

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО**

В.О. Мінаєва

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ:
КУРС ЛЕКЦІЙ
(Частина 1)**



Черкаси – 2013

УДК 543 (073)
ББК 24.4 я 73 – 1
М54

Рецензенти:

Кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Черкаського державного технологічного університету *Т.В. Солодовник*;
старший викладач кафедри хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького *Р. Л. Галаган*.

Мінаєва В. О. Аналітична хімія: курс лекцій (Частина 1). Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / В. О. Мінаєва. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 280 с.

Посібник включає лекційний матеріал з загальних теоретичних основ аналітичній хімії і якісного аналізу, ключові слова і терміни, матеріали для самостійної роботи при підготовці до колоквиуму. Метою даного видання є активізація самостійної роботи студентів.

Навчальний посібник буде корисним для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, а також його можуть використовувати студенти інших спеціальностей та вчителі шкіл з поглибленим вивченням хімії.

УДК 543 (073)
ББК 24.4 я 73 – 1

Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 1 від 29 серпня 2013 р.)

© ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2013
© В. О. Мінаєва

ЗМІСТ

Передмова	4
Лекція 1. Аналітична хімія як наукова дисципліна. методи і об'єкти хімічного аналізу	5
Лекція 2. Якісний хімічний аналіз	23
Лекція 3. Загальні теоретичні основи аналітичної хімії	43
Лекція 4. Застосування закону дії мас до процесу дисоціації (іонізації) слабких електролітів	60
Лекція 5. Вплив однойменних йонів на зміщення йонних рівноваг. Буферні розчини та їх значення в хімічному аналізі	73
Лекція 6. Рівновага в гетерогенній системі осад – насичений розчин	83
Лекція 7. Гідроліз солей. Амфотерність гідроксидів	104
Лекція 8. Окисно-відновні реакції в аналізі	121
Лекція 9. Комплексні сполуки в аналізі	139
Лекція 10. Гравіметричний аналіз	153
Додаток 1. Матеріали для самостійного опрацювання	171
Тема 1. Теорії кислот і основ	171
Тема 2. Найважливіші окисники та відновники, які використовують в аналізі	187
Тема 3. Основні етапи аналітичного дослідження	226
Тема 4. Сплави. Якісний аналіз сплавів.	250
Додаток 2. Наближені значення коефіцієнтів активності при різній іонній силі розчину	267
Додаток 3. Константи іонізації найважливіших кислот і основ	267
Додаток 4. Добутки розчинності (ДР) деяких малорозчинних у воді сполук (за температури 25 °С)	268
Додаток 5. Значення загальних констант нестійкості комплексних іонів	275
Додаток 6. Таблиця стандартних окисно-відновних потенціалів	277

Передмова

Дане видання є навчальним посібником, який пропонується студентам хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів до вивчення курсу „Аналітична хімія”.

Навчальний посібник має значно полегшити самостійну роботу студентів з курсу аналітичної хімії, на що в останній час відводиться значна кількість навчальних годин.

Враховуючи багаторічний досвід викладання дисципліни «Аналітична хімія» у вищих навчальних закладах, окремі теми (рівновага в гетерогенній системі: осад – насичений розчин, окисно-відновні реакції в аналізі, гравіметричний аналіз) представлені детальніше, ніж у підручниках, що, на думку авторів, повинно сприяти кращому засвоєнню начального матеріалу.

Посібник містить додатки, які допоможуть студентам у виконанні самостійної роботи та індивідуальних завдань.

При написанні посібника автор дотримувался правил сучасної хімічної номенклатури та термінології у відповідності з Державним стандартом України (ДСТУ 2439-94).

Навчальний посібник буде корисним для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, а також його можуть використовувати студенти інших спеціальностей, де передбачено вивчення аналітичної хімії, та вчителі шкіл з поглибленим вивченням хімії.

Автор висловлює глибоку подяку старшому викладачу кафедри хімії Р. Л. Галагану, який прочитав весь рукопис і висловив критичні зауваження. Автор вдячний також старшому лаборанту Л. Г. Костелецькій, магістранту Ромейко О., студентам Стромило Є., Перетяцько В., Колісниченко Ю., Мусько І., Хрипті М., Муратовій А., Стогній М. за допомогу в оформленні роботи.

Усі зауваження і побажання студентів та викладачів будуть прийняті автором з глибокою вдячністю.

ЛЕКЦІЯ 1

Тема навчального заняття: «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ЯК НАУКОВА ДИСЦИПЛІНА. МЕТОДИ І ОБ'ЄКТИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ»

Мета навчального заняття:

- а) освітня:* формувати знання про функції і основні завдання аналітичної хімії, класифікацію методів аналітичної хімії;
- б) виховна:* розкрити значення кожного поняття та суть основних методів аналітичної хімії;
- в) розвивальна:* розвивати уявлення про основні завдання аналітичної хімії як науки.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз: Навчально-методичний посібник / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
2. Мінаєва В. О., Нінова Т. С., Шафорост Ю. А. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / В. О. Мінаєва, Т. С. Нінова, Ю. А. Шафорост. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 456 с.
3. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.

5. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Швед. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
6. Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
7. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
8. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А. С. Сегеда. – Київ: Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.
9. Бабко А. К. Кількісний аналіз / А. К. Бабко, І. В. П'ятницький. – К.: Вища шк., 1974. – 351 с.
10. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
11. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
12. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / П. Р. Бончев. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
13. Петерс Д. Химическое разделение и измерение: Теория и практика аналитической химии. Т. 1-2 / Дж. Хайес, Г. Хифтье. – М.: Химия, 1978. – 816 с.
14. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / У. Ф. Пиккеринг. – М.: Химия, 1977. – 558 с.
15. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
16. Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк; пер. с англ. Т.Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.
17. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. Т. 1-3. – М.: Химия, 1976. – Т. 1. – 472 с., Т. 2. – 480 с., Т. 3. – 488 с.
18. Логинов Н. Я. Аналитическая химия / Н. Я. Логинов, А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкин – М.: Просвещение, 1975. – 478 с.

19. Мінаєва В. О. Практичний посібник з якісного та кількісного аналізу / В. О. Мінаєва, Т. С. Нінова, В. М. Бочарнікова. – Черкаси: Вид. відділ ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2008. – 174 с.
20. Бишоп Э. Индикаторы. Т.1, 2 / Э. Бишоп; пер. с англ. И. В. Матвеевой; под ред. И. Н. Марова. – М.: Мир, 1976. – Т.1. – 496 с. – Т.2. – 446 с.
21. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка; пер. с нем. Ю. И. Вайнштейн. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
22. Мінаєва В. О. Математична обробка даних хімічного експерименту : [навч. посібн.] / В. О. Мінаєва, В. М. Бочарнікова, Т. А. Григоренко. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2003. – 208 с.
23. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
24. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
25. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К. Держстандарт України, 1995. – 17 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Сучасна хімія складається з багатьох наукових дисциплін, одна з яких – аналітична хімія. Сьогодні на вступній лекції розглянемо аналітичну хімію як наукову дисципліну і загальну характеристику методів хімічного аналізу.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: **Аналітична хімія як наукова дисципліна.**

Методи і об'єкти хімічного аналізу

План

1. Аналітична хімія як наукова дисципліна. Класифікації аналітичної хімії.
2. Загальна характеристика методів хімічного аналізу.
3. *Історія розвитку аналітичної хімії (СРС).*
4. *Методологічні аспекти аналітичної хімії (СРС).*

5. Об'єкти аналізу.

6. Значення аналітичної хімії в народному господарстві, в розвитку природознавства, техніки (СРС).

7. Література з аналітичної хімії.

Ключові слова і терміни: Аналітична хімія, аналіз, компонент, проба, наважка, об'єкт аналізу, методика аналізу, метод аналізу, види аналізу, якісний аналіз, кількісний аналіз, ізотопний аналіз, елементний аналіз, структурний аналіз, функціональний аналіз, молекулярний аналіз, фазовий аналіз, локальний аналіз, валовий аналіз, деструктивний аналіз, недеструктивний аналіз, контактний аналіз, дистанційний аналіз, макроаналіз, полумікроаналіз, мікроаналіз, ультрамікроаналіз, арбітражний аналіз, аналіз сухим способом, метод ідентифікації, методи розділення, методи визначення, гібридні методи аналізу, фізичні методи визначення (аналізу), фізико-хімічні методи аналізу, хімічні методи аналізу, державний стандарт України (ДСТУ).

1. Аналітична хімія як наукова дисципліна.

Класифікації аналітичної хімії

Аналітична хімія – наукова дисципліна про принципи, методи і засоби визначення хімічного складу і будови хімічної сполуки, речовини та матеріалу.

За визначенням академіка І. П. Алімаріна: “*Аналітична хімія – наука, яка розвиває теоретичні основи аналізу хімічного складу речовин, розробляє методи виявлення, визначення та розділення хімічних елементів та їх сполук, а також методи встановлення хімічної будови сполук*”.

По термінології ІЮПАК **аналізом** речовини називають процес одержання дослідним шляхом даних про хімічний склад речовини.

В аналітичній хімії те, що аналізують (тобто предмет дослідження), називають **об'єктом**. Досліджувана сполука, або атоми, або молекули, або іони, які входять в склад зразка, називаються **компонентами**. Частина

досліджуваного об'єкта, яка використовується для аналізу, і яка відображає його середній склад, називається **пробою**. Визначена частина проби, яку використовують при виконанні аналітичного визначення, називається **наважкою (аналітичною наважкою)**. Хімічний склад об'єкта, що аналізують, має **якісну та кількісну** характеристику.

Методика аналізу – докладний опис всіх умов та операцій, які забезпечують регламентуючі характеристики правильності та відтворюваності.

Метод аналізу – коротке визначення принципів, покладених в основу аналізу речовини, в тому числі визначення виду і природи енергії, що викликає відгук хімічних частинок речовини.

Наприклад, **гравіметричний метод аналізу**. В ньому кількість речовини визначають шляхом визначення маси, тобто властивість, яка визначається, – маса продукту реакції. Вид енергії впливу на хімічні частинки речовини – енергія хімічної реакції. Закон природи, покладений в основу методу – закон всесвітнього тяжіння.

Метод осаджувального титрування – один з методів титриметричного аналізу, заснований на визначенні об'єму реагенту, використаного на реакцію з певною речовиною (кінець реакції визначають за зміною забарвлення індикатора). Метод осаджувального титрування оснований на утворенні малорозчинних сполук, осадження їх під дією сили тяжіння та фізико-хімічної зміни стану індикатора. Визначальна властивість – об'єм реагенту, вид енергії впливу на хімічні частинки речовини – енергія хімічної реакції.

В **електрохімічних методах аналізу** вид енергії впливу на хімічні частинки речовини – енергія електрохімічних реакцій в розчинах і на електродах за участю потоку електронів. Якщо властивість, яку визначають, – напруга, потенціал, то метод аналізу має назву **потенціометрія**, якщо

вимірюють опір – *кондуктометрія*, кількість електрики – *кулонометрія*, силу струму – *амперометрія*.

В *рентгенівських методах аналізу* властивість, яку визначають, – довжина хвилі і інтенсивність спектральних ліній. Відгук хімічних частинок речовини виникає за рахунок електромагнітних рентгенівських опромінь з довжиною хвилі $\lambda = 10^{-8} - 10^{-11}$ м.

Структура аналітичної хімії (класифікації)

Класифікацій аналітичної хімії як науки багато:

- I. За функціями.
- II. За видами аналізу.
- III. За об'єктом аналізу.

I. Класифікація аналітичної хімії за функціями.

Розрізняють такі функції аналітичної хімії (тобто завдання, які вирішує аналітична хімія):

- а) створення загальної теорії і теоретичних основ методів аналізу;
- б) розробка методів аналізу;
- в) створення пристроїв для реєстрації аналітичного сигналу;
- г) рішення конкретних аналітичних задач даним методом – аналіз різних об'єктів (добрив, пестицидів, металів, сплавів та інше).

II. Класифікація аналітичної хімії за видами аналізу (вид аналізу визначають спеціальним прийомом виконання визначення).

1) Якісний і кількісний аналіз.

Якісний аналіз проводять, якщо потрібно визначити з яких іонів, елементів, і т. д. складається об'єкт. *Кількісний аналіз* – експериментальне визначення кількості хімічних елементів або сполук в об'єкті, що аналізують.

2) За тим, що визначають, розрізняють наступні види аналізу:

а) *ізотопний аналіз*;

б) *елементний аналіз* – сукупність аналітичних методів, які застосовують для кількісного визначення вмісту елементів в сполуці.

в) *структурний аналіз*;

г) *функціональний аналіз* – сукупність фізичних і хімічних методів аналізу, які використовують для визначення реакційно здатних груп атомів (функціональних груп) в органічних сполуках і пластичних масах;

д) *молекулярний аналіз*;

е) *фазовий аналіз*.

3) По тому, де визначають, розрізняють:

а) *локальний аналіз* (в окремій точці, на поверхні, на гранях або на ребрах кристала, пошаровий аналіз). *Локальний аналіз* проводять в основному для визначення неоднорідностей на поверхні і в об'ємі.

б) *валовий аналіз* – проводять по всій масі зразка.

4) В залежності від того, руйнується чи ні об'єкт, що визначають, розрізняють *деструктивний і недеструктивний аналіз*.

5) В залежності від того, на якій відстані від об'єкта проводять аналіз, розрізняють:

а) *контактний аналіз*;

б) *дистанційний аналіз* (проводять при роботі з ізотопами, при роботі з космічними об'єктами, при аналізі морських вод на великих глибинах).

б) В залежності від масштабів робіт, тобто від того, з якою кількістю речовини мають справу при виконанні аналізу, розрізняють:

а) *макроаналіз* або *грам-метод*;

б) *напівмікроаналіз* або *сантиграм-метод*;

в) *мікроаналіз* або *міліграм-метод*;

г) *ультрамікроаналіз* або *мікрограм-метод*.

Макроаналіз оперує з великими наважками речовини (0,5–1 г і більше) і потребує об'єму розчинів 10–100 см³. Посуд і колби ємністю 150–200 см³, пробірки 10–20 см³.

При мікроаналізі маємо справу \approx в 100–1000 разів меншими наважками речовин (5–10 мг проби, що аналізують). Обладнання: капіляри, конічні мікропробірки, предметні і годинникові скельця, мікротиглі. Для відділення осаду від розчину використовують не фільтрування, як у макроаналізі, а центрифугування.

7) В залежності від цілі аналізу розрізняють:

- а) *маркувальні* аналізи;
- б) *швидкісні* аналізи;
- в) *арбітражні* (контрольні) аналізи.

8) За агрегатним станом об'єкта, що аналізують, розрізняють аналіз сухим способом (метод «сухої» хімії) і аналіз в розчинах (метод «мокрої» хімії). Аналіз сухим способом можна провести способом розтирання або пірохімічним (утворення перлів або забарвлення полум'я леткими солями). При нагріванні солі в полум'ї атоми переходять в збуджений стан і при переході в основний стан випромінюють світло, яке ми і спостерігаємо.

III. За об'єктами аналізу аналітичну хімію класифікують на:

- 1) аналітичну хімію неорганічних речовин;
- 2) аналітичну хімію органічних речовин;
- 3) аналітичну хімію біологічних об'єктів.

2. Загальна характеристика методів хімічного аналізу

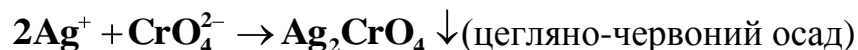
Метод хімічного аналізу – коротке визначення принципів, які покладені в основу аналізу речовини, в тому числі визначення виду і природи енергії, викликаного збуренням хімічних частинок речовини.

Особливість аналітичної хімії в тому, що методи аналізу є предметом самої науки.

В арсеналі аналітичної хімії багато методів. Їх класифікують наступним чином: методи ідентифікації, методи розділення, методи визначення, гібридні методи аналізу.

1) *Методи ідентифікації.* Ідентифікація (ототожнення) – встановлення тотожності невідомої сполуки з іншою, відомою, на основі співставлення з фізичними або хімічними властивостями, які спостерігають, або на основі співставлення з довідниковими даними.

Наприклад, відкриття Ag^+ :



Ідентифікацію отриманого осаду проводять на основі цегляно-червоного забарвлення.

Метод ідентифікації – основний метод якісного аналізу.

2) *Методи розділення.* Це допоміжні методи. Їх застосовують, наприклад, для розділення речовин, якщо не можна відразу провести визначення. Методи розділення класифікують на:

а) методи розділення відповідних кількостей речовин;

б) методи концентрування. Їх використовують для збільшення концентрації визначуваного мікрокомпонента по відношенню до концентрації макрокомпонента;

в) методи очистки.

Наприклад, зонна плавка – метод концентрування і очистки.

3) *Методи визначення.* Методи визначення – методи кількісного аналізу.

Методи визначення класифікують по-різному. *В залежності від того, які властивості спостерігають і які процеси покладено в основу даних методів розрізняють:*

а) *фізичні методи визначення (аналізу);*

б) *фізико-хімічні методи;*

в) *хімічні методи;*

г) *біологічні.*

Фізичні методи аналізу засновані на спостереженні якої-небудь фізичної властивості, характерної для елемента, що визначають. До них

відносяться методи, засновані на вимірюванні густини, в'язкості, вивченні оптичних, електричних, магнітних, теплових і інших властивостей. Прикладом фізичних методів є спектральні і ядерно-фізичні методи.

Фізико-хімічні методи засновані на вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях. Їх, а також фізичні методи, називають ще інструментальними, так як вони потребують великої кількості пристроїв (інструментів). Фізико-хімічні методи розділяють на наступні групи методів: електрохімічні, деякі спектральні, фотометричні, хроматографічні, кінетичні.

Чіткої різниці між фізичними і фізико-хімічними методами немає, їх ще об'єднують в загальну групу, яка має назву *інструментальні методи аналізу*.

Хімічні методи аналізу засновані на утворенні сполук, які мають добре помітні зовнішні ознаки: утворення осаду, забарвлення розчину тощо. Дані сполуки утворюються в результаті проходження хімічних реакцій.

До хімічних методів кількісного аналізу відносяться гравіметричні методи, титриметричні методи, класичні методи газового аналізу.

Титриметричні методи також можна віднести до фізико-хімічних, якщо фіксування точки еквівалентності проводять фізико-хімічними методами (потенціометричне титрування, кондуктометричне титрування).

В основі біологічних методів аналізу лежать явища живої природи.

Методи визначення класифікують також на відносні та абсолютні.

Більшість методів визначення – *відносні*, тому, що для аналізу використовують *зразки порівняння*.

В *абсолютних* методах результати аналізу отримують, використовуючи універсальні фізичні сталі. Даних методів дуже мало. В основному – кулонометрія (вимірювання кількості електрики).

4) *Гібридні методи аналізу* об'єднують розділення і визначення. Таких методів багато, їх роль збільшується. Наприклад, *газова*

хроматографія, де розділення проводять в хроматографічній колонці і визначають компоненти детектором. В *екстракційно-фотометричному методі* іон, що визначають, екстрагують у вигляді забарвленого комплексу, наприклад жовто-коричневого комплексу Cu^{2+} з натрій діетілдитіокарбаматом (НаДДТК), який фотометрують.

Відносна значимість методів залежить від цілі аналізу. При масових аналізах віддають перевагу фізичним методам. При арбітражних (контрольних) аналізах – фізичним методам і гравіметричному хімічному методу, при швидкісних аналізах – титриметричним і фізичним методам.

Про жоден метод не можна сказати, що він не потрібен, як інструменти в симфонічному оркестрі.

3. Історія розвитку аналітичної хімії

Аналітична хімія пройшла великий історичний шлях. Перші спроби розрізняти, розділяти речовини і оцінювати їх для практичного застосування (оцінка руд) були ще в далекій давнині. Так, наприклад, в єгипетських папірусах, написаних приблизно три тисячі років тому, присутні описи випробовування золотих, срібних та інших виробів.

14–16 століття. Алхіміки ввели зважування і накопичили велику кількість інформації про властивості окремих речовин шляхом експериментів.

16–17 століття. З'явилися хімічні методи розпізнавання речовин, засновані на переведенні їх в розчин. Однак, на початковій стадії свого розвитку аналітична хімія існувала як ряд практично вироблених рецептів для визначення складу об'єктів.

Родоначальник аналітичної хімії як науки – Роберт Бойль (*англ.*). Вперше науково обґрунтував поняття хімічного аналізу Р. Бойль в своїй книзі «Хімік – скептик» (1661 р.). Хімічні методи аналізу, створені на науковій основі, в значній мірі оформились в XVIII – XIX сторіччі. До того

часу належать роботи Т. У. Бергмана (*шведськ.*), Л. Ж. Тенара (*французьк.*) і інших вчених з якісного аналізу. Т. У. Бергман – перший професіональний хімік-аналітик. Він запропонував розпізнавати речовини за утворенням перлів, розділяти катіони за допомогою сірководню (дигідроген сульфід).

У XIX столітті створено нові методи хімічного аналізу: титриметричний аналіз – Ж. Л. Гей-Люссак (*французьк.*); елементний аналіз органічних сполук – Ю. Лібіх (*німецьк.*); газовий аналіз – Р. В. Бунзен (*німецьк.*).

Важливе місце в історії розвитку теоретичних основ аналітичної хімії займали досліди Сванте Арреніуса (*шведськ.*), який розробив теорію електролітичної дисоціації; Вільгельма Оствальда (*німецьк.*), який застосував закон дії мас для теоретичного обґрунтування аналітичних реакцій; Вальтера Нернста (*німецьк.*), який відкрив закон розподілу речовини, ввів поняття „добуток розчинності” і розробив теорію гальванічних елементів; У. Льюїса (*англ.*), створившого теорію активності іонів і теорію кислот і основ; І. М. Бренстеда (*датський хімік*) і Томаса Мартина Лаури (Лоурі) (*англ.*) – авторів протолітичної теорії. В області теорії окисно-відновних реакцій важливу роль зіграв *російський* вчений Л. В. Писаржевський.

М. О. Меншуткін (*російськ.*) в 1871 р. написав першу книгу з аналітичної хімії, яка витримала 16 видань.

Для минулих 100 років характерний стрімкий розвиток аналітичної хімії.

У XIX столітті розроблено багато фізичних методів аналізу – мас-спектральні і рентгенівські методи аналізу, ядерно-фізичні методи, наприклад, нейтронно-активаційний аналіз (вид енергії активації хімічних частинок – ядерні реакції, джерело нейтронів – активність ізотопів).

Розроблені нові фізико-хімічні методи аналізу – полярографія (Я. Гейровський (*чехословацькій фізико-хімік*) отримав Нобелівську

премію); хроматографія. За розподільну хроматографію

ін 1952, з Р. Л. М. Сінгом у 1952 р. удостоєний Нобелівської премії. Створені мікрометоди аналізу – Ф. Прегль (австр.), отримав також Нобелівську премію.

Завдання і проблеми аналітичної хімії у ХХ сторіччі

Розвиток аналітичної хімії стимулюється поставленими перед нею завданнями.

В 50-і роки ХХ сторіччя з розвитком напівпровідникової промисловості перед аналітичною хімією були поставлені такі задачі:

Задача 1 – визначення малих концентрацій. Це призвело до створення високочутливих фізичних методів, удосконалення існуючих фізико-хімічних методів (наприклад, в полярографії розроблена нова область – інверсійна вольтамперометрія) і розвитку методів концентрування. З їх допомогою підвищують концентрацію мікрокомпонента, що визначають, по відношенню до концентрації макрокомпонента.

Задача 2 – експресність аналізу. Експресність аналізу, особливо в ході технологічних процесів (наприклад, конверторній плавці), стала поштовхом у створенні експресметодів аналізу, наприклад, спектрального аналізу з використанням квантометрів (лазерного джерела іонізації).

Задача 3 – аналіз складних сумішей органічних сполук. Ця задача була вирішена шляхом створення газової хроматографії.

Основні аналітичні проблеми в наш час

1) В області теорії – розрахунок складних хімічних систем на основі термодинамічних і квантово-хімічних уявлень з використанням обчислювальної техніки.

2) При створенні методів аналізу:

а) зниження границі визначення, тобто зниження мінімальних концентрацій речовин, що визначають, що зв'язано з аналізом речовин особливої чистоти;

б) збільшення точності аналізу (правильності і відтворюваності аналізу);

в) розробка таких експресних методів аналізу, які дозволяють досліджувати процеси, які протікають за дуже короткі проміжки часу, і нестабільні продукти (ядерні реакції, продукти життєдіяльності організмів і т.д.);

г) створення методів аналізу, які володіють високою вибірковістю, що виключає необхідність усунення компонентів, що заважають аналізу.

Вибірковість аналізу (селективність) – можливість методу визначати або знаходити потрібний компонент (молекули, іони, функціональні групи і т.д.) в присутності других компонентів. Реагенти і хімічні реакції, що забезпечують високу вибірковість аналізу, називаються високовибірковими.

Найбільш високою вибірковістю характеризуються методи багатоконпонентного аналізу – газорідина хроматографія, нейтронно-активаційний аналіз, мас-спектрометрія (мас-спектроскопія, мас-спектральний метод) – метод аналізу речовини шляхом визначення відношення маси до заряду іона і визначення відносної кількості іонів, отриманих при іонізації досліджуваної речовини.

д) створення методів ультрамікроаналізу (аналізу мікрооб'єктів);

е) розробка методів аналізу без руйнування зразку (недеструктивних методів) і дистанційних методів;

є) розробка нових локальних методів аналізу з локальністю менше 1 мікрметра і глибиною шару менше 0,1мкм.

Засоби, які використовуються в аналітичній хімії для вирішення названих вище проблем:

- 1) математизація;
- 2) автоматизація;
- 3) інструменталізація;
- 4) збільшення частки фізичних методів;
- 5) перехід до багатокomпонентного аналізу і т.д.

4. Методологічні аспекти аналітичної хімії

Методологія – вчення про принципи побудови науки, форми і способи наочного пізнання. Загальнонауковий метод пізнання – філософський.

I. Аналітична хімія – фундаментальна наука або прикладна? Тут немає одностайної думки. У загальному хімія – фундаментальна наука, але більшість фундаментальних наук мають прикладне значення. Аналітична хімія виходить прикладною наукою. В більшості прикладних наук є елемент фундаментальності.

II. Що стимулює розвиток аналітичної хімії? – 1) вимога практики; 2) логіка (закономірність) розвитку самої науки.

III. Місце аналітичної хімії в системі наук?

а) аналітична хімія – самостійна область знань, в цьому її індивідуальність, вона **не узагальнює** властивості, а навпаки їх **індивідуалізує**;

б) аналітична хімія використовує досягнення других наук для своїх цілей.

Головне, що шукає аналітик у сусідніх науках – це залежність кількісних властивостей розчину, газу, твердого тіла від складу; залежність, яка може привести до розробки вибіркового, чутливого, відносно швидкого і простого методу аналізу.

В наш час аналітична хімія опирається не тільки на хімію, але і на фізику (фізичні методи аналізу). Фізичні методи аналізу розвиваються на

базі прогресу приладобудування. Тому досягнення техніки мають велике значення в аналітичній хімії.

Для аналітичної хімії характерне використання всіх досягнень всіх областей науки і техніки в цілях однозначного виявлення елементів і їх сполук.

Термін «аналітична хімія» в умовах прогресу фізичних методів аналізу стає не точним, вузьким, так, як він підкреслює тільки хімічний бік аналізу. Тому поряд з терміном «аналітична хімія» може з'явитися термін «аналітична фізика» – область науки, яка має справу з фізичними методами визначення хімічного складу речовини. В Німеччині замість аналітичної хімії часто пишуть „аналітика”, маючи на увазі не сленгову форму, а нову назву, співзвучно, наприклад з такими, як кібернетика, біоніка. Термін „аналітика” уже ввійшов навіть в офіціальні назви конференцій.

Складовими частинами аналітики можуть стати: аналітична хімія, аналітична фізика і аналітична біологія (використання мікроорганізмів для цілей аналізу).

5. Об'єкти аналізу

Тісного зв'язку між методом і об'єктом аналізу немає, тобто один і той самий об'єкт може аналізуватися різними методами.

Об'єкти можуть бути різними:

- 1) вода;
- 2) повітря;
- 3) полімери, в тому числі гума;
- 4) біологічні і медичні об'єкти;
- 5) ліки та косметика;
- 6) пестициди;
- 7) об'єкти електронної промисловості (напівпровідникові матеріали);
- 8) метали та сплави;

9) космічні об'єкти (місячний ґрунт, речовини планет, атмосфера планет, речовини зірок і метеорити). Існує 2 способи аналізу космічних об'єктів: а) дистанційні, в тому числі з посиленням аналітичних пристроїв на небесні тіла; б) аналіз безпосередньо на Землі (місячний ґрунт).

10) геологічні об'єкти.

Важливість об'єктів аналізу міняється від регіону до регіону і від країни до країни. Наприклад, в США, згідно даним опитування аналітичних лабораторій, важливість аналізу об'єктів від 1 до 7 зменшується.

6. Значення аналітичної хімії в народному господарстві, в розвитку природознавства, техніки

В медицині часто буває необхідним аналіз крові, окремих тканин на сліди As, Pb, Hg, ціанідних сполук та інше.

В сільському господарстві проводяться багаточисельні аналізи ґрунтів, мінеральних добрив і отрутохімікатів, багаточисельні аналізи харчових продуктів, кормів і всеможливих рослинних і тваринних речовин.

Без хімічного аналізу неможливе також жодне сучасне велике підприємство. На кожній фабриці, на кожному заводі є своя хімічна лабораторія, в якій проводяться аналізи сировини, продукції, відходів виробництва, контроль за ходом технологічного процесу – так звана лабораторія аналітичного контролю.

Помітно зростає роль аналітичної хімії в контролі за забрудненнями природного середовища, за технологічними викидами в повітря, стічними водами і т.д. У всіх країнах організована спеціальна загальнодержавна служба нагляду та контролю за рівнем забруднення об'єктів природного середовища. Ця служба контролює ступінь забруднення повітря, ґрунтів, прісних та морських вод і навіть атмосферних опадів. Критеріями якості повітря, ґрунтів та вод є гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин, які вказані для ~ 500 речовин у воді водосховищ, 160 речовин у

повітрі, 32 речовини у морській воді та 3-х речовин у ґрунтах. Список таких речовин постійно поповнюється.

Визначення хімічного складу проводять стандартними методами і методиками (за ДСТУ або за ГОСТами). Служба аналітичного контролю відіграє важливу роль в забезпеченні необхідної якості промислової сировини і готової продукції, в вирішенні питань охорони навколишнього середовища.

Стандарт – нормативний документ на метод або методику.

ДСТУ – державний стандарт України – готується науковими закладами (інститутами) або виробництвами і затверджується держкомітетом стандартів.

Окрім ДСТУ (ГОСТів *рос.*) є також ще ТТУ – тимчасові технічні умови для аналізу, наприклад, продукції підприємства, яке тільки організується і ще не випускає масово продукцію. Ці умови затверджуються міністерствами, відомствами і навіть окремими підприємствами на певний термін. Коли нове підприємство стабілізується, ТТУ переходить в постійні ТУ або галузеві стандарти. В подальшому вони можуть стати ДСТУ.

7. Література з аналітичної хімії

- 1) Учбова (наведена на стор. 6–7)
- 2) Наукова
- 3) Монографії
- 4) Довідники та словники.

ВИСНОВКИ

Таким чином, аналітична хімія являє собою міждисциплінарну галузь знань. Вона значною мірою визначає загальний прогрес у науці, техніці, медицині. Аналітична хімія, будучи наукою міждисциплінарною, включає в себе безліч різноманітних методів, що використовують різні хімічні, фізичні, а останнім часом і біологічні явища.

ЛЕКЦІЯ 2

Тема навчального заняття: «ЯКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ»

Мета навчального заняття:

- а) *освітня*: формувати знання про якісний хімічний аналіз катіонів і аніонів.
б) *виховна*: показати основоположну роль Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва в аналітичній хімії.
в) *розвивальна*: розвивати уявлення студентів про основні класифікації катіонів і аніонів в якісному хімічному аналізі.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

Базова

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – С. 17–43.

Допоміжна

2. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1–2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.

5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
6. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
7. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
9. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
10. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К. Держстандарт України, 1995. – 17 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Хімічний аналіз проводять шляхом спостереження і вимірювання аналітичних властивостей речовин (колір, запах, розчинність, радіоактивність тощо). Якщо речовина не має достатньо характерних фізичних і хімічних аналітичних властивостей, проводять хімічну аналітичну реакцію і отримують характерну аналітичну властивість. Сьогодні на лекції розглянемо поняття «Аналітичні реакції», їх класифікації та основні принципи якісного аналізу катіонів, аніонів та речовин невідомого складу.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: **Якісний хімічний аналіз**

План

1. Аналітичні реакції, їх класифікації, вимоги до аналітичних реакцій.

2. Основні принципи якісного аналізу.

2.1. Систематичний і дробний хід аналізу. Груповий реагент.

2.2. Схеми систематичного ходу аналізу катіонів, їх зв'язок з Періодичною системою елементів Д. І. Менделєєва (СРС, сульфідна класифікація катіонів).

2.3. Якісний аналіз аніонів (СРС).

2.4. Аналіз речовин невідомого складу.

3. Умови виконання аналітичних реакцій. Чутливість аналітичних реакцій. Способи підвищення чутливості аналітичних реакцій.

Ключові слова і терміни: аналітичні реакції, аналітичний реагент, кислотно-основні (протолітичні) реакції, реакції осадження, реакції комплексоутворення, окисно-відновні реакції, реакції виявлення (відкриття, ідентифікації), реакції для кількісного визначення, реакції розділення і концентрування, характерні аналітичні реакції, селективні (вибіркові) аналітичні реакції, селективний аналітичний реагент, специфічні реакції, загальноаналітичні реакції, групові реакції, окремі аналітичні реакції, систематичний хід аналізу, дробний хід аналізу, груповий реагент, маскування, пірохімічний аналіз, крапельний аналіз, мікрокристалоскопічний аналіз, безстружковий метод аналізу, аналітична класифікація катіонів, попередні випробування, чутливість аналітичних реакцій, відкриваний мінімум, гранична концентрація, граничне розведення, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину.

1. Аналітичні реакції, їх класифікації, вимоги до аналітичних реакцій.

Аналітичними реакціями називають такі хімічні реакції, які використовують в аналітичній хімії для виявлення (відкриття, ідентифікації), розділення і кількісного визначення елементів, атомів, іонів, молекул.

Речовини (хімічні препарати), які використовують для хімічного аналізу, щоб здійснити проходження хімічних аналітичних реакцій, називають аналітичними реагентами (реактивами). Їх розрізняють за ступенем чистоти: особливо чисті (о.ч. 10^{-7} – 10^{-9} домішок), хімічно чисті (х.ч. 0,05% домішок), чисті для аналізу (ч.д.а. 0,4% домішок), чисті (ч. 1% домішок).

Аналітичні реакції класифікують:

- 1) за характером хімічної взаємодії;
- 2) за застосуванням.

За характером хімічної взаємодії аналітичні хімічні реакції, так як і будь-які хімічні реакції, можна умовно розділити на 4 групи:

- 1) *кисотно-основні (протолітичні) реакції*
- 2) *реакції осадження*
- 3) *реакції комплексоутворення*
- 4) *окисно-відновні реакції*

За застосуванням аналітичні реакції класифікуються на:

- a) *якісні реакції виявлення (відкриття, ідентифікації);*
- б) *реакції для кількісного визначення;*
- в) *реакції розділення і концентрування.*

*Для виявлення застосовують такі аналітичні реакції, які супроводжуються дуже помітними аналітичними ознаками (зміна забарвлення; утворення осаду, що має характерний колір або форму кристалів; виділення газу, що має характерний колір або запах), та інше. Такі аналітичні реакції називають **характерними аналітичними реакціями.***

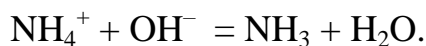
Для виявлення застосовують всі 4 типи реакцій, особливо реакції осадження, реакції комплексоутворення та окисно-відновні реакції.

Реакції виявлення (відкриття) повинні бути як можна більш селективними (вибірковими). *Селективними (вибірковими) аналітичними*

реакціями називають такі аналітичні реакції, які при певних умовах проходять одночасно з обмеженим числом іонів, речовин (2–5). І відповідно селективні реагенти (вибіркові) – аналітичні реагенти, які за певних умов дають аналітичні реакції тільки з деякими речовинами. Наприклад, взаємодія диметилгліоксиму (реактив Чугаєва) проходить з іонами Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} .

В аналітичній практиці іон, який визначають, зазвичай потрібно відкривати в присутності інших іонів. Аналітичні реакції і реактиви, які дають можливість при певних умовах відкривати даний іон (речовину) в присутності всіх інших, називаються специфічними.

Приклад 1. При дії розчину лугу (NaOH або KOH) на солі амонію при нагріванні виділяється газоподібний амоніак, який впізнається за характерним запахом або за зміною забарвлення індикаторного папірця.

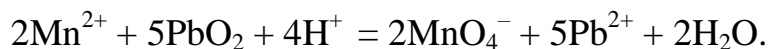


(виділення газу і його запах)

Так, як в умовах неорганічного аналізу газоподібний амоніак виділяється тільки в результаті розкладу солей амонію, реакція взаємодії солей амонію з лугом є специфічною і дозволяє відкривати іони амонію в присутності всіх інших іонів.

Специфічність – це гранична селективність.

Приклад 2:



(червоно-фіолетовий колір розчину)

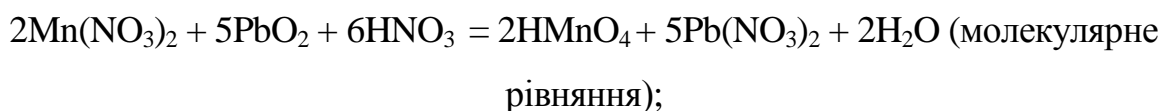
Для кількісного визначення використовують аналітичні реакції, вихідні речовини або продукти яких мають вимірювальні властивості, пропорціональні вмісту аналітичного компонента (рН, E , $[M]$).

Реакції розділення повинні майже повністю відділяти одну речовину від інших. Для таких цілей частіше використовують реакції осадження, менш частіше – комплексоутворення.

Запис рівнянь хімічних реакцій в аналітичній хімії

Для запису рівнянь хімічних реакцій в аналітичній хімії використовують іонно-молекулярні, іонно-електронні, молекулярні рівняння. В іонно-молекулярних рівняннях слабкі електроліти, осадки та гази записуються в молекулярній формі.

Приклади.



Термохімічні рівняння мало використовуються в аналітичній хімії (при ентальпіметричному аналізі).

Вимоги до аналітичних реакцій

Аналітичні реакції повинні відповідати таким вимогам:

- 1) повинні мати високу швидкість реакції;
- 2) повинні бути необоротними;
- 3) повинні бути стехіометричними;
- 4) повинні супроводжуватися аналітичним сигналом, наприклад, зовнішнім ефектом в хімічних методах аналізу;
- 5) повинні бути специфічними або селективними.

2. Основні принципи якісного аналізу

Якісний аналіз проводять, якщо потрібно визначити, з яких іонів, елементів складається досліджувана речовина або суміш речовин.

В практиці якісного аналізу «мокрим» шляхом розрізняють загальноаналітичні, групові та окремі аналітичні реакції.

Загальноаналітичні реакції – це такі реакції, в результаті яких всі, або більшість певного виду іонів, які знаходяться в даному розчині, утворюють осадки або газоподібні продукти або, навпаки,

багатокомпонентні осадні розчиняються. Реактиви, які викликають такі реакції, називаються загальноаналітичними.

Груповими аналітичними реакціями називають такі реакції, в результаті яких із суміші іонів невелика їх група (3–8) утворюють осадні або газоподібні продукти, або навпаки, в результаті яких 3–8 компонентів багатокомпонентного осаду переходять в розчин.

Окремими аналітичними реакціями називаються характерні реакції на даний іон.

2.1. Систематичний і дробний хід аналізу. Груповий реагент

Якщо склад розчину, що аналізують, не складний, то аналіз можна проводити *дробним методом*. При цьому розчин, який аналізують, ділять на невеликі порції, в яких іони відкриваються за допомогою специфічних реакцій. Вплив заважаючих іонів усувають маскуванням.

Маскування – зв'язування заважаючих іонів в малодисоційовані комплексні сполуки або переведення їх в іншу форму (наприклад, зміною ступеня окиснення) без видалення з розчину, що аналізується.

Однак число специфічно діючих реактивів поки що підібрано дуже мало. Тому частіше всього використовують *систематичний хід аналізу*, в якому окремі групи іонів послідовно видаляються з розчину. Відкриття окремих іонів проводять потім в межах цих груп в певних умовах за схемою за допомогою спеціально підібраних специфічних і вибіркового реактивів.

Реактиви, що осаджують цілу групу іонів, називаються груповими реактивами (реагентами). Групові реактиви використовують для:

- 1) відділення груп речовин, що заважають аналізу;
- 1) в систематичному ході аналізу для відділення однієї аналітичної групи від інших;
- 2) для визначення присутності групи іонів;
- 3) для концентрування мікрокомпонентів.

Застосування групових реагентів відіграє велику роль в якісному аналізі. Важка задача аналізу катіонів або аніонів розпадається на ряд більш простих задач. Якщо яка-небудь група відсутня, то груповий реактив вкаже на це.

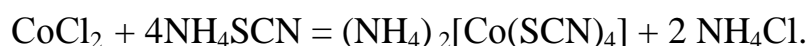
Застосування групових реактивів в багатьох випадках пов'язано з тривалими і копіткими операціями осаджування, фільтрування, промивання осаду, повторного розчинення, які займають багато часу.

Таким чином, при дробному аналізі основне значення має маскування, а при систематичному ході аналізу головну роль відіграє розділення вихідної суміші на декілька груп, а маскування відіграє допоміжну роль. Засновник дробного аналізу – Н. А. Тананаєв.

Хімічні реакції можуть проводитися «сухим» і «мокрим» способом. Головну роль в якісному аналізі виконують реакції «мокрим» способом, тобто реакції проходять між розчиненими речовинами. Аналіз «сухим» способом, як показує сама назва, проходить з сухими речовинами.

Аналіз «сухим» способом ділиться на аналіз способом розтирання та пірохімічний аналіз.

Аналіз способом розтирання запропонував в 1898 р. російський вчений Флавицький Флавіан Михайлович. Тверду досліджувану речовину розтирають з твердим реагентом, в результаті реакції утворюється забарвлена речовина, за кольором якої і роблять висновки стосовно присутності іона. Так для відкриття Co^{2+} розтирають сіль Кобальту з твердим амоній тіоціанатом NH_4SCN . Утворюється комплексна сіль $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ синього кольору за реакцією:



Даний спосіб доцільно використовувати при проведенні геохімічних аналізів руд і мінералів в польових умовах.

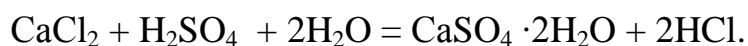
Пірохімічний аналіз проводять шляхом нагрівання речовини до високої температури. Відомо декілька прийомів пірохімічного аналізу. Ми

назвемо лише три: *отримання забарвлених перлів, реакції забарвлення полум'я, реакції розкладу.*

В якісному аналізі реакції «сухим» способом відіграють допоміжну роль (зазвичай використовуються як попередні випробування).

