $c=0,05$ моль/дм³ або $c=0,1$ моль/дм³. Індикатором є розчин K₂CrO₄. Його застосування базується на тому, що під час титрування хлорид-йонів у присутності CrO₄²⁻ в першу чергу будуть осаджуватись йони Cl⁻. $DP(AgCl)=1,78 \cdot 10^{-10}$, $S(AgCl)=1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Після повного осадження хлорид-йонів надлишкова крапля розчину AgNO₃ викликає утворення цегляно-червоного осаду Ag₂CrO₄. $DP(Ag_2CrO_4)=2,1 \cdot 10^{-12}$; $S(Ag_2CrO_4)=8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Метод Мора має ряд суттєвих недоліків:

1. Цей метод можна застосувати тільки для визначення хлоридів і бромідів і непридатний для визначення йодидів і роданідів, оскільки в процесі титрування утворюються колоїдні системи і адсорбуються сторонні йони, що унеможлиблює встановлення кінцевої точки титрування.

2. Метод не можна застосовувати в кислих і сильно лужних середовищах. У кислому середовищі хромат переходить в дихромат, який утворює з Ag⁺ червоний осад, що розчиняється в кислоті. У сильнолужному розчині утворюється Ag₂O і AgOH. Тому рН середовища під час титрування повинен бути не менше 6,5 і не більше 10. У присутності солей амонію рН розчину повинен бути 6,5-7,2.

3. Йони Hg²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺ й інші, які утворюють з хромат-йонами осади хроматів, заважають визначенню за методом Мора.

4. За методом Мора не можна титрувати забарвлені розчини, що маскують забарвлення аргентум хромату в точці еквівалентності.

5. Титруванню за методом Мора заважають аніони (S²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻ та ін.), які утворюють з аргентум-йонами малорозчинні сполуки.

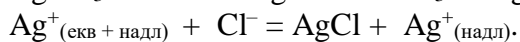
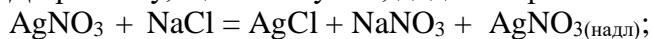
6. У цьому методі суттєвою є індикаторна помилка, тому що розчин свідомо перетитровують.

Метод Фаянса-Ходакова. Метод заснований на прямому титруванні галогенів дів стандартним розчином AgNO₃ у присутності адсорбційних індикаторів – флуоресцеїну, еозину та ін. Аніони цих індикаторів адсорбуються на поверхні осадів галогенідів Аргентуму, що утворюються, поблизу точки еквівалентності, що призводить до зміни забарвлення суміші, яку титрують, і дозволяє фіксувати кінцеву точку титрування.

Титрування хлоридів у присутності флуоресцеїну проводять у нейтральному середовищі. За низьких значень рН флуоресцеїн, будучи кислотою HInd, слабо дисоціює, концентрація Ind–незначна, а вони і обумовлюють забарвлення. У лужному середовищі осаджується Ag₂O. При застосуванні індикатора еозину титрують у слабо кислому середовищі.

Метод Фольгарда. Іноді необхідно визначати концентрацію хлоридів в кислих розчинах. У цьому випадку титрування ведуть за методом залишків (зворотнє титрування). Цей метод називають методом Фольгарда або роданометрією.

До розчину, що аналізують, додають фіксований надлишок аргентум нітрату



Надлишкову кількість йонів аргентуму титрують другим робочим розчином, а саме розчином калій роданіду. Відбувається наступна реакція:



У якості індикатора застосовують розчин Fe³⁺, для приготування якого використовують нітрат або залізни галуни. Після точки еквівалентності з'являється надлишок роданід-йонів, які з Fe³⁺ утворюють забарвлений в червоний колір комплекс.

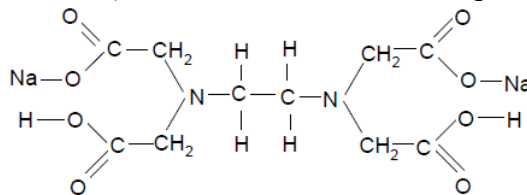
Титрування залишку аргентум нітрату роданідом у присутності осаду аргентум хлориду викликає деякі труднощі. Порівняння відповідних величин добутків розчинності $DP_{AgCl} = 10^{-12}$ показує, що надлишок роданіду, хоча й повільно, може реагувати з осадом AgCl. Тому в особливо точному аналізі осад перед титруванням відфільтровують.

3. Застосування комплексонів в аналізі

У хімічному аналізі із середини 50-х років минулого століття широко застосовують нову групу органічних реактивів, яка часто об'єднується спільною назвою “комплексони”.

Комплексиони – це похідні імінодіоцтової кислоти: HOOC-CH₂-NH-CH₂-COOH.

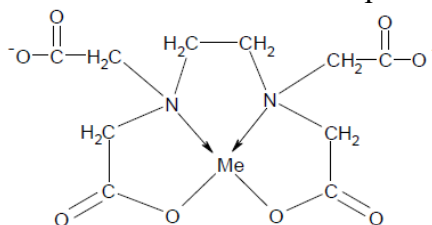
Найцікавішими і перспективними сполуками цього типу є органічні сполуки, які утворюють з йонами більшості металів розчинні у воді комплекси, що використовують в методі комплексонометричного титрування. Розділ титриметрії, в якому в якості титрантів використовуються комплексиони, одержав назву комплексонометрії (хелатометрії). Найбільш вивченим є застосування етилендіамінотетраацетатної кислоти (скорочено ЕДТА) та її похідних. Вільна кислота мало розчинна у воді, тому зазвичай використовують її динатрієву сіль, яку називають комплексон (III) або трилон Б (звідси іноді вживається термін трилонометрія):



Схематично молекулу трилону Б позначають як Na₂H₂Y.

Багато йонів металів здатні заміщати атоми гідрогену карбоксильних груп ЕДТА за кислотно-основним механізмом, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з нітрогеном аміногрупи за донорно-акцепторним механізмом. Внаслідок цього утворюються досить стійкі сполуки, що містять декілька п'ятичленних циклів.

Будову комплексу з іонами металів можна схематично представити таким чином:



Важливо, що комплекси ЕДТА із елементами II А групи (крім берилію), алюмінієм, ферумомом, купрумом, рідкісно-земельними металами, цирконієм і багатьма іншими елементами дуже стійкі. Особливо важливо, що із самими різноманітними металами за певних умов завжди утворюються комплекси зі талою стехіометрією, у яких відношення металу та ліганду дорівнює 1:1.

Ще до 70-х років були розроблені методи визначення майже усіх металів за допомогою ЕДТА та інших комплексонів.

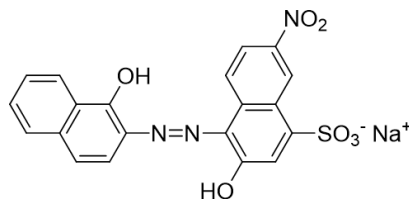
Комплексон III відповідає вимогам, що висуваються до стандартної речовини. Тому його робочий розчин може бути приготований за наважкою. Для її розрахунку зручно користуватись брутто-формулою C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂·2H₂O, причому молярна маса еквіваленту рівна половині молярної маси сполуки.

4. Індикатори комплексонометрії

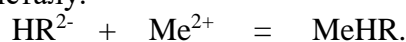
Розрізняють дві групи індикаторів комплексонометрії.

А. Специфічні індикатори, які реагують з певним металом. Так, Fe³⁺ можна титрувати ЕДТА за рН = 2, використовуючи у якості індикатора реактиви, що утворюють забарвлені сполуки з Fe³⁺ (саліцилати, роданіди та інші).

Б. Метало-хромні індикатори – органічні речовини, які мають власне забарвлення і утворюють забарвлені сполуки з металами. Принцип їх дії покажемо на прикладі найбільш поширеного індикатора – еріохрому чорного Т. Формула зображена на рисунку.



В діапазоні рН = 7–12 у водному розчині він має синій колір. Комплекси з металами (Me) забарвлені у червоний колір. Під час титрування відбуваються наступні процеси. Еріохром чорний, азобарвник з двома фенольними групами в означеному діапазоні рН можна зобразити як HR²⁻, реагує з двохзарядним катіоном металу:



синій безбарвний червоний

При доливанні розчину ЕДТА під час титрування остання утворює з металом більш стійкий комплекс, витісняючи метал із його сполуки з індикатором:



червоний безбарвний безбарвний синій

Отже, титрування слід проводити до появи синього забарвлення розчину.

З інших металохромних індикаторів слід згадати мурексид, пірокатехіновий, кселеноловий оранжевий. Вони дають можливість проводити титрування в усіх середовищах – від сильноокислої (кселеноловий оранжевий) до сильно лужної (мурексид).

5. Підбір умов для титрування йонів металів

Відомі багаточисленні методи титрування майже усіх металів, які утворюють комплекси з ЕДТА. Але для їх титрування треба підбирати відповідні умови. Так, Zr^{4+} , V^{3+} та інші високозарядні йони утворюють комплекси і титруються у кислому середовищі. Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} та інші двохзарядні йони утворюють менш стійкі комплекси і титруються у слабо лужному середовищі. Ще менш міцні комплекси утворюють лужноземельні метали і магній, які титруються у лужному середовищі.

Отже, зв'язування металу у комплекс підсилюється з ростом рН. Однак не можна занадто сильно підвищувати рН, оскільки ще до початку титрування випаде осад гідроксиду металу. З іншого боку слід враховувати той факт, що індикатор за вибраного рН повинен утворювати комплекс з даним металом, але не занадто міцний – не більш міцний, ніж комплекс металу з ЕДТА. Інакше відбувається “блокування” індикатора, і він не змінить забарвлення поблизу точки еквівалентності.

З вище сказаного випливає можливість визначення декількох катіонів за їх спільної присутності шляхом регулювання кислотності розчину. Так, Zr^{4+} можна титрувати у присутності майже всіх елементів в середовищі 2Н соляної кислоти; Fe^{3+} , V^{3+} , Th^{4+} – за рН = 2-3 у присутності будь-яких двохвалентних елементів; цинк, кремній, свинець та ін. – за рН = 7 у присутності кальцію та магнію і т.д.

Для титрування Ca^{2+} і Mg^{2+} у суміші використовують той факт, що розчинність магній гідроксиду доволі мала. Комплекс Mg^{2+} з ЕДТА розкладається їдким лугом, при цьому виділяється гідроксид магнію, в той час як комплекс Ca^{2+} з ЕДТА є стійким за цих умов. Тому важливо діяти, наприклад, таким чином. За рН = 10 (в середовищі аміачного буфера) титрують сумарно кальцію і магнію. До іншої частини досліджуваного розчину додають їдкий луг (без карбонатів!) і після осадження гідроксиду магнію титрують кальцій.

Інша можливість визначення катіонів за їх спільної присутності полягає в застосуванні маскуючих засобів. Суть цього методу титрування полягає в тому, що один або група металів зв'язуються у комплекси, більш міцні, ніж з ЕДТА. Так, Al і Ti, які заважають титруванню рідкісноземельних металів, можна замаскувати, зв'язавши їх у міцний комплекс з пірокатехіном. Р.з.е., а також індій і свинець, можна титрувати у присутності цинку, міді, кадмію, кобальту та інших металів, якщо ці останні зв'язати в міцні комплекси ціанідом калію. Титруванню цинку, кадмію і т.д. заважає ртуть (II), але її легко замаскувати за допомогою йоду.

Іноді застосовують інший прийом маскування. Так, в суміші цинку і кадмію спочатку титрують суму металів. Потім додають диетилдитіокарбонат натрію. Він не руйнує комплекс цинку з ЕДТА, але повністю руйнує комплекс кадмію з ЕДТА, переводячи Cd в осад – диетилдитіокарбонат кадмію. В результаті звільняється ЕДТА в кількості, еквівалентній кадмію, яку титрують, наприклад, робочим розчином солі цинку.

Нарешті, крім підбору кислотності середовища і маскування, зрозуміло, застосовують звичні способи відділення йонів, що заважають осадженням або екстракцією.

Зважаючи на велику кількість маскуючих засобів, екстрагентів, можливість маневрування рН середовища, кількість методик комплексонометричного визначення катіонів металів у різних комбінаціях дуже велика. Вони розроблені майже для усіх металів.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Характеристика фізико-хімічних методів аналізу;
2. Кондуктометрія;
3. Потенціометрія;
4. Вольтамперометрія.

1. Характеристика фізико-хімічних методів аналізу

Фізико-хімічні, або інструментальні, методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні за допомогою приладів (інструментів) певних фізичних властивостей та параметрів системи, які виникають або змінюються в ході виконання аналітичної реакції.

Бурхливий розвиток фізико-хімічних методів аналізу викликаний тим, що класичні методи хімічного аналізу – гравіметрія, титриметрія – не в змозі задовольнити чисельні вимоги галузей промисловості: хімічної, фармацевтичної, металургійної, напівпровідникової, атомної та ін., які вимагають підвищення чутливості методів до 10^{-8} - $10^{-9}\%$, їх селективності та експресності. Це дозволяє управляти технологічним процесом за даними хімічного аналізу, а також виконувати його в автоматичному режимі і дистанційно.

Ряд сучасних фізико-хімічних методів аналізу дозволяють одночасно водній і тій же пробі виконувати як якісний, так і кількісний аналіз компонентів. Точність аналізу сучасних фізико-хімічних методів порівнювана з точністю класичних методів, а в деяких випадках, наприклад, в кулонометрії – істотно вища.

Порівняно з класичними фізико-хімічними або інструментальними методами аналізу мають ряд переваг: високу чутливість, селективність, експресність, об'єктивність, можливість автоматизації та комп'ютеризації процесу аналізу.

До недоліків деяких фізико-хімічних методів аналізу слід віднести дорожнечу приладів, що використовуються, необхідність використання еталонів. Тому класичні методи аналізу, як і раніше, не втратили свого значення і їх застосовують там, де немає обмежень у швидкості виконання аналізу, де потрібна висока його точність при великому вмісті аналізу.

Класифікація фізико-хімічних методів аналізу. В основу класифікації фізико-хімічних методів аналізу покладена природа вимірюваного фізичного параметра аналізу, величина якого є функцією кількості речовини. Відповідно до цього всі фізико-хімічні методи поділяють на три великі групи: · електрохімічні; · оптичні; · хроматографічні.

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на залежності електричних параметрів: сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики – від концентрації досліджуваної речовини в розчині.

Оптичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні параметрів, що характеризують взаємодію електромагнітного випромінювання з речовинами: інтенсивність випромінювання збуджених атомів, поглинання монохроматичного випромінювання, показника заломлення світла, кута обертання площини поляризованого променя світла тощо. Всі ці параметри є функцією концентрації речовини в аналізованому об'єкті.

Хроматографічні методи – це методи розділення однорідних багатокомпонентних сумішей на окремі компоненти сорбційними методами в динамічних умовах. У цих умовах компоненти суміші розподіляються між двома фазами – рухомою і нерухомою. Розподіл компонентів оснований на відмінності їх коефіцієнтів розподілу між рухомою і нерухомою фазами, що призводить до різних швидкостей перенесення цих компонентів з нерухомої фази у рухому. Після розділення суміші компоненти ідентифікують і визначають різними методами аналізу.

2. Кондуктометрія

Відповідно до рекомендацій ІЮПАК всі електрохімічні методи аналізу поділяються на дві великі групи: ·

- методи без перебігу електрохімічних реакцій на електродах електрохімічної комірки: кондуктометрія з використанням струмів низьких (50-10000 Гц) і високих частот (більше 1 МГц); ·
- методи з перебігом електрохімічних реакцій на електродах електрохімічної комірки: потенціометрія (за відсутності струму), кулонометрія і вольтамперометрія (під дією струму).

Кондуктометрія (кондуктометричний метод аналізу) базується на використанні залежності електричної провідності розчинів електролітів від їх концентрації.

Під дією зовнішнього електричного поля йони електроліту спрямовано переміщуються у розчині і обумовлюють електричну провідність розчину. Електрична провідність розчину L виникає внаслідок дисоціації розчиненої речовини і міграції йонів в результаті дії зовнішнього джерела напруги. Участь в електричній провідності розчинів беруть обидва види йонів – катіони та аніони, що переміщуються в електричному полі в протилежних напрямках, оскільки мають протилежні заряди. Йони, що рухаються у розчині, зазнають гальмуючої дії з боку молекул розчинника і протилежно заряджених йонів, які їх оточують. В результаті виникає електричний опір розчину електроліту R .