За технікою виконання якісного аналізу розрізняють *аналіз в пробірках і безпробірковий (крапельний, мікрокристалоскопічний) аналіз.*

Сутність мікрокристалоскопічного аналізу в тому, що на *предметному склі* крапля розчину, що досліджується, взаємодіє з краплею реагенту. Хімічну речовину, що утворилася, ідентифікують за формою, а інколи за забарвленням кристалів. Так, наприклад, бажаючи відкрити іон Кальцію мікрокристалоскопічним методом проводять реакцію з сульфатною кислотою:



голкоподібні кристали,
що утворюють зіркоподібні скупчення

Основоположником мікрокристалоскопічного аналізу є М. В. Ломоносов.

Мікрокристалоскопічним методом аналізу займався також професор І. М. Коренман, який в 1947 р. випустив посібник під назвою «Мікрокристалоскопия».

Крапельний аналіз заснований на капілярно-адсорбційних явищах в волокнах фільтрувального паперу. При нанесенні краплі розчину на смужку фільтрувального паперу відбувається розділення іонів по концентричних зонах, так як адсорбція волокнами фільтрувального паперу, а також швидкість дифузії *різних іонів* по капілярах фільтрувального паперу неоднакові. В зонах, що утворились, іони можуть бути виявлені характерними реакціями. Білий колір паперу дає змогу легко помітити забарвлені продукти реакції.

Якщо іони не можуть утворювати забарвлені сполуки, а можуть утворювати характерні осаді, то крапельні реакції проводять на годинникових скельцях або предметних скельцях. Про наявність іона, що відкривають, показує утворення характерного осаду.

Крапельний аналіз був розроблений вченим М. О. Тананаєвим в 1920 р. і незалежно від нього австрійським вченим Ф. Файглем.

Основною перевагою крапельних реакцій є те, що вони дуже чутливі і потребують для свого виконання дуже мало часу і малих кількостей аналізованих речовини і реагенту. Крім цього, крапельні реакції селективні. Селективність реакцій може бути збільшена за допомогою маскування заважаючих іонів прямо на папері, зміною рН розчину, використанням органічних реагентів.

На основі крапельного аналізу М. О. Тананаєв розробив *безстружковий метод аналізу металів і сплавів*. На поверхню металів наносять краплю нітратної кислоти або іншого розчинника. Частина металу розчиняється. З краплею отриманого розчину проводять крапельний аналіз.

2.2. Схеми систематичного ходу аналізу катіонів, їх зв'язок з періодичною системою елементів Д. І. Менделєєва

Періодичний закон визначає хіміко-аналітичні властивості елементів та іонів і дозволяє передбачати можливість проведення реакцій для групи елементів-аналогів і специфічних реакцій для виявлення окремих іонів. Хіміко-аналітичні властивості катіонів та аніонів окремих елементів залежать від будови їх електронної оболонки, яка визначається атомним номером елемента, його належністю до певного періоду та ряду, а також зарядом іона. Застосування періодичного закону дозволяє розглядати хіміко-аналітичні властивості елементів у їх взаємозв'язку і встановлювати загальні правила розділення, виділення та визначення окремих іонів.

У систематичному якісному аналізі використовується принцип розділення складної суміші речовин на певні групи (іонів) при хімічній взаємодії з груповими реагентами.

Найбільш поширеним методом систематичного аналізу катіонів є *сірководневий* метод аналізу, який заснований на реакціях утворення нерозчинних сульфідів, хлоридів та карбонатів. Розчинність карбонатів, гідроксидів, сульфатів, оксалатів та фосфатів визначається величинами добутків розчинності (ДР) цих солей.

Теорія та практика сірководневого методу добре відпрацьована, метод характеризується чітким розділенням компонентів та високою чутливістю специфічних реакцій, що використовуються. Метод легко поєднується з дробним та іншими способами аналізу. Йому належить вирішальна роль у формуванні та розвитку хімічного мислення.

Недоліки методу: сірководень – *дуже отруйний газ*, який має неприємний запах, тому робота з H_2S потребує доброї вентиляції або спеціально обладнаного приміщення.

У сірководневому методі якісного аналізу всі *катіони* (загальна кількість яких сягає ~ 80) поділяють на 5 аналітичних груп:

- I. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} (групового реагенту немає);
- II. Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (груповий реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у присутності амоніачного буферного розчину $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$);
- III. Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} (груповий реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в амоніачному буферному розчині);
- IV. Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , $\text{As}^{3+, \text{V}}$, $\text{Sb}^{3+, \text{V}}$, $\text{Sn}^{2+, \text{IV}}$ (груповий реагент H_2S в присутності HCl);
- V. Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ та інші (груповий реагент HCl).

Ця аналітична класифікація тісно пов'язана з періодичною системою Д. І. Менделєєва і будовою атомів і іонів.

Безсірководневі методи якісного аналізу катіонів також засновані на реакціях осадження, окиснення-відновлення, комплексоутворення і т.д. Серед безсірководневих методів найбільш відомий *кисотно-основний* (*кисотно-лужний*) – заснований на різній розчинності хлоридів, сульфатів та гідроксидів, а також на утворенні амоніачних комплексних сполук ряду катіонів. Кисотно-основну класифікацію запропонував професор С. Д. Бесков. За даною класифікацією катіони діляться на 6 груп на основі відношення їх до розчинів кислот і основ.

I. Na^+ , K^+ , NH_4^+ ті інші (групового реагенту немає);

II. Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} (груповий реагент HCl);

III. Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (груповий реагент H_2SO_4);

IV. Група амфотерних гідроксидів Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $\text{As}^{3+, \text{V}}$, $\text{Sn}^{2+, \text{IV}}$ (груповий реагент – надлишок KOH (NaOH));

V. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $\text{Sb}^{3+, \text{V}}$ (груповий реагент – розчин NH_4OH);

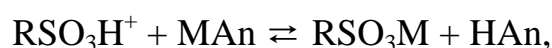
VI. Гідроксиди утворюють розчинні амоніакати Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (груповий реагент – надлишок NH_4OH).

Аналітичні групи катіонів цієї системи близькі до груп хімічних елементів у періодичній таблиці Д. І. Менделєєва. У цій системі аналізу катіонів не використовуються шкідливі для здоров'я гідроген сульфід і його солеподібні сполуки. Це робить її більш зручною і доцільною у використанні.

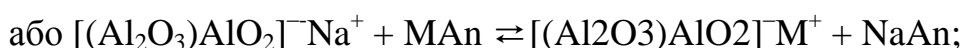
До безсірководневих методів належать також:

амоніачно-фосфатний метод, заснований на різній розчинності фосфатів у воді, кислотах, лугах та водному розчині амоніаку;

хроматографічні методи розділення і аналізу – засновані на розділенні катіонів при транспортуванні проби через хроматографічну колонку, наприклад, на катіоніті КУ-2 в H^+ -формі:



або алюміній оксиді у формі $[(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{AlO}_2]\text{Na}^+$, де протікає обмін:



екстракційний метод.

Хроматографічні методи аналізу і екстракційний метод ми будемо вивчати в спеціальних курсах.

2.3. Якісний аналіз аніонів

Кількість аніонів (~230) значно перевищує кількість катіонів. Однак класифікація аніонів, як і катіонів, пов'язана з положенням відповідних елементів у періодичній системі Д. І. Менделєєва. Найбільш типові і поширені аніони утворюють в основному елементи IV–VII груп та елементи побічних підгруп від Ti до Mn, від Zr до Tc, від Ta до Re.

Різноманітність хіміко-аналітичних властивостей аніонів ускладнює розробку їх класифікації. Серед аніонів розрізняють:

- *елементні аніони* – Cl^- , Br^- , I^- , F^- , S^{2-} і т.д.;
- *кисневмісні аніони* – SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} і т.д.;
- *аніони органічних кислот* – $HCOO^-$, CH_3COO^- , $C_4H_4O_6^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$;
- *аніони, які в своєму складі містять Нітроген, Сульфур, Ферум, Кобальт та інші елементи* – CN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SCN^- , $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

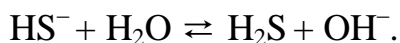
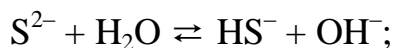
Переважно аніони є складовими частинами кислот та відповідних солей. Один і той же елемент може утворювати декілька аніонів, які суттєво відрізняються за своїми властивостями. Наприклад, Сульфур утворює аніони: S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ та інші. В залежності від сполуки, до складу якої входить аніон, його властивості також можуть відрізнятися, наприклад, SO_4^{2-} в сульфатній кислоті може бути окисником, а в складі солей – окисної здатності не проявляє, однак легко осаджується.

Стан аніонів в розчині залежить від рН середовища (розчину):

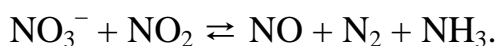
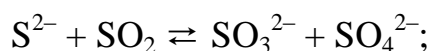
- деякі аніони *розкладаються* під дією сильних кислот з виділенням відповідних газів: CO_2 з CO_3^{2-} , SO_2 з SO_3^{2-} , H_2S з S^{2-} , NO_2 з NO_3^- та ін.;

– при дії розбавлених кислот аніони MoO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , WO_4^{2-} утворюють *нерозчинні у воді кислоти* H_2MoO_4 , H_2SiO_3 , H_2WO_4 ;

– аніони слабких кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , S^{2-}) у водних розчинах *частково або повністю гідролізують*, наприклад:



– аніони, що утворені елементами із змінною валентністю, при дії *окисників* або *відновників* змінюються, змінюючи ступінь окиснення елемента, наприклад



Вищезгадані властивості аніонів можна використовувати для їх якісного аналізу.

Реагенти за своєю дією на аніони можна розділити на наступні групи:

– реактиви, що *розкладають* речовини з виділенням газів (мінеральні кислоти такі, як HCl , H_2SO_4);

- реактиви, що *осаджують* аніони з розчинів як малорозчинні солі:

а) BaCl_2 в нейтральному середовищі осаджує SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_2^- , CrO_4^{2-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і т.д.;

б) AgNO_3 в 2 н. розчині HNO_3 осаджує Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, BrO_3^- , IO_3^- і т.д.;

– реактиви-*відновники* (KI);

– реактиви-*окисники* (KMnO_4 , розчин I_2 в KI , конц. HNO_3).

Аніони при аналізі в основному не заважають один одному при їх виявленні, тому групові реагенти застосовують не для розділення, а для перевірки наявності або відсутності тієї чи іншої групи аніонів.

За класифікацією Р. В. Бунзена аніони поділяють на 3 аналітичні групи:

– *I група осаджується* BaCl_2 при $\text{pH} \sim 7$ (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-});

– II група осаджується AgNO_3 в 2 н. HNO_3 (Cl^- , Br^- , I^-);

– III група (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- та інші). III група аніонів не має групового реагента і аніони можуть бути виявлені специфічними реакціями.

Поряд з цією класифікацією аніонів, існує класифікація за окисно-відновними властивостями, яка запропонована радянським вченим-хіміком М. О. Тананаєвим. В цій класифікації аніони поділяють на три групи: аніони-окисники, аніони-відновники та аніони, що не проявляють окисно-відновних властивостей в слабо кислому середовищі (табл.).

Аналіз суміші аніонів проводять в основному дробним методом за допомогою специфічних реакцій. Систематичний аналіз аніонів проводять дуже рідко.

Таблиця

Класифікація аніонів за окисно-відновними властивостями

№ групи	Груповий реагент	Аніони групи	Загальна характеристика групи
I	1) Розчин KI в кислому середовищі 2) Розчин дифеніламіну в конц. H_2SO_4	MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Аніони-окисники 1) Аніони окиснюють йодид-іони в кислому середовищі до вільного йоду; 2) Аніони забарвлюють дифеніламін в синьо-фіолетовий колір
II	0,01 н. розчин KMnO_4 в сульфатно-кислому середовищі	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-}	Аніони-відновники Аніони знебарвлюють розчин KMnO_4 (Cl^- -іони знебарвлюють тільки при нагріванні)
III		CH_3COO^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-}	Індиферентні аніони , тобто не проявляють окисно-відновних властивостей в слабо кислому середовищі

2.4. Аналіз речовин невідомого складу

Якісний аналіз речовин невідомого складу проводять поетапно в декілька стадій. Якщо не рахувати стадії відбору проби та підготовки її до аналізу, то можна виділити 3 етапи:

- попередні випробування зразка;
- систематичний аналіз катіонів;
- аналіз аніонів дробним методом.

Попередні випробування дозволяють виявити деякі елементи у пробі, а також відмітити деякі властивості, що непрямо вказують на присутність цих елементів.

В результаті попередніх випробувань встановлюють:

- *зовнішній вигляд речовини* (кристали, аморфний порошок і т.д.);
- *колір речовини*;
- *наявність кристалізаційної води або розкладу речовини* при нагріванні в тугоплавкій пробірці;
- *колір полум'я* при внесенні речовини в полум'я газового пальника;
- *розчинність* у воді, кислотах, лугах (виділення газу);
- *визначення рН розчину* при розчиненні у воді (та гідролізі);
- *визначення окисників* (досліджуваний р-н + KI + H₂SO₄ \sim → I₂);
- *визначення відновників* (досліджуваний р-н + KMnO₄ + H₂SO₄ → Mn²⁺, знебарвлення розчину).

Систематичний аналіз на катіони починають з виявлення в окремих порціях досліджуваного розчину іонів NH₄⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ та Mn²⁺ дробним методом. Потім виявляють груповими реагентами катіони II–VI груп (**наступну групу виявляють тільки після осадження та відокремлення попередньої !!!**).

Аналіз катіонів всередині кожної групи ведуть за схемами, згаданими раніше та детально описаними у відповідних підручниках та методичних вказівках.

Якщо в розчині є катіони II–VI аналітичних груп, то перед проведенням *якісних реакцій на аніони* ці катіони необхідно видалити, оскільки вони будуть заважати відкриттю аніонів. Для цього порцію досліджуваного розчину кип'ятять з розчином соди Na_2CO_3 . При цьому проходить осадження катіонів всіх "важких" металічних елементів у вигляді карбонатів і гідроксидів, а аніони залишаються в розчині як добре розчинні солі Натрію, де вони можуть бути легко виявлені дробним методом.

3. Умови виконання аналітичних реакцій. Чутливість аналітичних реакцій. Способи підвищення чутливості аналітичних реакцій

Під час проведення аналітичних реакцій **розділення і відкриття іонів** потрібно дотримуватися певних оптимальних умов, при яких реакція протікає як можна краще. Наприклад, осад, розчинні в кислотах, не можуть випадати з кислих розчинів, а розчинні в лугах – із лужних. Якщо даний осад розчинний в кислотах і в лугах, то він може бути виділений тільки з нейтрального розчину. Таким чином, першою найважливішою умовою для проходження реакції є *середовище*, яке можна створити додаванням кислоти, лугу або за допомогою гідролізу солей.

Другою важливою умовою є *температура* розчину. Осади, розчинність яких сильно збільшується зі збільшенням температури, слід отримувати за кімнатної температури (наприклад, осаді сполук K^+ і Na^+).

Третьою умовою протікання реакції найкращим чином є *достатня концентрація іона, що відкривається, в розчині*. При дуже малих концентраціях досліджуваного іона реакції не виходять, кажуть, що реакція вже не чутлива.

Під *чутливістю реакції* розуміють ту найменшу масу іона, яку можна відкрити за допомогою даного реагенту. Кількісно чутливість реакції характеризується трьома взаємопов'язаними показниками: відкритим мінімумом ($m_{\text{мін.}}$, мкг), граничною концентрацією ($C_{\text{гран.}}$, г/см³) або

граничним розведенням ($V_{\text{гран}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) і мінімальним об'ємом гранично розведеного розчину ($V_{\text{мін}}$, см^3).

Відкриваний мінімум – найменша маса іона, яка дозволяє в певних умовах відкрити речовину або іон дією даного реагенту. Вимірюється в мікрограмах (мкг). Наприклад, відкриваний мінімум мікрокристалоскопічної реакції на Ca^{2+} -іон дією сульфатної кислоти дорівнює 0,04 мкг Ca^{2+} у краплі розчину. Чим менший відкриваний мінімум, тим більшою є чутливість реакції. ($1\text{мкг} = 10^{-3}\text{мг} = 10^{-6}\text{г}$).

Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину ($V_{\text{мін}}$) – об'єм розчину, який містить у собі відкриваний мінімум іона, який визначають.

Гранична концентрація ($C_{\text{гран}}$) – відношення одиниці маси іона, що визначають (1 г), до такого найбільшого об'єму розчинника, при якому реакція ще може дати позитивний результат у мініальному об'ємі.

Граничне розведення ($V_{\text{гран}}$) – величина, обернена до граничної концентрації

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{C_{\text{гран}}}.$$

Воно показує, в якому об'ємі потрібно розчинити 1 г іона, що визначають, щоб реакція в певних умовах дала позитивний результат.

Чим менша гранична концентрація і чим більше граничне розведення, тим більша чутливість реакції.

Між цими величинами існує співвідношення:

$$m_{\text{мін}} = C_{\text{гран}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6 (\text{мкг})$$
$$m_{\text{мін}} = \frac{V_{\text{мін}}}{V_{\text{гран}}} \cdot 10^6 (\text{мкг}) \quad ,$$

які отримують з пропорції:

$$\frac{V_{\text{мін}} - m_{\text{мін}} (\text{мкг})}{V_{\text{гран}} - 1 \cdot 10^6 (\text{мкг}) \cdot}$$

Приклад. Знайти відкриваний мінімум іонів Ni^{2+} , якщо граничне розведення іонів Ni^{2+} в розчині дорівнює $400000 \text{ см}^3/\text{г}$, мінімальний об'єм розчину, необхідний для відкриття Нікелю крапельною реакцією з диметилглюксимом, дорівнює $0,02 \text{ см}^3$.

$$m_{\text{мін}} = \frac{V_{\text{мін}}}{V_{\text{гран}}} \cdot 10^6 = \frac{0,02 \cdot 10^6}{400000} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6}{4 \cdot 10^5} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ мкг.}$$

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 іона.

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 іон – так зване співосадження з колектором. Так, наприклад, осадження Кобальту у вигляді синього кристалічного осаду $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – досить чутлива реакція. Однак при дуже малій концентрації Кобальту осад не буде виділятися. Якщо ж до розчину додати невелику кількість іонів Zn^{2+} , то почне випадати блакитний осад, який буде складатися з суміші $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (колектор) і $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Застосовуючи реакції з високою чутливістю, отримують можливість знаходження дуже малих кількостей відповідного іона, однак зростає можливість перевідкриття іону, тобто «сліди» іона, який відкривається в об'єкті, що досліджується, через забруднення реагентів прийняти за присутність іона. Щоб не було подібних помилок, проводять "холостий дослід", тобто дослід проводять з даним реагентом в таких самих умовах, але у відсутності речовини, що досліджують.

ВИСНОВКИ

Основним завданням аналітичної хімії є дослідження фізичних і хімічних властивостей речовин і визначення можливості їх застосування для цілей аналізу. При цьому важливими задачами стають підвищення чутливості, специфічності та повноти протікання хімічних реакцій.

Якісний аналіз детально вивчає умови проходження хімічних реакцій і вказує, в якій послідовності необхідно проводити розділення складної суміші, щоб виявити всі елементи цієї суміші і щоб одні елементи не заважали відкривати інші.

ЛЕКЦІЯ 3

Тема навчального заняття: «ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ»

Мета навчального заняття:

- а) освітня:* формувати знання про теоретичні основи аналітичної хімії;
- б) виховна:* показати основоположну роль теорії електролітичної дисоціації і закона дії мас в аналітичній хімії;
- в) розвивальна:* розвивати уявлення про стан сильних і слабких електролітів у розчинах.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

Базова

- 1 Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – С. 60–72.

Допоміжна

- 2 Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.

- 3 Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
- 4 Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
- 5 Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
- 6 Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
- 7 Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
- 8 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
- 9 Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
- 10 Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К. Держстандарт України, 1995. – 17 с.

Зміст лекції

2. ВСТУП

Загальними теоретичними основами аналітичної хімії є теорія електролітичної дисоціації (ТЕД) і закон дії мас (ЗДМ). Сьогодні на лекції розглянемо сутність цих теорій, а також основні положення теорії сильних електролітів.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: **Загальні теоретичні основи аналітичної хімії**

План

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

Ключові слова і терміни: електроліт, електролітична дисоціація, ступінь дисоціації, сильні електроліти, слабкі електроліти, оборотний процес, необоротний процес, істинний ступінь дисоціації, позірний ступінь дисоціації, міжйонні сили, електростатична взаємодія, активна концентрація іона (активність), коефіцієнт активності, іонна сила, закон іонної сили, закон дії мас, константа хімічної рівноваги, концентраційна константа хімічної рівноваги, термодинамічна константа хімічної рівноваги, принцип (умова) електронейтральності, 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 іонів рівні, тому розчин в цілому електронейтральний.

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

4. Важливою показниковою величиною 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 ($\alpha < 5\%$), середні ($30\% < \alpha < 5\%$). 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, HMnO₄, NaOH, KOH, Ba(OH)₂).

До слабких електролітів були віднесені майже всі органічні кислоти: форміатна 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.

В наш час прийнята класифікація електролітів за істинним ступенем дисоціації на сильні і слабкі.

Обмеження теорії Арреніуса, неприйняття її вченими того часу

Теорія Арреніуса часто критикувалася вченими. У числі супротивників був і великий російський вчений Дмитро Іванович Менделєєв, творець фізико-хімічної теорії розчинів. Менделєєв різко критикував не тільки саму ідею Арреніуса про дисоціацію, але і чисто «фізичний» підхід до розуміння природи розчинів, що 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 між іонами (електростатичні взаємодії). Згодом І. А. Каблуков, В. А. Кістяківський, Г. Льюїс, П. Дебай і Е. Хюккель ввели поправки в теорію дисоціації, що враховують фактори міжіонної взаємодії. Погляди Менделєєва і Арреніуса були потім об'єднані в протонній теорії кислот і основ.

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

2. Стан сильних електролітів у розчинах

Згідно теорії Дебая і Хюккеля (1923 р.), сильні електроліти у водних розчинах повністю дисоціюють на іони при всіх концентраціях, тобто істинний ступінь дисоціації їх $\alpha = 1,0$ (100%).

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



У відношенні електролітів варто розрізняти два види ступеня дисоціації: позірний та істинний.

Позірний ступінь дисоціації електролітів отримується в 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.

Чому розчини сильних електролітів при безпосередньому вимірюванні не показують істинну ступінь дисоціації. Пояснення цьому в тому, що іони не нейтральні, а представляють собою заряджені частинки, які згідно закону Кулона можуть взаємодіяти. Дія міжіонних сил зменшує рухливість іонів, що, в свою чергу, спотворює результати вимірювання електропровідності (електропровідність занижена) і створює ефект неповної дисоціації електроліту. Міжіонні сили не тільки знижують електропровідність розчинів, але і впливають на осмотичний тиск, на температуру замерзання і кипіння розчинів, за величиною яких визначають ступінь дисоціації.

Посилення електростатичної взаємодії між іонами впливає на властивості розчину так, як впливало б часткове сполучення іонів у молекули.

Слідє відмітити, що аналогічне спотворення істинної ступені дисоціації має місце і у слабких електролітів при порівняно високій їх концентрації (вище 2–3 моль/дм³).

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

Для оцінки послаблених можливостей іонів до хімічних реакцій, викликаних електростатичною взаємодією іонів, в наш час користуються терміном «активна» концентрація іона, під якою розуміють не істинну, а ту

концентрацію іона, яка відповідає його діючій концентрації, тобто, яка обумовлює властивості іонів, що спостерігаються експериментально.

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

Співвідношення між активною концентрацією і істинною:

$$a = f \cdot c,$$

де f – коефіцієнт пропорціональності, який враховує взаємодію даного іона з навколишнім середовищем і який називається коефіцієнтом активності.

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

Коефіцієнт активності f як правило менше ніж 1 і лише при дуже великому розведенні, коли сили взаємодії між іонами наближається до 0, $f \rightarrow 1$.

Мірою електростатичної взаємодії між всіма іонами в розчині є *іонна 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 – молярні концентрації окремих іонів у розчині. Для розбавлених розчинів і розрахунків, що не потребують більшої точності, молярну концентрацію можна вважати рівною молярній, тобто « c » виражати в моль/дм³. Молярну концентрацію « c » для сильних електролітів вираховують виходячи із допущення про повну іонізацію електролітів.

Скорочено формулу для обрахування іонної сили можна виразити наступним чином:

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

Цей вираз читається наступним чином: *іонна сила рівна півсумі добутку концентрацій іонів на квадрати їх зарядів.*

Приклад. Обчислимо іонну силу 0,01 М розчину алюміній сульфату.

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2 \cdot 9 + 0,01 \cdot 3 \cdot 4) = \frac{0,18 + 0,12}{2} = 0,15$$

Обчислення активності

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

В наш час для аналітичних обчислень користуються таблицею наближених значень коефіцієнтів активності (Додаток 2). Ці коефіцієнти активності визначені експериментально.

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

Коефіцієнти активності f для проміжних значень іонної 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 іонної 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 іона.

Існує можливість обчислення коефіцієнтів активності і при більш високих концентраціях. Однак у зв'язку з ускладненням характеру міжіонної взаємодії, а також взаємодії іонів з розчинником рівняння стає доволі складним. При цьому в рівняння вводяться емпіричні коефіцієнти, що не мають достатньо певного фізичного сенсу. Практичне використання таких рівнянь обмежене.

Більш глибоке вивчення відмінностей між сильними і слабкими електролітами є предметом курсу фізичної хімії.

3. Закон дії мас

Хімічні реакції протікають з певною швидкістю. Деякі реакції протікають дуже швидко, практично миттєво (наприклад, взаємодія кислоти із лугом), деякі – повільно (розклад H_2O_2 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 молей 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

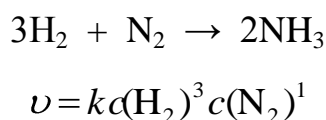
Вааге), який формулюється наступним чином: **швидкість хімічної реакції прямо пропорційна молярним концентраціям реагуючих речовин (діючим масам).**

Для реакції:



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

Наприклад, для реакції



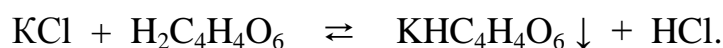
тобто, концентрації беруться з показниками ступеня, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Якщо прийняти концентрації A і B 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 доходять до кінця, тому що отримувані продукти реагують між собою з утворенням спочатку взятих речовин. Такі реакції називаються оборотними.

Прикладом оборотних аналітичних реакцій є реакція відкриття іонів Калію дією тартратної кислоти, що відбувається за рівнянням:



В результаті реакції отримується білий кристалічний осад калій гідрогентартрату і хлоридна кислота. По мірі накопичення продуктів реакції хлоридна кислота вступає у взаємодію з калій гідрогентартратом,

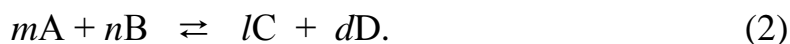
починається зворотна реакція, що веде до утворення вихідних речовин. Щоб показати, що обидва процеси протікають одночасно, тобто, що реакція, яка розглядається, оборотна, в рівнянні знак рівності замінюється на дві стрілки, кінці яких напрямлені у протилежні сторони.

Такою ж оборотною реакцією є взаємодія іонів Барію з калій дихроматом:



Строго кажучи, кожна аналітична реакція є більш або менш оборотною, тільки в багатьох випадках ця оборотність проявляється настільки малою мірою, що нею можна знехтувати і вважати реакцію практично необоротною.

Загальний вигляд рівняння оборотної реакції



Коли швидкості v прямої і зворотної реакцій стають рівними, настає хімічна рівновага. Оскільки хімічна рівновага не знає стану спокою, її відносять до типу рухливих (динамічних) рівноваг.

За постійних умов хімічна рівновага зберігається як завгодно довго. При зміні зовнішнього фактора (концентрації, P , t^0) рівновага порушується, швидкість прямої і зворотної реакцій стають різними. Однак через деякий час знов встановлюється хімічна рівновага.

Застосуємо до оборотної реакції ЗДМ:

$$v_1 = k_1 c(\text{A})^m c(\text{B})^n;$$

$$v_2 = k_2 c(\text{C})^l c(\text{D})^d.$$

В умовах рівноваги маємо

$$v_1 = v_2,$$

$$\text{тоді } k_1 c(\text{A})^m c(\text{B})^n = k_2 c(\text{C})^l c(\text{D})^d \quad (3)$$

Розділимо обидві частини рівняння (3) на $k_2 c(A)^m c(B)^n$.

Отримаємо:

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

Так як k_1 і k_2 – константи швидкостей хімічної реакції – величини постійні, то і відношення їх буде постійною величиною, яка позначається K і називається *константою хімічної рівноваги*.

$$K = \frac{c(C)^l \cdot c(D)^d}{c(A)^m \cdot c(B)^n}. \quad (4)$$

Рівняння (4) є математичним виразом ЗДМ у застосуванні до оборотних процесів (в умовах хімічної рівноваги), який читається наступним чином:

За рівноваги, що встановилася, частка від ділення добутку рівноважних концентрацій продуктів, що утворилися в результаті реакції, на добуток рівноважних концентрацій вихідних речовин є величина постійна для даної температури і називається константою рівноваги. Концентрації кожної речовини піднесені до степеня, що дорівнює відповідному стехіометричному коефіцієнту.

Якщо константа K виражається через рівноважні концентрації речовин (іонів), що беруть участь у хімічній реакції, то її називають *концентраційною константою рівноваги* і позначають K^c .

Якщо константа рівноваги виражається через активності речовин (іонів), що беруть участь в реакції, то вона називається **термодинамічною** і позначається K^0 або K^a .

$$K^0 = \frac{a(C)^l \cdot a(D)^d}{a(A)^m \cdot a(B)^n} \quad (5)$$

За рівноваги, що встановилася, частка від ділення добутку рівноважних активностей продуктів, що утворилися в результаті

реакції, на добуток рівноважних активностей вихідних речовин є величина постійна для даної температури і називається термодинамічною константою рівноваги.

Величина константи рівноваги показує, наскільки глибоко пройшла реакція в даному напрямі. Чим більше $K_{\text{рівн.}}$, тим більш повно протікає реакція. Порівнюючи чисельні значення $K_{\text{рівн.}}$ для різних реакцій, можна визначити, яка реакція протікає повніше, тобто більш необоротна.

Зв'язок між концентраційною і термодинамічною константами рівноваги такий:

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

Концентраційна константа зберігає свою сталість, якщо крім температури і тиску стала іонна сила розчину, тобто концентраційна константа залежить від температури, тиску і іонної сили μ .

В аналітичній практиці концентраційні константи використовують частіше.

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

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

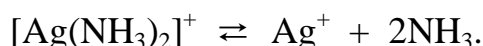
1. Для електролітичної дисоціації слабких електролітів



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

ВОНА НОСИТЬ НАЗВУ **константа дисоціації (іонізації) слабого електроліту**.

2. Для сумарного процесу дисоціації комплексного іона

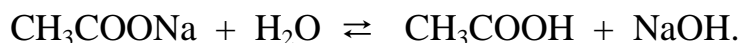


діамінаргентат-іон

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

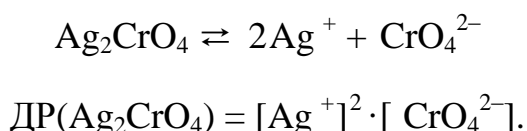
ВОНА НОСИТЬ НАЗВУ **загальна константа дисоціації комплексного іону (загальна константа розпаду або загальна константа нестійкості комплексного іону)**.

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



$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NaOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]} \quad K_r = K_{\text{рiвн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}].$$

4. Для рівноваги між твердою фазою (осадом) і розчином, що знаходиться над осадом, із константи рівноваги отримаємо нову константу, яка носить назву **добуток розчинності (ДР)**.



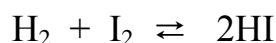
Знаючи величину константи хімічної рівноваги для будь-якого оборотного процесу і концентрації вихідних речовин, можна розраховувати концентрації усіх речовин під час рівноваги, що встановилася. Знаючи

рівноважні концентрації усіх речовин можна розраховувати константу рівноваги.

Приклад. Розрахувати рівноважні концентрації водню і йоду і константу рівноваги, якщо відомо, що їх початкові концентрації 0,02 моль/дм³ кожного, а рівноважна концентрація HI 0,03 моль/дм³.

Розв'язок.

З рівняння реакції



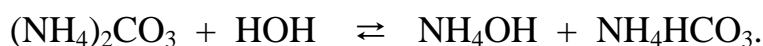
видно, що на утворення 0,03 моль/дм³ HI витрачається 0,015 моль H₂ і стільки ж I₂. Отже, рівноважна концентрація водню дорівнює 0,02 – 0,015 = 0,005 (моль/дм³); рівноважна концентрація йоду також дорівнює 0,02 – 0,015 = 0,005 (моль/дм³). Тоді константа рівноваги *K* дорівнює

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{0,03^2}{0,005 \cdot 0,005} = 36.$$

ЗДМ дозволяє свідомо керувати станом хімічної рівноваги, направляти реакцію в той чи інший бік.

Збільшення концентрації вихідних речовин приводить до збільшення виходу продукту реакції. *K_{рівн.}* при цьому залишається сталою. При цьому діє принцип зміщення рівноваги Ле-Шател'є: ***при зовнішньому впливі на систему, що знаходиться у стані хімічної рівноваги, відбувається зміщення рівноваги, яке приводить до зменшення цього впливу.***

Приклад. Амоній карбонат, що широко використовується для осадження катіонів, у розчині піддається гідролізу:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{NH}_4\text{HCO}_3]}{[\text{NH}_4]_2[\text{CO}_3]} = 15,3$$

Значення K_r свідчить про те, що значна частина амоній карбонату перетвориться в продукт гідролізу NH_4HCO_3 . Збільшивши концентрацію одного з продуктів у 10 разів, можна зсунути рівновагу гідролізу вліво, тобто при незмінній K_r концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в умовах нової рівноваги зростає теж у 10 разів.

5. Умова електронейтральності і умова матеріального балансу

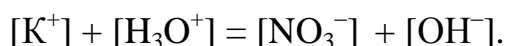
Для розрахунків рівноваг поряд з ЗДМ використовують **принцип (умову) електронейтральності і умову матеріального балансу.**

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:

$$\sum_i z_i c_i = 0$$

Приклад. Складіть рівняння електронейтральності для водного розчину калій нітрату KNO_3 .

Розв'язок. У водному розчині калій нітрату є іони K^+ , NO_3^- і H_3O^+ і OH^- , що утворюються при дисоціації води. Тому рівняння електронейтральності для водного розчину калій нітрату KNO_3 записується так:



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

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

Розв'язок. 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:

$$c(\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad \text{або}$$
$$c(\text{H}) = [\text{H}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

ВИСНОВКИ

Загальними теоретичними основами аналітичної хімії є теорія електролітичної дисоціації (ТЕД) і закон дії мас (ЗДМ).

Закон дії мас – основний закон хімічних рівноваг, він встановлює кількісну залежність між концентраціями продуктів реакції і вихідних речовин в умовах рівноваги.

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

Розрахунки рівноважних концентрацій в аналітичній хімії займають центральне місце, як в теоретичних дослідженнях, так і при розв'язку більшості практичних питань аналізу.

ЗДМ – виражає загальнофілософський закон єдності і боротьби протилежностей. У ролі протилежностей в хімії виступають реагуючі речовини і процеси за їх участю.

ЛЕКЦІЯ 4

Тема навчального заняття: «ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКОНУ ДІЇ МАС ДО ПРОЦЕСУ ДИСОЦІАЦІЇ (ІОНІЗАЦІЇ) СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ»

Мета навчального заняття:

а) *освітня*: формувати знання про рівноваги у розчинах слабких електролітів.

б) *виховна*: показати роль теорії електролітичної дисоціації і закона дії мас в аналітичній хімії.

в) *розвивальна*: розвивати уявлення про стан слабких електролітів у розчинах.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

Базова

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – С. 72–85.

Допоміжна

2. Пилипенко А. Т. Аналітическая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.

4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
6. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
7. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
9. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
10. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К. Держстандарт України, 1995. – 17 с.

Зміст лекції

3. ВСТУП

Розпад молекул на іони під дією розчинника називається *електролітичною дисоціацією* або *іонізацією*. Речовини, здатні розпадатися на іони під дією розчинника, називаються *електролітами*. Кількісною характеристикою здатності електролітів розпадатися на іони є *ступінь електролітичної дисоціації (іонізації)*.

Сьогодні на лекції розглянемо застосування закону дії мас до процесу дисоціації (іонізації) слабких електролітів.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: **Застосування закону дії мас до процесу дисоціації (іонізації) слабких електролітів**

План

1. Застосування ЗДМ до процесу дисоціації (іонізації) слабких електролітів. Константа іонізації.
2. Взаємозв'язок між ступенем і константою іонізації слабких електролітів. Закон розбавлення Оствальда.
3. Застосування ЗДМ до процесу іонізації води. Іонний добуток води. рН і рОН.
4. Шкала рН.
5. Способи визначення рН розчинів (СРС).
6. Розрахунок рН розчинів сильних кислот, сильних основ, слабких кислот та слабких основ (для бінарних електролітів).

***Ключові слова і терміни:** константа іонізації слабого електроліту, ступінь іонізації, закон розбавлення Оствальда, іонізація води, константа рівноваги іонізації води, іонний добуток води, рН, рОН, шкала рН для водних розчинів, кислотно-основні індикатори, бінарний електроліт, розрахунок рН розчинів.*

1. Застосування ЗДМ до процесу дисоціації (іонізації) слабких електролітів

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 іонізації слабого електроліту в загальному вигляді буде виглядати наступним чином:



Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса, а точніше положення про те, що процес дисоціації є оборотним, справедлива лише у відношенні

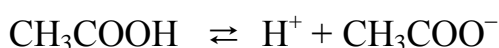
розчинів слабких електролітів, так як тільки іонізація слабких електролітів представляє собою оборотний процес, який приводить до хімічної рівноваги.

Застосовуючи закон ДМ до оборотного процесу іонізації слабких електролітів, ми приходимо до рівняння константи іонізації слабого електроліту:

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

Константою дисоціації (іонізації) називається відношення добутку рівноважних концентрацій іонів, на які розпадаються молекули електроліту, до рівноважної концентрації неіонізованих молекул електроліту.

Так, наприклад, для процесу іонізації ацетатної кислоти



константа іонізації запишеться наступним чином:

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

При порівняно високих концентраціях слабого електроліту, коли істинний ступінь дисоціації починає спотворюватись дією міжіонних сил, константа іонізації, виражена через концентрації, уже перестає приймати своє постійне значення, тобто перестає бути константою. В цьому випадку рівняння константи іонізації слідує виражати через активності іонів електроліту, наприклад для ацетатної кислоти:

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

Таким чином, теорія сильних електролітів знайшла своє застосування і для слабких електролітів.

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

2. Взаємозв'язок між ступенем і константою іонізації слабких електролітів. Закон розбавлення Оствальда

Ступінь і константа іонізації слабого електроліту характеризує собою один і той же процес розпаду молекул на іони.

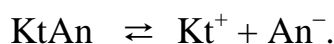
Ступінь іонізації залежить від природи електроліту і розчинника, температури, від концентрації електроліту.

За величиною $K_{\text{іон.}}$ можна також судити про силу слабого електроліту. Чим більша величина $K_{\text{іон.}}$, тим більша концентрація іонів, тим сильніше іонізується слабкий електроліт.

Константа іонізації не залежить від концентрації електроліту в розчині, але залежить від температури, природи електроліту і природи розчинника.

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

Рівняння іонізації слабого електроліту в загальному вигляді буде виглядати наступним чином:



Рівновага цієї реакції характеризується константою іонізації слабого електроліту

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

Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через c і ступінь іонізації через α . Тоді рівноважна концентрація кожного із іонів буде $c\alpha$, а рівноважна концентрація неіонізованих молекул слабого

електроліту ($c - c\alpha$). Підставивши отримані значення у рівняння константи іонізації бінарного електроліту, отримаємо:

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

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

У тих випадках, коли ступінь іонізації $\leq 0,1$, можна при обрахунках, що не потребують великої точності, знехтувати величиною α (альфа) в знаменнику: Тоді,

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

Отримані рівняння

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \text{ та } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

встановлюють взаємозв'язок між ступенем і константою іонізації з однієї сторони, а з іншої сторони показують залежність між ступенем іонізації слабого електроліту і його концентрацією. *Із цих рівнянь видно, що ступінь іонізації повинен зростати із зменшенням концентрації слабого електроліту, тобто зі збільшенням розбавлення розчину.* Отримані рівняння відомі під назвою закон розбавлення Оствальда.

Отримані вирази також показують, що із двох електролітів, які порівнюють, при однаковій концентрації їх ступінь іонізації більший у електроліту, який має більшу константу іонізації.

Закон розбавлення Оствальда дозволяє вирахувати ступінь іонізації, якщо відома $K_{\text{іон}}$ і молярна концентрація електроліту в розчині, і навпаки, визначивши експериментально ступінь іонізації, можна обрахувати константу іонізації за рівнянням:

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

3. Застосування ЗДМ до процесу іонізації води.

Іонний добуток води. рН і рОН

Реакції, що застосовуються 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 значною мірою, але все ж дисоціюють за рівнянням:



Більш правильно говорити, що гідроген-іон H^+ у водних розчинах існує у вигляді іону гідроксонію H_3O^+ . Однак в цілях спрощення запису замість H_3O^+ пишуть H^+ , так як на результати обчислень це не впливає.

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

Іонізація води – оборотній процес. Застосувавши до нього ЗДМ, виведемо рівняння для константи іонізації води (концентраційна константа іонізації):

$$K^c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

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

$$K^a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Коефіцієнт активності неіонізованих молекул приймають рівним 1. Експериментально знайдено, що при 25 °С $K^a(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Підставивши значення $K^a(\text{H}_2\text{O})$ та $[\text{H}_2\text{O}]$ у вираз для константи іонізації, отримаємо для температури 25 °С:

$$K^a(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14} = \text{const.}$$

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

Дана закономірність зберігається і при розчиненні у воді електролітів.

Добуток $a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$ називається іонним добутком води і позначається K_w . За кімнатної температури іонний добуток води дорівнює $1 \cdot 10^{-14}$. Іонний добуток води K_w – найважливіша аналітична константа. Вираз

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

називається *правилом іонного добутку води* і читається наступним чином:

у х.ч. воді і будь-якому водному розчині при сталій температурі добуток активностей гідроген- та гідроксид-іонів є величина постійна і називається іонним добутком води.

Оскільки в х.ч. воді і дуже розбавлених розчинах електролітів концентрації іонів малі, а відповідно мала і іонна сила, то коефіцієнти активності дуже близькі до 1, тому без значних погрешностей активності іонів 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 користуватись активністю.

Як би не змінювались активності іонів H^+ та OH^- , їх добуток у будь-якому водному розчині зберігає постійне значення при постійній температурі.

Із сказаного можна зробити ряд висновків.

1) У х.ч. воді і в нейтральних водних розчинах при 25 °С

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

так як при дисоціації 1 молекули води отримуємо 1 іон H^+ і 1 іон OH^- ;

2) Якщо додати до чистої води або до нейтрального водного розчину луг, то активність гідроксид-іонів стає більше 10^{-7} моль/дм³, а активність іонів Гідрогену стає менше 10^{-7} моль/дм³.