Величина L , обернена електричному опору, одержала назву електричної провідності:

$$L = 1/R.$$

Одиницею вимірювання електричної провідності є сіменс (См):

$$1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}.$$

Величина, обернена питомому електричному опору, отримала назву питомої електричної провідності (χ):

$$\chi = 1/\rho.$$

Одиницею виміру χ є $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

У кондуктометричному методі аналізу вимірюваною величиною є питома електрична провідність, оскільки цей параметр безпосередньо пов'язаний з концентрацією у розчині наступним співвідношенням:

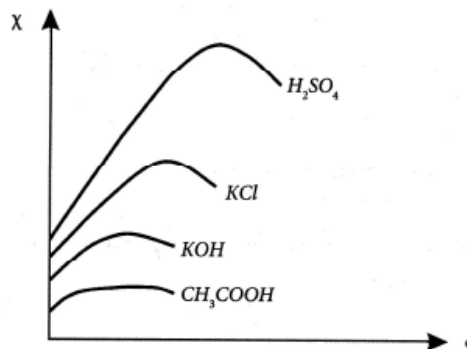
$$\chi = \sum \frac{u_i \cdot F \cdot c_i}{1000},$$

де u_i – абсолютна рухливість i -го йона, тобто швидкість переміщення йона в електричному полі за напруги 1 В/см;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

c – концентрація i -го йона, моль/дм³.

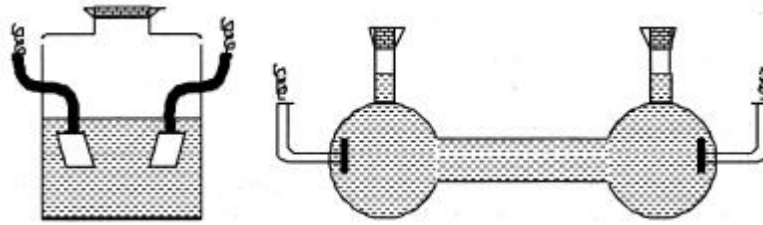
Питома електрична провідність електролітів зростає із зростанням концентрації розчину до деякої межі, проходить через максимум і починає зменшуватися. Це пов'язано з тим, що із зростанням концентрації збільшується міжйонна взаємодія і зменшується ступінь йонізації слабких електролітів. Вплив цих ефектів на електричну провідність стає сильнішим, ніж загальне збільшення концентрації йонів в розчині, що і призводить до зниження питомої електричної провідності розчинів електролітів. На рисунку наведено приклади залежності χ від концентрації c .



Залежність питомої електричної провідності χ від концентрації розчину c .

В кондуктометричному аналізі використовують лише ту концентраційну область, де є лінійна залежність між концентрацією й електричною провідністю розчину.

Вимірювання електричної провідності розчинів електролітів проводять в кондуктометричних комірках, які являють собою скляну посудину з жорстко закріпленими електродами, виготовленими переважно з платини. Конструкції найтипівіших кондуктометричних комірок представлені на рисунку.



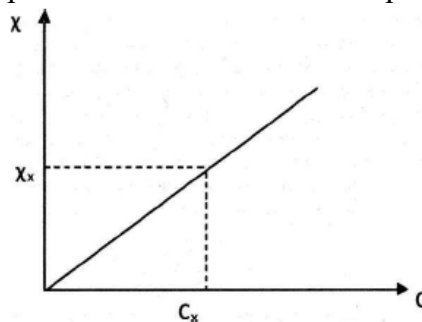
Конструкції кондуктометричних комірок.

Прилади для вимірювання електричної провідності називають кондуктометрами. Вимірювання електричного опору в кондуктометрах проводять з використанням електричного моста змінного струму. Ряд кондуктометрів мають цифрову шкалу, проградуєвану безпосередньо в одиницях питомої електричної провідності, інші вимірюють електричний опір R аналізованого розчину.

Кондуктометричні методи аналізу поділяють на два види:

- пряма кондуктометрія;
- кондуктометричне титрування.

Пряма кондуктометрія. Метод прямої кондуктометрії оснований на безпосередньому визначенні концентрації розчину електроліту за виміряною величиною питомої електричної провідності χ . Для цього використовують підготовлений градуувальний графік залежності питомої електричної провідності аналізованого розчину електроліту від концентрації. Для побудови графіка використовують стандартні розчини даного електроліту. Вимірювання питомої електричної провідності електроліту з невідомою концентрацією проводять в тих же умовах, що і під час побудови градуувального графіка. Приклад визначення концентрації показаний на рисунку.

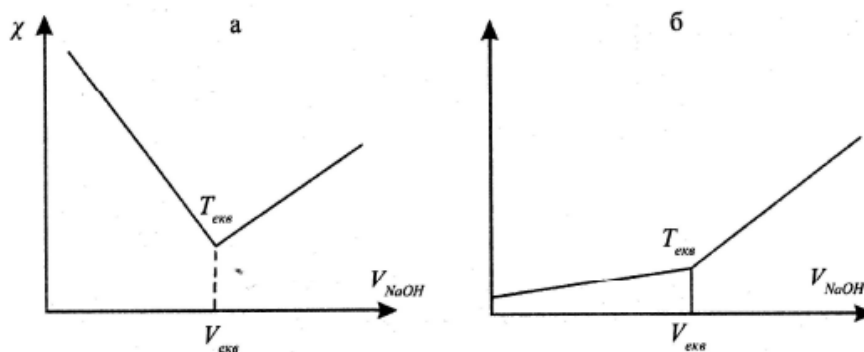


Градуувальний графік для кондуктометричного визначення концентрації розчину.

Через неселективність метод прямої кондуктометрії застосовують тільки для аналізу однокомпонентних розчинів електролітів. Так, цей метод використовують для оцінки якості дистильованої води, технічної води у фармацевтичних виробництвах, у технології її очищення і водо підготовки шляхом вимірювання величини загальної електричної провідності розчину об'єкту, який аналізують.

Кондуктометричне титрування. У методі кондуктометричного титрування точку еквівалентності визначають за різкою зміною питомої електричної провідності розчину. Цей метод застосовують тільки за умови, що електрична провідність розчину, який титрують, значно відрізняється від електричної провідності титранту або продуктів реакції.

Так кондуктометричне визначення точки еквівалентності використовують для кислотно-основного, осаджувального, комплексметричного титрування. Але в основному його застосовують в кислотно-основному і осаджувальному титруванні. Під час кондуктометричного титрування титрант додають невеликими порціями, бажано однаковими, після кожного додавання вимірюють питому електричну провідність χ . За одержаними даними будують криву титрування в координатах: $\chi - V$ титранту. Точку еквівалентності визначають в місці перетину прямих ліній, що відповідають зміні питомої електричної провідності розчину до і після точки еквівалентності. Типові криві кондуктометричного титрування наведені на рисунку.



Криві кондуктометричного титрування: а – титрування сильної кислоти; б – титрування слабкої кислоти.

Кондуктометричне титрування має ряд переваг перед методом прямої кондуктометрії: висока селективність, можливість диференційованого титрування сумішей кислот або основ, можливість титрування мутних і забарвлених розчинів.

3. Потенціометрія

Потенціометрія, або метод потенціометричного аналізу, оснований на використанні залежності електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічного ланцюга від активності (концентрації) аналізованого йона.

Залежність електрорушійної сили, яку позначають E , електрохімічного ланцюга від активності (концентрації) аналізованого йона описують рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{S}{n} \lg a,$$

де E^0 – стандартна ЕРС ланцюга, В;

n – заряд аналізованого йона з відповідним знаком;

S – крутизна електродної функції індикаторного електрода, селективного до однозарядного йона;

a – активність аналізованого йона.

Для потенціометричних вимірювань застосовують електрохімічні ланцюги, що містять два електроди: індикаторний і електрод порівняння. Якщо обидва електроди занурені в аналізований розчин, то таке коло називають колом без переносу. Якщо електрод порівняння сполучають з аналізованим розчином через сольовий місток, то таке коло називають колом з переносом.

В потенціометричному аналізі в основному використовують коло з переносом. Схематично таке коло зображають таким чином:

Індикаторний електрод	Аналізований розчин	Сольовий місток	Електрод порівняння
--------------------------	------------------------	--------------------	------------------------

Індикаторним називають електрод, потенціал якого визначає активність аналізованого йона відповідно до рівняння Нернста. Електродом порівняння називають електрод, потенціал якого постійний і не залежить від концентрації йонів, які аналізують. Сольовий місток служить для запобігання змішування досліджуваного розчину і розчину електрода порівняння. Як сольовий місток використовують насичені розчини солей з близькими значеннями рухливості катіона і аніона: KCl , KNO_3 тощо.

У потенціометричному аналізі використовують два типи індикаторних електродів:

- електроди, на поверхні яких протікають реакції з обміном електронів, їх називають електронообмінними або окисно-відновними. Такі електроди виготовляють із хімічно інертних металів: платини, золота та ін. В аналітичній практиці застосовують точковий платиновий електрод ЕПВ-1-100, що випускається промисловістю. В наш час виготовлений із спеціального скла мембранний окисно-відновний електрод;

- електроди, на поверхні яких протікають реакції обміну йонів. Їх називають йонообмінними або йонселективними електродами. Основним елементом йонселективних електродів є йончутлива мембрана, тому їх також іноді називають мембранними.

Залежно від типу мембрани йонселективні електроди поділяють на:

- електроди із твердими мембранами;
- електроди із скляними мембранами;

- електроди з рідинними мембранами.

Під час вимірювання ЕРС електрохімічних ланцюгів, які використовують у потенціометрії, необхідно знімати дуже малі струми (10^{-13} - 10^{-14} А), щоб не викликати поляризацію електродів. Це можливо лише при використанні компенсаційного способу вимірювання ЕРС. В наш час промисловість випускає для цих цілей спеціальні прилади: рН-метри та йономіри.

Методи потенціометричного аналізу поділяють на два види:

- пряма потенціометрія, або йонометрія;
- потенціометричне титрування.

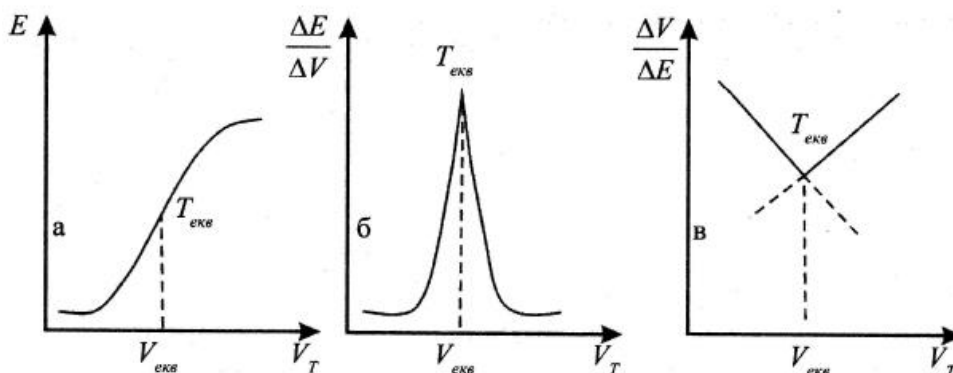
Пряма потенціометрія. Метод прямої потенціометрії оснований на визначенні концентрації аналізованого йона безпосередньо за вимірюною ЕРС електрохімічного ланцюга, що містить відповідний йонселективний електрод. Користуються методом градуювального графіка або методом добавок.

Метод градуювального графіка. За цим методом наперед будують градуювальний графік в координатах: ЕРС – $\lg c$ із використанням стандартних розчинів аналізованого йона, які мають однакову йонну силу розчинів. Потім за тієї ж йонної сили вимірюють ЕРС ланцюга з аналізованим розчином і за графіком визначають концентрацію розчину.

Метод добавок. Це група методів, основана на введенні в аналізований розчин добавки розчину аналізованого йона з відомою концентрацією з подальшим вимірюванням ЕРС системи. Добавка може бути одноразовою – метод одиничної добавки; дворазовою – метод подвійної добавки; багаторазовою – метод багатократних добавок. Концентрацію аналізованого йона розраховують за певною формулою.

Потенціометричне титрування. Метод потенціометричного титрування оснований на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною ЕРС в електрохімічному ланцюгу, що містить індикаторний електрод. За різкої зміни концентрації йона в точці еквівалентності відбувається різка зміна ЕРС. З цього виходить, що індикаторний електрод повинен бути селективним до йонів, які визначають, або до одного з йонів титранту. Наприклад, при кислотно-основному титруванні як індикаторний електрод може бути використаний йонселективний електрод (скляний електрод); при аргентометричних титруваннях – селективний до аргентум- або до відповідного галогенід-йона. При окисно-відновному титруванні необхідно використовувати окисно-відновний електрод, здатний реагувати на зміну окисно-відновного потенціалу в системі, що титрується, наприклад, платиновий.

Точку еквівалентності при потенціометричному титруванні визначають графічним методом на кривій титрування. Звичайно використовують одну з наступних видів кривих титрування: інтегральну, диференціальну або криву Грана, вигляд яких наведений на рисунку.



Криві потенціометричного титрування: а – інтегральна крива титрування; б – диференціальна крива титрування; в – крива титрування Грана.

Метод потенціометричного титрування точніший, ніж йонометрія. Його можливості значно розширилися з розробкою нових йонселективних електродів як індикаторних. Метод застосовують під час аналізу каламутних, забруднених і забарвлених розчинів у змішаних і неводних розчинниках.

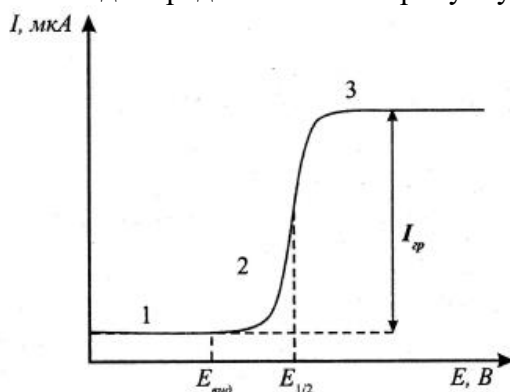
4. Вольтамперометрія

Вольтамперометрія – це група електрохімічних методів аналізу, в основу яких покладено електроліз визначуваного компоненту (електровідновлення або електроокиснення) за певних умов з

подальшим вивченням одержаної при цьому залежності сили струму від прикладеної до електродів напруги.

Електролізер у вольтамперометрії містить два електроди з розмірами поверхонь, що сильно відрізняються. Робочий електрод, на якому відбуваються процеси окиснення або відновлення, називається мікроелектродом і має дуже малу поверхню S – біля $0,01-0,03 \text{ см}^2$. Другий електрод має поверхню в сотні разів більшу і називається макроелектродом. Під час протікання струму I через комірку, його густина на мікроелектроді, тобто відношення I/S , в сотні разів більша, ніж на макроелектроді. Тому мікроелектрод сильно поляризується, і внаслідок цього на ньому з великою швидкістю перебігають процеси електровідновлення або електроокиснення.

Графічна залежність між напругою і силою струму одержала назву вольтамперометричної кривої, або полярограми. Типовий вигляд її представлений на рисунку.



Вольтамперометрична крива (полярограма).

Ділянка 1 на полярограмі називається залишковим струмом. Його величина має порядок 10^{-7} А і обумовлена процесами відновлення слідів домішок в розчині, ділянка 2 на полярограмі – це ділянка дифузійного струму, а ділянка 3 – ділянка граничного дифузійного струму.

Потенціал $E_{1/2}$ називають потенціалом напівхвилі. Його величина не залежить від концентрації компоненту, який аналізують, а визначається тільки його природою.

Вольтамперометричні методи аналізу поділяються на два види:

- полярографія;
- полярографічне або амперометричне титрування.

Важливою перевагою полярографії, порівняно з іншими електрохімічними методами аналізу, є можливість використання її як для якісного, так і для кількісного аналізу. При цьому, незалежно від виду аналізу, обов'язковим є отримання полярограми розчину, який аналізують.

Якісний аналіз. Один із параметрів полярограми – потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$) – є тільки функцією природи йона, що відновлюється або окиснюється на мікроелектроді. Тому ця величина може бути використана для його ідентифікації, тобто для цілей якісного аналізу полярографічним методом. Кількість півхвиль на полярограмі вказує кількість різних йонів у розчині. Для більшості йонів відомі потенціали півхвиль у деяких розчинах. Тому за допомогою цього методу можна легко провести якісний аналіз.

Кількісний аналіз. Величина граничного дифузійного струму $I_{\text{диф}}$ є функцією концентрації йона, що відновлюється або окиснюється, на крапельному ртутному електроді. Цю залежність описують рівнянням Ільковича:

$$I_{\text{диф}} = Kc,$$

де K – константа, c – концентрація йона, що аналізують. Константу рівняння K звичайно визначають за полярограмою стандартних розчинів.