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

тобто активності іонів H^+ і OH^- обернено пропорційні одна одній. При збільшенні однієї із них пропорційно зменшується інша.

3) $a(H^+)$ чи $a(OH^-)$ ніколи не можуть бути рівними нулю, так як будь яка величина, що множиться на нуль, дає 0. Тобто, будь який водний розчин, незалежно від того, яка його реакція (кисла, нейтральна чи лужна) повинен містити як іони H^+ , так і OH^- .

Іонізація води є ендотермічним процесом, тобто проходить з поглинанням тепла. Тому, згідно з принципом Ле-Шательє, при підвищенні температури рівновага іонізації зміщується в сторону утворення іонів, що призводить до збільшення константи іонізації води, а відповідно і іонного добутку води. При підвищенні температури від 0 до 100 °C 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.

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

Оскільки $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14}$, при логарифмуванні рівняння іонного добутку води отримаємо

$$-\lg [H^+] + (-\lg [OH^-]) = 14;$$

$$pH + pOH = 14$$

Дане співвідношення діє в будь-якому водному розчині.

4. Шкала рН

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



Значення $\text{pH} = 0$ і $\text{pH} = 14$ відповідають приблизно концентраціям гідроген-іонів в 1 М розчині HCl ($\text{pH} = 0$) і в 1 М розчині NaOH ($\text{pH} = 14$). Звичайно можуть бути і більш кислі розчини $\text{pH} < 0$ і більш лужні розчини $\text{pH} > 14$, але кислотність і лужність цих розчинів прийнято виражати в молях кислоти (лугу) в 1 дм^3 розчину.

5. Способи визначення рН розчинів

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

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

Таблиця

Деякі кислотно-основні індикатори

Найменування індикатору	Інтервал переходу, од. рН	Забарвлення кислотної форми	Забарвлення лужної форми
Метиловий 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.

6. Розрахунок рН розчинів сильних кислот, сильних основ, слабких кислот та слабких основ (для бінарних електролітів)

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 $[\text{H}^+] = c_{\text{кисл.}}$; **$\text{pH} = -\text{lg}c_{\text{кисл.}}$**

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

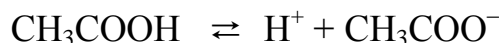
Більш правильно було б концентрацію H^+ -іонів в розчині сильної кислоти знаходити з урахуванням дисоціації молекул води, але в присутності сильної кислоти дисоціація води сильно пригнічується. Тому у розчинах сильних кислот (10^{-1} – 10^{-4} моль/дм³) дисоціацією води можна нехтувати і вважати $c(\text{H}^+)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

Аналогічно для водних розчинів сильних основ.

Слід врахувати, що активності в розчинах сильних електролітів не будуть рівними концентраціям.

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

pOH) використовують константу рівноваги дисоціації (іонізації) слабких електролітів. Наприклад, для процесу іонізації ацетатної кислоти



константа іонізації запишеться 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 при дисоціації води, можна знехтувати, отримуємо:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{кисл.}}}$$

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

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

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

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

Звідси

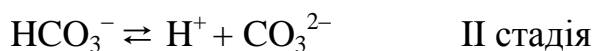
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{осн.}}}; \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}};$$

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

Багатоосновні кислоти іонізують в декілька стадій, наприклад, іонізація карбонатної кислоти:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Оскільки перша константа іонізації набагато більше за другу, концентрація іонів Гідрогену буде визначатися в основному іонізацією карбонатної кислоти за першою стадією і може бути обчислена за формулою:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot c_{\text{кисл.}}}$$

Знехтувати концентрацією іонів Гідрогену від дисоціації за другою стадією можливо в тих випадках, коли $K_2 < K_1$ у 1000 разів.

ВИСНОВКИ

Розрахунок рН середовища – одна з операцій, яка найчастіше зустрічається в роботі хіміка-аналітика. рН розраховують для визначення умов проведення аналізу, вибору індикатора, побудови кривих титрування, осадження малорозчинних сполук.

Формули для розрахунку рН середовища у водних розчинах розрізняються залежно від сили кислот і основ. У розчинах сильних кислот і основ відбувається повна іонізація кислоти (основи). У розчинах слабких кислот (основ) необхідно враховувати, що не всі молекули розпадаються на іони і процес дисоціації обернений.

ЛЕКЦІЯ 5

Тема навчального заняття: «ВПЛИВ ОДНОЙМЕННИХ ІОНІВ НА ЗМІЩЕННЯ ІОННИХ РІВНОВАГ. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ»

Мета навчального заняття:

- а) *освітня*: формувати знання про буферні розчини.
- б) *виховна*: показати значення ЗДМ при розгляді іонних рівноваг у буферних розчинах.
- в) *розвивальна*: розвивати уявлення про значення буферних розчинів в хімічному аналізі.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

Базова

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – С. 79–85.

Допоміжна

2. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.

4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
6. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
7. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Як впливає з ЗДМ, рівновагу хімічної реакції можна зсунути в ту чи іншу сторону шляхом зміни концентрації однієї із реагуючих речовин. Подібне зміщення рівноваги можна також провести і для електролітичної дисоціації.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: **Вплив однойменних іонів на зміщення іонних рівноваг.**

Буферні розчини та їх значення в хімічному аналізі

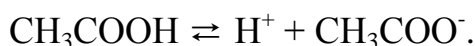
План

1. Вплив однойменних іонів на зміщення рівновагі електролітичної дисоціації.
2. Буферні розчини.
 - 2.1. Сутність буферної дії.
 - 2.2. Розрахунок рН буферних розчинів (*СРС розрахунок рН амоніачної буферної суміші*).
 - 2.3. Буферна ємність.
 - 2.4. Значення буферних розчинів в аналізі.

Ключові слова і терміни: зміщення рівноваги , однойменні (спільні) іони, принцип Ле Шательє, буферні розчини, сутність буферної дії, рН буферного розчину, буферна ємність, область рН ефективної буферної дії.

1. Вплив однойменних іонів на зміщення рівноваги електролітичної дисоціації

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



Згідно ЗДМ, рівновага у розчині слабкої кислоти описується 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 принципу 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 при встановленні нової рівноваги концентрація CH_3COOH повинна зрости, а ступінь іонізації кислоти повинен зменшитися (константа іонізації кислоти залишається постійною). При цьому рівноважна концентрація гідроген-іонів $[\text{H}^+]$ в розчині ацетатної кислоти сильно 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 визначатися наближено її вихідною концентрацією.

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

Так само легко пригнітити дисоціацію NH_4OH шляхом додавання солі амонію.

Висновок 1. Введення в розчин слабого електроліту сильного електроліту з однойменним іоном зменшує ступінь іонізації слабого електроліту.

Рівновага іонізації слабого електроліту може бути зсунута у правий бік шляхом видалення продукту дисоціації (іонізації). Наприклад:



Якщо зв'яжемо гідроксид-іони в малодисоційовані молекули води шляхом додавання кислоти, то рівновага буде зсунута у правий бік, що призведе до підвищення ступеня дисоціації NH_4OH .

Висновок 2. Видаляючи одну із речовин, що знаходиться в хімічній рівновазі, надають перевагу тій реакції, в результаті якої утворюються нові кількості цієї речовини.

2. Буферні розчини

Буферними називають системи, що підтримують певне значення будь-якого параметра при зміні складу. Буферні розчини можуть бути кислотно-основними – підтримують постійне значення рН при введенні кислот або основ; окисно-відновними – зберігають постійним потенціал систем при введенні окисників або відновників; відомі металобуферні розчини, в яких підтримується постійне значення рМ.

Більшість хімічних процесів (в їхнє число входять і аналітичні реакції) можуть протікати повністю тільки при визначеній 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 при розбавленні їх водою або від додавання невеликих кількостей сильних кислот або лугів.

Кислотно-основні буферні суміші зазвичай представляють собою суміші

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:

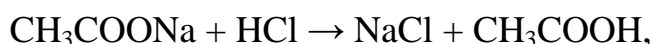
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, рН = 6,21–8,21.

2.1. Сутність буферної дії

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

1) Чому при додаванні невеликих кількостей сильної кислоти рН буферного розчину не змінюється?

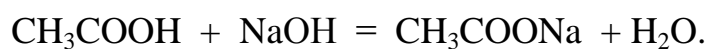
При додаванні невеликих кількостей сильної кислоти іони Гідрогену сильної кислоти зв'язуються з ацетат-іонами солі в ацетатну кислоту.



тобто іони Гідрогену сильної кислоти будуть зв'язаними і рН розчину практично не зміниться.

2) Чому при додаванні невеликих кількостей лугу рН буферного розчину не змінюється?

Добавлений луг вступає в реакцію нейтралізації з кислотою, утворюючи малоіонізовані молекули H_2O :



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

3) Розбавлення буферної суміші не призводить до помітних змін рН розчину. Це пояснюється тим, що при розбавленні одночасно відбуваються два протилежних процеси. З одного боку, розбавлення веде до зменшення концентрації кислоти (основи) і відповідно до зменшення активності іонів Гідрогену. З іншої сторони, розбавлення призводить до підвищення ступеня іонізації слабкої кислоти (основи), тобто концентрація іонів H^+ (OH^-) збільшується. В результаті, як показують розрахунки, зменшення та збільшення активності іонів Гідрогену при розбавленні буферної суміші відбувається приблизно в однаковій мірі, тому рН розчину не змінюється.

2.2. Розрахунок рН буферних розчинів

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

Розрахунок рН 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 іонізації ацетатної кислоти

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

знаходимо концентрацію іонів Гідрогену:

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

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-іонів 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 рН буферного розчину:

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

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

$$\text{Тоді } \text{рН} = \text{р}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}$$

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

2. Розрахунок рН 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 $[\text{OH}^-]$:

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

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

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

$$\text{рОН} = \text{р}K_{\text{осн.}} - \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

Враховуючи, що у будь-якому водному розчині

$$\text{рН} + \text{рОН} = 14, \text{ отримуємо:}$$

$$\text{рН} = 14 - \text{р}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

3. Обчислення рН 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.

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

$$\text{рН} = \text{р}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}};$$

$$\text{рН} = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} - \lg \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}$$

2.3. Буферна ємність

Здатність буферного розчину підтримувати постійну величину рН 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 рН на одиницю.

З наведеного визначення можна записати формулу

$$\pi = dc/dpH,$$

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

Ємність буферного розчину знаходиться в прямій залежності від 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 $pK_{\text{кисл.}}$ – для буферної суміші, утвореної слабкою кислотою і її сіллю, і $14 - pK_{\text{осн}}$ – для буферної суміші, утвореної слабкою основою і її сіллю.

Область ефективної буферної дії

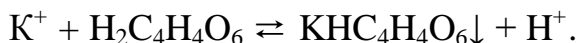
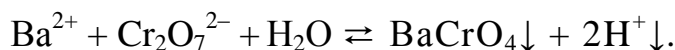
- 1) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $\Delta pH = 14 - pK \pm 1 = 9,24 \pm 1 = 8,24 - 10,24.$
- 2) $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ $\Delta pH = pK \pm 1 = 3,75 \pm 1 = 2,75 - 4,75.$
- 3) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ $\Delta pH = pK \pm 1 = 4,76 \pm 1 = 3,76 - 5,76.$
- 4) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ $\Delta pH = pK_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \pm 1 = 7,21 \pm 1 = 6,21 - 8,21.$

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.

2.4. Значення буферних розчинів в аналізі

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.

ВИСНОВКИ

Багато реакцій в розчинах проходять в потрібному напрямку тільки при певній кислотності розчину (рН), тому підтримування заданого рН є однією з вирішальних умов їх проходження. Задане значення рН розчину можна підтримувати на постійному рівні за допомогою т.з. буферних розчинів, які складаються з суміші слабких кислот і їх солей, слабких основ і їх солей, середніх і кислих солей, двох кислих солей. Застосовуючи буферну суміш в аналізі, необхідно подбати, щоб буферна ємність її була достатньо велика, тільки тоді збережеться практична сталість рН розчину.

ЛЕКЦІЯ 6

Тема навчального заняття: «РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ ОСАД – НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН»

Мета навчального заняття:

а) *освітня*: формувати знання про рівновагу в гетерогенній системі осад – насичений розчин.

б) *виховна*: показати основоположну роль закону дії мас в аналітичній хімії.

в) *розвивальна*: розвивати уявлення про вплив різних факторів на рівновагу в гетерогенній системі осад – насичений розчин.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

Базова

- 1 Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда– К.: ЦУЛ, 2002. – С. 111–131.

Допоміжна

- 2 Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.

- 3 Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
- 4 Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
- 5 Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
- 6 Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
- 7 Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
- 8 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

При вивченні якісного і кількісного аналізу ми зустрічаємося з численними випадками осадження важкорозчинних сполук, а також з розчиненням отриманих осадів. Для правильного виконання цих операцій необхідно знати теоретичні основи утворення і розчинення осадів.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: **Рівновага в гетерогенній системі
осад – насичений розчин**

План

1. Гомогенні і гетерогенні системи.
2. Застосування процесів осадження в хімічному аналізі (СРС).

3. Застосування ЗДМ до гетерогенної системи: осад – насичений розчин. Правило добутку розчинності.
4. Залежність ДР від різних факторів.
5. Обрахунки ДР за даними розчинності і розчинності за даними ДР.
6. Вплив однойменних іонів на розчинність малорозчинного електроліту. Ефект однойменного іону. Сольовий ефект.
7. Утворення осаду. *Вплив різних факторів на повноту осадження (СРС).*
8. Дробне осадження.
9. Розчинення осадів.
10. Перетворення одних малорозчинних сполук в інші.

Ключові слова і терміни: гомогенні системи, гетерогенні системи, фаза, реакції осадження, динамічна рівновага, насичений розчин, правило добутку розчинності, розчинність, ефект однойменного іону, сольовий ефект, повнота осадження, дробне осадження, пересичений розчин, умова утворення осаду, умова розчинення осаду.

1. Гомогенні і гетерогенні системи

Процеси утворення та розчинення осадів мають велике значення у різних галузях хімії, геології, агрохімії та інших науках. Всі раніше розглянуті рівноважні процеси відносились до рівноваг в однорідних (*гомогенних*) системах. При проведенні аналізів 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 використовується система: осад – насичений розчин. Значне поширення одержали також процеси екстракції або системи з двох рідин, що не змішуються, і третьої речовини розподіленої між ними.

2. Застосування процесів осадження в хімічному аналізі

Реакції осадження широко застосовують в якісному і кількісному аналізі.

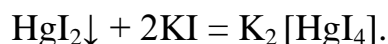
1) В якісному аналізі для розділення катіонів при систематичному ході аналізу застосовуються схеми аналізу, засновані на утворенні осадів при дії різних реагентів. Так, наприклад, кислотно-лужна (кисотно-основна) схема аналізу заснована на отриманні осадів сульфатів, хлоридів, гідроксидів катіонів металів, що дозволяє розділити їх і провести якісне виявлення. Сульфідна (сірководнева) схема аналізу заснована на утворенні і послідовному виділенні із розчину малорозчинних хлоридів, сульфідів, карбонатів.

2) Більшість якісних реакцій на катіони і аніони є реакції осадження. При взаємодії катіонів і аніонів утворюються осадки, які мають різний колір, структуру, розчинність в кислотах, лугах і інших реагентах. Різниця в хімічних і фізико-хімічних властивостях отриманих осадів використовується для виявлення іонів.

Приклади:



$\text{Hg}^{2+} + 2\Gamma = \text{HgI}_2\downarrow$ червоний осад, який розчиняється в надлишку реагента з утворенням комплексної солі $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.



3) В кількісному аналізі реакції осадження використовуються в гравіметрії і осаджувальному титруванні (аргентометрія, тіоціанатометрія, меркурометрія).

3. Застосування ЗДМ до гетерогенної системи осад – 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.

Щоб розглянути рівновагу в гетерогенній системі осад–насичений розчин візьмемо який-небудь приклад і на його основі зробимо теоретичне узагальнення.

Припустимо, що малорозчинна сіль, наприклад BaSO_4 , поміщена в воду (розглянемо розчинення бінарного електроліту). Малорозчинні сильні електроліти мають кристалічну решітку.

Іони 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 переходить в розчин. Але поряд з цим процесом буде відбуватися протилежний процес. Гідратовані іони по мірі їх накопичення у розчині будуть зіштовхуватися з поверхнею осаду, дегідратуватися і добудовувати кристалічну решітку осаду BaSO_4 .

За ЗДМ швидкість розчинення твердої речовини прямо пропорційна величині поверхні твердого тіла (P).

$$v_1 = \kappa_1 P.$$

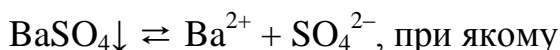
Швидкість оборотного процесу залежить від числа іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} .
Якщо б в розчині не було міжіонної взаємодії, то записали б

$$v_2 = \kappa_2 [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}].$$

З урахуванням іонної сили

$$v_2 = \kappa_2 a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}).$$

Проходження протилежних процесів приводить до стану динамічної рівноваги



$$v_1 = v_2.$$

При встановленні динамічної рівноваги концентрація гідратованих іонів в розчині перестане рости, а площа поверхні осаду перестане зменшуватися.

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

При рівновазі

$$\kappa_1 P = \kappa_2 a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}).$$

Враховуючи, що площа поверхні осаду в умовах рівноваги – постійна величина, наведене вище рівняння можна переписати так:

$$\kappa_1 P / \kappa_2 = \text{const} = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}).$$

Ця постійна величина є добутком двох величин, які характеризують здатність електроліту розчинятися. Тому і названа ця величина добутком розчинності (позначається як ДР°). Величину ДР° деколи називають *термодинамічним добутком розчинності*, або *добутком активностей*.

А сам запис (правило добутку розчинності)

$$a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{ДР}^\circ(\text{BaSO}_4)$$

або у загальному вигляді



$$DР^0(M_pX_q) = a(M^{q+})^p a(X^{p-})^q.$$

читається наступним чином:

в насиченому розчині малорозчинної речовини добуток активностей іонів у степені їх стехіометричних коефіцієнтів є величиною постійною при даній температурі.

Враховуючи зв'язок активностей іонів з їх концентрацією, рівняння добутку активностей можна переписати таким чином:

$$DР^0(M_pX_q) = [M^{q+}]^p [X^{p-}]^q \cdot f^p \cdot f^q = DР(M_pX_q) f^p f^q.$$

де $DР(M_pX_q)$ – концентраційний добуток розчинності.

Для проведення наближених розрахунків прирівнюють $DР(M_pX_q)$ до $DР^0(M_pX_q)$ і в розрахунках використовують табличні значення $DР^0$.

Не можна проводити заміну активностей іонів концентраціями для малорозчинного електроліту, якщо в розчині присутні сильні електроліти, так як вони сильно підвищують іонну силу розчину і тим самим впливають на величину коефіцієнта активності.

Добуток розчинності – найважливіша характеристика малорозчинної сполуки.

4. Залежність ДР від різних факторів

Значення ДР залежить ***від природи речовини.***

Наприклад, малорозчинні сполуки катіону Ba^{2+} з різними аніонами мають різні значення ДР.

$$DР (BaC_2O_4) = 1,7 \cdot 10^{-7}.$$

$$DР (BaCO_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}.$$

$$DР (BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Найменш розчинною сіллю є барій сульфат.

Значення ДР залежить ***від температури***, що часто використовується в аналізі. Наприклад, при багаторазовому промиванні осаду, який містить

AgCl, PbCl₂, Hg₂Cl₂, гарячою водою PbCl₂ добре розчиняється, так як при 80 °C ДР(PbCl₂) збільшиться в 1000 разів.

$$\text{ДР (PbCl}_2\text{)} = 1,6 \cdot 10^{-5} \quad \text{при } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{ДР (PbCl}_2\text{)} = 1,6 \cdot 10^{-2} \quad \text{при } 80 \text{ }^\circ\text{C}$$

Значення ДР залежить *від природи розчинника*. Наприклад, в воді ДР(CaSO₄) = 2,5·10⁻⁵, в етиловому спирті – 1·10⁻¹⁰. Тому для більш повного осадження кальцій сульфату із водних розчинів додають етиловий спирт.

Теоретичні та експериментальні дослідження розчинності сполук у розчинниках різної природи залишаються одним із важливих та актуальних завдань аналітичної хімії.

5. Обчислення добутку розчинності за даними розчинності і розчинності за даними добутку розчинності

Добутки розчинності деяких малорозчинних сполук наведені в таблиці (таблиця демонструється). Для знаходження ДР малорозчинних електролітів визначають їх розчинність за даною температурою, а потім розраховують величину ДР.

Приклад. Розчинність Mg(OH)₂ рівна 1,7·10⁻⁴ моль/дм³. Знайти значення ДР(Mg(OH)₂).

Розв'язок:

$\text{Mg(OH)}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (рівновага в насиченому розчині малорозчинної речовини)

1) Яка молярна концентрація іонів Mg²⁺ і OH⁻ ?

$\text{Mg(OH)}_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (дисоціація сильного електроліту)

1 моль 1 моль 2 моль

1,7·10⁻⁴ 1,7·10⁻⁴ 3,4·10⁻⁴ моль/дм³.

2) Яке значення ДР(Mg(OH)₂)?

$$ДР = [Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

Відповідь: $ДР(Mg(OH)_2) = 1,96 \cdot 10^{-11}.$

Користуючись табличним значенням добутку розчинності, легко знаходять розчинність малорозчинної сполуки.

Приклад. Знайти молярну розчинність Ag_2CrO_4 в воді, якщо $ДР(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$

Розв'язок:

$Ag_2CrO_4 \downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$ (рівновага в насиченому розчині малорозчинної речовини)

1) Записуємо вираз для $ДР(Ag_2CrO_4),$ позначивши молярну розчинність солі за $x.$

$$ДР(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}];$$



$$x \quad \dots\dots 2x \quad \dots\dots x$$

$$ДР(Ag_2CrO_4) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3.$$

2) Яка молярна розчинність $Ag_2CrO_4?$

$$4x^3 = 1,1 \cdot 10^{-12}; \quad x = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

3) Яка рівноважна концентрація Ag^+ - і CrO_4^{2-} -іонів?

$$[CrO_4^{2-}] = x = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[Ag^+] = 2x = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Відповідь: $[Ag^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; [CrO_4^{2-}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$

6. Вплив однойменних іонів на розчинність малорозчинного електроліту. Ефект однойменного іону. Сольовий ефект

Якщо до насиченого розчину електроліту (наприклад $AgCl$) долити розчин другого електроліту, який містить однойменний (спільний) іон, то іонний добуток перевищить добуток розчинності (розчин стане

пересиченим). Пересичені розчини нестійкі і при стоянні виділяють частину розчинної речовини у вигляді осаду до тих пір, поки не встановиться нова рівновага.

Таким чином, *в присутності однойменного іону сильного електроліту розчинність малорозчинних електролітів зменшується.*

Проілюструємо сказане кількісними обрахунками.

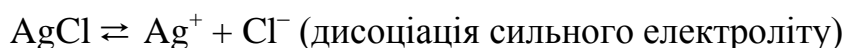
Приклад. Знайти молярну розчинність AgCl в чистій воді і в розчині KCl с молярною концентрацією $0,01$ моль/дм³ без урахування коефіцієнтів активності. $\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язок:

$\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ (рівновага в насиченому розчині малорозчинної речовини)

1) Записуємо вираз для $\text{ДР}(\text{AgCl})$, позначивши молярну розчинність солі за x .

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-];$$



$$\begin{array}{ccc} x & x & x \\ \text{ДР}(\text{AgCl}) = x \cdot x = x^2. \end{array}$$

2) Яка молярна розчинність AgCl ?

$$x^2 = 1,78 \cdot 10^{-10}; \quad x = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

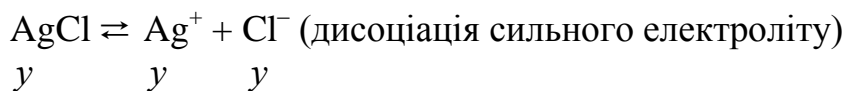
3) Яка рівноважна концентрація Ag^+ - і Cl^- -іонів в насиченому розчині AgCl ?

$$[\text{Ag}^+] = x = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Cl}^-] = x = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

4) Яка молярна розчинність AgCl у присутності KCl ?

Позначимо нову молярну розчинність AgCl (y присутності KCl) за y моль/дм³. Тоді в розчині будуть знаходитися y моль/дм³ іонів Ag^+ і y моль/дм³ іонів Cl^- .



Але в розчині буде ще знаходитися $0,01$ моль/дм³ іонів Cl^- , які утворюються при дисоціації KCl , тому загальна концентрація хлорид-іонів при встановленні нової рівноваги дорівнює $(y + 0,01)$ моль/дм³.

$$\text{Звідси: } \text{ДР}(\text{AgCl}) = y \cdot (y + 0,01) = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Оскільки $y < 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, то величиною y в доданку $(y + 0,01)$ нехтуємо.

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = 0,01y = 1,78 \cdot 10^{-10}; \quad y = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

$$(S(\text{AgCl})_{\text{H}_2\text{O}}/S(\text{AgCl})_{\text{KCl}}) = 1,33 \cdot 10^{-5}/1,78 \cdot 10^{-8} = 747.$$

В присутності $0,01M$ розчину KCl розчинність AgCl зменшиться у 747 разів.

Відповідь: молярна розчинність AgCl в чистій воді $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; в розчині KCl – $1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³. В присутності $0,01 M$ розчину KCl розчинність AgCl зменшиться у 747 разів.

Додавання однойменних іонів зменшує розчинність малорозчинних електролітів і тим самим сприяє більш повному осадженню твердої фази, що і використовується в аналізі. Це явище називається ефектом однойменного іону.

Однак дослід показує, що на розчинність малорозчинних електролітів впливають не тільки електроліти з однойменним іоном, але і електроліти, які не мають однойменного іону. При цьому розчинність малорозчинного електроліту *підвищується внаслідок збільшення іонної сили.*

Явище підвищення розчинності малорозчинного електроліту в присутності сильного електроліту, який не має спільного іону, називається сольовим ефектом.

Наприклад, дослідним шляхом встановлено, що розчинність BaSO_4 , PbSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 підвищується при додаванні в їх розчини KCl , KNO_3 , NaCl , NaNO_3 . Підвищення розчинності тим більше, чим більша концентрація добавленої солі.

Оскільки величина іонної сили розчину залежить не тільки від концентрації іонів, але і від величини заряду іонів, то *різні електроліти, прилиті в однаковій концентрації можуть давати різний сольовий ефект.*

Сольовий ефект проявляється і при введенні в насичений розчин малорозчинного електроліту іншого сильного електроліту з **однойменним іоном**, оскільки іонна сила підвищується і коефіцієнти активності зменшуються. Однак він маскується протилежним впливом однойменного іону.

7. Утворення осаду.

Вплив різних факторів на повноту осадження

Добуток розчинності дає можливість за концентраціями реагуючих речовин розрахувати можливість утворення і розчинення осадів при проходженні реакцій обміну, а також розраховувати повноту осадження визначуваних іонів.

Осад мало- і середньорозчинних електролітів утворюється в тому випадку, якщо добуток концентрацій іонів в розчині перевищує величину його ДР при даній температурі.

Іонний добуток $IД > ДР$ – умова утворення осаду.

Приклад. Розрахувати, чи буде випадати осад при змішуванні однакових об'ємів 0.02 M розчинів BaCl_2 та Na_2SO_4 ? $ДР(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язок:

1. Які молярні концентрації іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} після змішування?

Після змішування концентрації іонів будуть складати:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,02/2 = 0.01 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Яке значення іонного добутку?

$$ID(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (0.01)^2 = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Так як $ID(\text{BaSO}_4) > DP(\text{BaSO}_4)$, то осад BaSO_4 буде утворюватися.

Відповідь: осад BaSO_4 утворюється.

Однак утворення осаду може початися не відразу після зливання відповідних розчинів, а через деякий час, так як при зливанні розчинів можуть утворюватися пересичені розчини, які лише при стоянні, або механічній дії виділяють осад.

Осадження продовжується до тих пір, поки ID , поступово зменшуючись, стане рівним DP осаду. Як тільки це станеться, між осадом і розчином встановиться нова динамічна рівновага і подальше осадження зупиниться.

Оскільки зовсім нерозчинних у воді речовин не буває, DP ніколи не дорівнює нулю. Звідси випливає, що будь-яке осадження не може бути цілком повним. Завжди частина іонів, 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 $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Повнота осадження має важливе значення, так як тільки при практично повному осадженні можна розділити іони при аналізі і замаскувати іон, що заважає виявленню або кількісному визначенню. Тому аналітику приходиться застосовувати заходи для того, щоб зробити осадження практично повним. У зв'язку з цим розглянемо, від яких факторів залежить повнота осадження.

Розчинність сполуки, що осаджується. Будь-яке осадження буде тим більш повним, чим менш розчинна сполука, у вигляді якої осаджується даний іон.

Наприклад, Pb^{2+} можна осадити у вигляді хлориду, сульфату і сульфїду.

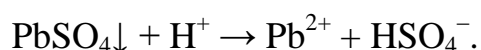
	PbCl_2	PbSO_4	PbS
ДР	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
S , моль/дм ³	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-14}$

Найменш розчинним є плюмбум сульфїд. У вигляді PbS Плюмбум може бути осаджений найбільш повно.

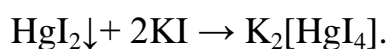
Щоб зробити висновки про повноту осадження малорозчинного електроліту, необхідно орієнтуватися на його молярну розчинність S . **Робити висновки про повноту осадження, дивлячись на ДР, можна тільки для ряду однотипних сполук.**

Кількість доданого реагенту-осаджувача. Із закону дії мас впливає, що введення надлишку осаджувача сприяє більш повному осадженню. У зв'язку з цим, якщо для відокремлення іона застосовують реакцію утворення малорозчинної сполуки, то при осадженні застосовують деякий надлишок реагенту-осаджувача.

Якщо сильно збільшити кількість осаджувача, то може пройти розчинення осаду. Так, наприклад додавання великої кількості H_2SO_4 призводить до підвищення розчинності осаду PbSO_4 у зв'язку з утворенням слабого електроліту – гідроген сульфат-іонів HSO_4^- з константою іонізації $K(\text{HSO}_4^-) = 1,2 \cdot 10^{-2}$:



Також при осадженні Hg^{2+} у вигляді HgI_2 додавання дуже великої кількості KI викликає повне розчинення осаду в зв'язку з утворенням комплексного іона $[\text{HgI}_4]^{2-}$.



Осади амфотерних гідроксидів також можуть розчинятися в надлишку осаджувача – лугу.



Але й тоді, коли не утворюються комплексні іони, кислі солі й інші розчинні сполуки, застосування занадто великого надлишку осаджувача є недоцільним, так як збільшується розчинність осаду через сольовий ефект.

Значення рН розчину. Якщо ми отримуємо осад у вигляді малорозчинних гідроксидів, або у вигляді солей слабких кислот, на повноту осадження впливає рН розчину.

Повнота осадження *солей сильних кислот* майже не залежить від рН розчину (зі збільшенням надлишку кислоти лише зростає сольовий ефект).

Виняток становлять лише малорозчинні сульфати, оскільки при достатньо великій концентрації гідроген-іонів утворюються іони HSO_4^- . Тому із сильно кислих розчинів малорозчинні сульфати осаджуються менш повно, чим із нейтральних і лужних розчинів.

8. Дробне осадження

В аналітичній практиці доводиться мати справу з реагентами-осаджувачами, які утворюють малорозчинні сполуки не з одним, а з двома або декількома іонами, які знаходяться в розчині. Прикладом можуть бути групові реагенти. Як проходить осадження іонів в подібних випадках? Правило ДР дає можливість розібратися в цьому важливому для аналізу питанні.

Розглянемо, наприклад, осадження солей Барію і Стронцію сульфатної кислотою. Нехай в розчині будуть еквівалентні кількості обох катіонів (0,1 моль/дм³). $\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $\text{ДР}(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

Знаходимо найменшу концентрацію SO_4^{2-} -іонів, необхідну для утворення осаду BaSO_4 і SrSO_4 .

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{BaSO}_4} > \frac{\text{ДР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{SrSO}_4} > \frac{\text{ДР}(\text{SrSO}_4)}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{10^{-1}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{1,1 \cdot 10^{-9}} \approx 3 \cdot 10^3 = 3000 \text{ разів.}$$

Першим буде випадати в осад іон Ba^{2+} .

Якщо в розчині присутні декілька іонів, які утворюють з осаджувачем малорозчинні сполуки, то ці іони будуть осаджуватися з розчину послідовно (дробно) в міру досягнення добуток розчинності їх малорозчинних сполук.

Правило ДР дозволяє розрахувати повноту осадження кожного іону до початку осадження наступного іону.

Подивимось, наскільки повно буде осаджений Ba^{2+} до початку осадження SrSO_4 ?

$$[\text{SO}_4^{2-}] > \frac{\text{ДР}_{\text{SrSO}_4}}{[\text{Sr}^{2+}]} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

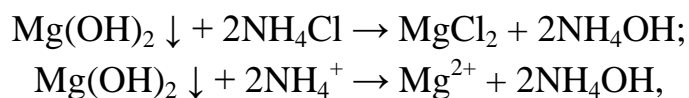
$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ДР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} < \frac{\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} \cdot [\text{Sr}^{2+}]}{\text{ДР}_{\text{SrSO}_4}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}}{3,2 \cdot 10^{-7}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Звідси слідує, що осадження іона Ba^{2+} до початку осадження SrSO_4 буде неповним і ми будемо спостерігати спільне осадження BaSO_4 і SrSO_4 .

Порядок, в якому осаджуються іони, буде залежати також і від концентрації цих іонів в розчині. Відповідними змінами концентрацій порядок може бути змінений на протилежний. Змінити порядок осадження іонів можна тоді, коли сполуки, що осаджуються, мають близькі величини ДР.

9. Розчинення осадів

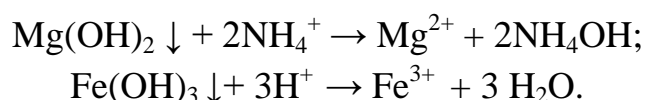
Якщо в насиченому розчині малорозчинного електроліту зменшити концентрацію одного із іонів (наприклад, зв'язати його з яким-небудь іншим іоном):



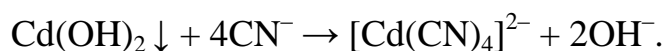
то іонний добуток ІД стане меншим добутку розчинності ДР, розчин стане ненасиченим і рівновага зміститься в сторону розчинення осаду. Таким чином умова розчинення осаду малорозчинного електроліту: **ІД < ДР**.

Розчинення сполуки, тобто перехід речовини з твердої фази в розчин, буде протікати до тих пір, поки іонний добуток (добуток молярних концентрацій іонів в розчині у відповідному степені) не стане рівним добутку розчинності. Якщо в такий розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з осадом, ввести *реагент*, здатний *взаємодіяти з катіоном* або *аніоном*, або одночасно з тим і іншим, що приведе до зменшення їх концентрації, то рівновага знову порушиться і в розчин будуть переходити нові порції твердої речовини.

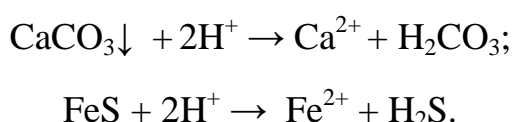
Малорозчинні гідроксиди можна розчинити в кислотах і в солях амонію:



Зменшення рівноважних концентрацій іонів в насиченому розчині малорозчинної сполуки викликають також процеси ***комплексоутворення***. Це зміщує рівновагу в системі розчин – осад та викликає розчинення осаду.



Малорозчинні солі слабких кислот розчиняються в мінеральних кислотах або в сильних кислотах-окисниках:



Застосування *окисно-відновних реакцій* нерідко залишається єдиним способом розчинення малорозчинної сполуки. Наприклад, CuS навіть в концентрованій хлоридній кислоті практично нерозчинний (розчинність

при $[H^+] = 10$ моль/дм³ складає всього $1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³). Однак, в розведеній HNO₃ купрум сульфід легко розчиняється внаслідок протікання реакції:



Іншим прикладом служить розчинення MnO₂, який в нітратній кислоті нерозчинний. Проте в хлоридній кислоті розчиняється легко внаслідок протікання реакції:



що пов'язано з відновними властивостями HCl.

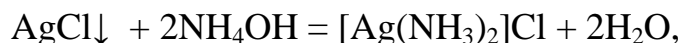
Часто застосовують комбінований спосіб розчинення, де дія реактивів взаємопов'язана. Наприклад, HNO₃ діє як *сильна кислота* і *сильний окисник*. Суміш HNO₃ і HCl («царська горілка») діє як сильна кислота і сильний окисник та ще й має комплексоутворюючі властивості (іон Cl⁻ дає комплексні сполуки з Hg²⁺ та деякими іншими катіонами):



До речовин, нерозчинних у кислотах, належать галогеніди Аргентуму (AgCl, AgBr, AgI), малорозчинні сульфати (BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄, PbSO₄), деякі природні оксиди, що утворилися при прожарюванні осадів, – Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, деякі інші речовини.

Аргентум хлорид (AgCl) можна розчинити:

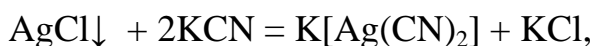
- 1) в NH₄OH з утворенням комплексної солі:



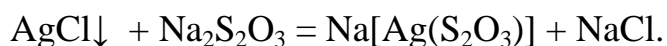
- 2) в розчині амоній карбонату:



- 3) в KCN:



- 4) в Na₂S₂O₃:



AgI і AgBr можна розкласти, діючи на них шматочком металевого цинку і H_2SO_4 , при нагріванні:



AgBr також частково розчиняється в розчині амоніаку, в KCN і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, але не розчиняється в амоній карбонаті.

AgI не розчиняється в амоніаку і амоній карбонаті, розчиняється в KCN і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

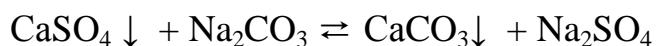
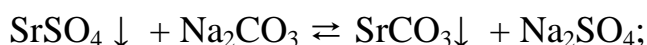
З малорозчинних сульфатів PbSO_4 розчиняється в 30% розчині амоній ацетату, а також в надлишку їдких лугів.



10. Перетворення одних малорозчинних сполук в інші

Сульфати Барію, Стронцію і Кальцію нерозчинні навіть у сильних кислотах і лугах. Їх переводять у малорозчинні карбонати багаторазовим кип'ятінням з концентрованим розчином Na_2CO_3 , а потім розчиняють малорозчинні карбонати в ацетатній кислоті. Можна також сульфати перетворити в карбонати сплавленням із сумішшю Na_2CO_3 і K_2CO_3 .

Протікання реакцій



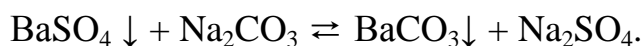
зумовлено меншим добутком розчинності карбонатів Барію і Стронцію, ніж сульфатів:

$$D(\text{SrCO}_3) = 1,1 \cdot 10^{-10} \ll 3,2 \cdot 10^{-7} = D(\text{SrSO}_4);$$

$$D(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} \ll 2,5 \cdot 10^{-5} = D(\text{CaSO}_4);$$

При підвищеній концентрації натрій карбонату рівновага ще більше буде зсунута вправо.

Переведення барій сульфату в барій карбонат самочинно не проходить, тому що $DP(\text{BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10} > 1,1 \cdot 10^{-10} = DP(\text{BaSO}_4)$. Тому необхідно використовувати спеціальні прийоми для зміщення рівноваги реакції



вправо. До них відносяться багаторазове кип'ятіння осаду барій сульфату (для збільшення розчинності осаду) з великим надлишком натрій карбонату і зливання розчину з відстояного осаду (для видалення сульфат-іонів).

Умова утворення осаду BaCO_3 $ID_{\text{BaCO}_3} > DP_{\text{BaCO}_3}$;

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > DP_{\text{BaCO}_3}; \quad [\text{CO}_3^{2-}] > \frac{DP_{\text{BaCO}_3}}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

Концентрація іонів Ba^{2+} у розчині визначається розчинністю BaSO_4 .

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{DP_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{DP_{\text{BaCO}_3} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{DP_{\text{BaSO}_4}}.$$

Розглянемо, у скільки разів концентрація CO_3^{2-} повинна перевищувати концентрацію SO_4^{2-} , щоб переведення барій сульфату у барій карбонат здійснювалося:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{DP_{\text{BaCO}_3}}{DP_{\text{BaSO}_4}} = \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 46,4 \text{ рази.}$$

Отже, щоб відбувалося перетворення BaSO_4 в BaCO_3 , необхідно щоб концентрація CO_3^{2-} у розчині приблизно у 50 разів перевищувала концентрацію SO_4^{2-} . Так як молярна розчинність BaSO_4 мала, всього $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, достатньо мати концентрацію розчину натрій карбонату $1 \cdot 10^{-5} \cdot 50 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. На практиці ж використовують 1÷1,5 М розчин Na_2CO_3 .

Однак, поки відбувається реакція, концентрація SO_4^{2-} -іонів у розчині збільшується (іони Ba^{2+} зв'язуються у BaCO_3 , і іони SO_4^{2-} звільнюються), а концентрація CO_3^{2-} -іонів зменшується. Як тільки $[\text{CO}_3^{2-}] = 50 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, перетворення барій сульфату у барій карбонат зупиняється.

Щоб довести реакцію до кінця, розчин, що містить Na_2CO_3 і SO_4^{2-} -іони, зливають з відстояного осаду. До осаду приливають нову порцію Na_2CO_3 , нагрівають і після відстоювання осаду зливають розчин, що містить сульфат-іони. Так, діючи надлишком натрій карбонату, і виводячи із реакційної суміші SO_4^{2-} -іони, досягають повного перетворення BaSO_4 в BaCO_3 .

Якби була дуже велика різниця в ДР малорозчинних сполук, то перетворити одну малорозчинну речовину в іншу було б неможливо.

ВИСНОВКИ

В аналітичній хімії гетерогенні системи осад – насичений розчин мають велике значення. Вивчення рівноваги в насичених розчинах малорозчинних сильних електrolітів дає можливість визначити умови утворення і розчинення осадів, а також визначити вплив різних факторів на утворення і розчинення осаду. Найважливіша константа, що характеризує рівновагу між осадом і розчином – добуток розчинності

ЛЕКЦІЯ 7

Тема навчального заняття: «ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ. АМФОТЕРНІСТЬ ГІДРОКСИДІВ»

Мета навчального заняття:

а) *освітня*: формувати знання про гідроліз солей і амфотерність гідроксидів.

б) *виховна*: показати застосування загальних теоретичних основ аналітичної хімії до оборотних процесів гідролізу.

в) *розвивальна*: розвивати уявлення про значення гідролізу солей і амфотерності гідроксидів в аналізі.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь з демонстраціями	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

Базова

11. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – С. 149–163.

Допоміжна

12. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.

13. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
14. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
15. Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
16. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
17. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Гідроліз (від *грецьк. hydro* – вода, *lysis* – розкладаю).– реакція обмінного розкладу водою, тобто реакція протікає без змін ступеня окиснення елементів.

В курсі аналітичної хімії ми будемо розглядати гідроліз солей, однак в реакцію взаємодії з водою можуть вступати оксиди, гідроксиди та інші класи сполук. Тому гідролізом у широкому сенсі називається взаємодія різноманітних речовин з іонами води, яка супроводжується порушенням рівноваги електролітичної дисоціації води і, як правило, зміною рН розчину.