Часто для кількісного аналізу використовують метод градуувального графіка, метод добавок і метод порівняння зі стандартними розчинами.

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Класифікація оптичних методів аналізу;
2. Рефрактометрія;
3. Молекулярно-адсорбційний аналіз.

1. Класифікація оптичних методів аналізу

Оптичні методи аналізу базуються на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням. До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі з довжиною (λ) від 100 до 10000 нм. Його поділяють на три області:

ультрафіолетову (УФ) – 100-380 нм; видиму – 380-760 нм; інфрачервону (ІЧ) – 760-10 000 нм.

Оптичні методи аналізу залежно від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням поділяють на:

- абсорбційні, основані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання. До них відносять колориметрію, фотоколориметрію, спектрофотометрію і атомно-абсорбційні методи;
- емісійні, основані на вимірюванні інтенсивності світла, випромінюваного речовиною. До них відносять флуориметрію, емісійний спектральний аналіз та полум'яну фотометрію.

Методи, пов'язані із взаємодією світлового випромінювання з суспензіями, поділяють на:

- турбідиметрію (основана на вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається незабарвленою суспензією);
- нефелометрію (основана на вимірюванні інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється суспензією).

Методи, основані на явищі поляризації молекул під дією світла, поділяють на:

- рефрактометрію (основана на вимірюванні показника заломлення);
- поляриметрію (основана на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшов крізь оптично активне середовище);
- інтерферометрію (основана на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини).

Оптичні методи аналізу нерозривно пов'язані з використанням сучасних приладів різної складності, що підвищує вартість аналізу, але дає ряд переваг у порівняно з класичними хімічними методами: експресність, незмінність зразків, простоту методики, використання невеликих кількостей речовин для аналізу, можливість аналізувати сполуки будь-якої природи, проведення експрес-аналізу багатокомпонентних сумішей. Крім того, вони підвищують чутливість, точність і відтворюваність результатів кількісних визначень.

Існують прилади візуального типу, в яких вимірювання виконують візуально, тобто за допомогою ока, та фотоелектричного типу, в яких інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів.

2. Рефрактометрія

Заломленням, або рефракцією (від латинського *refractus* – заломлений) називають зміну напрямку прямолінійного розповсюдження світла при переході з одного середовища в інше.

Заломлення, як і поглинання, світла є наслідком взаємодії його з середовищем.

Термін рефрактометрія означає вимірювання заломлення світла. Заломлення світла оцінюють за величиною показника заломлення, який залежить від складу індивідуальних речовин і систем, від концентрації та типу молекул, які зустріне світловий промінь на своєму шляху, оскільки під дією світла молекули різних речовин поляризуються по-різному.

Відношення швидкості розповсюдження світла у вакуумі V_v до швидкості світла в даному прозорому середовищі V_c називають абсолютним показником заломлення світла N :

$$N = V_v / V_c.$$

Швидкість світла у вакуумі в 1,00027 рази більша швидкості світла в повітрі та є граничною, тому показники заломлення для всіх речовин і будь-яких середовищ більші за одиницю.

Відносним показником заломлення $n_{відн.}$ називають відношення швидкостей світла у двох середовищах:

$$n_{відн.} = V_1 / V_2.$$

де V_1 і V_2 – швидкості розповсюдження світла відповідно в середовищі I і II, за умови, що $V_1 > V_2$.

Величина показника заломлення залежить від природи речовини, її густини, довжини хвилі падаючого світла, температури і тиску.

Природа речовини визначає ступінь деформованості її молекул під дією світла, тобто ступінь поляризованості. Чим більша поляризованість, тим сильніше заломлення світла. Зростання густини призводить, як правило, до збільшення показника заломлення, наприклад:

Речовина	n
етанол	1,36
гліцерин	1,47
скло	1,5-1,9
алмаз	2,42

Об'єм усіх газоподібних і рідких тіл при нагріванні збільшується, густина зменшується і, як наслідок, зменшується і показник заломлення. Так, наприклад, густина води за температури 15°C становить 1,3395, а за 25°C – 1,3325.

Залежність показника заломлення від довжини світлової хвилі (λ) називають **дисперсією** (від латинського *dispersus* – розсіяний). Чим менша λ , тим значніше заломлення. Тому проміння різних довжин хвиль заломлюється по-різному. Для видимого світла найбільший коефіцієнт заломлення відповідає фіолетовому випромінюванню ($\lambda = 397-424$ нм), а найменший - червоному ($\lambda = 640-723$ нм).

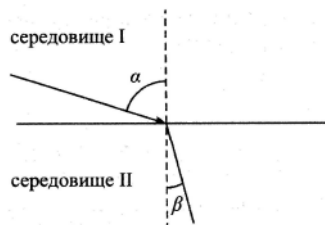
Згідно з законами заломлення світла під час переходу світла з оптично менш щільного середовища I в середовище з більшою оптичною густиною II кут падіння світла α завжди більший кута заломлення β (рис. 1), мають місце рівності:

$$N = V_e / V_c = \sin \alpha / \sin \beta;$$

$$n_{відн} = \sin \alpha / \sin \beta = n_2 / n_1.$$

де α – кут падіння світла, β – кут заломлення світла,

n_1 і n_2 – показники заломлення середовищ I і II.



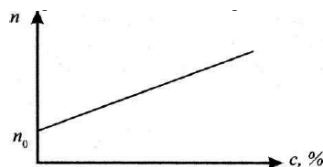
Заломлення світлового променя на межі оптичного середовища (I) з іншим оптичним середовищем (II).

Прилади, які використовують для вимірювання величини n, називають рефрактометрами. Існує два основні типи цих приладів: рефрактометри типу Аббе і рефрактометри типу Пульфріха. Вимірювання n оснований на визначенні величини граничного кута заломлення.

Для рефрактометрів Аббе головним і характерним вузлом є призматичний блок, що складається з вимірювальної і освітлювальної призми. Точність вимірювань величин показника заломлення $\pm(1-2 \cdot 10^{-4})$, межі вимірювань 1,3-1,7.

Рефрактометри типу Пульфріха мають більшу точність вимірювань $\pm(1-2 \cdot 10^{-5})$, межа вимірювання значно вища – 1,9. Ці прилади не мають призматичного блоку, джерела світла – монохроматичні (газорозрядні трубки, натрієва лампа).

Залежність показника заломлення n гомогенної двокомпонентної системи від її складу встановлюють експериментально, шляхом визначення показника заломлення для ряду стандартних систем, вміст компонентів в яких відомий. На підставі одержаних даних будують градууювальний графік в координатах: показник заломлення – вміст. Для більшості бінарних розчинів ця залежність має лінійний характер.



Графік залежності показника заломлення від концентрації розчиненої речовини.

Знаючи показник заломлення досліджуваної системи, за графіком можна визначити її концентрацію.

Для багатьох водних розчинів кислот, основ, солей, цукрів, різних спиртів, гліцерину та інших речовин показники заломлення наведені у спеціальних таблицях.

3. Молекулярно-адсорбційний аналіз

Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз включає спектрофотометричний і фотоколориметричний види аналізу.

Спектрофотометричний аналіз оснований на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання речовини, яку досліджують.

Фотоколориметричний аналіз оснований на порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину і стандартного розчину певної концентрації.

В основі молекулярно-абсорбційних методів аналізу лежать два основні закони.

Перший з них – закон **Бугера-Ламберта**, свідчить: відносна кількість поглиненого проникним середовищем світла не залежить від інтенсивності первинного випромінювання. Кожний шар рівної товщини поглинає рівну частку монохроматичного потоку випромінювання.

Математично ця залежність виражається наступним рівнянням:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kb} \quad \text{або} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-kb},$$

де I_0 – інтенсивність випромінювання, що падає на речовину;

I – інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь речовину;

b – товщина шару, крізь який проходить монохроматичне випромінювання;

k – коефіцієнт поглинання.

Другий закон – закон **Бера**: поглинання потоку випромінювання прямо пропорційне числу частинок поглинаючої речовини. Закон Бера фактично виражає залежність коефіцієнта поглинання від концентрації поглинаючої речовини в однорідному розчині:

$$k = \varepsilon c, \quad K = \kappa c,$$

де ε і κ – коефіцієнти пропорційності.

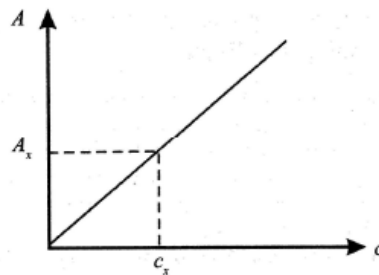
Об'єднаний закон **Бугера-Ламберта-Бера**: Поглинання монохроматичного світла розчином прямо пропорційне концентрації речовини, що поглинає світла, і товщині шару розчину, крізь який воно проходить.

Закон Бугера-Ламберта-Бера є основним законом світлопоглинання і лежить в основі більшості фотометричних методів аналізу. Математично він виражається таким чином:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\kappa c b} \quad \text{або в логарифмічній формі} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \kappa c b.$$

Величину $\lg I_0/I$ називають оптичною густиною поглинаючої речовини і позначають літерою A або D .

Залежність $A = f(c)$ має прямолінійний характер (для монохроматичних потоків випромінювань).



Залежність оптичної густини A від концентрації розчину c .

Величина коефіцієнта поглинання κ залежить від способу вираження концентрації речовини у розчині і товщини поглинаючого шару. Якщо концентрація виражена в моль/дм³, а товщина шару в сантиметрах, то він називається молярним коефіцієнтом (показником) поглинання і позначається ε .

Він дорівнює оптичній густині розчину з концентрацією 1 М і товщиною шару 1 см. При цьому закон Бугера-Ламберта-Бера має вигляд:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b.$$

Причини відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера:

1. Закон виведений і справедливий тільки для монохроматичного світла, тому недостатня монохроматизація може викликати відхилення від закону;

2. У розчинах можуть перебігати різні процеси, які змінюють концентрацію поглинаючої речовини або її природу: гідроліз, йонізація, гідратація, асоціація, полімеризація, комплексоутворення тощо.

3. Світлопоглинання розчинів істотно залежить від рН розчину:

- зі зміною рН розчину може змінюватися ступінь йонізації слабого електроліту;
- може змінюватися форма існування йонів, що призводить до зміни характеру світлопоглинання;

- при зміні рН розчину може змінюватися склад та застосування його обмежене.

Інтенсивність забарвлення розчинів можна вимірювати різними методами. Розрізняють суб'єктивні (або візуальні) і об'єктивні (або фотоколориметричні) методи колориметрії.

Візуальними називають такі методи, при яких оцінку інтенсивності забарвлення розчину, який випробовують, здійснюють неозброєним оком. В **об'єктивних** методах колориметричного визначення для вимірювання інтенсивності забарвлення розчину, який випробовують, користуються фотоелементами. Визначення в цьому випадку проводять за допомогою спеціальних приладів – фотоколориметрів, а метод називають фотоколориметричним.

До візуальних методів відносяться:

- метод стандартних серій;
- метод колориметричного титрування або дублювання;
- метод зрівнювання.

Фотоелектроколориметрія. Застосовується для вимірювання поглинання або пропускання світла забарвленими розчинами, з використанням світла з вузьким інтервалом довжин хвиль. Використовують прилади, які називають фотоелектроколориметрами (ФЕК). Фотоелектричні методи вимірювання інтенсивності забарвлення пов'язані з використанням фотоелементів. Останні перетворюють світлову енергію в електричну. Фотоелементи дозволяють проводити колориметричні визначення не тільки у видимій області, але також і в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра.

Вимірювання світлових потоків за допомогою фотоелектричної фотометрії є доволі точним і не залежить від особливостей ока спостерігача. Використання фотоелементів дозволяє автоматизувати визначення концентрації речовин під час хімічного контролю технологічних процесів. Внаслідок цього фотоелектричну колориметрію широко використовують на практиці.

Методи визначення концентрації у фотоелектроколориметрії.

Для визначення концентрації речовин, які аналізують, у фотоелектроколориметрії використовують:

- метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів;
- метод визначення за середнім значенням молярного або питомого коефіцієнта поглинання;
- метод градуювального графіка;
- метод добавок.

Найчастіше використовують метод градуювального графіка. Для визначення концентрації речовини цим методом готують серію з 5-8 стандартних розчинів різних концентрацій. Для вибору інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

- він повинен охоплювати область можливих вимірювань концентрації розчину, який досліджують;
- оптична густина розчину, який досліджують, повинна відповідати приблизно середині градуювальної кривої;
- бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій дотримувалася основний закон світлопоглинання;
- величина оптичної густини повинна бути в межах 0,14-1,3.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів і будують графік залежності A від c . Визначивши A_x розчину, який досліджують, за градуювальним графіком знаходять c_x .

Цей метод дозволяє визначити концентрацію речовини навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не виконується. В такому разі готують велике число стандартних розчинів, відмінних за концентрацією не більше ніж на 10%. Відтворюваність визначень у цьому випадку нижча, ніж у разі лінійної залежності A від c .

ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Класифікація хроматографічних методів аналізу;
2. Якісний хроматографічний аналіз;
3. Кількісний хроматографічний аналіз.

1. Класифікація оптичних методів аналізу

Хроматографія – це динамічний сорбційний спосіб розділення сумішей, оснований на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких рухома, а інша – нерухома, і пов'язаний з багатократним повторенням сорбційних і десорбційних актів.

Нерухомою фазою звичайно служить тверда речовина (сорбент) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину. **Рухомою** фазою є рідина або газ, що протікає крізь нерухома фазу.

Виникнення хроматографії як наукового методу пов'язано з ім'ям російського вченого М.С. Цвета, який в 1903 р. здійснив розділення суміші рослинних пігментів і заклав теоретичні основи хроматографії. Особливістю хроматографічних методів є їх універсальність, тобто можливість використання для очищення речовин; концентрування речовин із сильно розбавлених розчинів; розділення складних сумішей органічних і неорганічних речовин; ідентифікація речовин; визначення кількісного складу.

Виділення індивідуальних хімічних сполук із сумішей різного походження завжди було і залишається однією з основних задач хімії, у тому числі й аналітичної. При виготовленні численних лікарських субстанцій також проводять виділення природних або синтетичних речовин у чистому вигляді. Істотна перевага хроматографічного методу полягає в тому, що, на відміну від інших методів розділення, виділення і концентрування, він дозволяє одночасно проводити ідентифікацію і кількісне визначення суміші, яку розділяють.

Різноманітність хроматографічних методів, що різняться за фізико-хімічною основою і технікою виконання аналізу, не дозволяють класифікувати їх за якимось одним критерієм.

Враховуючи агрегатний стан рухомої фази, розрізняють:

- **газову хроматографію**, яка включає **газорідинну** і **газотвердофазну**;
- **рідинну хроматографію**, яка включає **рідинно-рідинну**, **рідинно-твердофазну** і **рідинно-гелеву**. Перше слово у назві методу характеризує агрегатний стан рухомої фази, друге – нерухомої.

За механізмом взаємодії сорбенту і сорбату можна виділити декілька видів хроматографії:

- **розподільна хроматографія** – основана на відмінності в розчинності речовин, що розділяються, в нерухомій фазі (газорідинна хроматографія) або на відмінності в розчинності речовин в рухомій і нерухомій рідких фазах;

- **йонобмінна хроматографія** – основана на різній здатності речовин до йонного обміну;

- **адсорбційна хроматографія** – основана на відмінності в адсорбуванні речовин твердим сорбентом;

- **афінна хроматографія** – основана на специфічних взаємодіях, характерних для деяких біологічних та біохімічних процесів.

За технікою виконання аналізу розрізняють:

- **колонкову хроматографію** – розділення проводять у спеціальних колонках;
- **площинну хроматографію** – розділення проводять на спеціальному папері (**паперова хроматографія**) або в тонкому шарі сорбенту (**тонкошарова хроматографія**).

За метою хроматографування виділяють:

- **аналітичну хроматографію** – якісний та кількісний аналіз;
- **препаративну хроматографію** – для отримання речовин у чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродомішок;
- **промислову хроматографію** – хроматографія для автоматичного управління процесом.

2. Якісний хроматографічний аналіз

У якісному аналізі для розділення і виявлення катіонів та аніонів часто використовують площинну (паперову і тонкошарову) та йонний обмін в колонках. Перевагою площинних варіантів хроматографії є простота, експресність, наочність розділення, легкість виявлення хроматографічних зон, можливість аналізувати мікрооб'єкти.