Гідроліз – окремий випадок сольволізу – обмінного розкладу розчиненої речовини розчинником.

В залежності від природи кислоти і основи, які утворюють сіль, розрізняють три типи гідролізу солей:

1) гідроліз солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою (NH_4Cl , NH_4NO_3 , CuSO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , MgCl_2);

2) гідроліз солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою (CH_3COONa , Na_2CO_3 , KCN);

3) гідроліз солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Al_2S_3 , та ін).

Солі, які утворені сильною основою і сильною кислотою, не зазнають гідролізу, так як ні катіон, ні аніон солі не порушують рівновагу електrolітичної дисоціації води.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: **Гідроліз солей. Амфотерність гідроксидів**

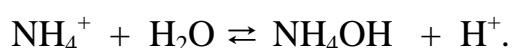
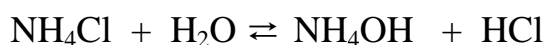
План

1. Гідроліз солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою.
2. *Гідроліз солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою (CPC).*
3. Гідроліз солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою.
4. Практичні прийоми посилення і послаблення гідролізу.
5. Значення гідролізу в аналізі.
6. Амфотерність гідроксидів. Значення амфотерності гідроксидів в якісному аналізі.

Ключові слова і терміни: гідроліз, сольволіз, оборотний процес, константа гідролізу, ступінь гідролізу, гідроліз солей багатокислотних слабких основ, гідроліз солей багатоосновних слабких кислот, поетапний гідроліз, посилення гідролізу, пригнічення гідролізу, амфотерність гідроксидів.

1. Гідроліз солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою

Прикладом таких солей можуть бути NH_4Cl , NH_4NO_3 , CuSO_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 та ін.



Розглянемо гідроліз солі на прикладі бінарної солі NH_4Cl .

При розчиненні у воді даної солі проходить зв'язування іонів NH_4^+ з гідроксид-іонами у слабкодисоційовану сполуку NH_4OH . Втрата гідроксид-іонів генерується подальшою дисоціацією води. Аніони OH^- , які утворюються, будуть знову зв'язуватись з NH_4^+ , а в розчині будуть накопичуватись гідроген-іони.

Процес гідролізу є *оборотним* процесом. Оборотною реакцією є *реакція кислотно-основної взаємодії*.

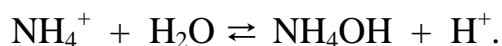
У кінці кінців встановлюється динамічна рівновага. Але при встановленні рівноваги реакція середовища буде кислою ($\text{pH} < 7$). Гідроліз таких солей, а також солей II типу не може зайти далеко, так як реакція гідролізу у цьому випадку в значній мірі оборотна..

Гідроліз солей I типу називається гідролізом за катіоном, так як проходить зв'язування гідроксид-іонів *катіоном* солі.

З цим випадком гідролізу ми зустрічаємося при вивченні реакцій катіонів третьої – п'ятої груп. Гідроксиди катіонів цих груп являють собою слабкі основи, а розчини їх солей, які утворені сильними кислотами, мають кислу реакцію.

Кількісно рівновага реакції гідролізу характеризується двома показниками: константою гідролізу K_r і ступенем гідролізу h .

Запишемо іонно-молекулярне рівняння гідролізу:



Застосуємо до оборотного процесу гідролізу ЗДМ. Отримуємо:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Так як вода в розбавлених розчинах солей знаходиться у великому надлишку, то концентрація її молекул практично не змінюється при будь-якому зміщенні рівноваги гідролізу.

$$K_{\text{рівн.}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Добуток двох постійних величин $K_{\text{рівн.}}$ і $[\text{H}_2\text{O}]$ є постійною величиною і називається константою гідролізу.

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]},$$

або в загальному вигляді:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kt}^+]}$$

Константою гідролізу називається відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів гідролізу до рівноважної концентрації негідролізованих іонів солі.

Ступенем гідролізу називається відношення числа молекул гідролізованої частини солі до загального числа молекул солі в розчині.

$$h = \frac{n_{\text{гідр.}}}{n_{\text{заг.}}}$$

Виведемо робочу формулу для визначення числового значення $K_{\text{г}}$.

Концентрацію молекул слабкої основи, що утворюється при гідролізі, можна визначити, знаючи $K_{\text{іон.}}$ цієї основи:

$$K(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K(\text{NH}_4\text{OH})}$$

Підставимо отримане значення $[\text{NH}_4\text{OH}]$ у вираз для $K_{\text{г}}$,

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Отримуємо:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}}$$

Як бачимо, константу гідролізу можна виразити через вже відомі нам константи: іонний добуток води K_w та константу іонізації основи $K_{\text{іон.}}$.

Константа гідролізу бінарної солі, яка утворена слабкою основою і сильною кислотою, чисельно рівна іонному добутку води, поділеному на константу іонізації слабкої основи, яка отримується в результаті гідролізу.

Константа гідролізу дозволяє вираховувати і ступінь гідролізу.

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Позначимо молярну концентрацію солі у розчині c (моль/дм³), а ступінь гідролізу h . Тоді в результаті гідролізу утвориться ch моль/дм³ NH_4OH і ch моль/дм³ гідроген-іонів, а концентрація негідролізованої частини солі буде $(c - ch)$ моль/дм³.

$$K_r = \frac{c^2 h^2}{c - ch} = \frac{ch^2}{1 - h} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}}$$

Так як ступінь гідролізу h для гідролізу солей I і II типу зазвичай малий порівняно з одиницею, то величиною h в знаменнику можна знехтувати. Отримуємо робочу формулу для обчислення ступеня гідролізу:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{соли}}}}$$

Із цієї формули видно, що:

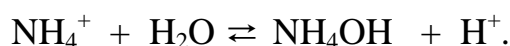
1) з двох солей, які порівнюють, за однакової концентрації і однакової температури, ступінь гідролізу буде більший у солі, яка дає слабку основу з меншою $K_{\text{іон.}}$

2) ступінь гідролізу підвищується з розбавленням розчину і з підвищенням температури, так як з підвищенням температури сильно підвищується іонний добуток води K_w , набагато більше ніж $K_{\text{осн.}}$

Розрахунок концентрації гідроген-іонів і рН розчину

Розрахунок концентрації гідроген-іонів і рН розчину солей I типу розглянемо на прикладі гідролізу солі амоній хлориду.

Запишемо іонно-молекулярне рівняння гідролізу солі амоній хлориду:



Застосуємо до оборотного процесу гідролізу ЗДМ, отримуємо вираз для константи гідролізу.

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

Так як в результаті гідролізу бінарної солі на 1 молекулу слабого електроліту утворюється 1 гідроген-іон, то $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$.

$$K_r = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_r \cdot [\text{NH}_4^+]} = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{солі}}}{K_{\text{осн.}}}}.$$

Концентрацію негідролізованої частини солі приймаємо рівною загальній концентрації солі.

Прологарифмуємо вираз для концентрації гідроген-іонів і змінимо знаки на протилежні:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2}\lg K_w - \frac{1}{2}\lg c_{\text{солі}} + \frac{1}{2}\lg K_{\text{осн.}}$$

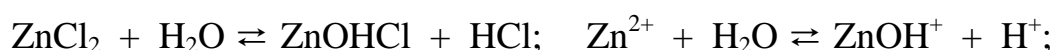
$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_w - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2}\lg c_{\text{солі}} \text{ або}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2}\lg c_{\text{солі}}.$$

Середовище кисле, $\text{pH} < 7$.

Гідроліз солей багатовалентних катіонів (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , MgCl_2 та інших) протікає поетапно. Середовище також кисле.

Приклад.



$$K_{r1} = \frac{[\text{ZnOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн. 2}}}$$

$$K_{r2} = \frac{[\text{Zn(OH)}_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn(OH)}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн. 1}}}$$

При розрахунку константи гідролізу, ступеня гідролізу і рН солей багатовалентних катіонів за першою стадією константа іонізації слабкої основи береться за останнім ступенем іонізації.

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн. 2}} \cdot c_{\text{соли}}}} \quad h_2 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн. 1}} \cdot c_{\text{соли}}}}$$

Так як $K_2 \ll K_1$ то $h_1 \gg h_2$. Оскільки друга стадія гідролізу проходить в незначній мірі, то в основному утворюються основні солі.

Подібно гідролізу ZnCl_2 проходить гідроліз AlCl_3 , FeCl_3 , але вже за 3 стадіями.

При розрахунку рН можна враховувати тільки I стадію гідролізу. Наприклад, для гідролізу солі, що утворена сильною кислотою і двоокисотною слабкою основою

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн. 2}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$$

Цю формулу виводять з врахуванням рівнянь дисоціації слабкої основи:



$$K_{\text{дис. 1}} = \frac{[\text{Zn(OH)}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Zn(OH)}_2]}$$



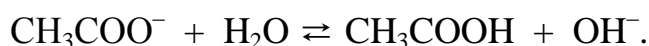
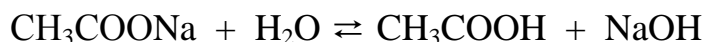
$$K_{\text{дис. 2}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Zn(OH)}^+]}$$

Виведення формули для розрахунку рН провести самостійно!!!

2. Гідроліз солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою

Прикладом таких солей можуть бути солі CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 та ін.

Гідроліз солі, утвореної *сильною основою і слабкою кислотою*, протікає аналогічно гідролізу солі, утвореної *сильною кислотою і слабкою основою*, наприклад:



Виходячи з рівняння в іонно-молекулярній формі, можна говорити, що гідроліз солей II типу проходить за аніоном, так як проходить зв'язування гідроген-іонів *аніоном* солі. **Середовище лужне (рН>7).**

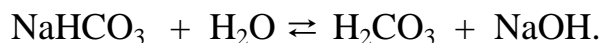
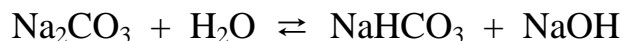
Тим же шляхом, як і в попередньому випадку (пункт 1), знайдемо рівняння для розрахунку константи гідролізу, ступеня гідролізу і рН в розчинах солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою.

Отримаємо:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}; \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{солі}}}};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}.$$

Гідроліз солей багатоосновних кислот протікає поетапно з утворенням *кислих* солей. Середовище лужне. Наприклад:



$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл. 2}} \cdot c_{\text{солі}}}} \quad h_2 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл. 1}} \cdot c_{\text{солі}}}}$$

$h_1 \gg h_2$, тому не можна рахувати, що весь NaHCO_3 , який був утворений за I стадією, гідролізується за II стадією. На основі цього *постадійний гідроліз не можна зображати сумарним рівнянням.*

Зазвичай у багатоосновних слабких кислот константи ступінчастої іонізації різко відрізняються за величиною між собою, тому в першому наближенні можна знехтувати подальшими стадіями гідролізу і розраховувати константу гідролізу, ступінь гідролізу і рН в розчинах подібних солей, виходячи з першої стадії гідролізу. Наприклад, для гідролізу солі, що утворена двохосновною слабкою кислотою і сильною основою, константу гідролізу, ступінь гідролізу і рН розраховуємо, виходячи з першої стадії гідролізу відповідно до рівнянь:

$$K_{г1} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл. 2}}};$$

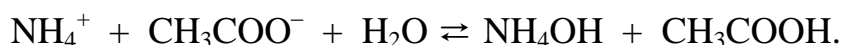
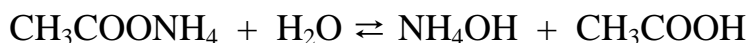
$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл. 2}} \cdot c_{\text{солі}}}};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл. 2}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}.$$

3. Гідроліз солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою

Прикладом таких солей можуть бути солі $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN ; $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, Al_2S_3 тощо.

Як приклад, розглянемо гідроліз солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.



При гідролізі таких солей проходить зв'язування як катіона, так і аніона, тому говорять, що *гідроліз проходить за катіоном і за аніоном.*

Якщо слабка кислота і слабка основа, що утворюються при гідролізі, мають однакові константи іонізації, то середовище буде нейтральним. Якщо

$K_{\text{осн.}} > K_{\text{кисл.}}$, то середовище лужне, якщо $K_{\text{кисл.}} > K_{\text{осн.}}$, то середовище кисле ($\text{pH} < 7$).

Як ацетататна кислота, так і амоній гідроксид все ж незначною мірою дисоціюють, тому і в 3-му випадку процес гідролізу буде оборотним, але рівновага буде помітно зміщена у праву сторону, тобто величина h буде достатньо великою. У ряді випадків гідроліз солей такого типу проходить повністю, якщо утворюються леткі продукти або продукти, які утворюють осад. Наприклад, солі Al_2S_3 і Cr_2S_3 гідролізуються повністю.



Амоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ також гідролізуються значною мірою (~80%).

Оознайомимосся з методикою обрахунку константи, ступеня гідролізу і pH солей, які утворені слабкою основою і слабкою кислотою (на прикладі солі амоній ацетату).



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

З рівняння константи іонізації слабкої основи знаходимо рівноважну концентрацію основи, утвореної в результаті іонізації, і з рівняння константи іонізації кислоти знаходимо рівноважну концентрацію слабкої кислоти, утвореної в результаті іонізації.

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

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

Підставимо значення $[\text{NH}_4\text{OH}]$ і $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ у вираз для константи гідролізу

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Отримаємо:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}} \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}$$

Виведемо робочу формулу для обрахунку ступеня гідролізу h .

$$K_r = \frac{ch \cdot ch}{(c - ch)^2} = \frac{h^2}{(1 - h)^2}; \quad \frac{h}{1 - h} = \sqrt{K_r};$$

$$\frac{h}{1 - h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}$$

Так як солі III типу гідролізуються сильніше, то величиною h в знаменнику нехтувати не можна.

Ступінь гідролізу солей, які утворені слабкою основою і слабкою кислотою, не залежить від концентрації солі.

Виведемо робочу формулу для обрахунку рН

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}$$

Приймаємо: $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]^2$;

$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2$;

$$\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}$$

Домножимо чисельник і знаменник цього виразу на $[\text{H}^+]^2$ та зробимо деякі перетворення:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{кисл.}}^2}$$

Звідси

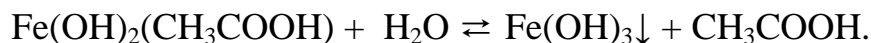
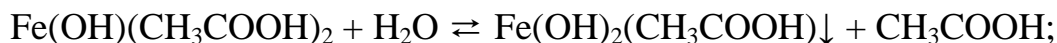
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл.}}^2}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}}};$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2}\lg K_w - \frac{1}{2}\lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2}\lg K_{\text{осн.}};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн.}}$$

Це рівняння показує, що якщо $\text{p}K_{\text{кисл.}} = \text{p}K_{\text{осн.}}$, то середовище нейтральне. Якщо $\text{p}K_{\text{кисл.}} > \text{p}K_{\text{осн.}}$, тобто кислота слабше основи, то середовище лужне. Якщо $\text{p}K_{\text{осн.}} > \text{p}K_{\text{кисл.}}$, то середовище кисле.

Гідроліз солей багатоосновних слабких кислот чи багатокислотних слабких основ відбувається поетапно і найсильніше за першою стадією. При утворенні малорозчинних продуктів реакції ступінь гідролізу зростає:



4. Практичні прийоми посилення і послаблення гідролізу

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

Наведемо формули для розрахунку ступеня гідролізу солей різних типів:

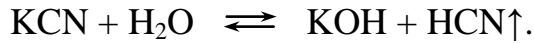
$$\text{I тип} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{солі}}}};$$

$$\text{II тип} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{солі}}}};$$

$$\text{III тип} \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}}.$$

З цих формул видно, що *посилити гідроліз* можна таким чином:

- 1) розбавленням розчину (для солей I і II типу).
- 2) підвищенням температури розчину (кип'ятіння), так як підвищується K_w .

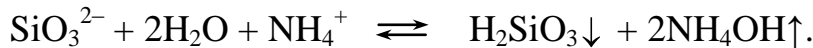


Кип'ятіння розчину буде сприяти також леткості HCN.

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



Гідроліз силікат-іона посилюється додаванням амоній-іонів (взаємне посилення гідролізу):



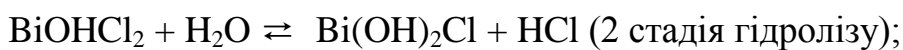
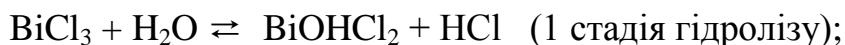
Видалення обох продуктів реакції і кип'ятіння посилює гідроліз.

Гідроліз часто заважає у лабораторній практиці, тому в деяких випадках намагаються *пригнітити гідроліз*. Пригнічення гідролізу через підвищення концентрації солі і зниження температури є не дуже ефективним. Найбільш ефективним прийомом пригнічення гідролізу є додавання одного з продуктів гідролізу. Так, наприклад, для пригнічення гідролізу розчинів амоній карбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ у склянку з розчином додають амоній гідроксид NH_4OH .

5. Значення гідролізу в аналізі

1. Реакції гідролізу широко використовуються в якісному аналізі як характерні *реакції виявлення* цілого ряду катіонів і аніонів.

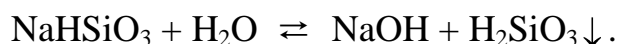
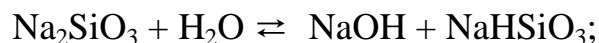
Приклад. *Виявлення аніонів Sb^{3+} і Bi^{3+} .* Хлориди BiCl_3 і SbCl_3 дають при поетапному гідролізі погано розчинні оксидосоли білого кольору.



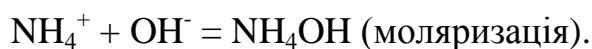
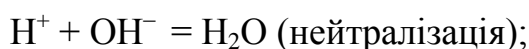
оксобісмут(1+) хлорид
білий осад

Аналогічно протікає гідроліз SbCl_3 . Утворюється білий осад SbOCl – оксостибій(1+) хлорид.

Гідролізом відкривають силікат іон (SiO_3^{2-}).



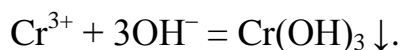
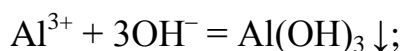
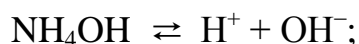
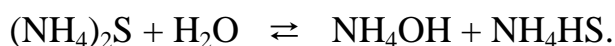
Нагрівання і розбавлення розчину і додавання NH_4Cl посилюють гідроліз.



2. Реакції гідролізу широко використовуються для розділення іонів. Так, наприклад, розглянемо розділення іонів Al^{3+} і Cr^{3+} із сильно лужного розчину. При нагріванні і розбавленні розчину суміші, яка містить в сильно лужному розчині аніони $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ і $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ випадає осад H_3CrO_3 , оскільки аніон $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ – аніон більш слабкої кислоти H_3CrO_3 (в порівнянні з кислотою H_3AlO_3) піддається гідролізу за рівнянням:

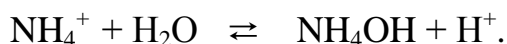


3. При виконанні багатьох аналітичних реакцій доводиться враховувати дію гідролізу солей, які застосовуються як реагенти, так як іноді в реакцію вступають не іони самої солі, а продукти гідролізу. Так, наприклад, при дії $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на катіони Al^{3+} і Cr^{3+} випадання осадів гідроксидів Алюмінію і Хрому пояснюється гідролізом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.



Концентрація OH^- у розчині є достатньою для того, щоб перевищити $\text{ДР}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 5 \cdot 10^{-31}$ і $\text{ДР}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,9 \cdot 10^{-31}$.

4. 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 гідролізується з утворенням гідроген-іону:



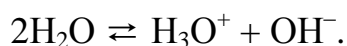
Для зниження кислотності при відкритті Ba^{2+} -іонів калій дихроматом застосовують натрій ацетат, який гідролізується з утворенням гідроксид-іонів.

6. Амфотерність гідроксидів.

Значення амфотерності гідроксидів в якісному аналізі

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 – іон гідроксонію H_3O^+ і основу –гідроксид-іон OH^- :



Важливим класом амфолітів є гідроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$. Амфотерність цих гідроксидів має велике значення в аналітичній хімії, особливо в якісному аналізі.

В якісному аналізі амфотерність гідроксидів застосовують:

- 1) для проведення реакцій перевірки;
- 2) для розділення катіонів.

Використання амфотерності для проведення реакцій перевірки

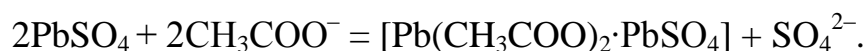
При аналізі катіонів I–III групи (кислотно-лужна класифікація) в результаті помітної розчинності плюмбум хлориду PbCl_2 осаджується не

повністю з II групою катіонів, частина іонів Pb^{2+} осаджується з III групою у вигляді $PbSO_4$. При аналізі катіонів III групи Ba^{2+} -іони відкривають дією K_2CrO_4 або $K_2Cr_2O_7$. При цьому іони Pb^{2+} осаджуються у вигляді $PbCrO_4$, (також жовтий кристалічний осад). Щоб не допустити помилки, осад $PbCrO_4$ і $BaCrO_4$ обробляють гарячим 6M розчином : NaOH. При цьому осад $PbCrO_4$ внаслідок амфотерних властивостей Плюмбуму розчиняється з утворенням натрій тетрагідроксоплюмбату(II):



Барій хромат залишається в осаді.

Плюмбум сульфат можна розчинити в 30% розчині амоній ацетату:



Використання амфотерності для розділення катіонів

До IV групи катіонів належать катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^V , гідроксиди яких амфотерні. Крім цих катіонів амфотерністю також володіють і катіони Pb^{2+} і Sb^{3+} , Sb^V , але за ходом аналізу катіони Pb^{2+} аналізуються в II групі, а Sb^{3+} , Sb^V – в V групі. Після відділення катіонів II і III груп, на катіони I, IV–VI груп діють надлишком NaOH у присутності H_2O_2 . Катіони V–VI груп переходять в осад, а в розчині залишаються катіони I і IV груп (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , CrO_4^{2-} , $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[As(OH)_6]^-$).

ВИСНОВКИ

Крім реакції дисоціації в розчині відбуваються реакції обміну між розчиненою речовиною і розчинником (для водних розчинів – гідроліз, для неводних – сольволиз). Даний процес характеризується константою гідролізу (K_r) і ступенем гідролізу (h) і, як правило, змінюється рН розчину.

Застосування ЗДМ до оборотних процесів гідролізу і деякі перетворення дозволяють отримати робочі формули для розрахунку K_r , h і рН розчинів солей різних типів.

Гідроліз солей і амфотерність гідроксидів мають велике значення в аналітичній хімії, особливо в якісному аналізі.

ЛЕКЦІЯ 8

Тема: «ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ В АНАЛІЗІ»

Мета заняття:

а) освітня: формувати знання про окисно-відновні властивості сполук, про окисно-відновні реакції та їх значення в аналізі; формувати знання про окисно-відновний потенціал та константу рівноваги ОВР; формувати вміння складати рівняння ОВР;

б) виховна: розкрити значення ОВР в аналізі;

в) розвивальна: розвивати уявлення про ОВР та їх практичне значення в аналізі, розвивати уявлення про найважливіші окисники та відновники; розвивати вміння складати рівняння ОВР.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, дедукції, метод порівняння), загально-педагогічні методи .

Обладнання: комп'ютер, мультимедійний проектор, матеріали демонстрації (презентація), таблиці.

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь викладача	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література:

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – Київ: ЦУЛ. – 2002. – С. 174–190.
2. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа. – 1996. – С. 203–218.
3. Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов /

Н. Л. Глинка, под ред. А. И. Ермакова. – 29 изд., исправленное. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – С. 255–285.

4. Мінаєва В. О. Найважливіші окисники і відновники, які використовують в аналізі. Метод. розробка / В. О. Мінаєва. – Черкаси, ЧДУ, 2001. – 41 с.

Зміст лекції

ВСТУП

З курсу загальної та неорганічної хімії вам добре відомо, що хімічні реакції поділяють на обмінні та окисно-відновні реакції(ОВР). Сьогодні ми зупинимося більш детально на ОВР, адже ОВР є основою багатьох методів кількісних визначень. Наприклад, ОВР лежать в основі таких кількісних методів визначення, як перманганатометрія, дихроматометрія, йодометрія та інші. Тож вивчення ОВР та з'ясування їх ролі та місця в хімічному аналізі є дуже важливим питанням.

Тема лекції: Окисно-відновні реакції в аналізі

План

1. Загальні положення теорії окисно-відновних реакцій.
2. *Класифікація окисно-відновних реакцій (СРС)*
3. Електронно-іонний метод (метод напівреакцій) та метод електронного балансу, як методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій.
4. Окисно-відновний потенціал – кількісна характеристика окисно-відновної пари. Стандартний водневий електрод. Таблиця стандартних окисно-відновних потенціалів.
5. *Найважливіші окисники та відновники (СРС).*
6. Константа рівноваги ОВР та її зв'язок з стандартним електродним потенціалом реагуючих окисно-відновних пар.
7. Значення окисно-відновних реакцій в аналізі.

Ключові слова і терміни: окисно-відновна реакція, окиснення, відновлення, окисник, відновник, міжмолекулярні окисно-відновні реакції,

реакції внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення, реакції самоокиснення-самовідновлення, метод електронного балансу, електронно-іонний метод, напівреакція, окисно-відновна пара, окисно-відновний потенціал, стандартний водневий електрод, таблиця стандартних окисно-відновних потенціалів,

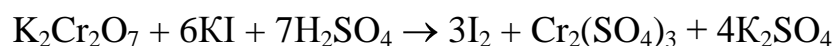
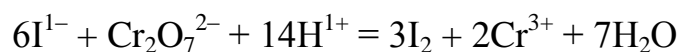
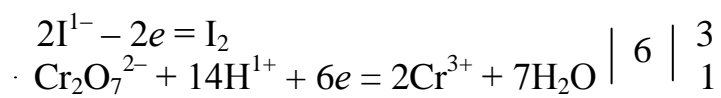
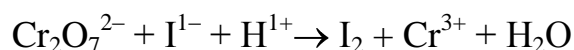
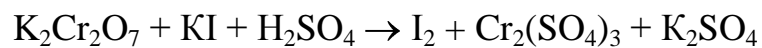
1. Загальні положення теорії окисно-відновних реакцій

Окисно-відновними реакціями (ОВР) називаються всі реакції, при перебігу яких відбувається перехід електронів від атомів або іонів одних сполук до атомів або іонів інших сполук.

Процес віддачі електронів в цих реакціях називають *окисненням*, а процес приєднання (прийняття) електронів – *відновленням*. Тож при окисненні відбувається збільшення ступеня окиснення атома (іону), що зазнає окиснення, а при відновленні – зменшення ступеня окиснення.

Ті атоми або іони, які в процесі окисно-відновної реакції приймають електрони, тобто відновлюються – є *окисниками*. Ті атоми або іони, які в процесі окисно-відновної реакції віддають електрони, тобто окиснюються – є *відновниками*. Супутнім процесом до процесу відновлення є завжди процес окиснення. Ці два процеси є нерозривними один від одного і являють собою єдність двох протилежних процесів: окиснення і відновлення.

В практиці хімічного аналізу окисниками і відновниками називають, як правило, не атоми і іони, заряди яких змінюються в процесі ОВР, а ті сполуки, до складу яких входять ці атоми або іони. Наприклад:



Однаково правильними будуть обидва твердження стосовно відновника: 1) відновником є калій йодид KI; 2) відновником є йодид-іони I⁻. Окисником же у свою чергу є калій дихромат K₂Cr₂O₇ або дихромат-іон Cr₂O₇²⁻.

2. Класифікація окисно-відновних реакцій (СРС)

1. Міжмолекулярні реакції.
2. Внутрішньо-молекулярні реакції (реакції внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення).
3. Реакції самоокиснення-самовідновлення.

3. Електронно-іонний метод (метод напівреакцій) та метод електронного балансу, як методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Існують різні методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій, зокрема:

- метод електронного балансу,
- електронно-іонний метод.

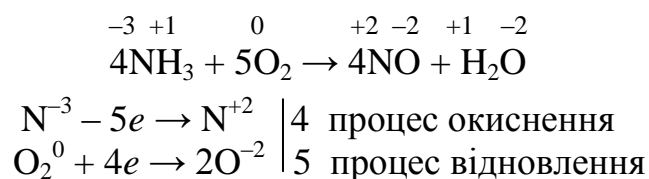
Суть методу електронного балансу полягає в порівнянні ступенів окиснення атомів елементів у вихідних речовинах і в продуктах реакції.

Суть же електронно-іонного методу зводиться до складання двох напівреакцій.

При використанні методу електронного балансу для складання рівнянь ОВР дотримуються таких правил:

1. Скласти схему реакції, вказавши вихідні речовини і продукти реакції.
2. Визначити ступені окиснення елементів в речовинах в правій і лівій частинах схеми та відмітити елементи, ступені окиснення яких змінилися.
3. Скласти рівняння процесів окиснення і відновлення. Знайти співвідношення чисел відданих і прийнятих електронів та додаткові множники до рівнянь, що відображають процеси окиснення і відновлення.

4. Скласти рівняння процесів окиснення і відновлення з врахуванням знайденого співвідношення коефіцієнтів або з врахуванням додаткових множників. Наприклад:



Розглянемо електронно-іонний метод складання рівнянь ОВР, який оснований на складанні двох напівреакцій. Складається окремо електронно-іонне рівняння для процесу окиснення і для процесу відновлення. При цьому користуються загальними правилами складання іонних рівнянь, тобто:

- сильні електроліти записують у вигляді іонів, а неелектроліти і слабкі електроліти, а також осадки – у вигляді молекул;
- в іонні рівняння входять лише ті частинки, які зазнають змін, тобто виконують функцію окисника або відновника, а також частинки, що характеризують середовище, в якому протікає окисно-відновний процес (H^+ , OH^- , молекули H_2O).

При складанні електронно-іонних рівнянь окремо для процесу окиснення і для процесу відновлення користуються такими правилами:

1. Число частинок (атомів або іонів) кожного елемента в лівій і правій частинах рівняння має бути однаковим.

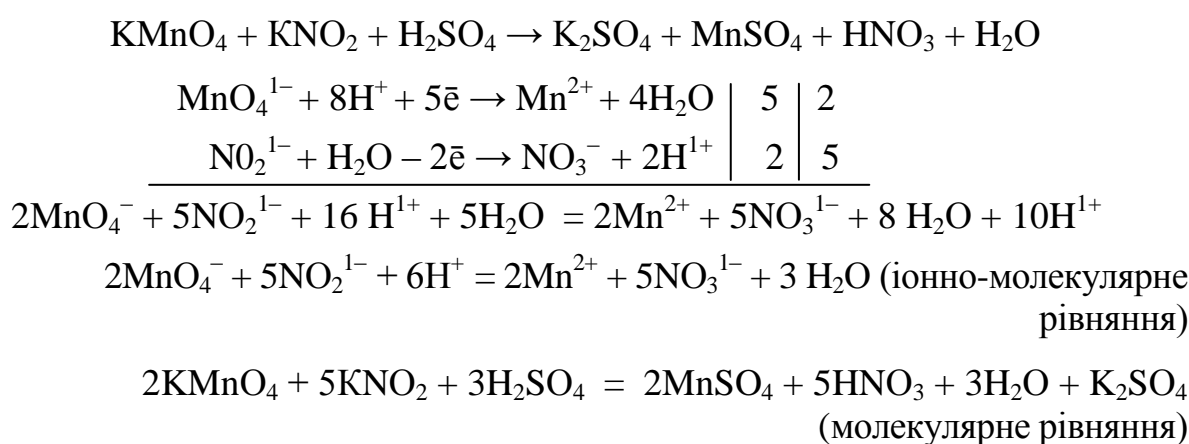
2. Якщо сполука, що утворилась, містить у своєму складі менше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, тоді зайвий атом Оксигену в кислому середовищі зв'язують за рахунок H^+ -іонів в молекулу води, в нейтральному середовищі зайвий атом Оксигену зв'язують молекулами H_2O в гідроксид-іони OH^- .

3. Сумарне число і знак електричних зарядів справа і зліва від знаку рівності мають бути рівними.

Знаходимо коефіцієнти для окисника і для відновника, виходячи з правила: загальне число електронів, що віддає відновник, має бути рівним числу електронів, що приймає окисник.

Далі сумуємо електронно-іонні рівняння для процесів окиснення і відновлення, що попередньо помножені на знайдені коефіцієнти. Таким чином отримуємо іонно-молекулярне рівняння реакції.

За іонно-молекулярним рівнянням реакції складаємо молекулярне рівняння.



Переваги іонно-електронного методу в порівнянні з методом електронного балансу

1) В електронно-іонному методі розглядаються реально існуючі частинки, а не гіпотетично існуючі. Адже в справжньому розчині немає Mn^{+7} , Cr^{+6} , S^{+6} , а є MnO_4^{-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та SO_4^{2-} - іони.

2) Немає потреби знати ступені окиснення атомів елементів.

3) Очевидна роль середовища, як активного учасника окисно-відновного процесу.

4) Немає потреби знати всі продукти реакції, адже вони з'являються у рівняннях напівреакцій при їхньому врівнюванні.

4. Окисно-відновний потенціал – кількісна характеристика окисно-відновної пари. Стандартний водневий електрод. Таблиця стандартних окисно-відновних потенціалів

Кожна окисно-відновна реакція складається з напівреакцій окиснення і відновлення. Коли реакція протікає в гальванічному елементі або здійснюється шляхом електролізу, то кожна напівреакція протікає на відповідному електроді, тому напівреакції називають також електродними процесами.

В результаті вивчення потенціалів різних процесів встановлено, що їх величини залежать від наступних трьох чинників: 1) від природи речовин – учасників електродного процесу; 2) від співвідношення між концентраціями (точніше між активностями) цих речовин; 3) від температури системи.

Ця залежність виражається рівнянням:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де E° – стандартний електродний потенціал даного процесу; R – універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)); T – абсолютна температура ($25^{\circ}\text{C} = 298$ К); z – число електронів, що беруть участь у процесі; F – стала Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль); $[\text{Ox}]$ і $[\text{Red}]$ – молярна концентрація окисненої (Ox) та відновленої (Red) форм речовин, що беруть участь в окисно-відновному процесі.

Фізичний зміст величини E° стає зрозумілим при розгляді випадку, коли концентрації (активності) усіх речовин, що беруть участь в цьому електродному процесі, дорівнюють одиниці. За цієї умови другий доданок правої частини рівняння перетворюється на нуль ($\lg 1 = 0$) і рівняння набирає вигляду: $E = E^{\circ}$.

Концентрації (активності), рівні одиниці, називаються стандартними концентраціями (активностями). Тому і потенціал, що відповідає цьому випадку, називається *стандартним потенціалом*. Отже, *стандартний*

електродний потенціал – це потенціал електродного процесу при концентраціях (точніше кажучи, активностях) усіх речовин, що беруть участь в ньому, рівних одиниці.

Таким чином, в рівнянні електродного потенціалу перший доданок E° враховує вплив на його величину природи речовин, а другий доданок:

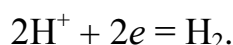
$$\frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

враховує вплив їхніх концентрацій.

Крім того, обидва члени змінюються з температурою. Для звичайної при електрохімічних вимірах стандартної температури ($25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$), при підстановці значень сталих величин ($R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$; $F = 96500 \text{ Кл}/\text{моль}$) рівняння Нернста набуває вигляду:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^\circ + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{z \cdot 96500} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Для побудови чисельної шкали електродних потенціалів необхідно потенціал якого-небудь електродного процесу прийняти рівним нулю. Як еталон для створення такої шкали прийнятий електродний процес:



Приведений вище електродний процес здійснюється на водневому електроді. Останній є платиновою пластинкою, що електролітично покрита губчастою платиною і занурена в розчин кислоти, через який пропускається водень. Водень добре розчиняється в платині; при цьому молекули водню частково розпадаються на атоми (пластина каталізує цей розпад). На поверхні зіткнення платини з розчином кислоти може протікати окиснення атомів Гідрогену або відновлення іонів Гідрогену. Платина при цьому практично не бере участі в електродних реакціях і грає як би роль губки, просоченої атомами Гідрогену.

Потенціал водневого електроду відтворюється з дуже високою точністю. Тому водневий електрод і прийнятий як еталон при створенні шкали електродних потенціалів.

Для визначення потенціалу того або іншого електродного процесу треба скласти гальванічний елемент з випробовуваного і стандартного водневого електродів і виміряти його різницю стандартних електродних потенціалів. Оскільки потенціал стандартного водневого електроду дорівнює нулю, то виміряна різниця і буде потенціалом цього електродного процесу.

Різницю стандартних електродних потенціалів розраховують згідно формули:

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{порівн.}} - E_x,$$

де ΔE° – різниця стандартних електродних потенціалів; $E_{\text{порівн.}}$ – відомий потенціал електроду порівняння (наприклад водневого електроду); E_x – потенціал досліджуваного електроду.

Як вже сказано, залежність електродного потенціалу від природи речовин – учасників електродного процесу враховується величиною E° . У зв'язку з цим усі електродні процеси прийнято розташовувати в ряд за величиною їх стандартних потенціалів, тобто таким чином отримують таблицю стандартних окисно-відновних потенціалів. (Демонструється таблиця стандартних окисно-відновних потенціалів.)

Практичне значення таблиці стандартних окисно-відновних потенціалів

1) Дає можливість судити про силу окисника і відновника окисно-відновної пари.

Чим більше значення стандартного окисно-відновного потенціалу пари, тим більш сильним окисником є окиснена форма, і тим слабші виявляє відновні властивості відповідний йому відновник.

Приклад:

$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ В},$$

$$E^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0.536 \text{ В}.$$

Тож, як видно із значень стандартних окисно-відновних потенціалів MnO_4^{1-} -іони є сильнішими окисниками, ніж I_2 ; у свою чергу I^{1-} -іони є кращими відновниками, ніж Mn^{2+} -іони.

2) Дає можливість підібрати найбільш активний окисник для даного відновника і навпаки.

Приклад:

$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ В},$$

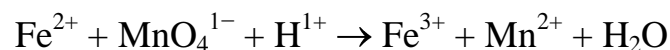
$$E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ В},$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ В}.$$

Отже, як видно із значень стандартних окисно-відновних потенціалів, для такого відновника як Fe^{2+} -іони кращим окисником будуть MnO_4^{1-} -іони.

3) Дає можливість говорити про напрям окисно-відновного процесу за значенням ΔE° .

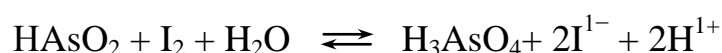
Якщо $\Delta E^{\circ} = (E_{\text{ок.}} - E_{\text{відн.}}) > 0$, то ОВР в стандартних умовах проходить.

Приклад 1:

$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ В},$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ В}.$$

$$\begin{aligned} \Delta E^{\circ} &= (E_{\text{ок.}} - E_{\text{відн.}}) = E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.51 - 0.771 = \\ &= 0.739 \text{ (В)} > 0 \quad - \text{ ОВР в стандартних умовах проходить.} \end{aligned}$$

Приклад 2:

$$E^{\circ}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.56 \text{ В},$$

$$E^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0.536 \text{ В}.$$

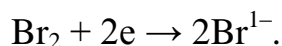
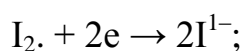
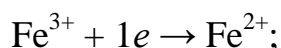
$$\Delta E^\circ = (E_{ок.} - E_{відн..}) = E^\circ(I_2/2I^{1-}) - E^\circ(H_3AsO_4/HAsO_2) = 0.536 - 0.56 = -0.024 \text{ В} < 0 - \text{ОВР в стандартних умовах не проходить.}$$

5. Найважливіші окисники та відновники

В періодичній системі, як ви вже знаєте з курсу неорганічної хімії, відновні властивості у періодах зліва направо послаблюються. Елементи I, II та III груп мають на зовнішньому енергетичному рівні від 1 до 3 електронів і виявляють *відновні властивості*. Ці елементи утворюють прості речовини метали. Найбільш сильно відновні властивості виражені у лужних металів. *Окиснювальні властивості* сильно виражені у елементів VII групи. Елементи, що знаходяться в середині періодичної таблиці (IV–VI групи) в залежності від умов можуть проявляти як окиснювальні, так і відновні властивості. Атоми у найвищому ступені окиснення проявляють окиснювальні властивості, а в найнижчому – відновні. Атоми у проміжних ступенях окиснення можуть виявляти як окиснювальні, так і відновні властивості в залежності від умов перебігу хімічного процесу.

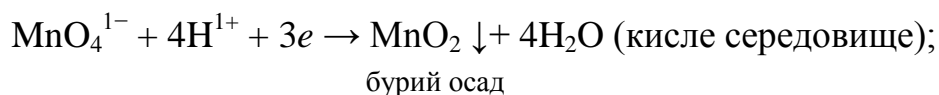
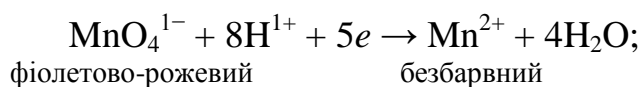
Найважливіші окисники

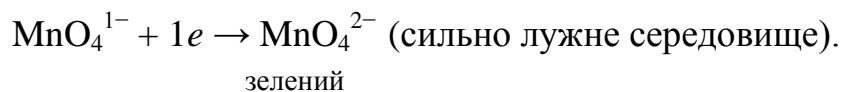
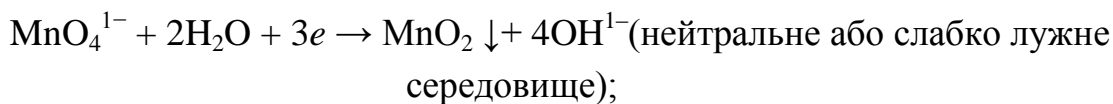
Простими окисниками є Fe^{3+} , I_2 , Br_2 , Cl_2 , Sn^{4+} , Cu^{2+} і інші.



Серед складних окисників можна зазначити:

1) **перманганат-іон MnO_4^{1-}** , який в залежності від середовища може давати різні продукти відновлення. Так в кислому середовищі MnO_4^{1-} -іон відновлюється до двозарядного манган-іону Mn^{2+} , в слабо кислому, нейтральному або ж слабо лужному середовищі утворюється манган(IV) оксид MnO_2 , а в сильно лужному середовищі – манганат-іон MnO_4^{2-} .



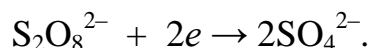


Найбільш широке застосування перманганат-іони отримали як окисники в кількісному аналізі – метод перманганатометрії.

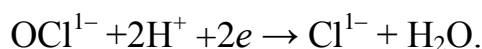
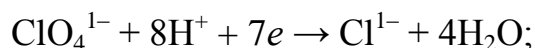
2) **дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.**



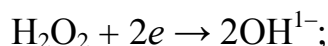
3) **дисульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та її солі** – є дуже сильними окисниками:



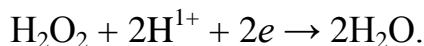
4) окисниками також є **перхлорат-іони ClO_4^{1-}** (хлорат(VII)-іони), **гіпохлорат-іони OCl^{1-}** (хлорат(I)-іони), які відновлюються до хлорид-іонів Cl^{1-} .



5) **дигідроген пероксид H_2O_2** як окисник виступає в основному у лужному середовищі.

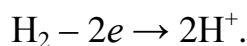


Проте відомі випадки, коли H_2O_2 як окисник виступає і в кислому середовищі.

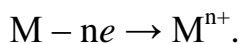


Найважливіші відновники

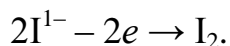
1) **Водень** є одним із найважливіших відновників:



2) Гарними відновниками є **метали**:



3) **Одноатомні аніони**, наприклад, I^{1-} , S^{2-} .

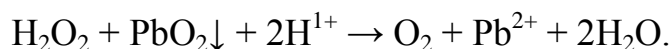
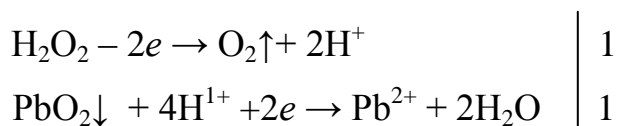
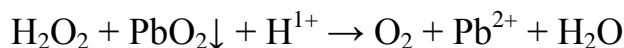


4) **Багатоатомні аніони, що містять у своєму складі елемент у проміжному ступені окиснення**, наприклад, NO_2^{-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

5) В аналітичній практиці **дигідроген пероксид** (H_2O_2) як відновник використовується в кількісному аналізі для попереднього відновлення досліджуваних елементів. При взаємодії з сильними окисниками дигідроген пероксид окиснюється **до кисню**:



Як відновник дигідроген пероксид застосовують також для розчинення важкорозчинних оксидів, таких як плумбум діоксид та манган діоксид:

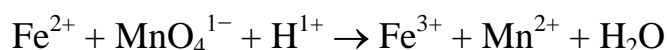


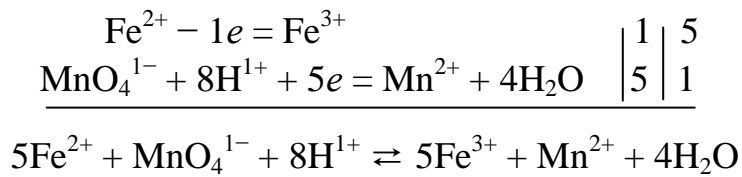
6. Константа рівноваги ОВР та її зв'язок зі стандартними електродними потенціалами реагуючих окисно-відновних пар

При вивченні окисно-відновних реакцій у деяких випадках необхідно знати не тільки напрям проходження процесу, а й наскільки глибоко проходить даний процес. Так, наприклад, в кількісному аналізі можна спиратися лише на ті реакції, які проходять практично до кінця, або ж наближаються до цього.

Ступінь протікання реакції зліва направо (прямої реакції) визначається константою рівноваги для будь-яких оборотних процесів. Оборотні реакції, як відомо, призводять до встановлення хімічної рівноваги, яка характеризується константою рівноваги $K_{\text{рівн.}}$.

Розглянемо окисно-відновну реакцію:





$$K_{\text{рiвн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^{1-}] \cdot [\text{H}^{1+}]^8},$$

Виведемо робочу формулу для обчислення константи рівноваги окисно-відновних реакцій. Для цього запишемо рівняння Нернста для розрахунку окисно-відновних потенціалів для даних окисно-відновних пар:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \cdot \lg (a(\text{Fe}^{3+})^5/a(\text{Fe}^{2+})^5) = 0.776 \text{ В};$$

$$E(\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+}/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) =$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+}/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) + (0.059/5) \cdot \lg a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8 / a(\text{Mn}^{2+}) = 1.526 \text{ В},$$

де E° – стандартний окисно-відновний потенціал, a – активність окисненої або відновленої форми.

По мірі протікання ОВР $a(\text{Mn}^{2+})$ збільшується, а $a(\text{Fe}^{2+})$ – зменшується. Тобто $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ буде збільшуватися, а $E(\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+}/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O})$ буде зменшуватись.

В умовах рівноваги:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E(\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+}/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O});$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \cdot \lg a(\text{Fe}^{3+})^5/a(\text{Fe}^{2+})^5 =$$

$$= E^\circ(\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+}/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) + (0.059/5) \cdot \lg a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8 / a(\text{Mn}^{2+}).$$

Зробимо деякі перетворення:

$$(0.059/5) \cdot (-\lg a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8 / a(\text{Mn}^{2+}) + \lg a(\text{Fe}^{3+})^5 / a(\text{Fe}^{2+})^5) =$$

$$= -E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + E^\circ(\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+}/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O});$$

$$(0.059/5) \cdot \lg a(\text{Mn}^{2+}) \cdot a(\text{Fe}^{3+})^5 / a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8 \cdot a(\text{Fe}^{2+})^5 =$$

$$= E^\circ(\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+}/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+});$$

$$(0.059/5) \cdot \lg K_{\text{рівн.}} = E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}}$$

$$\lg K_{\text{рівн.}} = (E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}}) \cdot 5 / 0.059 = 5 \cdot (1.526 - 0.776) / 0.059 = 3.75 / 0.059 = 64.7$$

$$K_{\text{рівн.}} = 10^{64.7} \approx 10^{65}$$

Величина отриманої константи показує, що добуток активностей продуктів реакції при настанні хімічної рівноваги в 10^{65} разів більший, ніж добуток активностей вихідних речовин. Іншими словами Fe^{2+} -іони практично повністю окиснюються перманганат-іонами MnO_4^{1-} в Fe^{3+} -іони. Якщо $K_{\text{рівн.}}$ менше одиниці ($K_{\text{рівн.}} < 1$), то відповідно реакція буде йти у зворотному напрямку.

В загальному вигляді формула для обчислення $K_{\text{рівн.}}$ має вигляд:

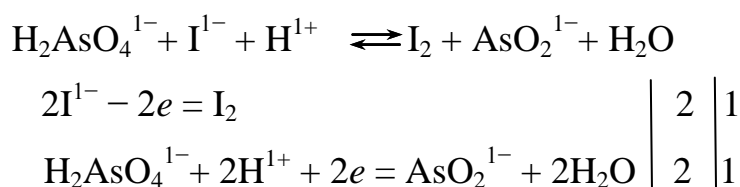
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}}) \cdot n}{0,059},$$

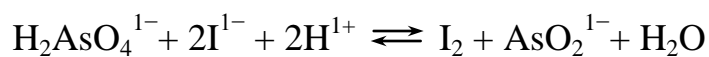
де $E^{\circ}_{\text{ок.}}$ – стандартний окисно-відновний потенціал пари, що відповідає взятому окиснику; $E^{\circ}_{\text{відн.}}$ – стандартний окисно-відновний потенціал пари, що відповідає взятому відновнику; n – збалансоване загальне число електронів, відданих відновником (або прийнятих окисником).

У випадку якщо різниця ($E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}}$) незначна і $K_{\text{рівн.}} \approx 1$, то реакція не може дійти до кінця, якщо не створити умов, що сприяють зміщенню рівноваги в бажаному напрямку (наприклад, варіюванням концентраціями реагуючих речовин, рН середовища, температурою).

Якщо різниця ($E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}}$) > 0 , то $K_{\text{рівн.}} > 1$, відповідно реакція проходить в заданому напрямі. І чим більша різниця стандартних окисно-відновних потенціалів ($E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}}$), тим повніше буде проходити реакція.

Наприклад, типовим прикладом оборотних реакцій є реакція, яку застосовують у йодометрії для визначення арсену(V) та арсену(III):





$$E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0,536 \text{ В};$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) = 0,56 \text{ В};$$

$$\lg K_{\text{ривн.}} = \frac{(E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) - E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-})) \cdot n}{0,059} =$$

$$= \frac{(0,56 - 0,536) \cdot 2}{0,059} \approx 0,81$$

$$K_{\text{ривн.}} = 10^{0,81} = 6,46$$

Значення константи рівноваги показує, що добуток рівноважних молярних концентрацій продуктів реакції лише в 6,5 разів більший за добуток рівноважних молярних концентрацій вихідних речовин, тобто при встановленні рівноваги в розчині продукти реакції та вихідні речовини знаходяться у співрозмірних кількостях, тому для кількісного визначення арсену(V) необхідно зміщувати рівновагу реакції вправо. Для цього реакцію проводять у сильноокислому середовищі та в присутності великого надлишку йодид-іонів. При цьому окисно-відновний потенціал пари $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}$, згідно рівняння Нернста, збільшується:

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) &= \\ &= E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}][\text{H}^{1+}]^2}{[\text{AsO}_2^{1-}][\text{H}_2\text{O}]^2}, \end{aligned}$$

а окисно-відновний потенціал пари $\text{I}_2/2\text{I}^{1-}$ зменшується, що також слідує з рівняння Нернста:

$$E(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^{1-}]^2}$$

Виділений йод відтитрують розчином динатрій тіосульфату (титрування замісника).

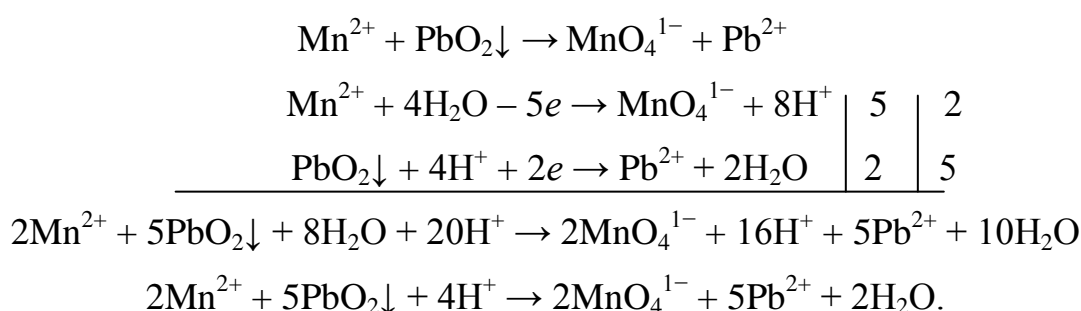
При визначенні арсену(III) рівновагу реакції зміщують у зворотному напрямку зв'язуванням гідроген-іонів натрій гідрогенкарбонатом (NaHCO_3)

і введенням надлишку йоду. Залишок йоду відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфату (спосіб зворотного титрування).

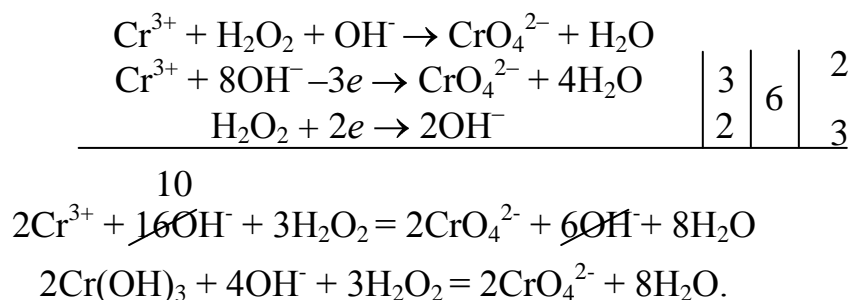
7. Значення окисно-відновних реакцій в аналізі

Окисно-відновні реакції широко використовуються в якісному аналізі як для відкриття іонів, так і для їх розділення.

1. Для виявлення іонів. Так, наприклад, безбарвні в розчині іони Mn^{2+} виявляють, окиснюючи їх в іони MnO_4^{1-} , які надають розчину фіолетово-рожевого забарвлення.



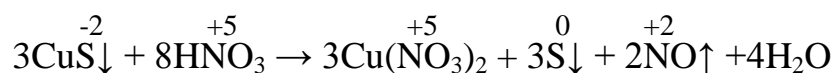
Іони Cr^{3+} виявляють дією луку в присутності дигідроген пероксиду у вигляді хромат-іонів CrO_4^{2-} , які надають розчину жовтого забарвлення. Дигідроген пероксид можна замінити на інші окисники: динатрій пероксид, бромну або хлорну воду тощо.

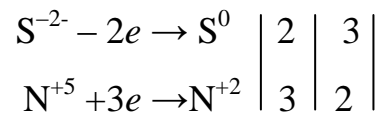


Так само виявлення Bi^{3+} , Hg^{2+} і ряду інших катіонів і аніонів здійснюється за допомогою характерних для цих іонів окисно-відновних реакцій.

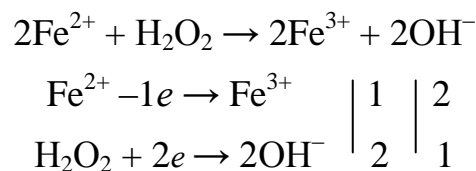
2. Окисно-відновні реакції використовують для розчинення осадів.

Наприклад:





3. Окисно-відновні реакції використовують для попереднього окиснення або відновлення іонів у тих випадках, коли вони заважають аналізу. Тобто ОВР використовують для усунення впливу іону, що заважає. Наприклад, при виявленні іонів Ni^{2+} з диметилгліоксимом заважаючими іонами є Fe^{2+} -іони, адже з даним реактивом вони дають аналогічний аналітичний ефект. Тому при виявленні Ni^{2+} необхідно попередньо усунути вплив Fe^{2+} -іонів. Для цього іони Fe^{2+} окиснюють до Fe^{3+} -іонів за допомогою дигідроген пероксиду.



4. Не менше значення мають окисно-відновні реакції при кількісному визначенні. На основі даних реакцій розроблені спеціальні методи титриметричного аналізу: перманганатометрія, дихроматометрія, йодометрія, ванадатометрія та інші. Реакції окиснення-відновлення є основою для потенціометричного титрування, електрогравіметричного методу аналізу.

Висновки

Отже, на цій лекції ми розглянули з вами питання, що стосуються окисно-відновних реакцій. Згадали основні теоретичні питання даної теми. З'ясували методичні прийоми, які застосовують при складанні рівнянь ОВР. А також ми навчились виводити формулу для розрахунку константи рівноваги ОВР і пояснили на прикладі основні прийоми, які використовують для зміщення рівноваги окисно-відновного процесу. Ще одним важливим моментом даної лекції було питання, яке стосується висвітлення важливості ОВР в аналізі для виявлення іонів, для розчинення осадів тощо.

ЛЕКЦІЯ 9

ТЕМА: «КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ В АНАЛІЗІ»

Мета заняття:

- а) освітня:* формувати знання про будову комплексних сполук (КС), про їх значення в аналізі (для виявлення, розділення, маскуванню іонів тощо); формувати знання про дисоціацію комплексних сполук; формувати вміння складати рівняння дисоціації КС та записувати вирази для загальних та ступінчастих констант нестійкості (дисоціації) і стійкості (утворення) комплексних сполук; формувати нові знання про внутрішньоконкомплексні сполуки та їх застосування в аналізі;
- б) виховна:* розкрити значення КС в аналізі (при виявленні, розділенні, маскуванні іонів тощо);
- в) розвивальна:* розвивати уявлення про комплексні сполуки та їх практичне значення в аналізі, розвивати уявлення про дисоціацію КС, внутрішньоконкомплексні сполуки та комплексоли.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

Обладнання: комп'ютер, мультимедійний проектор, матеріали демонстрації (презентація), таблиці.

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь викладача	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – С. 191–201.
2. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа. – 1996. – С. 154–194.
3. Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка, под ред. А. И. Ермакова. – 29 изд., исправленное. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – С. 563–587.
4. Скопенко В. В. Координаційна хімія: Підручник / В. В. Скопенко, Л. І. Савранський. – К.: Либіль, 2004. – 424 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Наряду зі сполуками звичайного типу, що утворюються за правилами валентності (ці сполуки називають сполуками першого порядку), є сполуки «вищого порядку» або комплексні сполуки, в утворенні яких беруть участь і побічні валентності.

Значна роль в розробці теорії комплексних сполук належить швейцарському вченому А. Вернеру, який в 1893 році запропонував координаційну теорію комплексних сполук. В подальшому в розвиток хімії комплексних сполук значний внесок зробили радянські вчені-хіміки Л. О. Чугаєв, І. І. Черняєв, О. А. Грінберг, В. В. Лебединський, М. О. Тананаєв та інші.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: Комплексні сполуки в аналізі

План

1. Будова комплексних сполук.

2. Праці вітчизняних та зарубіжних хіміків в галузі комплексних сполук (СРС).
3. Класифікації комплексних сполук (СРС).
4. Дисоціація комплексних сполук.
5. Комплексні сполуки і подвійні солі (СРС).
6. Значення комплексних сполук в аналізі.
7. Внутрішньокомплексні сполуки.

Ключові слова і терміни: комплексні сполуки, комплексоутворювач, ліганд, подвійні солі, константа нестійкості комплексного іону, загальна константа нестійкості комплексного іону, константа стійкості (утворення) комплексного іону, внутрішньокомплексні сполуки, органічний реагент, диметилгліоксим, α -нітрозоз- β -нафтол, δ -оксихінолін, комплексоформи.

1. Будова комплексних сполук

Необхідно зазначити, що до сьогодні немає єдиної точки зору стосовно визначення такому поняттю як «комплексні сполуки».

Так, згідно визначення, яке дане О. А. Грінбергом – комплексними сполуками (КС) називаються певні молекулярні сполуки, при сполученні компонентів яких утворюються позитивно або негативно заряджені складні іони, що здатні існувати як в кристалах, так і в розчинах. Наприклад, в комплексній сполуці $K_4[Fe(CN)_6]$, що є молекулярною сполукою чотирьох молекул KCN і однієї молекули $Fe(CN)_2$, є негативно заряджений складний комплексний іон $[Fe(CN)_6]^{4-}$, який бере участь і в утворенні кристалічної ґратки $K_4[Fe(CN)_6]$, і існує в розчинах даної сполуки.

Характерною рисою (особливістю) комплексних сполук є координація, тобто правильне симетричне розташування лігандів навколо комплексоутворювача. Координація має дві характеристики: координаційне число (к. ч.) та геометрію комплексу.

Координаційне число та геометрія комплексу. в залежності від типу гібридизації комплексоутворювача

Тип гібридизації комплексоутворювача	Геометрія комплексу	К. ч.	Іони-комплексоутворювачі
sp^3	Тетраedr	4	Be^{2+}, Zn^{2+}
d^2sp^3	Октаedr	6	$Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Co^{3+}$
dsp^2	Плоский квадрат	4	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}$
sp^3d^2	Октаedr	6	Al^{3+}, Sn^{4+}

Комплексні сполуки відносять до сполук «вищого» порядку, адже при їх утворенні задіяні побічні валентності.

Комплексні іони зазвичай складаються із центрального іона – *комплексоутворювача* і деякого числа іонів або молекул, які оточують комплексоутворювач і отримали назву *лігандів*. Заряд комплексного іону визначається алгебраїчною сумою позитивних і негативних зарядів центрального іону і лігандів. Комплексоутворювач і ліганди складають внутрішню сферу комплексної сполуки, яка відокремлюється від зовнішньої квадратними дужками.

3. Класифікації комплексних сполук

Існують різноманітні принципи класифікації комплексних сполук. Згадаємо лише декілька з них.

1. Класифікація за *природою лігандів*, що координуються навколо комплексоутворювача. Розрізняють такі комплекси:

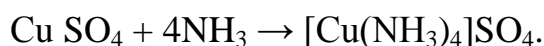
а) аквакомплекси – лігандами є молекули води, наприклад $[Cr(H_2O)_6]Br_3$;

б) амоніакати – лігандами є молекули амоніаку, наприклад $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;

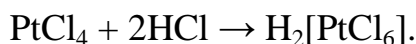
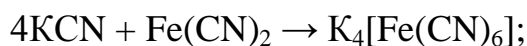
в) ацидокомплекси – лігандами є кислотні залишки, наприклад, $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$.

2. Класифікація за способом утворення комплексної сполуки:

а) КС, що утворені за типом проникнення молекул амоніаку або води в молекулу солі, що містить іон, який зв'язується в комплекс:



б) КС, що утворені шляхом приєднання молекул кислоти або солі до молекули солі, що містить іон, який зв'язується в комплекс:



в) внутрішньокмлексні сполуки (хелатні сполуки), що утворюються при взаємодії деяких органічних сполук з катіонами комплексоутворювача.

3. Комплексні сполуки можна за здатністю до дисоціації розділити на електроліти та неелектроліти:



Неелектроліти не розпадаються на іони у водних розчинах. Електроліти – дисоціюють на іони.

Питання дисоціації комплексних сполук-електролітів для якісного аналізу має дуже важливе значення.

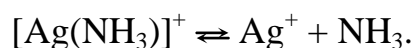
4. Дисоціація комплексних сполук

Іони, що знаходяться у зовнішній сфері, дисоціюють за типом сильних електролітів, тобто повністю розпадаються на іони:



Комплексний іон дисоціює за типом слабких електролітів, тобто частково і через окремі стадії, як багатоосновні слабкі кислоти:





Застосовуючи ЗДМ до дисоціації комплексного іону, отримаємо константи дисоціації (нестійкості) комплексного іону за окремими стадіями:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot \text{NH}_3}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+};$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot \text{NH}_3}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}.$$

Загальна константа дисоціації даного комплексного іону є добутком констант дисоціації комплексного іону за окремими стадіями:

$$K_{\text{нест.}} = K_{\text{заг.}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot \text{NH}_3^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-3}.$$

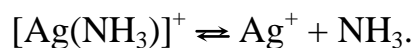
Ця константа називається загальною константою нестійкості комплексного іону або константою розпаду. За її величиною роблять висновок про міцність комплексного іону. Чим більшою є константа нестійкості, тим менш стійкий комплекс.

Величина, обернена константі нестійкості, називається константою стійкості (константою утворення) комплексного іону:

$$\frac{1}{K_{\text{нест.}}} = K_{\text{стійк.}}$$

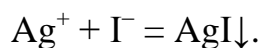
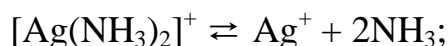
Із рівняння дисоціації комплексного іону, можна зробити такі практичні висновки:

1. Зменшити дисоціацію комплексного іону можна додаванням надлишку реагенту, що зв'язує іон-комплексоутворювач в комплексну сполуку:

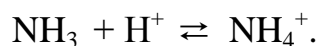
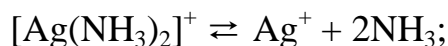


Додавання надлишку амоніаку зменшить дисоціацію комплексу.

2. Збільшення електролітичної дисоціації комплексу можна досягнути за рахунок зв'язування продуктів дисоціації (в більш стійкі комплекси або в малорозчинні сполуки та іншим чином).



Додавання KI призводить до того, що відбувається зв'язування Ag^+ в AgI , а отже збільшується дисоціація комплексного іону. Додавання ж, наприклад, нітратної кислоти HNO_3 зв'язує молекули амоніаку в комплексні іони NH_4^+ :



5. Комплексні сполуки і подвійні солі

До сполук вищого порядку відносять і подвійні солі, наприклад, алюмокалієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, хромокалієві галуни $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, залізоамонійні галуни $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Подвійні солі є комплексними сполуками з надзвичайно малою стійкістю. В твердому стані і в концентрованих розчинах вони стійкі і мають будову, аналогічну до будови комплексних сполук, наприклад: $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$.

В неконцентрованих розчинах подвійні солі повністю розпадаються на складові іони:

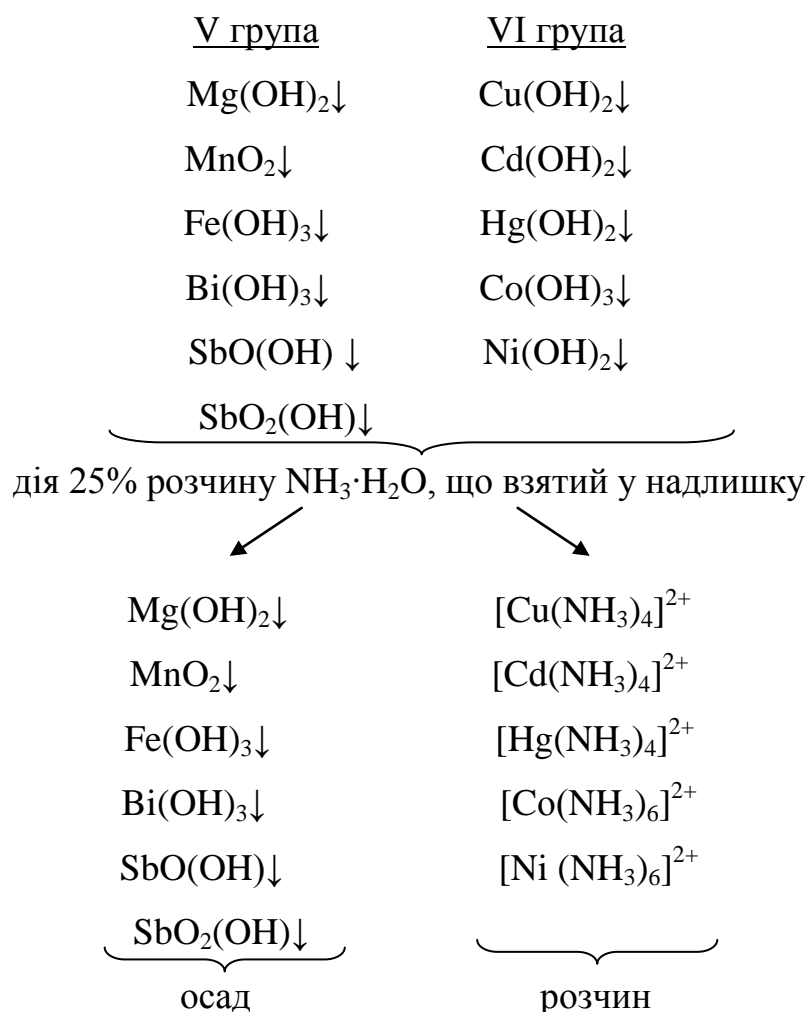


6. Значення комплексних сполук в аналізі

Комплексні сполуки мають широке і різноманітне застосування як в якісному так і в кількісному аналізі.

$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в спиртовому шарі заважає криваво-червоне забарвлення комплексу ферум(III) тіоціанату $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$. Маскування іонів Fe^{3+} можна здійснити за рахунок додавання фосфатної(V) кислоти (H_3PO_4). При цьому відбувається зв'язування іонів Fe^{3+} в міцний безбарвний комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Маскування Fe^{3+} також можна здійснити за допомогою додавання амоній флуориду. В результаті отримують міцний 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 іонів. 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.



Ще одним прикладом використання реакцій комплексоутворення для розділення іонів може слугувати розділення іонів Ag^+ і Hg_2^{2+} (II група катіонів згідно кислотно-основної класифікації). Для даного розділення також використовується здатність цих іонів утворювати комплексні сполуки з амоніаком. Для цього на суміш $\text{AgCl}\downarrow$ і $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ діють концентрованим розчином амоніаку $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. При цьому утворюється амоніачний комплекс аргентуму(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



Осад Hg_2Cl_2 при дії амоніаку утворює комплексну сполуку $[\text{NH}_2\text{Hg}_2]\text{Cl}$, яка є дуже нестійкою і розпадається з утворенням вільної ртуті Hg^0 :



білий



білий

чорна

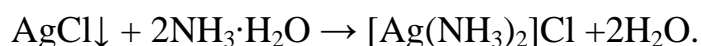
білий

У даному випадку протікає реакція диспропорціювання:



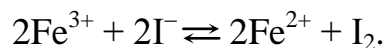
Почорніння осаду відбувається внаслідок утворення металічної ртуті.

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 діамінаргентуму(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^- -іонів утворюється комплекс $[FeF_6]^{3-}$ і окиснення Γ до I_2 не відбувається, так як окисні властивості пари (Fe^{3+}/Fe^{2+}), які визначаються за рівнянням Нернста:

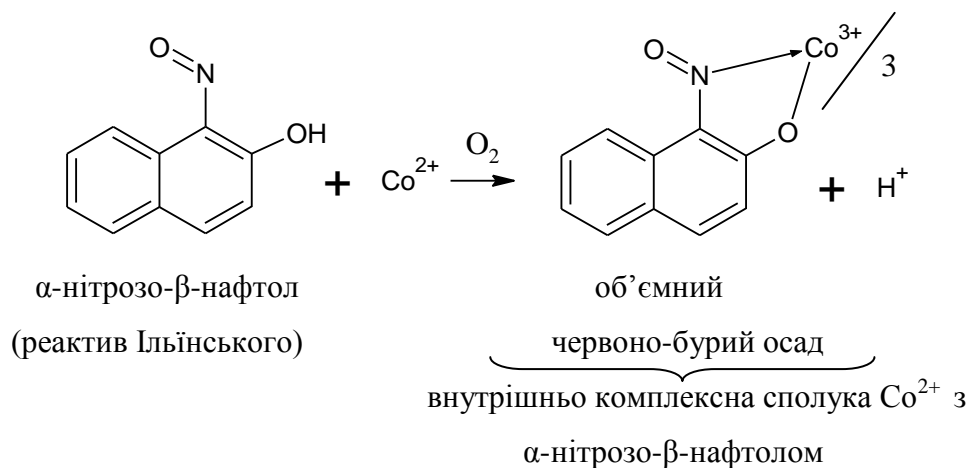
$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.059 \cdot \lg([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]),$$

різко зменшуються за рахунок зменшення концентрації Fe^{3+} -іонів внаслідок комплексоутворення.

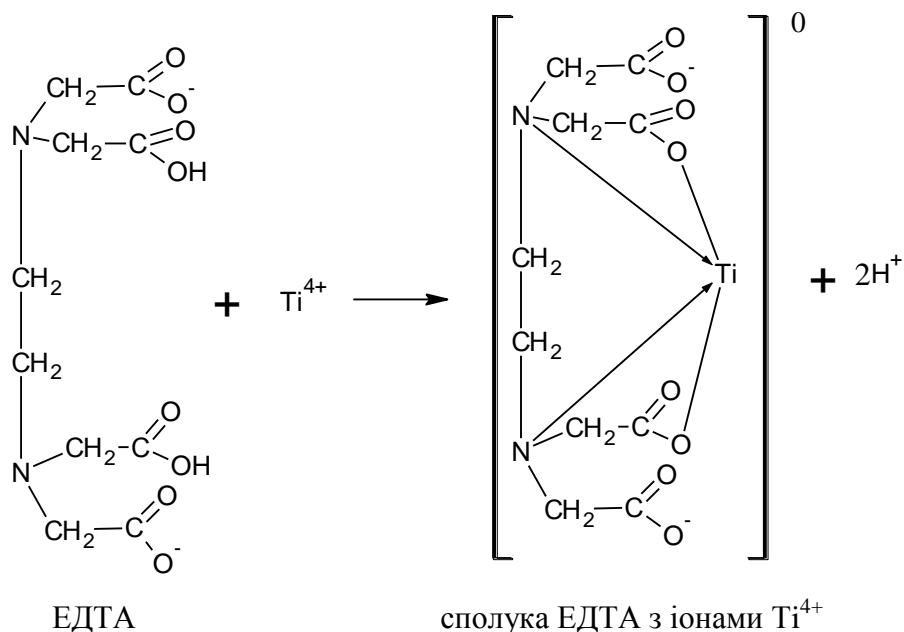
7. Внутрішньоконплексні сполуки

Конплексні сполуки, що розглянуті вище, називаються простими. Наряду з ними існують конплексні сполуки більш складної будови, що утворюються при взаємодії різних катіонів з *органічними реагентами*. В таких сполуках іон металу знаходиться всередині молекули, тому їх називають внутрішньоконплексними сполуками (ВКС).

Практичне використання органічних реагентів в аналізі належить російським вченим. Так М. О. Ільїнський в 1884 році запропонував α -нітросо- β -нафтол як реагент на іон Co^{2+} для якісного і кількісного визначення. Даний реагент використовують до сьогодні.



Як реагент на Ni^{2+} -іони Л. О. Чугаєвим був запропонований диметилглюксим. Даний реагент з іонами Ni^{2+} утворює ВКС – диметилглюксимат нікелю. Дана сполука забарвлена в малиновий колір і є малорозчинною у воді.



При взаємодії EDTA з багатьма іонами металів будь-якого заряду завжди виділяються 2 іони Гідрогену. Особливо велике значення комплекси отримали в кількісному аналізі.

ВИСНОВКИ

Отже, сьогодні ви з'ясували, що комплексні сполуки мають широке використання в аналізі для виявлення, розділення, маскуванню іонів, розчинення осадів, кількісного визначення. А також реакції комплексоутворення можуть бути використані для того, щоб змінити окисно-відновні властивості системи.

ЛЕКЦІЯ 10

Тема: «ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ»

Мета заняття:

- а) освітня:* формувати знання про основні поняття гравіметричного аналізу, вимоги до форми осадження та гравіметричної форми, класифікацію методів гравіметричного аналізу; теоретичні основи гравіметричного аналізу;
- б) виховна:* розкрити значення кожного поняття та суть основних методів гравіметричного аналізу;
- в) розвивальна:* розвивати уявлення про основні методи гравіметричного аналізу.

Обладнання: таблиці, схеми.

Методи навчання: загально-логічні (метод індукції, метод порівняння), методи хімічного дослідження (метод моделювання), загально-педагогічні методи (пояснювально-ілюстративний метод).

План заняття

№	Етапи лекції	Методи проведення	Тривалість, хв
1	Вступ	Розповідь викладача	3
2	Виклад лекції	Розповідь викладача	74
3	Висновок	Розповідь викладача	3

Література

Базова

1. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.– Т. 1. – С. 8–30.
2. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А. С. Сегеда. – Київ: Фітосоціоцентр, 2006. – С. 36–85.

Допоміжна

3. Пилипенко А. Т. Аналітичеськая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко,

- И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
4. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Швед. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
 5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
 6. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
 7. Бабко А. К. Кількісний аналіз / А. К. Бабко, І. В. П'ятницький. – К.: Вища шк., 1974. – 351 с.
 8. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
 9. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; Т. 1, 2; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
 10. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
 11. Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк; пер. с англ. Т.Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.
 12. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. Т. 1-3. – М.: Химия, 1976. –Т. 1. – 472 с., Т. 2. – 480 с., Т. 3. – 488 с.
 13. Логинов Н. Я. Аналитическая химия / Н. Я. Логинов, А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкин – М.: Просвещение, 1975. – 478 с.
 14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
 15. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

Зміст лекції

1. ВСТУП

Кількісний аналіз – це сукупність хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів, які дозволяють з достатньою точністю визначити в зразку вміст окремих складових частин або їх концентрацію в розчині.

Завдання кількісного аналізу – визначення абсолютних кількостей компонентів або їх співвідношень у пробі.

До хімічних методів кількісного аналізу належать гравіметричний та титриметричний аналіз.

Гравіметричний аналіз оснований на точному вимірюванні маси речовини, яку виділяють у хімічно чистому вигляді, або у вигляді осаду точно відомого складу. Вміст визначуваного компонента у пробі розраховують на основі стехіометричних співвідношень.

Гравіметричні методи є досить точними і широко використовуються на практиці для виконання відповідальних аналізів, наприклад, арбітражних. До недоліків *гравіметричного аналізу* слід віднести: необхідність розділення суміші на окремі складові частини перед осадженням та тривалість аналізу.

Титриметричні методи аналізу оснований на точному вимірюванні об'єму розчину реактиву з точно відомою концентрацією, витраченого на реакцію з визначуваною речовиною.

2. ВИКЛАД ЛЕКЦІЇ

Тема лекції: ГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

План

1. Сутність гравіметричного аналізу. Класифікація методів гравіметричного аналізу. Розрахунки в гравіметричному аналізі.
2. Метод гравіметричного аналізу, заснований на хімічному осадженні.
3. Механізм процесу осадження.

4. Умови отримання кристалічних осадів для гравіметричних цілей.
5. Умови утворення і властивості аморфних осадів.
6. Співосадження.
7. Переваги та недоліки гравіметричних методів аналізу
8. Співосадження з колектором (CPC).

Ключові слова і терміни: гравіметричний аналіз, осадження, отгонка, осаджувач, осаджувальна форма (форма осадження), гравіметрична форма, індукційний період, первинні центри кристалізації, кристалічний осад, відносне перенасичення, дозрівання осаду, декантація, аморфний осад, електроліт-коагулянт, колоїдні частинки, співосадження, адсорбція, оклюзія, ізоморфне співосадження, переосадження, співосадження з колектором, гравіметричний фактор перерахунку.

1. Сутність гравіметричного аналізу. Класифікація методів гравіметричного аналізу. Розрахунки в гравіметричному аналізі

Гравіметричним аналізом називається метод кількісного хімічного аналізу, що заснований на точному вимірюванні маси компонента проби, що визначають, виділеного або в елементарному вигляді, або в вигляді сполуки визначеного складу.

Методи гравіметричного аналізу можна розділити на 2 великі групи: методи осадження і методи відгонки.

1. Методи осадження
 - 1.1. Хімічні.
 - 1.2. Електроаналітичні.
2. Методи відгонки
 - 1.1. Прямі.
 - 1.2. Непрямі.

В електроаналітичних гравіметричних методах хімічну сполуку, що визначають, виділяють дією електричного струму. Так, наприклад, склад Купруму в розчині можна визначити електролізом розчину з використанням

платинових або графітових електродів. Різниця в масі катода до і після повного виділення Купруму із розчину показує масу Купруму в розчині, що визначається.

В хімічних методах гравіметричного аналізу, заснованих на осадженні, компонент, що визначається, наприклад SO_4^{2-} -іони, осаджують у вигляді малорозчинної хімічної сполуки BaSO_4 , осад відфільтровують, промивають, потім висушують або прожарюють і зважують. Знаючи масу і склад осаду, розраховують вміст компонента, що визначають, в осаді, а також і в пробі, що аналізують.

Вміст компонента, що визначають, виражають в відсотках від наважки проби, що аналізують.

Наважка аналітична – частина проби, що використовується для проведення аналітичного визначення.

Приклад. Наважка суміші NaNO_3 і Na_2SO_4 масою 1,0000 г розчинена в воді, сульфат-іони осаджені в вигляді BaSO_4 , а маса отриманого осаду після прожарювання рівна 0,1845 г. Яка масова частка (%) Na_2SO_4 в вихідній суміші?

Розв'язок:

1) Схема аналізу:



Молярна маса BaSO_4 дорівнює 233,43 г/моль

Молярна маса Na_2SO_4 дорівнює 142,05 г/моль

2) Яка маса Na_2SO_4 в вихідній суміші?

233,43 г BaSO_4 отримують з 142,05 г Na_2SO_4

0,1845 г BaSO_4 отримують з x г Na_2SO_4

$$x = \frac{0,1845 \cdot 142,05}{233,43} = 0,1845 \cdot 0,6085 = 0,1123 \text{ г}$$

3) Яка масова частка (%) Na_2SO_4 в вихідній суміші?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1123}{1,0000} \cdot 100\% = 11,23\% .$$

Відношення молярної маси речовини еквівалента Na_2SO_4 до молярної маси речовини еквівалента BaSO_4 називається фактором перерахунку компоненту Na_2SO_4 , який визначають, на гравіметричну форму осаду BaSO_4 . Ця величина є постійною. В загальному випадку гравіметричний фактор перерахунку F є відношення молярної маси речовини еквівалента, що визначається, до молярної маси речовини еквівалента гравіметричної форми. Фактор перерахунку можна брати з довідника. Це значно полегшує обрахунок.

Фактор перерахунку при визначенні Сульфору у вигляді осаду BaSO_4 буде рівним:

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32,08}{233,43} = 0,1370 .$$

Якщо Магній визначають у вигляді $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – магній дифосфату (пірофосфату), то

$$F = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} ,$$

тобто при обрахунку F число атомів елемента, що визначається, завжди повинно бути рівним числу атомів його в гравіметричній формі.

Якщо потрібно було би визначити вміст в суміші не Магнію, а $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, то фактор перерахунку мав би вже інший вигляд, а саме:

$$F = \frac{2M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = 2.1750$$

Фізичний зміст фактора перерахунку слідує із **Прикладу**.

Якщо б маса гравіметричної форми дорівнювала 1,0000 г, то вміст (x) Na_2SO_4 в пробі, що аналізують, дорівнював би фактору перерахунку F . **Тобто фактор перерахунку показує, яка маса суміші, що аналізують, відповідає 1,0000 г гравіметричної форми.**

Оскільки масу осаду визначають на аналітичних терезах з чотирма цифрами після коми, то і фактор перерахунку повинен мати не менш чотирьох значущих цифр.

Методи відгонки

В методах відгонки, компонент, що визначають, кількісно відганяють в вигляді леткої сполуки шляхом нагрівання або дії відповідних реагентів. Методи відгонки бувають прямими і непрямими. В прямих методах відгонки визначають масу леткої сполуки, а в непрямих методах відгонки визначають масу залишку після повного видалення елемента або сполуки, що визначається. Наприклад, вміст води в хімічно чистому зразку NaCl можна знайти шляхом висушування при 110 °C наважки добре розтертої проби. Зважування проби після висушування показує, наскільки зменшилась її маса, тобто скільки води містилось в пробі.

Прикладом непрямого гравіметричного методу відгонки може бути визначення вуглекислого газу (карбон діоксиду) в карбонатних породах шляхом розкладу карбонатів кислотами:



Вуглекислий газ, що виділяється, поглинають спеціальними трубками, що заповнені сумішшю CaO і NaOH. За збільшенням маси апарату, що поглинає, розраховують масу CO₂ в наважці породи, а потім масову частку (%) CO₂.

2. Метод гравіметричного аналізу, заснований на хімічному осадженні

Із названих методів гравіметричного аналізу найбільш поширеним є метод гравіметричного аналізу, заснований на хімічному осадженні. Тому ми його розглянемо детальніше.

В хімічних методах гравіметричного аналізу, заснованих на осадженні, компонент, що визначається, осаджують у вигляді малорозчинної хімічної сполуки, осад відфільтровують, промивають, потім

висушують або прожарюють і зважують. Знаючи масу і склад осаду, розраховують вміст компонента, що визначають, в осаді, а також і в пробі, що аналізують.

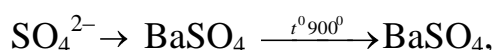
Поняття «осаджувальна» і «гравіметрична» форма

Дуже часто малорозчинні сполуки, які містять компонент, що визначається, не володіють точним складом і тому за масою цієї сполуки не можна розрахувати кількість компонента. Тому отриману сполуку термічно або хімічно обробляють, щоб отримати сполуку з точним стехіометричним складом, або перетворюють в іншу речовину із точним складом.

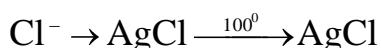
Сполуку, в вигляді якої осаджують компонент, що визначають, називають **осаджувальною формою цього компонента (формою осадження)**, а сполуку, масу якої безпосередньо визначають, називають **гравіметричною формою** компонента, що визначають. Із вище сказаного слідує, що гравіметрична і осаджувальна форма (форма осадження) не завжди співпадають.

Розглянемо приклади:

При визначенні Сульфуру або сульфат-іонів за схемою:



або хлорид-іонів за схемою:

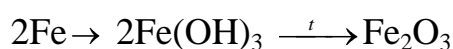
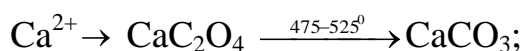


форма осадження і гравіметрична форма співпадають.

При визначенні Магнію за схемою:



або Кальцію і Феруму за схемами:



форма осадження і гравіметрична форма не співпадають.