Йонний обмін в колонках використовують для відділення катіонів від аніонів у сумішах складного складу.

Паперова хроматографія. У методі паперової хроматографії розділення речовин відбувається внаслідок розподілення їх між водною фазою, яка міститься в целюлозі, і будь-якою іншою рухомою фазою. У якості рухомої фази застосовують органічні розчинники, воду або розчини електролітів.

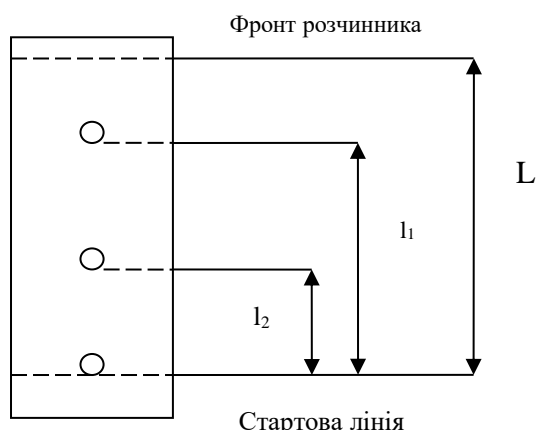
Для оцінки хроматографічної поведінки речовин в певних умовах використовують величину R_f , яка дорівнює відношенню відстані l , яку пройшла речовина, до відстані, що пройшов розчинник, L

$$R_f = l / L.$$

Зазвичай для розрахунку, R_f вибирають точку у центрі плями, як показано на рисунку. Розділення речовин можливе практично, якщо $R_{f(1)} - R_{f(2)} \geq 0,1$.

На величину R_f впливають такі фактори як природа речовини, склад рухомої фази, тип паперу, температура, час хроматографування.

Паперові хроматограми можна одержати шляхом висхідного, нисхідного, горизонтального або радіального руху розчинника. У випадку висхідної хроматографії рухома фаза переміщується знизу догори; рух рідини зумовлений капілярними силами.



При нисхідній хроматографії рух відбувається у протилежному напрямку під дією сил гравітації. У горизонтальній або радіальній хроматографії розчинник підводиться до центру паперового диску, куди попередньо нанесена крапля розчину, що аналізують. Кільця на таких хроматографах мають форму еліпсів, оскільки швидкість руху розчинника залежить від орієнтації волокон паперу.

Методику проведення аналізу методом паперової хроматографії пояснимо на прикладі розділення і виявлення катіонів одномірним висхідним способом.

Розділення проводять в циліндрах з притертим корком, оскільки треба уникати випаровування розчинника зі смужки хроматографічного паперу.

Визначення R_f

Розчинник (суміш HCl—ацетон) завчасно вносять у циліндр для насичення атмосфери камери його парами.

На відстані 2 см від краю паперової стрічки (2 x 20 см) олівцем проводять стартову лінію. З капіляра по середині цієї лінії наносять краплю розчину, що аналізують. Діаметр плями звичайно складає 2-3 мм. Пляму обводять олівцем і висушують над пісочною банею.

Стрічку хроматографічного паперу з нанесеною краплею розчину, що досліджується, опускають в циліндр так, щоб її кінець був занурений у розчинник не більше ніж 0,5 см. Процес припиняють після того як розчинник пройде від лінії старту не менше як 10 см. Після цього паперову стрічку виймають, відмічають положення фронту розчинника і ретельно висушують стрічку над пісочною банею. Вимірюють відстань між стартовою лінією і фронтом розчинника L (рис.1) і обчислюють експериментальне значення R_f для кожної плями.

Ідентифікацію кожного катіона проводять шляхом порівняння експериментального значення R_f з табличним.

Величини R_f для деяких катіонів

Катіон	R_f	Катіон	R_f
Cr^{3+}	0,023	Cu^{2+}	0,7
Ni^{2+}	0,13	Zn^{2+}	0,94
Al^{3+}	0,15	Cd^{2+}	1,0
Mn^{2+}	0,25	Bi^{3+}	1,0
Co^{2+}	0,54	Fe^{3+}	1,0
Pb^{2+}	0.70		

Крім того, таблиця дозволяє визначити, які катіони неможливо ідентифікувати за їх спільної присутності ($R_f < 0,1$). Це, наприклад, суміші Ni^{2+} - Al^{3+} , Zn^{2+} - Cd^{2+} - Bi^{3+} - Fe^{3+} .

Для більшої наочності у присутності деяких катіонів відповідні зони на хроматограмі обробляють розчинами органічних і неорганічних реагентів-проявників.

Реагенти для виявлення катіонів на хроматограмі

Катіон	Реагенти	Колір зони
Ni (II)	Диметилглюксим, пари аміаку	Червоний
Mn (II)	Бензидин, 2М NaOH	Синій
Co (II)	Насичений тіоціонат калію	Синій
Cu (II)	Гексаціаноферат калію (II)	Червоно-бурий
Pb (II)	Йодид калію	Жовтий
Zn (II)	Дитизон в CCl ₄	Червоний
Cd (II)	Сульфід натрію	Жовтий
Fe (III)	Гексаціаноферат калію (II)	Синій
Bi (II)	Суміш 8-оксихіноліну і йодиду калію	Оранжевий
Cr (III)	2 М NaOH, 3% розчин H ₂ O ₂ , бензидин	Синій
Al (III)	Алізарин, пари аміаку	Рожевий

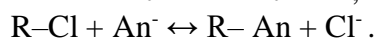
Капіляром з реагентом для виявлення катіона торкаються тільки до області хроматограми на висоті розміщення зони даного компонента. Поява характерного забарвлення підтверджує присутність катіона в досліджуваному розчині.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) відрізняється від паперової тим, що тонкий шар сорбенту міцно зв'язаний з підложкою зі скла, пластмаси, алюмінієвої фольги. Рухома фаза і компоненти досліджуваної суміші з різними швидкостями переміщуються по тонкому (0,1 – 0,5 мм) шару сорбенту (силікагель, целюлоза, оксид алюмінію, поліамід, йонообмінники) в одному напрямку під дією капілярних сил. Оскільки в стандартних умовах R_f постійні для даної речовини, їх використовують для ідентифікації компонентів у суміші. Частіш за все метод ТШХ застосовують в органічній хімії для розділення, визначення ступеня очистки та ідентифікації амінокислот, ліпідів, пептидів, вуглеводів, лікарських препаратів тощо. Однак можливим є визначення катіонів практично усіх груп елементів, багатьох аніонів, деяких елементів у різновалентних станах.

За технікою виконання хроматографування ТШХ аналогічна паперовій хроматографії.

Йонообмінна хроматографія. Йонний обмін полягає в тому, що деякі речовини внаслідок контакту з розчином електроліту поглинають з нього катіони або аніони, виділяючи у розчин еквівалентне число інших йонів із зарядом того ж знаку.

До природних йонообмінників належать глини і цеоліти. Синтетичні йонообмінники – це високомолекулярні матеріали. Майже усі вони мають у якості основи матриці з зшитого полістиролу. В матриці закріплені йоногенні групи – у катіонообмінників кислотного характеру (-SO₃H, -COOH, -OH, -PO₃H₂, -AsO₃H₂), у аніонообмінників основного характеру (-N(CH₃)₃⁺, =NH₂⁺, ≡NH⁺ та інші). Якщо матрицю з фіксованим йоном позначити R, оборотній процес обміну протийонів на йони розчину можна записати у вигляді реакцій:



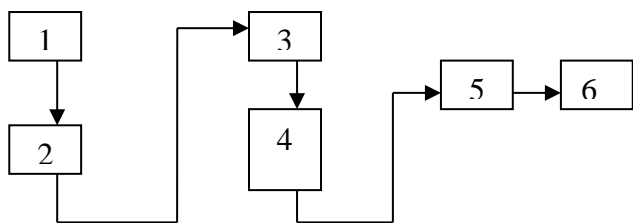
Покажемо суть йонообмінної хроматографії на прикладі аналітичного розділення аніонів і катіонів. Розчин пропускають через колонку з катіоно-обмінником в H-формі (наприклад КУ 2 x 8), під час цього катіони сорбуються, а аніони залишаються в розчині. Після промивання колонки водою проводять елюацію (вилучення з твердого носія) катіонів 4 М HCl.

3. Кількісний хроматографічний аналіз

Кількісна хроматографія – це метод розділення і визначення речовин, який базується на розподіленні компонентів між двома фазами – рухомою і нерухомою.