Вимоги до форми осадження і до гравіметричної форми

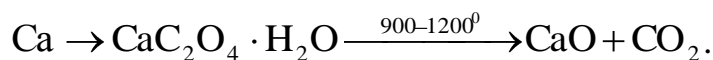
Сполуки, що використовуються як форми осадження, повинні відповідати наступним вимогам:

- 1) сполука повинна бути малорозчинною;
- 2) не містити домішок, які тільки частково видаляються при висушуванні або прожарюванні;
- 3) утворюватись в формі, яка буде зручною для наступних робіт (фільтрування, промивання). Особливо зручні з точки зору двох останніх умов крупнокристалічні осади.
- 4) необхідно, щоб форма осадження легко перетворювалась в гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна відповідати наступним вимогам:

- 1) повинна точно відповідати хімічній формулі, за якою проводять розрахунок;
- 2) повинна бути хімічно стійкою (не окиснюватись киснем повітря, не поглинати вологу, не взаємодіяти з CO_2 і не розкладатись).

Якщо гравіметрична форма не відповідає цим вимогам, то її переводять в іншу гравіметричну форму, яка є більш стійкою. Наприклад,



Гравіметрична форма CaO гігроскопічна, тому її переводять в CaSO_4 дією H_2SO_4 .

- 3) бажано, щоб вміст компонента, що визначають, в гравіметричній формі був як можна меншим, тоді допущені похибки визначення (наприклад, втрата осаду внаслідок неякісного перенесення його на фільтр) виявляються меншими в кінцевому результаті аналізу. Наприклад, фактор перерахунку F для Нікелю при використанні гравіметричних форм нікель оксиду NiO і діметилгліоксимату нікелю складають відповідно 0,7858 і 0,2032. Якщо при визначенні Нікелю втратили 1,5 мг Ni при перенесенні осаду на фільтр, то в

першому випадку це приведе до похибки 1,2 мг, а в другому випадку – 0,3 мг по відношенню до Ni.

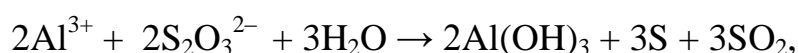
Перераховані вимоги до гравіметричної і осаджувальної форми визначають, в свою чергу, вимоги до осаджувачів.

Вимоги до осаджувачів

1) Якщо елемент, що визначають, може бути осаджений різними осаджувачами, то вибирають той, який утворює осад з найменшою розчинністю. Наприклад, при визначенні Кальцію найменшу розчинність із солей Кальцію буде мати CaC_2O_4 .

2) Бажано, щоб осаджувач був легким, тоді надлишок осаджувача, що не видалився при промиванні, легко видалити прокалюванням. Саме тому іони Fe^{3+} при гравіметричному визначенні осаджують амоніаком, а не NaOH або КОН.

3) Осаджувач повинен бути специфічним, тобто осаджувати лише іони, що визначають. Наприклад: присутність Fe^{3+} заважає визначенню Al^{3+} при осадженні амоніаком в вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$. Якщо осадження Алюмінію провести натрій тіосульфатом за схемою:



іони Fe^{3+} натрій тіосульфатом не осаджуються, а відновлюються до Fe^{2+} .

Якщо специфічний реактив важко підібрати, то іон, що заважає, попередньо видаляють з розчину або маскують.

4) Кількість осаджувача.

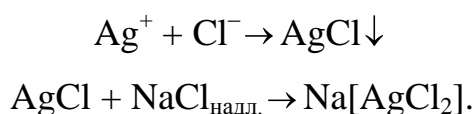
Практично встановлено, що величина гравіметричної форми в випадку кристалічних осадів повинна дорівнювати 0,3–0,5 г, а в випадку аморфних осадів – 0,1–0,2 г (навіть до 0,3 г). Із цих умов розраховують наважку і кількість осаджувача.

Кількість осаджувача залежить від величини наважки суміші, що аналізують, а точніше вмісту елемента, що визначають в даній суміші. Але для осадження беруть не теоретично розраховану кількість осаджувача, а

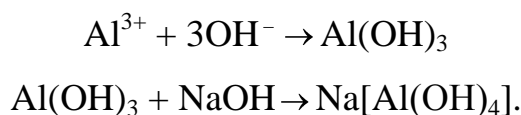
1,5 кратний надлишок для нелетких осаджувачів (наприклад BaCl_2) і більше ніж півтора кратний – для летких осаджувачів (наприклад NH_4OH). Збільшення концентрації осаджувача приводить до зменшення розчинності осаду.

Великий надлишок осаджувача може привести до збільшення розчинності осаду:

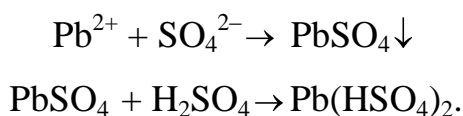
- 1) внаслідок сольового ефекту;
- 2) внаслідок утворення розчинних комплексних сполук:



- 3) внаслідок амфотерності осаду:



- 4) внаслідок утворення розчинних кислих солей:



3. Механізм процесу осадження

Основна умова утворення осаду – $\text{ЙД} > \text{ДР}$, тобто добуток концентрацій іонів, що утворюють осад, повинна бути більшою добутку розчинності. При цих умовах розчин стане перенасиченим по відношенню до осаду і з розчину почне виділятися тверда фаза. Однак деякі розчини можуть залишатись перенасиченими порівняно тривалий час, тобто *індукційний період* – час з моменту змішування розчинів реагентів до появи *видимих зародків* буває різним. При осадженні, наприклад, аргентум хлориду індукційний період дуже короткий, тобто видимі зародки утворюються відразу після зливання взаємодіючих сполук. При осадженні барій сульфату індукційний період великий (декілька хвилин), особливо при використанні дуже розбавлених розчинів.

Механізм утворення осадів на протязі багатьох років був предметом для спорів вчених. І в наш час існують багато думок щодо цього.

Найбільш цікавим явищем, яке завжди має місце, вважають саме індукційний період. Що ж відбувається в розчині в цей час?

На першій стадії осадження утворюються дрібні частинки осаду – первинні центри кристалізації. Початкові зародки настільки малі, що побачити їх неможливо. Так, наприклад, результати одного із дослідів показали, що кожен зародок складає приблизно тільки 4 молекули.

Після першого етапу – утворення зародків – відбувається їх ріст до макрочастинок. Катіони та аніони стикаються в розчині з первинними центрами кристалізації і приєднуються до їх поверхності за рахунок електростатичної взаємодії. Таким чином росте кристалічна ґратка.

Якщо в процесі збільшення первинних центрів кристалізації швидкість агрегації перевищує швидкість орієнтації частинок, частинки можуть з'єднуватися в агрегати, в яких окремі зародки хаотично орієнтовані по відношенню один до одного, і утворювати аморфні осад.

2. Умови отримання кристалічних осадів для гравіметричних цілей

В ідеальному випадку бажано мати чистий крупнокристалічний осад, який легко можна промити та відфільтрувати. Які ж умови треба створити, щоб отримати такий осад?

Ще на початку цього століття Фон Веймарн виявив, що розмір частин осаду обернено пропорційний відносному перенасиченню (ВПС) розчину в процесі осадження.

$$\text{ВПС} = \frac{Q - S}{S},$$

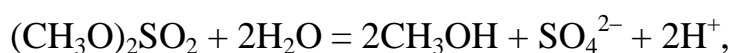
де Q – молярна концентрація розчину в момент початку процесу осадження, S – молярна розчинність осаду після встановлення рівноваги.

Ця емпірична формула дає можливість зрозуміти, чому утворюються кристалічні або аморфні осади і дозволяє створювати певні оптимальні умови для отримання кристалічних осадів.

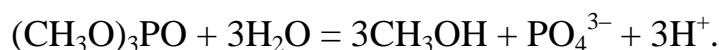
Для отримання крупнокристалічного осаду необхідно підібрати такі умови, щоб відносне перенасичення було малим, тобто Q – повинно бути маленьким, а S – великим.

Для цього використовують наступні прийоми:

- 1) *Осадження проводять із розбавлених розчинів. Q при цьому мало.*
- 2) Дуже ефективним способом пониження концентрації осаджувача є застосування *методу виникаючих* реагентів. У цьому методі осаджувач утворюється переважно в результаті гідролізу спеціально введенного в аналізований розчин реагента. Наприклад, сульфат-іони в розчині за цим методом одержують при гідролізі диметил- або діетилсульфату:



а фосфат-іони – за реакцією:



- 3) *Збільшують розчинність осаду до максимального значення в процесі осадження. Це можна зробити наступним чином:*

– *підвищенням температури (нагріванням);*

– *додаванням речовини, яка збільшує розчинність осаду, наприклад хлоридної кислоти при осадженні BaSO_4 , яка внаслідок утворення іонів HSO_4^- перешкоджає стадії процесу кристалізації.*

- 4) *Повільно додають розчин осаджувача при інтенсивному перемішуванні. При цьому повільне додавання реагента-осаджувача підтримує низьке значення Q , а перемішування попереджує місцеве підвищення концентрації осаджувача.*

- 5) *В кінці осадження цю підвищену розчинність необхідно понизити, так як осадження буде не повним. В випадку осадження BaSO_4 це досягається додаванням надлишку помірної кількості осаджувача.*

б) *Проводять дозрівання осаду* – витримують осад з насиченим розчином в теплому місці від 2 до 24 годин. Кристалічний осад ніколи не буває однорідним за величиною окремих частин, а складається з відносно крупних, мілких і середніх розмірів (частинок) кристалів. В системі осад – насичений розчин встановлюється рухлива рівновага. У процесі дозрівання більш мілкі кристали розчиняються (вони внаслідок більшої розчинності розчиняються швидше крупних). Крупні кристали зростають за рахунок мілких.

5. Умови утворення і властивості аморфних осадів

Аморфні осади утворюються в результаті збільшення початкових центрів кристалізації, злипання їх та випадіння в осад під дією сили тяжіння. Причому в процесі збільшення первинних центрів кристалізації швидкість агрегації перевищує швидкість орієнтації. Аморфні осади можуть знову подрібнюватись та переходити в так званий колоїдний стан – цей процес називається *пептизацією*. Колоїдні частинки внаслідок малих розмірів можуть проходити через фільтр, тому в процесі осадження і промивання аморфних осадів треба утворювати спеціальні умови, які викликають коагуляцію колоїдних частинок. Яким чином це можна зробити?

1) Щоб визвати коагуляцію розчинів, *додають індиферентний електроліт*, присутність якого не веде за собою значне підвищення розчинності осаду (солі амонію, іноді кислоти). Іони електроліту з зарядом, що протилежний заряду колоїдних частинок, нейтралізують їх заряд і тому частинки отримують можливість коагулювати.

2) Буває недостатньо зняти заряд з колоїдних частинок, щоб вони коагулювали. Колоїдні частинки, адсорбуючи молекули розчинника, можуть оточувати себе сольватними оболонками, що не дають можливості частинкам підійти один до одної і з'єднатися в більш крупні агрегати.

Зруйнувати сольватні оболонки можна додаючи ті ж самі електроліти, що і коагулянти, але в більш високих концентраціях.

3) *Підвищення температури* також веде до зруйнування сольватних оболонок, тобто коагуляції, тому *осадження ведуть з гарячих розчинів*. Можна коагуляцію визвати *введенням в розчин колодних частин іншого знаку заряду*. Наприклад, для коагуляції силікатної кислоти (заряд –) можна додати желатину (заряд +).

4) Аморфні осад, внаслідок сильно розвиненої поверхні, здатні до адсорбції. Для того щоб зменшити площу поверхні, *необхідно осадження вести з концентрованих розчинів*.

5) *Розчини зливають швидко*. Це призводить до утворення більш щільного осаду, тобто з меншою поверхнею. Він швидше осідає, краще фільтрується і промивається.

6) Однак, висока концентрація посилює адсорбцію. Тому до розчину з осадом, в той же момент *після осадження додають великий об'єм води* (приблизно 100 см³). При цьому адсорбційна рівновага порушується і частина домішок переходить з поверхності осаду в розчин.

7) *Не рекомендується залишати осад на довгий час під маточним розчином*, так як вони забруднюються в процесі адсорбції, з ними можуть відбуватися хімічні перетворення. Тому аморфні осад треба швидко фільтрувати.

8) Як було вище сказано, осад завжди забруднений внаслідок поверхневої адсорбції. Частину іонів, що адсорбуються, видаляють при промиванні водою. Однак треба враховувати при цьому пептизацію. Пептизація – процес, обернений коагуляції, тобто можливо перехід частинок осаду в колоїдний стан внаслідок вимивання електроліту нижче оптимального значення. Щоб запобігти цьому, *осад, які пептизують, промивають не чистою водою, а розчином електроліту-коагулянту*. Наприклад, осадження

і промивання алюміній гідроксиду ведуть в присутності NH_4Cl або NH_4NO_3 , осадження і промивання AgCl – в присутності розбавленої HNO_3 і так далі.

6. Співосадження

Утворення осаду в розчині ускладнюється проходженням різних супутніх процесів, що одержали назву *співосадження*, або сукупного осадження. Під *співосадженням* розуміють випадання в осад сполук, добуток розчинності яких ще не досягнутий, і тому вони не повинні осаджуватися. Склад гравіметричної форми при цьому не можна зобразити в вигляді точної хімічної формули, звідси виникають похибки гравіметричного аналізу. Тому аналітику постійно приходиться приймати міри, щоб зменшити співосадження реагента-осаджувача і сторонніх домішок. Зменшити співосадження можна вибираючи правильний хід аналізу.

Існує декілька типів співосадження. Розрізняють *адсорбцію*, *оклюзію* та *ізоморфне співосадження*.

Адсорбція – захоплення поверхнею осаду сторонніх частинок, які знаходяться в розчині. Поверхня в цьому випадку називається *адсорбентом*.

Забруднення осаду внаслідок поверхневої адсорбції має особливо велике практичне значення при отриманні осадів з великою поверхнею (аморфних осадів – галогенідів аргентуму, гідроксидів).

Для зменшення забруднення за рахунок адсорбції часто застосовують *промивання* осадів безпосередньо на фільтрі або *декантацією*. *Декантація* – це *скаламучування осаду та зливання після відстою прозорої рідини над осадом через фільтр*. Осад на фільтрі промивають невеликими порціями промивної рідини, так як при одному і тому ж об'ємі промивних вод багатократна промивка невеликими порціями є більш ефективною.

Ізоморфізм – властивість йонів заміщувати один одного в кристалі з утворенням фаз перемінного складу: змішаних кристалів або твердих

розчинів. В склад ізоморфних сполук входять близькі за розмірами іони при однаковому типі кристалічної ґратки. Ізоморфними кристалами є, наприклад, CaSO_4 та SrSO_4 .

Оклюдією називається вид співосадження, при якому проходить захоплення домішок з розчину всередину кристалів. Таке явище спостерігається, коли швидкість росту кристалів перевершує швидкість встановлення адсорбційної рівноваги. Наприклад, при осадженні Na_2SO_4 барій хлоридом якщо розчин BaCl_2 додають швидко, то зміщення адсорбційної рівноваги протікає не повністю й адсорбовані іони Na^+ виявляються частково захопленими всередину кристала BaSO_4 . Може спостерігатися також механічне захоплення домішок або розчинника всередину кристала при швидкому утворенні осаду.

Для зменшення забруднення за рахунок оклюдії часто застосовують:

- *дозрівання*, в процесі якого проходить рекристалізація – розчинення дрібних та ріст крупних кристалів;
- *перевосадження* (повторне осадження) відфільтрованого, промитого на фільтрі та розчиненого в кислоті осаду;
- *перекристалізацію* – розчинення осаду при підвищеній температурі та випадання осаду при охолодженні його до попередньої температури.

7. Переваги та недоліки гравіметричних методів аналізу

Переваги гравіметричних методів аналізу:

- висока точність визначень – похибка визначення складає 0,1 – 0,2 %;
- відсутність будь-яких стандартизацій або градувань за стандартними зразками;
- простота розрахунку (за молярними масами та стехіометричними співвідношеннями);
- невеликі матеріальні затрати та широкий діапазон застосування.

Недоліки гравіметричних методів аналізу:

- невисока селективність осадження, що вимагає попереднього розділення або виділення компонента, що аналізують;
- тривалість виконання аналізу.

8. Співосадження з колектором

Співосадження можна використовувати як метод концентрування малої кількості речовини. Так проводять співосадження мікрокомпонента з яким-небудь носієм-колектором. В цьому проявляється позитивна роль співосадження.

Приклад. Аналіз вмісту Плюмбуму в воді.

Плюмбум в воді міститься в дуже невеликих концентраціях, так що величина ДР навіть найменш розчинного плюмбум сульфіді не може бути досягнута. Колектором слугує кальцій карбонат, який отримують при додаванні до води натрій карбонату (сода). Разом з кальцій карбонатом в осад захоплюються всі іони Pb^{2+} , що присутні в воді. Якщо утворений осад відокремити і розчинити в невеликій кількості кислоти, то отримаємо розчин, в якому концентрація іонів Pb^{2+} на декілька порядків вище, ніж у воді і визначити вміст Плюмбуму вже не важко.

ВИСНОВКИ

Отже, на сьогоднішній лекції ми ознайомилися з основними методами гравіметричного аналізу, їх характеристикою, докладно розглянуто метод гравіметричного аналізу, заснований на хімічному осадженні, похибки гравіметричного аналізу та способи їх усунення.

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ОПРАЦЮВАННЯ

Тема 1: «ТЕОРІЇ КИСЛОТ І ОСНОВ»

План

1. Кислоти і основи з позицій теорії електролітичної дисоціації (ТЕД) Арреніуса. Обмеження і недоліки класичної теорії кислот і основ.
2. Теорія кислот і основ Льюїса. Концепція жорстких і м'яких кислот Пірсона. Теорія кислот і основ Усановича.
3. Протолітична теорія кислот і основ Бренстеда-Лоурі.
 - 3.1. Основні положення протолітичної теорії.
 - 3.2. Класифікація розчинників.
 - 3.3. Автопротоліз амфіпротонних розчинників. Константа автопротолізу. Шкала рН.
 - 3.4. Кислоти і основи в амфіпротонних розчинниках. Вплив природи розчинника на силу кислоти і основи.
 - 3.5. Здатність розчинників нівелювати та диференціювати силу кислот і основ.
 - 3.6. Переваги протолітичної теорії у порівнянні з класичною теорією Арреніуса.

Література

1. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М. И. Булатов. – Л.: Химия. – 1984. – С. 21–70.
2. Жаровський Ф. Г. Аналітична хімія / Ф. Г. Жаровський, А. Т. Пилипенко, І. В. П'ятницькій. – 2-е вид., переробл. і доп. – К.: Вища школа. Головне видавництво. – 1982. – С. 23–30.
3. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа. – 2004. – С. 116–124.
4. Петрухин О. М. Аналитическая химия. Химические метода анализа /

Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия. – 1992. – С. 22–36.

5. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.

ВСТУП

Рівноваги у розчинах кислот і основ виділяють в окремий тип у зв'язку із різкою відмінністю катіона Гідрогену від усіх інших іонів і надзвичайною важливістю реакцій за участю протона для більшості розділів хімії. Існує декілька теоретичних концепцій кислотно-основних перетворень. Кожна з них має переваги і недоліки і задовільно описує певне коло явищ. Загальної теорії кислот і основ немає. Коло явищ, з якими стикається аналітична хімія, найкраще описується з позиції *протолітичної теорії* Н. Бренстеда і Т. Лоурі (1923). Ця теорія вдало пояснює практично усі процеси у розчинах, особливо неводних, і одержала загальне визнання.

1. Кислоти і основи з позицій ТЕД Арреніуса. Обмеження і недоліки класичної теорії кислот і основ

Гіпотезу електrolітичної дисоціації висунув у 1887 р. шведський хімік С. Арреніус для пояснення факту проходження електричного струму крізь розчини електролітів. Пізніше розвиток хімічної науки підтвердив це припущення, причому було внесено багато доповнень і змін до початкового уявлення Арреніуса. Зокрема, Д. І. Менделєєв, який створив хімічну теорію розчинів, висловив ідею, що розчинення є не тільки фізичним процесом, а й хімічним, тобто між розчинюваною речовиною і розчинником відбувається хімічна взаємодія.

Теорія електrolітичної дисоціації стала основою теоретичної концепції кислот і основ Арреніуса. Згідно даної теорії, кислоти – це речовини, що утворюють при дисоціації у водному розчині іони H^+ , а основи – іони OH^- . Величезним плюсом для теорії Арреніуса є прості математичні співвідношення для розрахунку рН водних розчинів. Однак класична теорія має і ряд недоліків, зокрема:

1) неможна уявити існування катіону H^+ у розчині, як того вимагає теорія. Катіон Гідрогену (протон) не має електронної оболонки, він на п'ять порядків менший за інші іони та дуже рухливий, тому у водному розчині гідроген-іон H^+ гідратується і існує у вигляді іону гідроксонію H_3O^+ ;

2) не враховується вплив розчинника (не зважаючи на численні експериментальні підтвердження участі розчинника у реакціях кислот і основ);

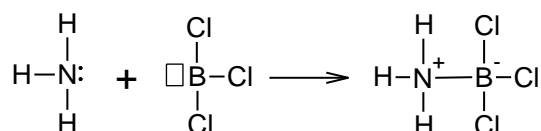
3) усі розрахунки виявляються хибними при переході до неводних розчинників.

2. Теорія кислот і основ Льюїса .

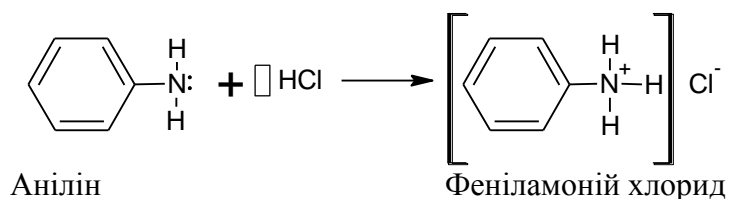
Концепція жорстких і м'яких кислот Пірсона.

Теорія кислот і основ Усановича

Теорія кислот і основ Льюїса з'явилась одночасно із теорією Бренстеда і Лоурі у 1923 р. За Льюїсом кислоти – це речовини, що приймають пару електронів, основи – речовини, що віддають її. До класу кислот потрапляють молекули, утворені атомами з незаповненою восьмиелектронною оболонкою (BF_3 , SO_3), катіони-комплексоутворювачі (Fe^{3+} , Co^{2+} і т.д.), галогеніди з ненасиченими зв'язками ($TiCl_4$). До класу основ потрапляють молекули, що містять вільні електронні пари (NH_3 , H_2O), аніони, органічні сполуки із подвійним та потрійним зв'язками, ароматичні сполуки. При кислотно-основній взаємодії між кислотами і основами Льюїса виникає ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом. Наприклад: бор трихлорид (BCl_3) викликає забарвлення індикатора кристалічного фіолетового у жовтий колір, що свідчить про кислий характер цієї речовини. Навпаки, амоніак викликає забарвлення цього індикатора у фіолетовий колір, що свідчить про його основні властивості. При зливанні цих розчинів проходить реакція:



Приклад з органічної хімії – взаємодія аніліну з хлоридною кислотою:



З точки зору аналітичної хімії теорія кислот і основ Льюїса виявилась занадто загальною. Теорія Льюїса не має кількісного критерію оцінки сили кислот і основ, який міг би служити основою для аналітичних розрахунків кислотно-основних рівноваг (наприклад, для оцінки рН).

Розвитком теорії Льюїса стала концепція *жорстких і м'яких кислот Пірсона*, за якою при взаємодії кислоти – акцептора пари електронів із основою-донором не обов'язково утворюється ковалентний зв'язок, можуть виникати іонні і координаційні зв'язки. Таким чином до кислотно-основних реакцій додаються і типові реакції комплексоутворення.

Найбільш загальною теорією кислот і основ є *теорія Усановича*, за якою кислотами вважають речовини, що віддають катіони або приєднують аніони (чи електрони), основами – речовини, що віддають аніони (чи електрони) і приймають катіони. Виходячи з цього до класів кислот і основ потрапляє будь-яка речовина, і будь-яка хімічна реакція являє собою кислотно-основну взаємодію.

На сьогодні при систематизації хімічних реакцій найчастіше користуються класичними уявленнями. Реакції, що проходять в результаті утворення ковалентного хімічного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом, вивчають як реакції комплексоутворення. Реакції, пов'язані з відщепленням та приєднанням електронів, розглядають як окисно-відновні. Кислотно-основні реакції охоплюють або взаємодію кислот і основ на основі класичної теорії (теорії Арреніуса), або взаємодію протоновмісних кислот і основ, що приймають протони. Кожне з цих уявлень про кислотно-основні реакції має свій математичний опис.

3. Протолітична теорія кислот і основ Бренстеда-Лоурі

3.1. Основні положення протолітичної теорії

У 1923 році незалежно один від одного датський вчений Й. Бренстед і англійський вчений Т. Лоурі (Лаурі). запропонували *протолітичну (протонну)* теорію кислот і основ. Відповідно до цієї теорії кислотами є молекули або іони, здатні бути в даній реакції *донорами протонів*, а основами є молекули або іони, що приєднують протони (*акцептори*). Кислоти та основи отримали загальну назву *протоліти*. Речовини, здатні віддавати протон, називають *кислотами* (позначають А), а речовини, що приймають протон – *основами* (позначають В). Є речовини, здатні бути і донором, і акцептором протону внаслідок *амфотерності*, їх називають *амфолітами*. Кислотами, основами і амфолітами можуть бути незаряджені і заряджені сполуки. Наприклад:

Кислота	Спряжена основа	Амфоліт
HCl	Cl ⁻	
HCOOH	HCOO ⁻	
NH ₄ ⁺	NH ₃	
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
H ₃ O ⁺	H ₂ O	H ₂ O
H ₂ O	OH ⁻	
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺	[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺
[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺	[Al(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] ⁺	

Речовини, які класична теорія відносить до кислот, згідно із протолітичною теорією являють собою молекулярні кислоти, наприклад HCl, HCOOH. Основи класичної теорії NaOH, Ba(OH)₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃ і т.д. з точки зору протолітичної теорії складаються з двох протолітів. Гідратований іон металу є кислота, а гідроксид-іон – основа. При цьому основа значно сильніша кислоти і реакція розчину визначається лише присутньою в ньому основою. Солі з точки зору протолітичної теорії також

складаються з двох протолітів – катіонних кислот і аніонних основ. Так, наприклад, у випадку AlCl_3 катіонна кислота – гідратований іон алюмінію $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$, а аніонна основа – Cl^- -іони. У випадку амоній ацетату катіонна кислота – іон NH_4^+ , а аніонна основа CH_3COO^- .

Оборотні реакції віддачі протону кислотою з утворенням основи (реакція 1) і навпаки – приєднання протону основою з утворенням кислоти (реакція 2) називають кислотно-основними напівреакціями:



Кислота і утворена при віддачі протону основа складають *спряжену кислотно-основну пару*. У рівняннях (1) і (2) це спряжена пара А/В.

Силу кислотних і основних властивостей окремих компонентів спряженої протолітичної пари можна оцінювати за допомогою констант відповідних рівноваг. Так для рівноваги типу (1) можна записати:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{A}]} \quad (3)$$

K_a – константа кислоти, вона оцінює силу кислоти.

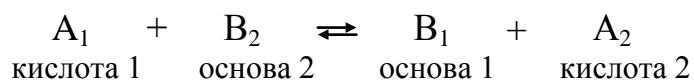
Для рівноваги типу (2) запишемо:

$$K_b = \frac{[\text{A}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{B}]} \quad (4)$$

K_b – константа основи, оцінює силу основи.

Константа кислоти і константа основи спряжених протолітів взаємозв'язані: $K_a = 1 / K_b$.

Реакції (1) і (2) у розчинах неможливі. Кислота може віддати протон лише у присутності акцептора протону. Усі речовини лише потенційно можуть бути кислотами або основами, проявляти свої кислотні або основні властивості вони можуть лише у *протолітичній реакції*.



Сутністю кислотно-основної взаємодії є передача протона від кислоти однієї спряженої пари до основи іншої спряженої пари. При цьому кислота,

передавши протон основі, сама стає основою, тому що може знову приєднувати протон, а основа, утворюючи протоновану частинку, стає кислотою. *Таким чином, у будь-якій кислотно-основній взаємодії (протолітичної реакції) беруть участь дві пари спряжених кислот і основ.*

Константа рівноваги K протолітичної реакції матиме наступний вигляд:

$$K = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[A_1] \cdot [B_2]} \quad (5)$$

Виразимо константу рівноваги протолітичної реакції через константу кислоти K_{a_1} і константу основи K_{b_2} спряжених протолітичних пар. Для цього перетворимо вираз (5), помноживши чисельник і знаменник на $[H^+]$. Враховуючи вирази (3) і (4) та те, що $K_a = 1 / K_b$.

Одержимо:

$$K = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[A_1] \cdot [B_2]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = K_{a_1} \cdot K_{b_2} \quad (6)$$

Константа рівноваги протолітичної реакції дорівнює добутку константи кислоти протолітичної пари A_1/B_1 і константи основи протолітичної пари A_2/B_2 .

Звідси видно, що значення константи рівноваги протолітичної реакції тим вище, чим більша кислотність першого протоліту та чим більша основність другого протоліту.

3.2. Класифікація розчинників

У протолітичній теорії на основі здатності взаємодіяти з протонами розчинники класифікують наступним чином:

1. Апротонні;
2. Протофільні;
3. Протогенні;
4. Амфіпротонні.

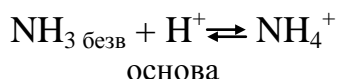
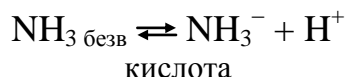
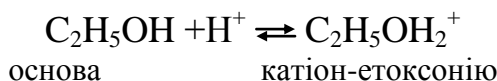
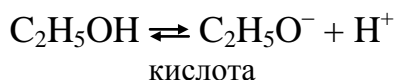
Апротонними називають розчинники, які не володіють ні протонодонорними, ні протоноакцепторними властивостями (вуглеводні та

їх галогенпохідні: гексан, бензен, хлороформ)

Протофільні (основні) розчинники – це розчинники, молекули яких дуже легко приєднують протони. У таких розчинниках дисоціація кислот підсилюється (піридин, гідразин, ацетон, діоксан, етер).

Протогенні (кислі) розчинники – це розчинники, молекули яких мало схильні до приєднання протонів, але легко їх відщеплюють. У таких розчинниках легко дисоціюють основи; кислоти дисоціюють слабо (безводні карбонові кислоти – ацетатна, форміатна та ін.)

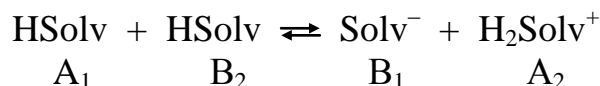
Амфіпротонними називають розчинники, які володіють як протонодонорними (кислотними), так і протоноакцепторними (основними) властивостями. Частіше за все як амфіпротонний розчинник використовують воду. Амфіпротонними розчинниками є спирти, безводний амоніак, безводна сульфатна кислота та ін.



3.3. Автопротоліз амфіпротонних розчинників.

Константа автопротолізу. Шкала рН.

Найважливіша особливість амфіпротонних розчинників – здатність до передачі протону від однієї молекули розчинника (позначається HSolv) до іншої:



Такі процеси, у яких одна молекула розчинника проявляє властивості кислоти, а інша – основи, називають *автопротолітичними* або *автопротолізом*. Катіон H₂Solv⁺, утворений із молекули розчинника, називається *ліоній*, а аніон Solv⁻ – *ліат*.

Константа рівноваги реакції автопротолізу має наступний вираз:

$$k_{HSolv} = \frac{[H_2Solv^+] \cdot [Solv^-]}{[HSolv] \cdot [HSolv]}$$

Сталі величини k_{HSolv} і $[HSolv]$ об'єднуємо в одну та позначаємо K_{HSolv} :

$$K_{HSolv} = [H_2Solv^+] \cdot [Solv^-]. \quad (7)$$

Ця константа називається *константою автопротолізу* розчинника HSolv.

Якщо концентрація (активність) іонів ліонію перевищує концентрацію (активність) іонів ліату, то середовище буде кислим:

$$[H_2Solv^+] > [Solv^-], \text{ середовище кисле.}$$

Якщо $[Solv^-] > [H_2Solv^+]$, то середовище називається основним (лужним). Якщо концентрація іонів ліонію і ліату рівні, то середовище буде нейтральним.

Для розчинника води іон ліонію H_3O^+ називається іоном *гідроксонію*. Для простоти запису гідратований іон Гідрогену позначають символом H^+ , а не H_3O^+ . Іон ліату OH^- називається *гідроксид-іоном*. Константа автопротолізу води позначається K_w або K_{H_2O} і називається *іонним добутком води*:

$$K_w^0 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Запишемо вираз (7) для константи автопротолізу у логарифмічному вигляді:

$$\begin{aligned} -\lg K_{HSolv} &= -\lg [H_2Solv^+] + (-\lg [Solv^-]) \\ -\lg [H_2Solv^+] &\text{ позначають } pH \\ -\lg K_{HSolv} &= pK_{HSolv} \\ -\lg [Solv^-] &= pSolv^o \end{aligned}$$

Тоді вираз для константи автопротолізу у логарифмічному вигляді матиме вигляд:

$$pK_{HSolv} = pH + pSolv. \quad (8)$$

У часному випадку, якщо розчинником виступає вода

$$pK_w = pH + pOH$$

Для нейтрального середовища маємо:

$$K_{\text{HSolv}} = [\text{H}_2\text{Solv}^+] \cdot [\text{Solv}^-] = [\text{H}_2\text{Solv}^+]^2$$

$$[\text{HSolv}^+] = \sqrt{K_{\text{HSolv}}} ;$$

$$-\lg [\text{H}_2\text{Solv}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{HSolv}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HSolv}} - \text{у нейтральному середовищі.}$$

Якщо амфіпротонним розчинником є вода, то: за температури 25 °С

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 14 = 7.$$

А якщо візьмемо інший розчинник, то нейтральне середовище буде мати інше значення pH. Константи автопротолізу і pH нейтрального середовища для деяких амфіпротонних розчинників наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Константи автопротолізу, pH нейтрального середовища і шкала кислотності деяких амфіпротонних розчинників

Розчинник HSolv	Іон ліонію H ₂ Solv ⁺	Іон ліату Solv ⁻	Константа автопротолізу K _{HSolv}	pK _{HSolv}	Концентрація іонів ліонію (ліата) для нейтрального середовища	pH нейтрального середовища	Шкала кислотності
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	10 ⁻¹⁴	14	10 ⁻⁷	7	0...14
H ₂ SO ₄	H ₃ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	10 ^{-3,6}	3,6	10 ^{-1,8}	1,8	0...3,6
C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	C ₂ H ₅ O ⁻	10 ⁻¹⁹	19	10 ^{-9,5}	9,5	0...19
NH ₃ рідк	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	10 ⁻²²	22	10 ⁻¹¹	11	0...22

Шкала кислотності визначається наступним чином. Початок шкали кислотності: [H₂Solv⁺] = 1 моль/дм³; кінець шкали: [Solv⁻] = 1 моль/дм³.

Якщо [H₂Solv⁺] = 1 моль/дм³, то pH = -lg [H₂Solv⁺] = 0.

Якщо [Solv⁻] = 1 моль/дм³, то pSolv = 0, а з рівняння (8) визначаємо значення pH, що відповідає кінцевому значенню шкали кислотності:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HSolv}} - \text{pSolv} = \text{p}K_{\text{HSolv}} - 0 = \text{p}K_{\text{HSolv}}.$$

Так для розчинника H₂SO₄ безв pK (H₂SO₄ безв) = 3,6, тоді шкала

кислотності буде від 0 до 3,6, а рН нейтрального середовища 1,8.

Показник константи автопротолізу

$$pK_{\text{HSolv}} = -\lg K_{\text{HSolv}}$$

показує протяжність шкали кислотності в даному розчиннику: 14 од. рН – для H_2O ; 19 од. рН – для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 22 од. рН – для NH_3 рідк.

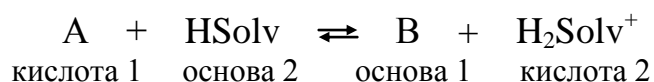
Чисельні значення констант автопротолізу залежать від температури, отже від температури залежить і ширина шкали кислотності. Так у випадку води при $100\text{ }^\circ\text{C}$ $pK_w = 12,26$; шкала кислотності буде від 0 до 12,26, а рН нейтрального середовища буде рівним 6,13. При температурі $25\text{ }^\circ\text{C}$ шкала кислотності для води 0...14, рН нейтрального середовища 7,0.

3.4. Кислоти і основи в амфіпротонних розчинниках.

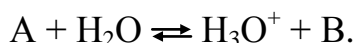
Вплив природи розчинника на силу кислоти і основи

При взаємодії із амфіпротонними розчинниками розчинені речовини також можуть проявляти як кислотні так і основні властивості.

Якщо розчинений протоліт – більш сильна кислота, ніж амфіпротонний розчинник, то розчинник виступає як основа при проходженні протолітичної реакції. Встановлюється наступна рівновага:



Якщо розчинник вода, то:



Наприклад:



Константу цієї протолітичної рівноваги (константу протолізу) називають *константою дисоціації кислоти протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv (константа кислотності (або кислоти) протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv)*. Позначимо її $K_{a, \text{HSolv}}$.

$$K_{a, \text{HSolv}} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{Solv}^+]}{[\text{A}] \cdot [\text{HSolv}]}$$

Встановимо зв'язок константи кислотності (константи кислоти) протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv ($K_{a, \text{HSolv}}$) з константою кислотності протолітичної пари А/В (K_A). Для цього у попередньому виразі помножимо чисельник і знаменник на $[\text{H}^+]$:

$$K_{a, \text{HSolv}} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{Solv}^+]}{[\text{A}] \cdot [\text{HSolv}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

Оскільки $\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{A}]} = K_A$, а $\frac{[\text{H}_2\text{Solv}^+]}{[\text{HSolv}] \cdot [\text{H}^+]} = K_b(\text{HSolv})$, тобто константа основи протолітичної пари $\text{H}_2\text{Solv}^+/\text{HSolv}$, тоді

$$K_{a, \text{HSolv}} = K_A \cdot K_b(\text{HSolv}).$$

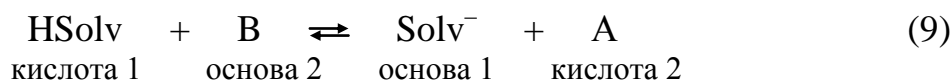
Константа кислоти протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv дорівнює добутку константи кислоти протолітичної пари А/В і константи основи протолітичної пари $\text{H}_2\text{Solv}^+/\text{HSolv}$.

Звідси видно, що значення константи кислоти протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv тим вище, чим більша кислотність розчиненого протоліту та чим більша основність розчинника.

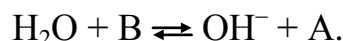
Оскільки $K_A = 1 / K_B$, то

$$K_{a, \text{HSolv}} = \frac{K_b(\text{HSolv})}{K_B}$$

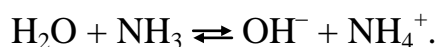
Якщо розчинений протоліт по відношенню до амфіпротонного розчинника проявляє основні властивості, то встановлюється рівновага:



Для водних розчинів



Наприклад:



Константу протолізу цієї рівноваги у загальному вигляді запишемо наступним чином:

$$K_{b, \text{HSolv}} = \frac{[\text{Solv}^-] \cdot [\text{A}]}{[\text{B}] \cdot [\text{HSolv}]}$$

$K_{b, \text{HSolv}}$ називають константою основи протолітичної пари A/B у розчиннику HSolv.

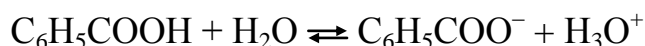
$$K_{b, \text{HSolv}} = \frac{[\text{Solv}^-] \cdot [\text{A}]}{[\text{B}] \cdot [\text{HSolv}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = K_B \cdot K_a(\text{HSolv}).$$

Константа основи протолітичної пари A/B у розчиннику HSolv ($K_{b, \text{HSolv}}$) дорівнює добутку константи основи K_B протолітичної пари A/B і константи кислоти протолітичної пари HSolv/Solv⁻.

Отже, значення константи основи протолітичної пари A/B у розчиннику HSolv тим більше, чим більше виражені основні (протоноакцепторні) властивості розчиненого протоліту і чим сильніше виражені кислотні (протонодонорні) властивості розчинника.

Таким чином, сила кислоти або основи у значній мірі залежить від кислотно-основних властивостей амфипротонного розчинника. Чим більш сильною основою являється розчинник, тим в більшій мірі будуть дисоціювати у ньому кислоти і тим у меншій мірі будуть дисоціювати у ньому основи. Навпаки, розчинники з яскраво вираженими кислотними властивостями будуть підсилювати дисоціацію основ і подавляти дисоціацію кислот.

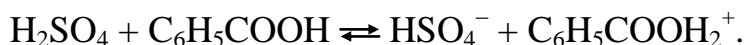
Так бензойна кислота C₆H₅COOH у водному розчині є слабкою кислотою, тобто рівновага реакції



у значній мірі зміщена уліво, $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \text{H}_2\text{O})$ мала.

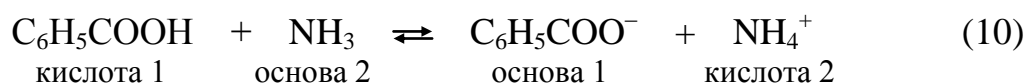
Розчин бензойної кислоти у льодяній безводній ацетатній кислоті взагалі не проявляє кислотних властивостей.

А якщо бензойна кислота розчинена у розчиннику із сильними протогенними (кислотними) властивостями, наприклад, у безводній H₂SO₄, то вона поводить себе як основа:



Розчин бензойної кислоти у рідкому амоніаку – сильна кислота,

оскільки рівновага



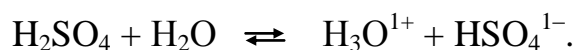
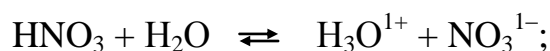
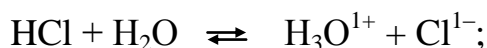
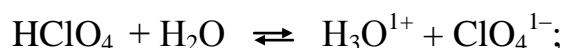
сильно зміщена вправо ($K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \text{NH}_3)$ велика).

Таким чином у теорії Бренстеда-Лоурі визначати силу протоліту у тих термінах, що і в класичній теорії Арреніуса (за ступенем протікання процесу дисоціації, без врахування впливу розчинника), недоцільно. У теорії Бренстеда-Лоурі сила будь-якої кислоти залежить від константи кислоти K_A протоліту і константи основи розчинника HSolv .

3.5. Здатність розчинників нівелювати та диференціювати силу кислот і основ

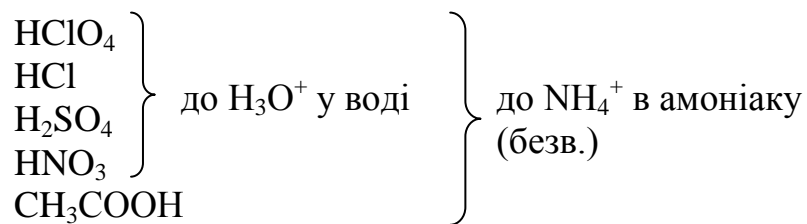
Важлива роль розчинника у кислотно-основних реакціях яскраво проявляється у нівелюючому та диференціюючому ефектах розчинника.

Коли розчин містить декілька сильних кислот, наприклад HClO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , та розчинник, наприклад H_2O , який є більш сильною основою, ніж відповідні цим кислотам спряжені основи ClO_4^{1-} , Cl^{1-} , NO_3^{1-} , HSO_4^{1-} , то ці кислоти поведуться як кислоти однакової сили, т. я. вони миттєво реагують з протофільним розчинником (розчинником з добре вираженими основними властивостями):

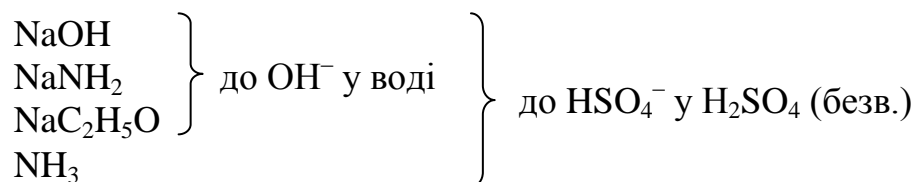


В результаті протолітичної реакції з розчинником всі сильні кислоти прирівняні (нівельовані до одного рівня) до сили новоутвореної кислоти – іона гідроксонію H_3O^{1+} .

Чим сильніші основні властивості розчинника, тим більше кислот нівелюються у ньому:



Аналогічно, чим сильніші кислотні властивості розчинника, тим більше основ нівелюється у ньому:



Якщо замінити розчинник на менш основний, взяти наприклад $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{льод.}}$, то ці сильні кислоти будуть дисоціювати по-різному (табл. 2), тобто депротонізація кислот буде різною. Так HClO_4 буде вести себе як більш сильна кислота, ніж H_2SO_4 , тобто будуть проявлятися *диференціюючі* властивості неводного розчинника, що можна використовувати в аналізі .

Таблиця 2

Константи кислотності деяких кислот
в розчиннику $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{льод.}}$

Кислота	$K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{льод.}}}$
HClO_4	$1,6 \cdot 10^{-6}$
H_2SO_4	$6,0 \cdot 10^{-9}$
HCl	$1,4 \cdot 10^{-9}$
HNO_3	$4,2 \cdot 10^{-10}$

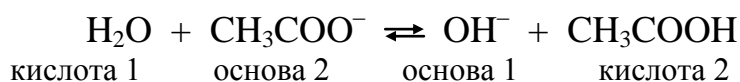
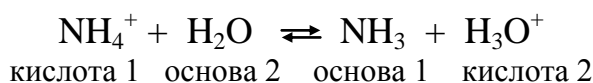
З наведених даних видно, що спостерігається диференціація сили кислот та послаблення їх, тобто значні протогенні (кислотні) властивості $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{льод.}}$ подавляють дисоціацію кислот.

3.6. Переваги протолітичної теорії у порівнянні з класичною теорією Арреніуса

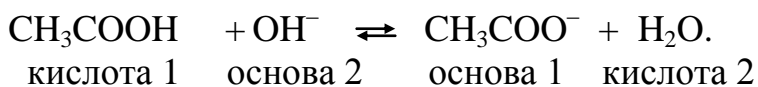
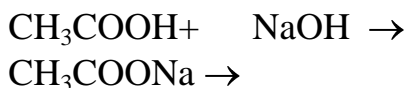
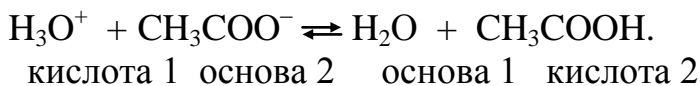
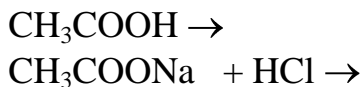
- 1) Головна особливість теорії Бренстеда-Лоурі – врахування ролі

розчинника у кислотно-основній рівновазі. Розчинник розглядається не лише як фізичне середовище з певним значенням діелектричної проникності як у Арреніуса, але і як речовина, яка хімічно реагує з кислотою чи основою.

2) При розгляді різних процесів, що проходять у водних розчинах, протолітична теорія має ряд переваг у порівнянні із класичною теорією Арреніуса. Так у протолітичній теорії відпадає необхідність окремо розглядати процеси дисоціації, гідролізу. Гідроліз у теорії Бренстеда-Лоурі розглядається як кислотно-основна взаємодія.



Будь-яку буферну дію також можна розглядати за Бренстедом-Лоурі як кислото-основну взаємодію:



Тема 2: «НАЙВАЖЛИВІШІ ОКИСНИКИ ТА ВІДНОВНИКИ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬ В АНАЛІЗІ»

План

1. Застосування реакцій окиснення-відновлення в хімічному аналізі.
 - 1.1. Застосування реакцій окиснення-відновлення для розчинення металів, сплавів і речовин, нерозчинних у воді.
 - 1.2. Застосування реакцій окиснення-відновлення для розділення суміші речовин.
 - 1.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення для виявлення катіонів та аніонів.
 - 1.4. Застосування реакцій окиснення-відновлення для кількісного визначення вмісту компонентів.
 - 1.4.1. Застосування перманганатометрії.
 - 1.4.2. Застосування дихроматометрії.
 - 1.4.3. Застосування йодометрії.
 - 1.4.4. Застосування цериметрії.
 - 1.5. Застосування реакцій окиснення-відновлення для стабілізації розчинів і для попередньої обробки проб в редоксметрії.
 - 1.5.1. Попереднє відновлення речовини, що титрується.
 - 1.5.2. Попереднє окиснення речовини, що титрується.
2. Найважливіші окисники та відновники, які використовують в аналізі.
 - 2.1. Найважливіші окисники.
 - 2.1.1. Калій перманганат.
 - 2.1.2. Дикалій дихромат і дикалій хромат.
 - 2.1.3. Нітратна(V) кислота.
 - 2.1.4. Сульфатна(VI) кислота.
 - 2.1.5. Дикалій персульфат.
 - 2.1.6. Натрій бісмутат(V).
 - 2.1.7. Дигідроген пероксид.

- 2.1.8. Калій йодат(V).
- 2.1.9. Галогени.
- 2.1.10. Хлоратна(VII) кислота.
- 2.1.11. Іони металів.
- 2.2. Найважливіші відновники.
- 2.2.1. Метали.
- 2.2.2. Іони металів.
- 2.2.3. Галогенід-іони.
- 2.2.4. Дигідроген сульфід.
- 2.2.5. Сульфур діоксид.
- 2.2.6. Гідроген.
- 2.2.7. Аніони оксигеновмісних кислот.
- 2.2.8. Дигідроген пероксид.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз: Навчально-методичний посібник / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
2. Мінаєва В. О., Нінова Т. С., Шафорост Ю. А. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 456 с.
3. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1-2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
5. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Швед. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
6. Пономарев В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 2. Количественный анализ / В. Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
7. Бабко А. К. Кількісний аналіз / А. К. Бабко, І. В. П'ятницький. – К.: Вища шк., 1974. – 351 с.

8. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
9. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
10. Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк; пер. с англ. Т.Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. Т. 1-3. – М.: Химия, 1976. –Т. 1. – 472 с., Т. 2. – 480 с., Т. 3. – 488 с.
12. Посыпайко В. И. Аналітична хімія і технічний аналіз / В. И. Посыпайко, Н. А. Васина. – М.: Высш. шк., 1979. – 384 с.
13. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок – М.: Химия, 1984. – 429 с.
14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
15. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
16. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К.: Держстандарт України, 1995. – 17 с.

ВСТУП

Реакції окиснення-відновлення застосовують у хімічному аналізі для розчинення речовин, розділення сумішей, для виявлення іонів і кількісного визначення вмісту компонентів, для стабілізації розчинів і попередньої обробки проб у редоксметрії.

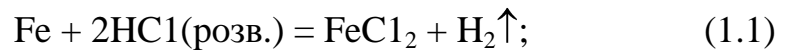
Можливість проходження окисно-відновної реакції визначають, використовуючи значення стандартних окисно-відновних потенціалів (E°). Напрямок і повноту проходження реакцій у випадку необхідності регулюють спеціальними прийомами, описаними нижче.

1.1. Застосування окисно-відновних реакцій для розчинення металів, сплавів і речовин, які нерозчинні у воді

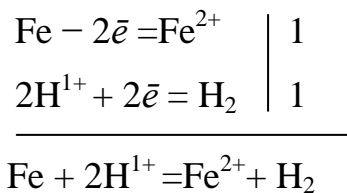
Розчинення металів, сплавів, а також речовин, нерозчинних у воді, часто проводять дією кислот.

Сплави заліза (чавуни, сталі), як і саме залізо, що розміщене в ряду напруг до водню, розчиняються в хлоридній, сульфатній і нітратній кислотах.

При кімнатній температурі (на холоді) залізо активно взаємодіє з розведеною і концентрованою хлоридною кислотою:

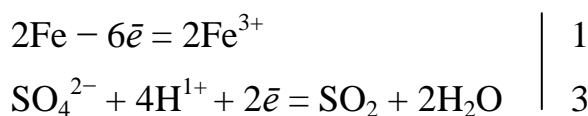


Взаємодія заліза з розведеною сульфатною кислотою на холоді йде повільно:



У реакціях 1.1–1.3 залізо окиснюється гідроген-іоном кислоти. При нагріванні реакція (1.3) протікає швидко.

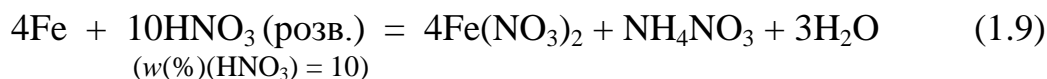
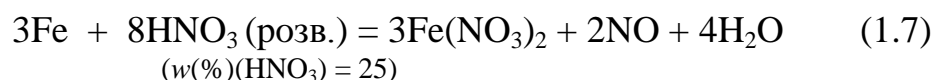
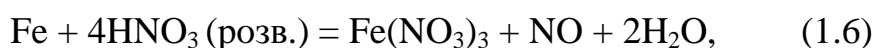
При дії *розведеної сульфатної кислоти* на залізо та інші метали, які стоять у ряду напруг перед воднем, окисником виступає *гідроген-іон*, а при дії *концентрованої сульфатної кислоти при нагріванні* окиснення здійснюється сульфат-аніонами (SO_4^{2-}). У більшості випадків відновлення кислоти йде до сульфур(IV) оксиду:



Але активні метали (цинк, магній та інші) відновлюють концентровану сульфатну кислоту до дигідроген сульфіду:



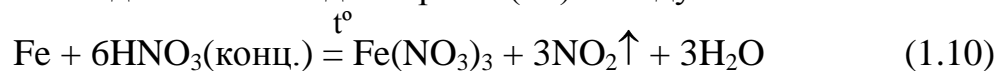
При взаємодії заліза з розведеною нітратною кислотою продуктами відновлення нітрат-іону можуть бути нітроген(II) оксид, нітроген(I) оксид, динітроген, амоніак. Чим менша концентрація нітратної кислоти, тим більш глибоко проходить процес відновлення кислоти:



При нагріванні швидкість реакцій значно збільшується.

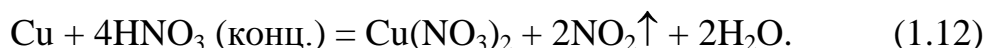
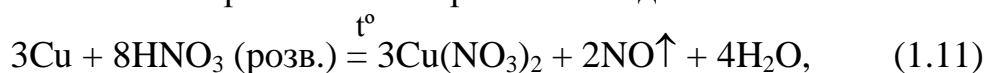
На холоді концентровані сульфатна та нітратна кислоти пасивують залізо та його сплави. Поверхня металу покривається тонкою плівкою оксидів, яка захищає метал від розчинення.

При нагріванні залізо реагує з концентрованою нітратною кислотою; при цьому кислота відновлюється до нітроген(IV) оксиду:



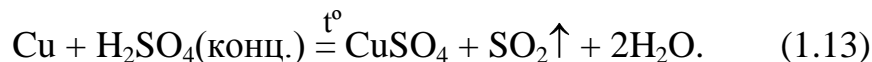
Треба мати на увазі, що для розчинення деяких сплавів заліза, мінералів і копалин (руд) потрібне кип'ятіння з царською горілкою (суміш, яка складається з одного об'єму нітратної (концентрованої) і трьох об'ємів концентрованої хлоридної кислот) або іншими сумішами кислот.

Мідь, яка стоїть в ряду напруг правіше водню, та її сплави не розчиняються в розбавленій і концентрованій хлоридній і в розбавленій сульфатній кислотах. Розбавлена нітратна кислота при нагріванні, а концентрована навіть без нагрівання легко розчиняє мідь та її сплави:

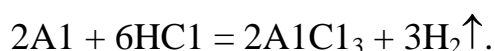


Як видно з рівняння (1.12), при дії концентрованої нітратної кислоти замість нітроген(II) оксиду виділяється нітроген(IV) оксид.

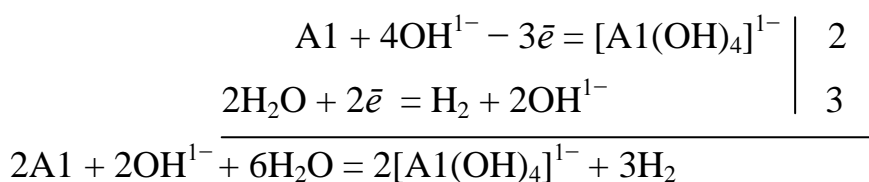
Мідь можна розчинити й в концентрованій сульфатній кислоті при нагріванні:



Сплави алюмінію та магнію добре розчинні в кислотах за рахунок окиснюючої дії гідроген-іонів:

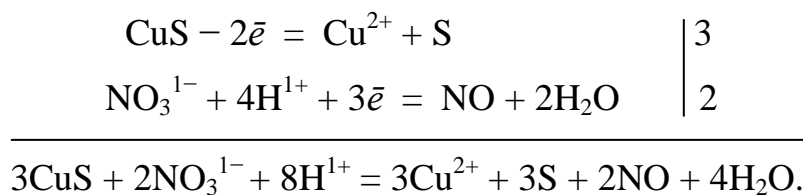
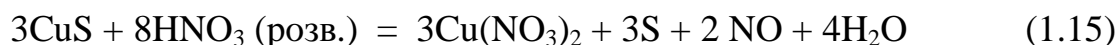


Крім того, сплави алюмінію та й сам алюміній легко розчиняються в лугах (NaOH, KOH):

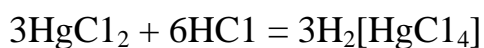


При розчиненні алюмінію в лузі окисником виступають молекули води.

Важкорозчинні сульфідні металів переводять у розчин також діючи окисниками. Наприклад:



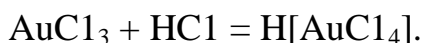
Для розчинення меркурій(II) сульфідну використовують одночасну дію сильного окисника – HNO₃ і комплексуючого агента – HCl. Суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот у співвідношенні 1:3 називається царською горілкою.



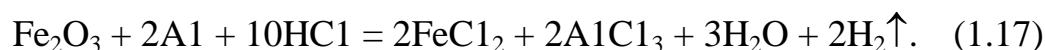
Хлоридна кислота діє не тільки як комплекуючий агент. При взаємодії HNO_3 і HCl утворюється атомарний хлор і нітрозил хлорид NOCl :



які й окиснюють та розчиняють благородні метали та деякі сульфіди:



Природні сполуки, які містять ферум оксиди, переводять у розчин хлоридною кислотою з додаванням відновників (наприклад, металічного алюмінію або станум(II)-іонів).

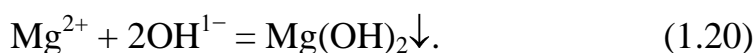


Руди Мангану (піролюзит MnO_2 , гаусманіт Mn_3O_4 та інші) переводять у розчин хлоридною кислотою в присутності дигідроген пероксиду як відновника:



1.2. Застосування реакцій окиснення-відновлення для розділення суміші речовин

Розділення суміші речовин часто проводять з допомогою окисно-відновних реакцій. При цьому часто використовують відмінність у окисних або відновних властивостях речовин. Наприклад, при систематичному аналізі суміші катіонів п'ятої групи (за кислотно-основною класифікацією) важко розділити катіони Mn^{2+} і Mg^{2+} із-за однакової розчинності їх гідроксидів як в амоній хлориді так і в хлоридній кислоті. Але, діючи на суміш катіонів дигідроген пероксидом у присутності натрій гідроксиду, одержують осади манган(IV) оксиду та магній гідроксиду:



Магній дигідроксид розчинний у солях амонію:



а манган діоксид – ні.

Виявленню K^{1+} -іонів заважають NH_4^{1+} -іони, які вступають в однотипні характерні реакції. NH_4^{1+} -іони можна перевести в амоній нітрат, додавши до суміші катіонів нітратну кислоту і випаривши розчин. Під час прожарювання сухого залишку відбувається реакція внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення:

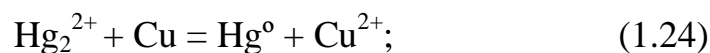
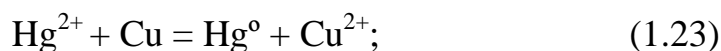


і таким чином амоній-іон буде видалений із суміші, що аналізується. Сухий залишок після прожарювання розчиняють у воді, в одержаному розчині виявляють K^{1+} -іон.

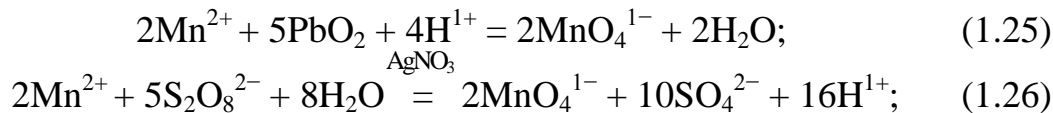
Використання реакцій окиснення-відновлення для розділення суміші хлорид-, бромід-, йодид-аніонів буде розглянуто далі.

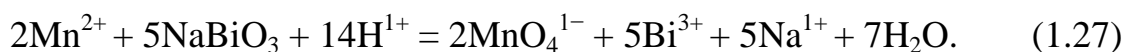
1.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення для виявлення катіонів і аніонів

Окисно-відновні реакції застосовують для *виявлення* катіонів і аніонів, здатних окиснюватися або відновлюватися з утворенням продуктів з особливо вираженими зовнішніми ознаками (аналітичним ефектом). Наприклад, меркурій(II)-катіон (Hg^{2+}), димеркурій(I)-катіон (Hg_2^{2+}) виявляють реакцією з міддю за появою на її поверхні сріблясто-білого нальоту вільної ртуті:

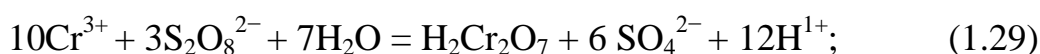


Манган(II)-катіони (Mn^{2+}) виявляють реакцією окиснення до перманганат-іонів (тетраоксоманганат(VII)-іонів MnO_4^{1-} , які в розчині мають малиновий колір) дією різних окисників (плюмбум діоксиду, діамоній персульфату (діамоній гексаоксопероксодисульфату $(NH_4)_2S_2O_8$), натрій бісмутату(V) та ін.):





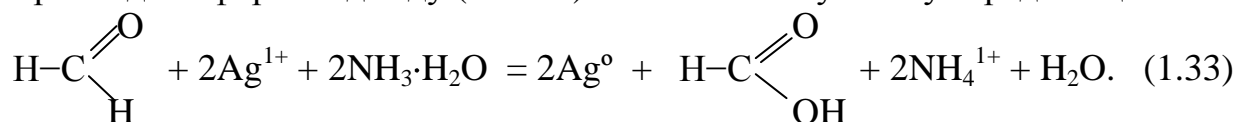
Хром(III)-катіони (Cr^{3+}) виявляють реакцією окиснення у кислому середовищі до дихромат(VI)-іонів (які в розчині мають оранжевий колір) дією калій перманганату або діамоній персульфату або окисненням у лужному середовищі до хромат(VI)-іонів (які в розчині мають жовтий колір) дією дигідроген пероксиду або бромною водою:



Дигідроген пероксид у кислому середовищі переводить хромат(VI) або дихромат(VI)-іони у CrO_5 (хром(VI) монооксид дипероксид) (які в розчині мають синій колір):



Аргентум(I)-катіони (Ag^{1+}) можна виявити відновленням до вільного срібла дією формальдегіду (HCHO) в амоніачно-лужному середовищі:

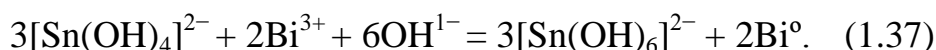
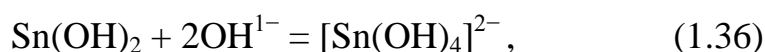
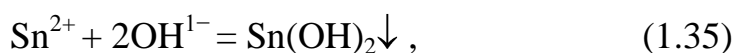


Відкриття Sn^{2+} -іонів ґрунтується на відновних властивостях станум(II)-катіонів.

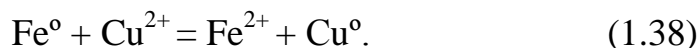
Меркурій(II)-хлорид (HgCl_2) окиснює Sn^{2+} в Sn^{IV} ; при цьому Hg^{2+} -іон відновлюється до вільного металу:



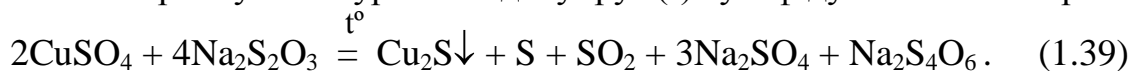
Бісмут(III)-катіон у лужному середовищі окиснює станум(II)- до станум(IV)-катіону, відновлюючись до оксаміто-чорного металічного бісмуту:



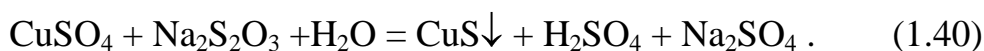
Активні метали (цинк, залізо, алюміній) відновлюють купрум(II)-катіони до вільного металу, який має вигляд червоної губчастої маси:



Динатрій тіосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (динатрій триоксотіосульфат) при кип'ятінні знебарвлює водний розчин солі купрум(II)-катіону. Характер продуктів реакції залежить від кількості реактиву. При надлишку реактиву утворюється червонувато-бурий осад купрум(I) сульфід та вільна сірка:



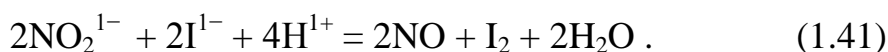
При недостатчі або еквівалентній кількості реактиву утворюється купрум(II) сульфід:



При аналізі суміші аніонів окисно-відновні реакції застосовують не тільки для виявлення аніонів, але й для визначення присутності аніонів-окисників (MnO_4^{1-} , CrO_4^{2-} , NO_2^{1-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ та інші) дією розчину калій йодиду в сульфатнокислому середовищі та аніонів відновників (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^{1-} , S^{2-} , I^{1-} , Br^{1-} , Cl^{1-}) дією розчину калій перманганату в сульфатнокислому середовищі. Виділення вільного йоду свідчить про наявність у розчині аніонів-окисників. Знебарвлення розчину калій перманганату свідчить про наявність у розчині аніонів-відновників.

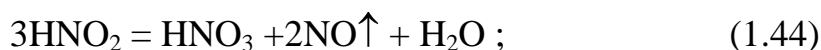
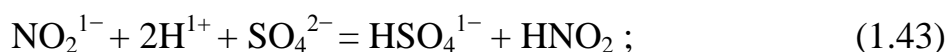
Виявлення окремих аніонів-окисників або аніонів-відновників проводять зазвичай дробним методом.

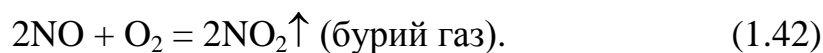
Нітрит-аніон відкривають в окремій пробі дією калій йодиду:



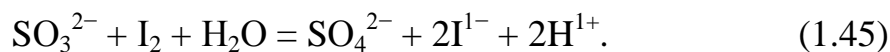
Утворення вільного йоду та бурого газу нітроген(IV) оксиду свідчить про присутність нітрит-аніону.

Аніон NO_2^{1-} можна відкрити також дією кислот:

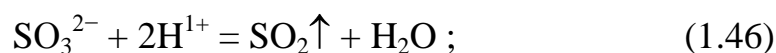




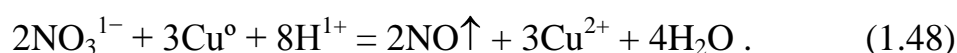
Сульфїт-анїон (сульфат(IV)-анїон) (SO_3^{2-}) виявляють дією розчину йоду або броду. Знебарвлення розчину доводить присутність сульфїт-анїону:



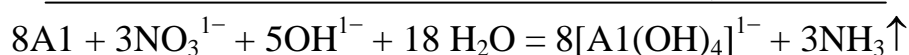
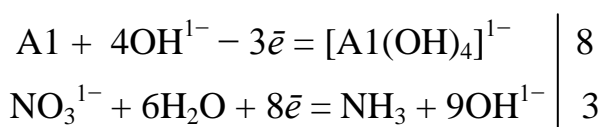
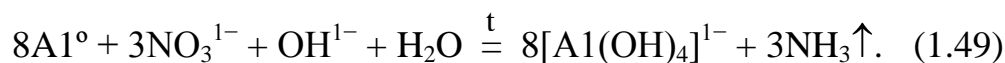
Сульфїт-анїон відкривають також дією сульфатної кислоти (при нагріванні). Газ, що виділяється, пропускають через розчин калїй перманганату, підкислений сульфатною кислотою. Знебарвлення розчину свідчить про присутність сульфїт-анїону:



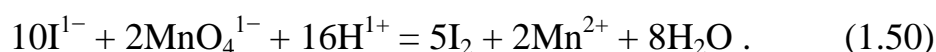
Нїтрат-анїон виявляють дією концентрованої сульфатної кислоти та металїчної мїдї. Нїтрат-анїон відновлюється до нїтроген(II) оксиду, який окиснюється діоксигеном повітря до нїтроген(IV) оксиду:



Металїчний алюміній або цинк у сильно лужному розчинї відновлює нїтрат-анїон до амонїаку:

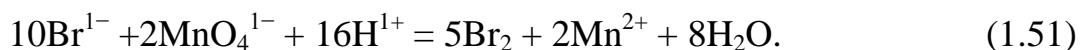


При аналізі хлорид-, бромїд- та йодид-анїонів частїше застосовують методи, які заснованї на відмінностях відновних властивостей цих анїонів. При рН=5–6 розчин калїй перманганату окиснює йодид-анїон до вільного йоду, який екстрагують бенzenом (бензен забарвлюється у фіолетовий колїр):



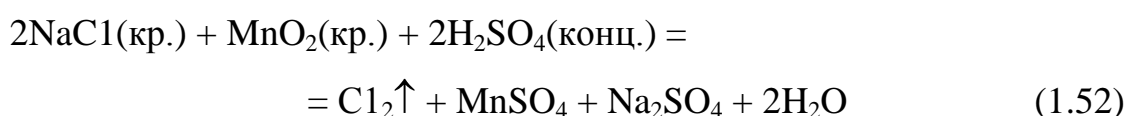
Внаслідок різниці окисно-відновних потенціалів окиснення бромід- і йодид-аніонів у даних умовах не відбувається.

Якщо збільшити концентрацію гідроген-іонів, то буде проходити окиснення бромід-аніонів. Вільний бром, який виділяється, також екстрагують бенzenом (бензен забарвлюється у коричневий або жовто-гарячий колір):



Після повного видалення бромід-аніонів із розчину проводять відкриття хлорид-аніонів реакцією осадження з аргентум-катіонами.

Якщо необхідно визначити хлорид-аніон в кристалічному зразку, то можна окиснити хлорид-аніон до вільного хлору при дії різними окисниками (наприклад, манган(IV) оксид, калій перманганат, плюмбум(IV) оксид тощо) на кристалічний зразок у присутності концентрованої сульфатної кислоти:



Вільний хлор виявляють за запахом.

1.4. Застосування реакцій окиснення-відновлення для кількісного визначення вмісту компонентів

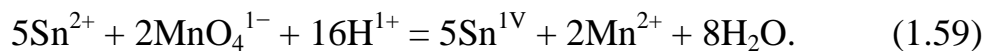
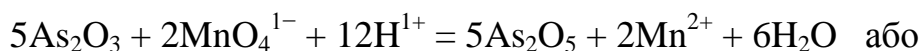
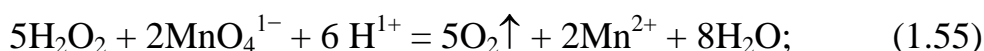
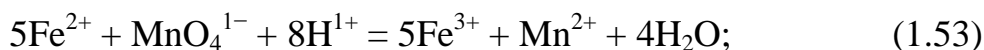
Велика група методів кількісного визначення речовин – методи окисно-відновного титрування – ґрунтується на взаємодії речовин, що визначаються, з окисниками або відновниками. До них належать перманганатометрія, дихроматометрія, йодометрія, цериметрія та інші.

1.4.1. Застосування перманганатометрії

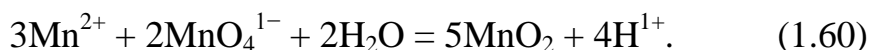
У перманганатометрії стандартним робочим розчином є розчин калій перманганату, який є дуже сильним окисником. Методом перманганатометрії визначають відновники прямим або зворотним титруванням (ферум(II)-катіон, оксалатну кислоту і оксалати, дигідроген

пероксид і пероксиди лужних та лужноземельних металів, нітрату(III) кислоти і нітриту, гексаціаноферати(II), арсенати(III), сполуки стануму(II), мангану(II) та інші) і окисники зворотним титруванням (вищі оксиди Мангану і Плюмбуму (MnO_2 , PbO_2 , Pb_3O_4), хлорат(V)- і дихромат-іони).

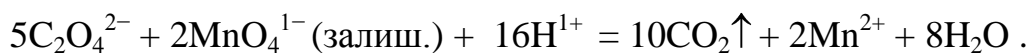
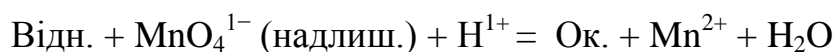
Пряме титрування відновників розчином калій перманганату проходить відповідно рівнянь реакції:



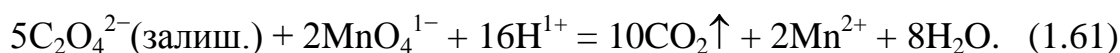
Визначення Mn^{2+} -іонів проводять у середовищі, наближеному до нейтрального:



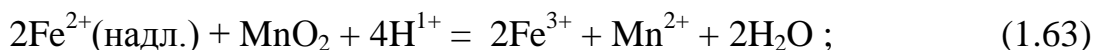
Перманганатометричне визначення відновників зворотним титруванням проводиться у тих випадках, коли швидкість реакції між відновником, який визначається, і калій перманганатом мала. Наприклад, при визначенні окиснюваності води або ґрунту (визначення суми відновників, що містяться у воді або ґрунті). Дане визначення можна представити такою схемою:



Перманганатометричне визначення окисників зворотним титруванням здійснюється за схемою:

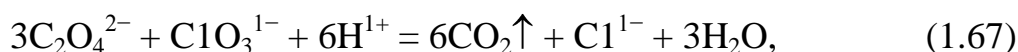
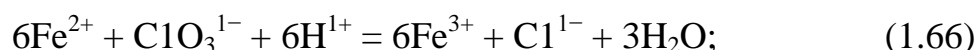


При визначенні окисників зворотним титруванням замість стандартного розчину оксалатної кислоти можна брати інший відновник (кислий розчин ферум(II) сульфату, натрій арсеніт або арсенатну(III) кислоту):



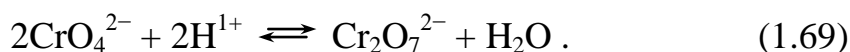
Залишок відновника потім відтитровують стандартним розчином калій перманганату.

Аналогічно визначають хлорат(V)-аніони дією надлишком стандартного розчину ферум(II) сульфату або оксалатної кислоти:



а залишок відновника також відтитровують розчином калій перманганату.

При визначенні хром(III)-катіонів їх окиснюють діамоній персульфатом до хромат-іонів, які у кислому середовищі переходять у дихромат-іони:



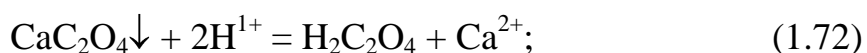
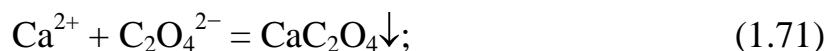
Перманганатометричне визначення дихромат-іонів, що утворюються, проводять відновлюючи їх солями феруму(II) (наприклад сіллю Мора $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):



Залишок ферум(II)-катіонів відтитровують стандартним розчином калій перманганату (реакція 1.53).

Стандартний розчин калій перманганату можна використовувати для визначення іонів, які утворюють малорозчинні оксалати (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ,

Ba²⁺, Pb²⁺, Ag¹⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Th^{IV}), титруванням замісника або зворотним титруванням. У першому випадку іони осаджують у вигляді малорозчинних оксалатів, осад відфільтровують, промивають і розчиняють у сульфатній кислоті. Оксалатну кислоту, яка утворюється, титрують стандартним розчином калій перманганату. Наприклад, визначення Ca²⁺-іонів можна представити рівняннями:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалента при титруванні замісника буде виглядати таким чином:

$$n(1/2\text{Ca}^{2+}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(1/5\text{KMnO}_4).$$

У другому випадку до кальцій-іонів, що визначаються, додають точно вимірний надлишок стандартного розчину оксалатної кислоти і залишок її, після відділення осаду CaC₂O₄, що утворився, титрують стандартним розчином калій перманганату. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалента за зворотним титруванням записується так:

$$n(1/2\text{Ca}^{2+}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(1/5\text{KMnO}_4).$$

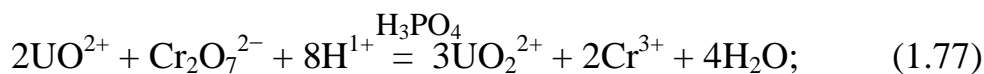
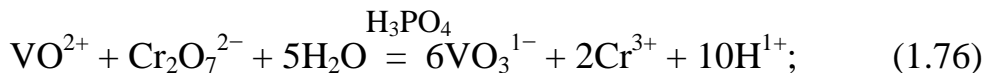
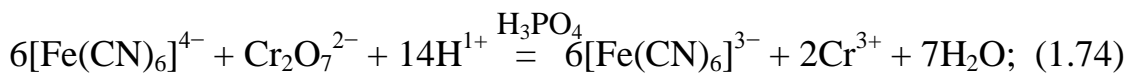
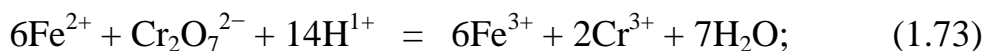
1.4.2. Застосування дихроматометрії

Застосування дихроматометрії ґрунтується також на реакціях окиснення-відновлення.

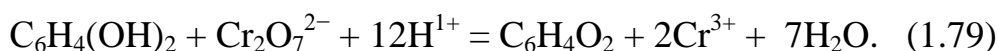
У дихроматометрії стандартним робочим розчином є розчин дикалій дихромату, який володіє меншою окисною здатністю, ніж калій перманганат ($E^\circ(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ В}$).

Дикалій дихромат здатний окиснювати більшість неорганічних і органічних речовин: Fe(II), Mn(III), Mn(IV), V(IV), W(III), Mo(V), Te(IV), Ti(III), Ce(III), сульфит-, дитіонат-, гексаціаноферат(II)-, арсеніт-, йодид-іони, спирти, гідрохінон, гліцерин, аскорбінову кислоту, тіосичовину та

інші. Наведемо рівняння деяких типових реакцій окиснення-відновлення за участю калій дихромату, які використовуються в титриметричному аналізі (пряме титрування):



метиловий спирт

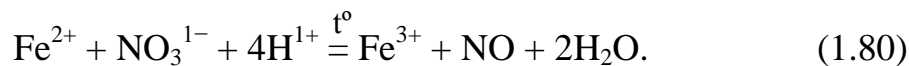


гідрохінон

хінон

Фосфатна(V) кислота, зв'язуючи окиснену або відновлену форму в комплекс, впливає на величину реального окисно-відновного потенціалу окисно-відновних пар, що забезпечує проходження реакції у необхідному напрямку.

Дикалій дихромат використовують і для визначення *окисників* (U(VI), V(V), Mo(VI), Fe(III), Co(III), NO_3^{1-} , H_2O_2 та інші), попередньо відновлюючи їх до сполук нижчої ступені окиснення з наступним *прямим титруванням* стандартним розчином дикалій дихромату, або відновлюють окисники стандартним розчином відновника (найчастіше Fe^{2+} -іонами) з наступним титруванням залишку відновника стандартним розчином дикалій дихромату (*зворотне титрування*). Наприклад, для визначення нітрат-іонів до розчину, що аналізується, додають надлишок стандартного розчину Fe^{2+} -іонів, одержану суміш кип'ятять. При цьому проходить реакція окиснення-відновлення:



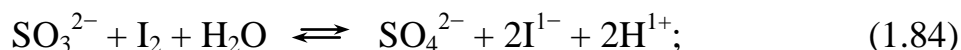
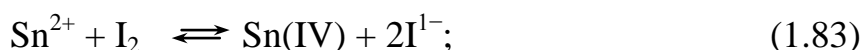
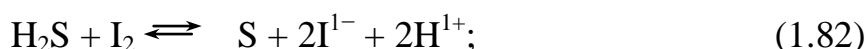
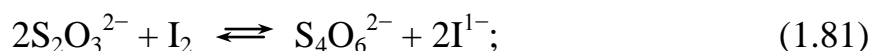
Потім надлишок Fe^{2+} -іонів відтитрують дикалій дихроматом (рівняння 1.73).

Найбільше застосування дихроматометрія знайшла при визначенні сполук Феруму (після попереднього відновлення) і органічних компонентів вод або ґрунтів (окиснюваність за дикалій дихроматом). *Уповільненість деяких реакцій (наприклад з органічними сполуками) примушує часто використовувати зворотне титрування: розчин компонента, який визначається, кип'яють з надлишком стандартного розчину дикалій дихромату, а залишок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ відтитрують стандартним розчином солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (так визначають окиснюваність води).*

1.4.3. Застосування йодометрії

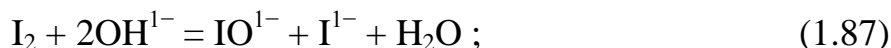
Йодометричний метод титрування є одним із найбільш поширених методів окисно-відновного титрування. Стандартний окисно-відновний потенціал пари $\text{I}_2/2\text{I}^{1-}$ значно менший ($E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0,535 \text{ В}$), ніж у пари $\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}$, але все таки можливості йодометрії достатньо великі.

Користуючись стандартним розчином йоду в калій йодиді *прямим титруванням* визначають ряд відновників, здатних відновлювати I_2 до I^{1-} , тобто тих речовин, окисно-відновний потенціал систем яких менший 0,535 В. Нижче наведені рівняння відповідних реакцій:

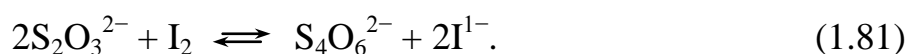


Реакція I_2 з As(III) протікає в даному напрямку лише за умови зв'язування гідроген-іонів натрій гідрогенкарбонатом (NaHCO_3), так як

$E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,560 \text{ В}$ менший $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-})$. Не треба створювати рН середовища вище 10, щоб не утворювались йодат(I)-іони:



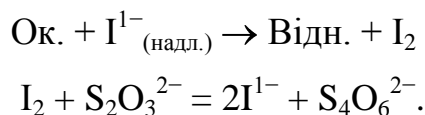
Відновники, які менш сильні, ніж сульфід- і тіосульфат-іони (Sn^{2+} , SO_3^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, H_3AsO_3), рекомендується визначати зворотним титруванням. При цьому відновник, який визначають, обробляють надлишком стандартного розчину йоду, а потім, через деякий час, якого достатньо для окиснення речовини, залишок йоду відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфату:



Застосування зворотного титрування дає більш правильні результати, так як надлишок йоду зміщує рівновагу реакцій (1.83–1.86) у бік утворення продуктів реакції.

В йодометрії використовують не тільки окисні властивості йоду, але й відновні властивості йодид-іонів. Йодид-іони відновлюють системи з більшим стандартним окисно-відновним потенціалом, ніж $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-})$. Окисник, що визначається, при взаємодії з йодид-іонами утворює еквівалентну кількість йоду. Йод, який виділяється, відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфату (титрування замісника).

Загальну схему йодометричного визначення окисників (Ок) титруванням замісника можна представити таким чином:

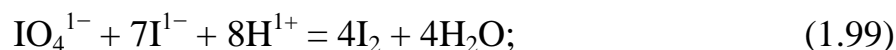
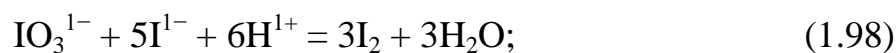
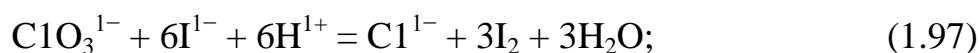
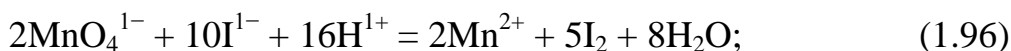
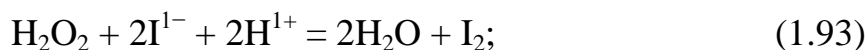
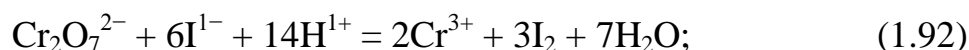
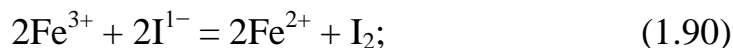
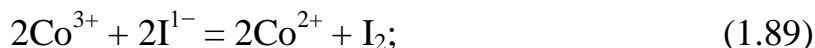
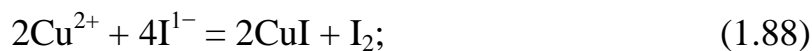


Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів при йодометричному визначенні окисників титруванням замісників записується так:

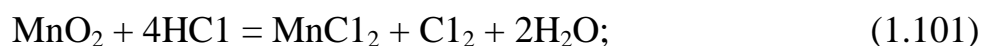
$$n(f_{\text{екв.}}(\text{Ох})\text{Ох}) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

За допомогою розчину калій йодиду (наближеної концентрації) та стандартного розчину динатрій тіосульфату можна визначити більшу

кількість окисників: Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As(V) , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , MnO_4^{1-} , ClO_3^{1-} , BrO_3^{1-} , IO_3^{1-} , IO_4^{1-} , вищі оксиди MnO_2 , PbO_2 , V_2O_5 , білильне вапно (CaCl(OCl)), нітрити, Pb^{2+} та інші. Наведемо рівняння реакцій, на яких ґрунтуються ці визначення:

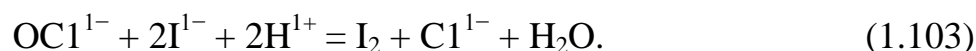


Методика *визначення вищих оксидів*, які відновлюються легко, (наприклад, манган(IV) оксид MnO_2 (за Бунзенем)) ґрунтується на окисненні вищим оксидом концентрованої хлоридної кислоти до хлору, який, взаємодіючи з калій йодидом, утворює еквівалентну кількість йоду:



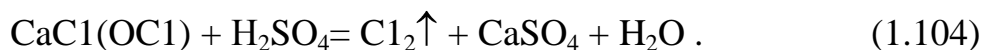
Аналогічно й для плюмбум(IV) оксиду (PbO_2).