Нерухомою (стаціонарною) фазою є тверда пориста речовина (часто її називають сорбентом) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину. **Рухомою фазою** є рідина або газ, які проходять через нерухому фазу, іноді під тиском.

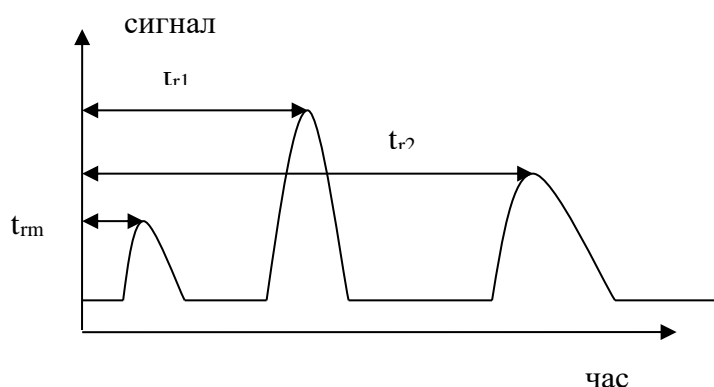
Кількісний хроматографічний аналіз проводять за допомогою хроматографа – приладу, який об'єднує хроматографічну колонку пристроєм проточного типу (детектором).



Принципова схема рідинного хроматографа
 1-ємність для елюанта;
 2-насос;
 3-дозатор;
 4-колонка;
 5-детектор;
 6-реєстратор.

Для проведення хроматографічного аналізу використовують наступну послідовність дій: вибирають необхідні рухомі та нерухомі фази залежно від властивостей досліджуваних речовин, встановлюють потрібний режим хроматографа (температуру, швидкість подачі рухомої фази, детектор), потім проводять хроматографічне розділення і реєструють сигнал, визначають вміст кожного компонента в рухомій фазі після її виходу з колонки. Запис, зроблений на діаграмній стрічці, називається хроматограмою.

Хроматограма – це залежність сигналу приладу (вісь ординат) від часу (вісь абсис). Типова хроматограма наведена на рисунку.



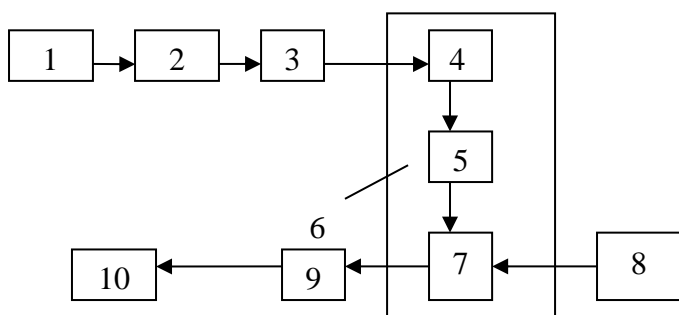
Хроматограма суміші двох речовин
 t_{rm} – час перебування речовин у рухомій фазі

Газорідинна хроматографія.

Даний метод використовують для летких, термостабільних сполук. При цьому пробу, що піддається аналізу, у вигляді пари вводять в хроматографічну колонку за допомогою газу-носія (азот, аргон). Розділення компонентів проби досягається з рахунок багатократного повторення процесів розділення між рухомою газовою і нерухомою рідинною фазами. Швидкість міграції компонентів залежить від їх леткості і здатності розчинятися в стаціонарній рідкій фазі. Компоненти з низькою розчинністю в рідкій фазі і найбільшою леткістю за

даної температури просуваються по колоні швидше, а компоненти з низькою леткістю і високою розчинністю в стаціонарній рідкій фазі мають низьку рухомість. Чим більша рухомість, тим менший час утримання, і навпаки. Наприклад, при використанні в якості нерухомої фази поліетиленгліколей час утримання аліфатичних спиртів збільшується в такому порядку: ізопропіловий < етиловий < пропіловий < ізобутиловий < бутиловий < ізоаміловий < аміловий.

Принцип дії газового хроматографа зрозумілий зі схеми, зображеної на рисунку.



Блок-схема газорідинного хроматографа

- 1-балон з газом-носієм;
- 2-блок підготовки газів;
- 3-пристрій для вводу проби;
- 4-випаровувач;
- 5-хроматографічна колонка;
- 6-термостат;
- 7-детектор;
- 8- блок живлення;
- 9-підсилювач сигналу детектора;
- 10-реєструючий пристрій;

Рідинна хроматографія.

Рідинна хроматографія — метод розділення і визначення широкого кола органічних і неорганічних речовин на нерухомих фазах (зазвичай твердих сорбентах) найрізноманітнішої природи. Рухомою фазою є рідина: органічні розчинники, водно-органічні суміші, водні розчини кислот, лугів і солей. В рідинній хроматографії роль рухомої фази суттєво важливіша, ніж у газовій.

Метод рідинної хроматографії може застосовуватися для значно більшого кола речовин, ніж у газовій, оскільки переважна частина речовин малолеткі, а багато речовин нестійкі при підвищених температурах. В рідинній хроматографії розділення звичайно відбувається за кімнатної температури.

Рідинний хроматограф містить шість блоків, кожний з яких складається з декількох пристроїв, різних за складністю і можливостями.

Колонка в рідинному хроматографі – це сталевая трубка з внутрішнім діаметром 4-6 мм і довжиною 100-250 мм, заповнена сорбентом з малим діаметром частинок (5-30 мкм), що призводить до необхідності збільшувати тиск на вході колонки до 0,5-40 МПа.

В аналітичній практиці найбільш широко використовують високоефективну рідинну хроматографію в адсорбційному та йонообмінному варіантах. В останньому випадку хроматографічну колонку заповнюють не звичайним сорбентом, наприклад, силікагелем, а катіоно- або аніонообмінником.

Список використаних джерел

1. Аналітична хімія. Якісний аналіз неорганічних та органічних речовин: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / М. В. Шевряков, Г. О. Рябініна, С. М. Іванищук, М. В. Повстяной. Херсон : Олді-Плюс, 2024. 516 с.
2. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу: навчально-методичний посібник / М. В. Шевряков, М.В. Повстяной, Б. В. Яковенко, Т. А. Попович. Херсон : Олді-Плюс, 2024. 404 с.
3. Більченко М. М. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз: Навчальний посібник. К: Університетська книга, 2023. 142 с.
4. Більченко М. М., Пшеничний Р.М. Аналітична хімія. Задачі та вправи: Навчальний посібник. К: Університетська книга, 2023. 205 с.
5. Сухан В.В., Трохименко О.М., Трохименко А.Ю. Аналітичні реагенти й техніка приготування їхніх розчинів / За редакцією Тананайко О.Ю. Київ: ВПЦ «Київський університет», 2022. 592 с.
6. Otto M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. John Wiley & Sons, 2023. 432 p.
7. Rouessac F., Rouessac A., Towey J. Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques, 3rd Edition. Willey. 2022. 624 p.
10. Основи хімії та методи аналізу харчової продукції : підручник / Н. К. Черно, О. О. Антіпіна, О. В. Малинка, С. І. Вікуль. – Херсон : Олді-Плюс, 2024. 360 с.
11. Бужанська М.В., Василечко В.О., Ломницька Я.Ф., Скоробогатий Я.П. Харчова хімія: аналіз та хімічний склад харчових продуктів: навчальний посібник: Львів: видавництво ЛТЕУ, 2020 308 с.

Для нотаток

Для нотаток

Аналітична хімія [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Харчові технології» галузі знань G Інженерія, виробництво та будівництво спеціальності G13 Харчові технології денної та заочної форм навчання./уклад. І. А. Мороз. – Луцьк: ЛНТУ, 2025. –88 с.

Коротко подано основні теоретичні положення з основних розділів аналітичної хімії, описані методи якісного та кількісного аналізу. Конспект лекцій допоможе студентам у виконанні завдань самостійної роботи та підготовці до лабораторних робіт.

Призначене для студентів спеціальності G13 Харчові технології денної та заочної форм навчання.

Комп'ютерний набір
Редактор

І.А. Мороз
І.А. Мороз

Підп. до друку «__»_____2025 р. Формат 60x84/16. Папір офс.
Гарн. Таймс. Ум. друк. арк. 2,25.
Тираж 50 прим.

Інформаційно-видавничий відділ
Луцького національного технічного університету
43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75
Друк – ІВВ ЛНТУ