Аналіз білильного (хлорного) вапна *) на вміст активного хлору заснований на такій реакції:



*) Білильне вапно розглядають як змішану сіль CaCl(OCl) – кальцій оксохлорат(I) хлорид.

Кількість йоду, що виділяється, еквівалентна кількості активного хлору у білильному вапні, тобто того хлору, який виділяється при підкисленні розчину білильного вапна, оскільки він може окиснювати відновники, які є в розчині.

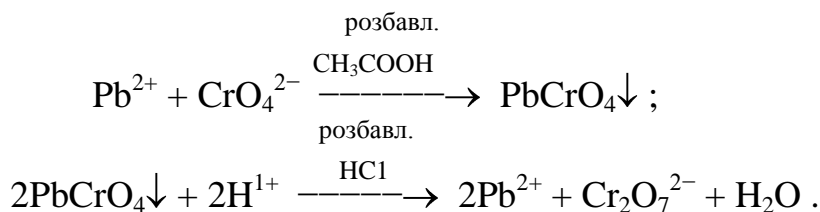


$$n(\text{OCl}^{1-}) = n(\frac{1}{2}\text{Cl}_2) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2).$$

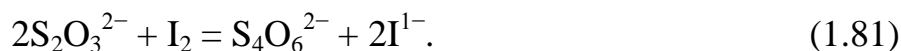
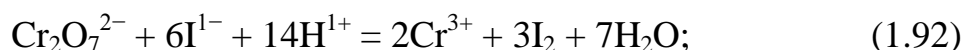
В усіх випадках (1.88–1.103) йод, що виділяється, титрують стандартним розчином динатрій тіосульфату:

$$n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

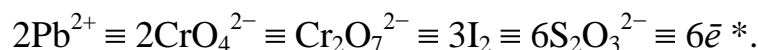
Pb²⁺-іон визначають непрямим ферометричним або йодометричним методом, попередньо осадивши їх у вигляді плюмбум(II) хромату (PbCrO₄) із ацетатного розчину. Осад відфільтровують, розчиняють у розбавленій хлоридній кислоті та одержують розчин, який містить Pb²⁺ - і Cr₂O₇²⁻-іони.



Дихромат-іони можна відтитрувати стандартним розчином Fe²⁺-іонів (ферометричний метод) або визначити йодометрично.



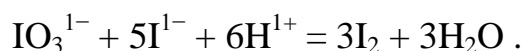
Повна стехіометрія загального визначення Pb²⁺-іонів йодометричним методом має вигляд:



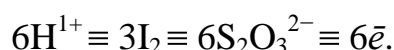
Тому, можна сказати, що в процесі визначення на кожний Pb²⁺-іон припадає 3 електрони. Ось чому, фактор еквівалентності Pb²⁺-іону в цьому визначенні дорівнює одній третій ($f_{\text{екв.}}(\text{Pb}^{2+}) = 1/3$).

*Позначення \equiv означає еквівалентність.

Йодометричний метод застосовують також для визначення кислот (титруванням замісника) за рівнянням (1.98).



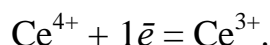
При реакції витрачаються гідроген-іони та виділяється еквівалентна кількість йоду. Виділений йод відтитровують динатрій тіосульфатом за реакцією (1.81). Повна стехіометрія загального визначення кислоти має вигляд:



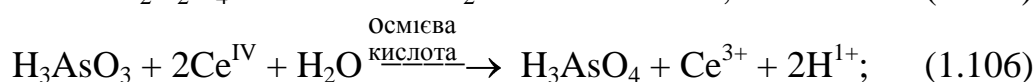
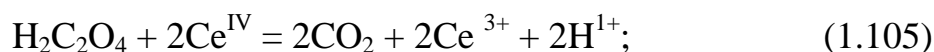
Фактор еквівалентності одноосновної кислоти у цьому визначенні дорівнює одиниці ($f_{екв.}(\text{H}^{1+}) = 1$).

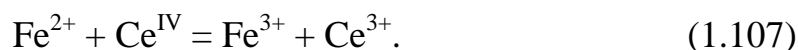
1.4.4. Застосування цериметрії

Цериметрією називають метод титриметричного аналізу, який заснований на використанні як окисника сполук церію(IV):



Формальний окисно-відновний потенціал системи $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{3+}$ має різне значення в залежності від середовища: в 1 н. розчині хлоридної кислоти – 1.28 В, сульфатної – 1.44 В, нітратної – 1.61 В, хлоратної(VII) кислоти – 1.70 В. Для титриметричних цілей зазвичай використовують розчини церій(IV) у сульфатній або хлоратній(VII) кислотах. Високий окисно-відновний потенціал системи $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{3+}$ дозволяє проводити майже всі визначення відновників, які можливі в перманганатометрії: H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe^{2+} , As^{III} , NO_2^{1-} та інші. Жовте забарвлення сполук церію(IV) дозволяє проводити безіндикаторне титрування, однак воно недостатньо інтенсивне. Як індикатор зазвичай використовують ферроїн. Нижче наводяться рівняння деяких типових реакцій окиснення-відновлення, які відбуваються за участю церію(IV):





Цериметричне визначення Fe^{2+} -іонів має ту перевагу, що при цьому не заважають хлорид-іони і спостерігається чіткий перехід забарвлення індикатора (у випадку ферроїна забарвлення змінюється з блідо-блакитного на червоне).

1.5. Застосування реакцій окиснення-відновлення для стабілізації розчинів і для попередньої обробки проб в редоксметрії

Приготування і стабілізацію розчинів речовин, які легко окиснюються і відновлюються, часто здійснюють з допомогою окисників і відновників. Наприклад, в розчині солей феруму(II) з метою попередження окиснення до феруму(III) вводять відновники – аскорбінову кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) або металічне залізо:



У розчині солей Hg_2^{2+} з тією ж метою додають металічну ртуть:



Для одержання правильних результатів аналізу в редоксметрії компонент, який визначається, повинен міститися в розчині у тій ступені окиснення, яка стехіометрично і швидко реагує з титрантом. На практиці речовина, яка визначається, часто перебуває в ступені окиснення, яка не реакційно здатна по відношенню до титранту або являє собою суміш одного і того ж компонента в кількох ступенях окиснення (Fe(II) і Fe(III) ; V(V) і V(IV) ; SO_3^{2-} і SO_4^{2-}). У цих випадках проби треба попередньо обробити необхідним реагентом (окисником чи відновником), щоб компонент, який нас цікавить, перевести в одну ступінь окиснення, яка підходить для редоксметрії.

Основні вимоги, яким повинні відповідати окисні і відновні реагенти, такі:

1. Реагент повинен швидко і кількісно перетворювати компонент, який визначається, в ступінь окиснення, що вимагається.

2. Надлишок реагенту повинен легко видалятися з розчину, інакше реагент буде взаємодіяти з титрантом.

3. Реагент (окисник або відновник) повинен бути селективним.

Розглянемо деякі реагенти, які найчастіше використовуються для цієї мети.

1.5.1. Попереднє відновлення речовини, що титрується

Відновлені форми компонентів, що визначаються, можна титрувати стандартними розчинами окисників, таких як калій перманганат, дикалій дихромат, церій(IV) або йод. Якщо компонент, який визначається, присутній не в єдиній відновленій формі, його перед титруванням необхідно відновити. Для цієї мети використовують метали, амальгами, розчини іонів та газу. Із неметалічних відновників застосовують:

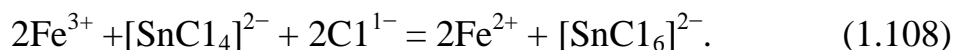
1. *Дигідроген сульфід*. Надлишок H_2S видаляють кип'ятінням розчину.

2. *Сульфур діоксид*. Для видалення надлишку SO_2 через розчин продувають CO_2 . Якщо середовище кисле, то достатньо прокип'ятити розчин.

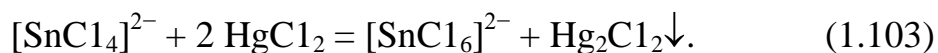
Дигідроген сульфід і сульфур діоксид відносяться до легких відновників. Їх широко використовують для відновлення феруму(III) до феруму(II), ванадію(V) до ванадію(IV), калій перманганату, церію(IV), дикалій дихромату. З титаном(IV) і хромом(III) вони не взаємодіють.

Недоліками цих відновників є те, що вони токсичні, відновлення сульфур діоксидом протікає повільно, а при використанні дигідроген сульфід утворюється колоїдна сірка, яка може реагувати з сильними окисниками.

3. *Станум дихлорид*. Розчини SnCl_2 у хлоридній кислоті використовують виключно для кількісного відновлення феруму(III) до феруму(II):



Надлишок реагенту окиснюють розчином меркурій(II) хлориду; при цьому утворюється білий шовковистий осад димеркурій дихлориду (каломель):



Якщо надлишок реагенту дуже великий, то замість Hg_2Cl_2 може утворюватися металічна ртуть у дуже роздрібненому стані, яка буде реагувати з титрантами-окисниками, які використовуються для визначення вмісту феруму(II), наприклад, з калій перманганатом. Тому необхідно додавати незначний надлишок реагенту SnCl_2 .

4. *Дигідроген пероксид*. H_2O_2 використовують в деяких випадках як відновник, при цьому він окиснюється до діоксигену:



Надлишок H_2O_2 руйнується при кип'ятінні розчину.

Найбільш універсальним методом відновлення компонентів, які визначаються, до певної степені окиснення є обробка проби розчину металом. Як металічні відновники використовують цинк, алюміній, кадмій, срібло, ртуть, мідь, нікель, бісмут, свинець і залізо. Метал у вигляді шматочків дроту або крупнозернистого порошку поміщають безпосередньо у розчин. Залишок відновника потім відфільтровують.

Для збільшення швидкості відновлення використовують редуктори. Найбільш поширений *редуктор Джонса*, який являє собою скляну колонку, заповнену гранулами металічного цинку, які покриті цинковою амальгамою. Амальгамне покриття наноситься для того, щоб виключити реакцію між кислотою і цинком, яка супроводжується виділенням водню. (Накопичення в колонці пухирців водню приводить до уповільнення процесів відновлення.) Для амальгамування гранули металу впродовж кількох хвилин перемішують з розчином меркурій динітрату. В результаті реакції

$$\text{Zn}^0 + \text{Hg}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Hg}^0 \quad (1.111)$$

кожна частинка металу покривається тонким шаром ртуті.

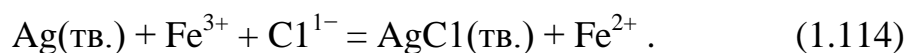
Для відновлення компоненту, який визначається, розчин повільно пропускають крізь колонку (редуктор), яку потім промивають кількома порціями розбавленої кислоти. Ферум(III) кількісно відновлюється до феруму(II):



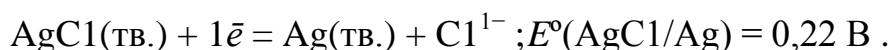
Титан(IV) в розчині сульфатної кислоти повністю відновлюється до титану(III) фіолетового кольору:



Застосовують також редуктори, які заповнені амальгамами бісмуту (бісмутувий редуктор) та кадмію (кадмієвий редуктор). Колонка, яка заповнена гранулами срібла, відома як *редуктор Уолдена*. Відновлення зазвичай проводять у присутності хлоридної кислоти. При цьому Ag^{1+} -іони які одержані внаслідок окиснення срібла, осаджуються в колонці і не переходять в розчин:



Рівновага цієї реакції значно зміщена вправо із-за зв'язування Ag^{1+} -іону в малорозчинний продукт ($\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}) = 0,55$ (В))



При відсутності хлорид-іонів Fe^{3+} -іони не відновлюються до Fe^{2+} -іонів, так як різниця стандартних потенціалів (ΔE°) має від'ємне значення ($\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^{\circ}(\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}) = 0,77 - 0,80 = -0,03$ (В)).

Срібло в присутності хлоридної кислоти є не таким ефективним відновником, як цинк ($E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22$ В ; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}) = -0,76$ В), тому в редукторі Уолдена можна провести селективне відновлення із суміші.

Відомості про відновлення іонів деяких металів в цинкових і срібних редукторах наведені в таблиці 1.

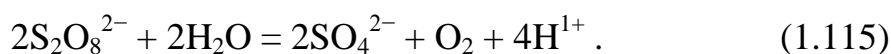
Дія цинкових і срібних редукторів на іони металів

Іон металу	Продукти відновлення	
	В редукторі Джонса Zn(Hg)	В редукторі Уолдена Ag(HCl)
Cr ³⁺	Cr ²⁺	Не відновлюється
Cu ²⁺	Cu ⁰	Cu ¹⁺
Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺
Mo(VI)	Mo(III)	Mo(V)
Ti(IV)	Ti(III)	Не відновлюється
U(VI)	U(III)+U(V)	U(IV)
V(V)	V(II)	V(IV)

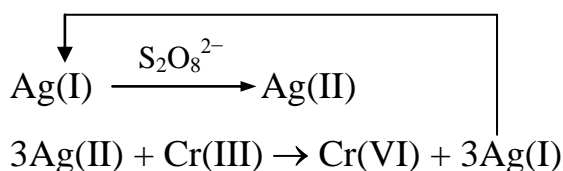
1.5.2. Попереднє окиснення речовини, яка титрується

Попереднє окиснення компоненту, який визначається, в титриметричному аналізі, проводиться рідше, ніж попереднє відновлення, оскільки як титранти в редоксметрії частіше застосовують розчини окисників із-за їх більшої стійкості. Для титрування окиснених форм компонентів, які визначаються, частіше за все застосовують стандартні розчини динатрій тіосульфат-вода(1/5) Na₂S₂O₃·5H₂O в йодометрії і феруму(II) в ферометрії.

Для окиснення перед титруванням компоненту, який визначається, можна використовувати дикалій дисульфат K₂S₂O₈. Він окиснює Cr³⁺-іон до дихромат-іону. Після того, як окиснення закінчено, надлишок K₂S₂O₈ руйнується кип'ятінням розчину впродвж кількох хвилин:

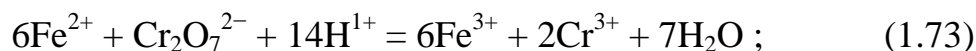
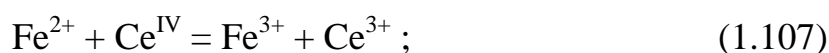


Окиснення дикалій персульфатом проводять у гарячому кислому розчині, як правило в присутності каталізатора – аргентум(I)-іонів. Дикалій персульфат окиснює аргентум(I) до аргентуму(II) і навіть частково до аргентуму(III). Аргентум(II) окиснює хром(III) до хрому(VI); аргентум(I), який утворюється, знову окиснюється дикалій персульфатом і цикл повторюється. Процес можна представити таким чином:

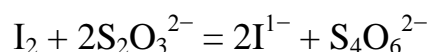
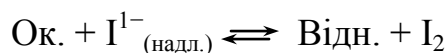


За допомогою калій персульфату можна кількісно окиснити церій(III) до церію(IV) і ванадій(IV) до ванадію(V). Манган(II) окиснюється до калій перманганату, однак при кип'ятінні, яке проводять для видалення надлишку дикалій персульфату, частина калій перманганату відновлюється.

Після попереднього окиснення дикалій персульфатом вміст церію(IV), хрому(VI) або ванадію(V) можна визначити шляхом титрування стандартним розчином Fe^{2+} -іонів:



Визначення вмісту окиснених компонентів методом йодометрії можна представити такою схемою (див. розділ 1.4.3):



Як видно зі схеми, до окисника, який визначається, додають надлишок йодид-іонів (від калій йодиду або натрій йодиду). Йод, який виділяється, титрують стандартним розчином динатрій тіосульфату.

Поряд із дикалій персульфатом (або діамоній персульфатом) для попереднього окиснення компоненту, який визначається методами редоксметрії, застосовують також гарячу концентровану хлоратну(VII)

кислоту (HClO₄). Її використовують при окисненні сполук Церію до церію(IV) і сполук Хрому до дихромат-іонів. Розбавлена хлоратна(VII) кислота за кімнатної температури не проявляє окисних властивостей, тому її надлишок не заважає подальшому титруванню.

2. Найважливіші окисники та відновники, які використовують в аналізі

У розділі 1 дано огляд застосування реакцій окиснення-відновлення в хімічному аналізі, наведені відповідні рівняння окисно-відновних реакцій.

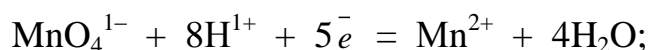
У даному розділі розглянемо коротко основні властивості окисників і відновників, які найчастіше використовуються в аналізі, а також розглянемо їх переваги та недоліки.

2.1. Найважливіші окисники

До окисників, які найчастіше застосовують в аналізі, відносяться калій манганат(VII), дикалій хромат і дикалій дихромат, дигідроген пероксид, плюмбум діоксид, натрій бісмутат, діамоній персульфат (дисульфат), йод, калій бромат та інші.

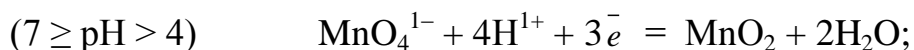
2.1.1. Калій манганат(VII)

Калій манганат(VII) (калій перманганат) KMnO₄ – один із найбільш важливих окисників. Механізм реакції відновлення калій манганату(VII) в значній мірі залежить від рН розчину. В сильноокислому середовищі (рН < 4) MnO₄¹⁻-іони відновлюються до Mn²⁺-іонів.

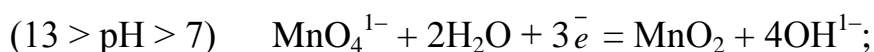


$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}; \quad f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

У слабо кислих (рН > 4), нейтральних або слабколужних розчинах відновлення калій манганату(VII) звичайно протікає з участю трьох електронів і в результаті утворюється коричневий осад манган діоксиду (MnO₂):

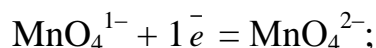


$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ В}; \quad f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3.$$



$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{MnO}_2) = 1,60 \text{ В}; \quad f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3.$$

У розчинах натрій гідроксиду з концентрацією більшою, ніж 1 моль/дм³, калій манганат(VII) відновлюється з участю одного електрона, утворюючи манганат(VI)-іон:



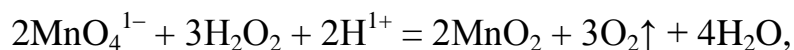
$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}; \quad f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1.$$

Окисненням калій манганатом(VII) у сильно лужних розчинах можна користуватись для визначення деяких органічних сполук.

Калій манганат(VII) використовують, як правило, для окиснення речовин в сильно кислих середовищах у присутності сульфатної(VI) кислоти. В хімічному аналізі калій манганат(VII) використовують для кількісного визначення відновників, як груповий реагент при визначенні присутності групи аніонів-відновників і для виявлення катіонів та аніонів (рівняння 1.28; 1.47; 1.51).

Реагент калій манганат(VII) доступний і має помірну ціну. Червоно-фіолетове забарвлення розчину калій манганату(VII) настільки інтенсивне, що для кількісних визначень індикатор не потрібен.

Істотним недоліком калій манганату(VII) є його здатність окиснювати хлорид-іон (хлоридна кислота найчастіше використовується як розчинник для мінералів і руд). У водних розчинах калій манганат(VII) не дуже стійкий із-за редоксамфотерності води, він здатний окиснювати її до кисню:



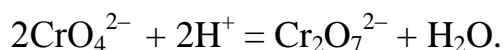
тому його розчини готують на деякий час.

2.1.2. Дикалій дихромат і дикалій хромат

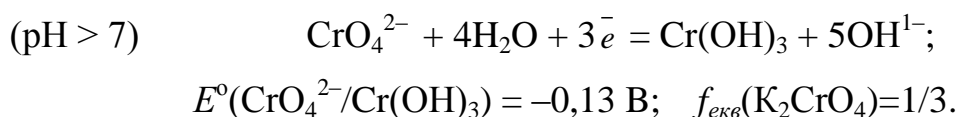
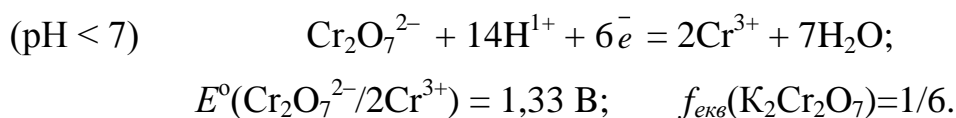
В аналітичній хімії *дикалій дихромат* використовують здебільшого для кількісних визначень (розділ 1.4.2). Рідше використовують дикалій

хромат і хром(III) оксид, який розчиняють в льодяній ацетатній або в концентрованій сульфатній кислотах.

Хромат-іони в розчинах мають жовте забарвлення, а дихромат-іони – оранжеве. У кислому середовищі хромат-іони перетворюються в дихромат-іони, а в лужному – навпаки:



У зв'язку з цим редокспотенціал і механізм реакцій солей хромових кислот змінюється в кислому і в лужному середовищах:



У реакціях, які використовують в аналітичній хімії, солі хромових кислот відновлюються до Cr^{3+} -іонів.

Із зростанням кислотності розчину окисні властивості дихромат-іонів зростають, тому реакції окиснення за допомогою дихромат-іонів звичайно проводять у кислому середовищі (створюється сульфатною кислотою).

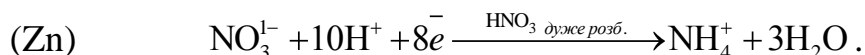
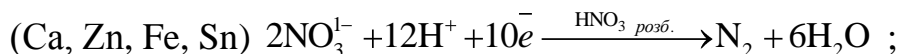
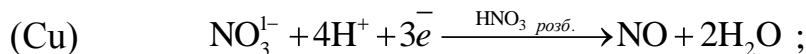
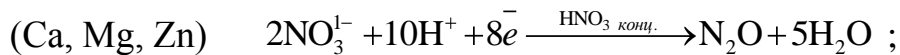
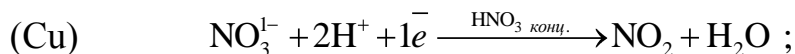
Для кількісного визначення дикалій дихромат застосовують рідше, ніж калій манганат(VII) із-за меншої окисної здатності та повільного протікання деяких реакцій з участю калій дихромату. Не дивлячись на це, він все ж знаходить широке застосування, оскільки розчини дикалій дихромату стійкі та не окиснюють хлорид-іонів. Крім того, кристалічний препарат калій дихромат можна одержати в дуже чистому вигляді і за помірною ціною; стандартні розчини можна готувати за точною наважкою.

Стандартні розчини дикалій дихромату можна кип'ятити тривалий час, не боячись розкладу.

2.1.3. Нітратна(V) кислота

Нітратна(V) кислота HNO_3 – один із сильних окисників, здатний окиснювати більшість металів і неметалів. У залежності від концентрації

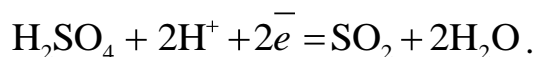
кислоти, типу відновника нітрат-іон кислоти відновлюється по-різному (розділ 1.1). Рівняння напівреакцій можна представити таким чином:



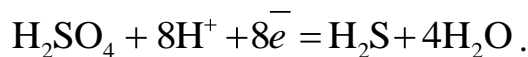
Нітратна(V) кислота використовується в аналізі для розчинення металів, сплавів, важкорозчинних солей типу сульфідів. Благородні метали (золото, платина) нітратною кислотою не окиснюються і не розчиняються в ній. Для їх розчинення використовують «царську горілку» (розділ 1.1).

2.1.4. Сульфатна(VI) кислота

Як окисник за рахунок сульфат-іонів виступає тільки *концентрована сульфатна(VI) кислота*. Окисні властивості посилюються при нагріванні. Діючи як окисник, концентрована сульфатна(VI) кислота відновлюється до сульфур діоксиду:



Проте, з активними металами (Zn, Mg) концентрована сульфатна(VI) кислота відновлюється навіть до дигідроген сульфідіду:

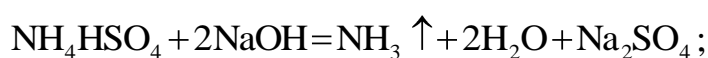


Концентрована сульфатна(VI) кислота широко використовується для переведення в розчин сплавів Арсену, Стибію, Стануму і Плюмбуму, а також різних металургійних продуктів. При цьому в розчин переходять As^{III} , Sb^{III} і Sn^{IV} , а Pb^{2+} - іони осаджуються у вигляді плюмбум сульфату(VI). Гаряча концентрована кислота відновлюється при цьому до сульфур(IV) оксиду, але може відновлюватись до сірки або дигідроген сульфідіду.

На практиці широко використовують розклад органічних речовин шляхом окиснення концентрованою сульфатною(VI) кислотою. Добре відомий метод Кельдаля, за яким органічні біологічні речовини розкладаються кип'ятінням з концентрованою сульфатною(VI) кислотою для переведення Нітрогену в амоній гідрогенсульфат(VI).



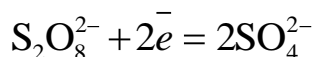
Потім розчин обробляють надлишком сильної основи і відганяють амоніак, який виділяється, в стандартний розчин кислоти:



Залишок кислоти відтитрують стандартним розчином натрій гідроксиду в присутності метилового оранжевого.

2.1.5. Дикалій персульфат

У кислих розчинах *дикалій персульфат* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (або *діамоній персульфат* $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) є дуже сильним окисником:



$$E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ В.}$$

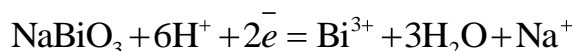
В якісному аналізі дикалій персульфат (або діамоній персульфат) використовують як реагент для виявлення Mn^{2+} - або Cr^{3+} -іонів, окиснюючи їх у манганат- і дихромат-іони (рівняння 1.26; 1.28). Окиснення каталізується іонами Аргентуму.

Дикалій персульфат і діамоній персульфат використовують також для попереднього окиснення сполук Церію, Ванадію, Хрому, Мангану перед кількісним визначенням (розділ 1.5).

2.1.6. Натрій бісмутат(V)

Натрій бісмутат(V) – дуже сильний окисник. Він існує у вигляді малорозчинної твердої сполуки невизначеного складу; його формулу

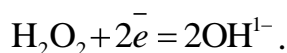
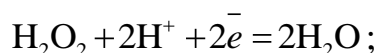
записують у вигляді NaBiO_3 . При взаємодії з відновником Bi(V) перетворюється в Bi^{3+} -іони:



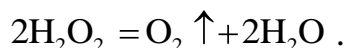
Натрій бісмутат використовують в якісному аналізі при виявленні Mn^{2+} -іонів (рівняння 1.27), а також для попереднього окиснення сполук мангану перед кількісним визначенням. Розчин, який потрібно окиснити, кип'ятять з надлишком твердого окисника, а потім надлишок реагенту відфільтровують.

2.1.7. Дигідроген пероксид

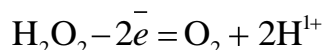
Дигідроген пероксид H_2O_2 відносять до редоксамфотерних сполук; у залежності від умов він може проявляти окисні або відновні властивості. Окисником дигідроген пероксид виступає як у кислих, так і в лужних середовищах:



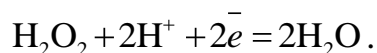
Дигідроген пероксид або тверду натрієву сіль натрій пероксид (Na_2O_2) використовують в якісному аналізі для окиснення Cr^{3+} -іонів у лужному середовищі при їх виявленні (реакція 1.30), для окиснення хромат(VI)- або дихромат(VI)-іонів у хром(V) монооксид дипероксид (CrO_5) (рівняння 1.32), для розділення Mn^{2+} - і Mg^{2+} - іонів з одночасним визначенням Mn^{2+} -іонів (рівняння 1.20), для попереднього окиснення проб в редоксметрії. Надлишок дигідроген пероксиду легко розкладається при недовготривалому кип'ятінні:



Дана реакція є реакцією диспропорціювання. Рівняння даної реакції підсумовує реакцію окиснення:

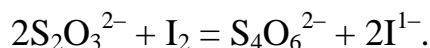
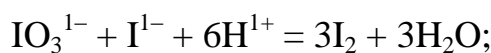


та реакцію відновлення дигідроген пероксиду:

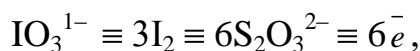


2.1.8. Калій йодат(V)

Калій йодат(V) KIO_3 виробляється промисловістю у високочистому стані і може використовуватись для приготування первинних стандартних розчинів. Розчини калій йодату(V) стійкі необмежено довгий час і знаходять ряд цікавих і важливих застосувань в аналітичній хімії, в тому числі для стандартизації розчинів динатрій тіосульфату титруванням замісника:



Повна стехіометрія загальної реакції має вигляд:



що відповідає передачі шести електронів. Фактор еквівалентності калій йодату(V) при цьому дорівнює одній шостій

$$f_{\text{екв}}(\text{KIO}_3) = 1/6.$$

У розділі 1.4.3 описано застосування калій йодату(V) при йодометричному визначенні кислот.

2.1.9. Галогени

Галогени хлор, бром і йод широко використовуються в аналізі у вигляді хлорної і бромної води та у вигляді розчину йоду в калій йодиді. При взаємодії з відновниками їх молекули набувають по два електрони, перетворюючись в галогенід-іони:



Завдяки великій різниці стандартних окисно-відновних потенціалів, хлорна вода, як більш сильний окисник, використовується для окиснення

бромід- і йодид- іонів до вільного броду та йоду, і їх визначення, бродна вода використовується для виявлення іону Cr^{3+} (реакція (1.31)), Mn^{2+} -іону. Розчин йоду (у вигляді комплексного йону $[\text{I}_3]^-$) – стандартний робочий розчин в йодометрії (розділ 1.4.3).

2.1.10. Хлоратна(VII) кислота

Гаряча концентрована *хлоратна(VII) кислота* HClO_4 використовується для попереднього окиснення церію та хрому (розділ 1.5.2), відновлюється здебільшого до Cl^- -іону. Розбавлена хлоратна(VII) кислота при кімнатній температурі не проявляє окисних властивостей.

2.1.11. Іони металів

Іони металів у вищій ступені окиснення – меркурій(II), бісмут(III), ферум(III), церій(IV) та інші, використовують для вибіркового окиснення окремих відновників (рівняння 1.34; 1.37). Розчини сполук церію(IV) використовують як стандартні робочі розчини в цериметрії для кількісних визначень (розділ 1.4.4).

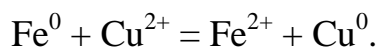
2.2. Найважливіші відновники

Із відновників велике значення в аналітичній хімії мають метали, іони металів з нижчим ступенем окиснення (Sn^{2+} , Fe^{2+}) та іони неметалів зі ступенем окиснення -1 і -2 (йодид-, бромід-, сульфід-іони), аніони оксигеновмісних кислот елементів IV–VI групи Періодичної таблиці Д.І. Менделєєва в проміжних ступенях окиснення (SO_3^{2-} , NO_2^{1-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}), газоподібні відновники: атомарний гідроден, дигідроденсульфід, сульфур діоксид та інші.

2.2.1. Метали

Дані таблиць стандартних окисно-відновних потенціалів показують, що метали є хорошими відновниками. Залізо, цинк, алюміній, олово та інші метали в кислих середовищах окиснюються до іонів Fe^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} та

інших. У лужному середовищі цинк, алюміній і олово окиснюються з утворенням гідроксокомплексів $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{1-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Цинк ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В}$), алюміній ($E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ В}$), залізо ($E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ В}$) використовують в якісному аналізі для відновлення купрум(II)-катіонів до вільного металу ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,337 \text{ В}$), який має вигляд червоної губчастої маси:



Мідь використовують для відновлення меркурій(II)- і меркурій(I)-катіонів до вільної ртуті (рівняння 1.23; 1.24).

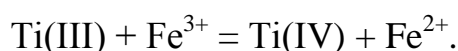
Для проведення попереднього відновлення в кількісному аналізі застосовують цинк, алюміній, свинець, бісмут, нікель, мідь, срібло (розділ 1.5). В розділі 1.5 описано також застосування заліза та ртуті для стабілізації розчинів Fe^{2+} і Hg_2^{2+} відповідно.

2.2.2. Іони металів

Іони металів з проміжним ступенем окиснення (Fe^{2+} , Sn^{2+}) застосовують для вибіркового відновлення деяких речовин. Наприклад, Sn^{2+} -іони відновлюють Hg^{2+} - (рівняння 1.34) та Bi^{3+} -іони (1.37) до вільних металів, що використовується для виявлення Sn^{2+} -іонів.

Розчин станум дихлориду в хлоридній кислоті використовується для відновлення $\text{Fe}(\text{III})$ до $\text{Fe}(\text{II})$ перед титруванням (розділ 1.5).

У розділі 1.4 описано застосування стандартного розчину ферум(II) сульфату або солі Мора $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ як титранту для кількісних визначень Хрому, Ванадію. У титанометрії як титрант-відновник використовують стандартний розчин титан(III) хлорид TiCl_3 для визначення Fe^{3+} -іонів:



Індикатором є калій тіоціанат (або амоній тіоціанат).

2.2.3. Галогенід-іони I^{1-} , Br^{1-}

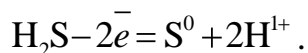
Йодид-іон є помірно сильним відновником і це широко застосовується в кількісному аналізі для йодометричного визначення окисників і кислот. Йод, що виділяється при реакції досліджуваного окисника з надлишком калій йодиду, титрують стандартним розчином динатрій тіосульфату (розділ 1.4.3). *Розчини йодид-іонів не використовуються як титранти*, тому що вони окиснюються киснем повітря, а також не має можливості фіксувати точку еквівалентності.

Бромід-іон входить до складу бромат-бромідної суміші в броматометрії для одержання відомої кількості бромю при аналізі органічних сполук (фенол, аналін та інші). Органічні сполуки реагують з бромом, утворюючи при цьому або продукти заміщення, або продукти приєднання. Після закінчення реакції бромовання надлишок бромю визначають зворотним титруванням стандартним розчином арсенатної(III) кислоти.

2.2.4. Дигідроген сульфід

Дигідроген сульфід H_2S є достатньо ефективним відновником і широко застосовується для попереднього відновлення досліджуваних компонентів (розділ 1.5.1), а також як груповий реагент при систематичному аналізі катіонів за сульфідною схемою аналізу.

Діючи як відновник, дигідроген сульфід окиснюється до сірки:



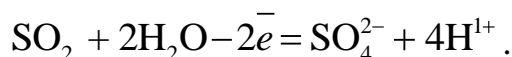
або, навіть, до сульфат-іону, в залежності від сили, концентрації окисника, від температури.

Основним недоліком дигідроген сульфідю є його токсичність.

2.2.5. Сульфур діоксид

Сульфур діоксид SO_2 , як і дигідроген сульфід, відноситься до газоподібних відновників і застосовується для попереднього відновлення

досліджуваних компонентів (розділ 1.5.1), окиснюючись при цьому до сульфат-іонів:



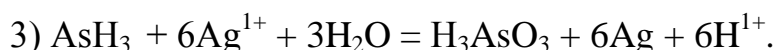
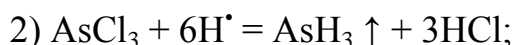
Оскільки сульфур діоксид, як і дигідроген сульфід, токсичний, то перевагу надають іншим відновникам.

2.2.6. Гідроген

Гідроген застосовують в аналізі як відновник в атомарному вигляді, так як його молекули малоактивні. Атомарний гідроген одержують при взаємодії цинку або заліза з сильними кислотами. Атомарний гідроген є дуже сильним відновником ($E^\circ(\text{H}^{1+}/\text{H}^0) = -2,25 \text{ В}$), тому його застосовують в якісному аналізі для відновлення іонів металів до вільних металів, а також для відновлення сполук неметалів. Наприклад, Арсен(III) відкривають після його відновлення атомарним гідрогеном до арсина (AsH_3).

При цьому мають місце такі реакції:

1) Zn (або Mg) + $2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2$ (або MgCl_2) + 2H^\bullet (одержання атомарного гідрогену);

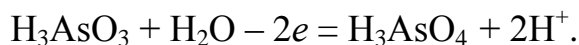


чорна пляма

Якщо в досліджуваному розчині присутні сполуки Арсену, то на фільтрувальному папері, який змочений розчином аргентум нітрату, з'явиться чорна пляма (утворення металічного срібла).

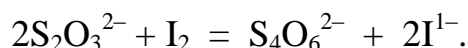
2.2.7. Аніони оксигеновмісних кислот

Арсенатна(III) кислота H_3AsO_3 та її солі (арсеніти або арсенати(III)) окиснюються до арсенатної(V) кислоти і арсенатів.



Тринатрій арсеніт (Na_3AsO_3) застосовують як титрант при перманганатометричному визначенні окисників (рівняння 1.64; 1.65), для стандартизації розчину йоду в йодометрії (рівняння 1.86).

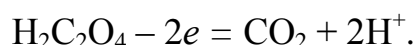
Динатрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ легко віддає електрони; при взаємодії з таким слабким окисником, як йод, динатрій тіосульфат окиснюється до динатрій тетрагіонату:



Ця реакція має важливе значення в кількісному аналізі (в йодометрії).

Динатрій тіосульфат використовують також як аналітичний реагент при виявленні Cu^{2+} -іонів (рівняння 1.39; 1.40).

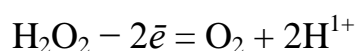
Оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **динатрій оксалат** $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і **діамоній оксалат** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ окиснюються до карбон діоксиду:



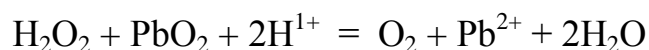
Оксалатна кислота та її солі застосовуються як первинні стандартні речовини для стандартизації калій перманганату (рівняння 1.54), як стандартний робочий розчин в перманганатометрії (при визначенні відновників і окисників зворотним титруванням) (рівняння 1.61), а також при перманганатометричному визначенні речовин, які не володіють окисно-відновними властивостями (рівняння 1.71, 1.72, 1.54).

2.2.8. Дигідроген пероксид

В аналітичній практиці **дигідроген пероксид** H_2O_2 як відновник використовується в кількісному аналізі для попереднього відновлення досліджуваних елементів. При взаємодії з окисниками окиснюється до кисню:



Як відновник дигідроген пероксид застосовують також для розчинення важкорозчинних оксидів, таких як плюмбум діоксид та манган діоксид:



Тема 3: «ОСНОВНІ ЕТАПИ АНАЛІТИЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ»

План

1. Вдбір проби.
2. Попередні дослідження.
 - 2.1. Попередні дослідження шляхом прожарювання із содою на вугіллі.
 - 2.2. Забарвлення перла динатрій тетраборату.
 - 2.3. Забарвлення полум'я.
 - 2.4. Прожарювання речовин в трубці чи пробірці.
 - 2.5. Дія кислот на суху речовину.
3. Вибір відповідних методів якісного та кількісного аналізу.
4. Обробка проби з урахуванням перетворення її в придатну для визначення форму.

Література

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. – М.: Химия, 1973. – С. 550–576.
2. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / П. Р. Бончев. – Л.: Химия, 1978. – С. 439–450.
3. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – Т.1., М.: Химия, 1976. – С. 386, 429–445.
4. Посыпайко В. И. Аналитическая химия и технический анализ / В. И. Посыпайко, Н. А. Васина. – М.: Высш. шк., 1979. – 384 с.
5. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок – М.: Химия, 1984. – 429 с.
6. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1982. – С. 62–64.

ВСТУП

Аналіз^{*)} хімічного складу досліджуваного об'єкта складається з декількох послідовних стадій, результатом яких є одержання достовірних даних щодо кількісного і якісного складу зразка. Основними етапами аналізу є: відбір представницької проби досліджуваного об'єкта і підготовка проби до аналізу; попередні дослідження; вибір придатних методів^{**)} якісного і кількісного аналізу; обробка проби з урахуванням перетворення її у придатну для визначення форму; якісний аналіз; кількісний аналіз (вимірювання властивості, за якою визначається кількість компонента, обробка результатів вимірювань). Схематичне співставлення понять «метод аналізу», «методика аналізу»^{***)} і етапи аналізу хімічного складу досліджуваного об'єкта приведені на рис.1.

Об'єкт дослідження	Відбір проби і підготовка проби до аналізу	Попередні дослідження	Вибір придатних методів якісного і кількісного аналізу	Обробка проби з врахуванням перетворення її в придатну для визначення форму	Вимірювання	Обробка результатів вимірювань
			Метод аналізу			
Методика аналізу						

Рис. 1. Схематичне співставлення понять «метод аналізу», «методика аналізу» і «етапи аналізу хімічного складу досліджуваного об'єкта».

^{*)}По термінології ІЮПАК *аналізом* речовини називають процес одержання дослідним шляхом даних про хімічний склад речовини.

^{**)}Метод аналізу – коротке визначення принципів, покладених в основу аналізу речовини.

^{***)}Методика аналізу – детальний опис всіх умов і операцій, які забезпечують необхідну правильність і відтворюваність аналізу.

1. Відбір проби

Результат аналізу може бути правильним тільки в тому випадку, коли проба представницька, тобто склад проби і всього досліджуваного об'єкта повинні бути однаковими (ідентичними). Якщо проба взята неправильно, то навіть самий ретельний аналіз дасть неправильні уявлення про склад досліджуваного об'єкта. Тому відбір проби – одна з найважливіших стадій аналітичного процесу.

Відбір проби складається з взяття початкової (*генеральної, первинної*) проби від великої маси (об'єму) речовини і скорочення різними способами відібраної генеральної проби до такої кількості, що використовують для аналізу.

Досліджувані об'єкти можуть знаходитися у різному агрегатному стані: рідкому, газоподібному чи твердому. У перших двох випадках об'єкти аналізу однорідні (гомогенні) і відбір проби не викликає труднощів. Він здійснюється за допомогою спеціального обладнання: піпеток, бюреток, вакумованих колб. Відбір проб проводять у різних місцях і на різній глибині об'єкта, який досліджують, тому що важко очікувати абсолютної гомогенності у великому об'ємі.

Тверді об'єкти часто являють собою неоднорідну (гетерогенну) суміш з нерівномірним розподілом різних компонентів. Тому в первинну пробу потрібно включати частки різного розміру – від найбільших шматків до найтоншого порошку у співвідношенні, яке приблизно відповідає їхній частці в об'єкті, що аналізують. Чим менш однорідний об'єкт, що аналізують, тим більше повинне бути число окремих порцій і тим більша маса первинної проби. Для особливо неоднорідних речовин вона може становити 1/100 і навіть 1/50 всієї досліджуваної маси і складати десятки і сотні кілограмів. Для кожного виду матеріалів (вугілля, залізна руда та ін.)

існують спеціальні правила відбору проб, що проводяться в державних стандартних чи технічних умовах.

Первинну пробу твердого об'єкта перемішують, подрібнюють і отриману *опосередковану* пробу (*середню* пробу) скорочують шляхом *квартування*. Суть цієї операції зводиться до наступного. Подрібнену первинну пробу насипають у вигляді зрізаного конуса, який поділяють на 4 частини, як показано на рис. 2.

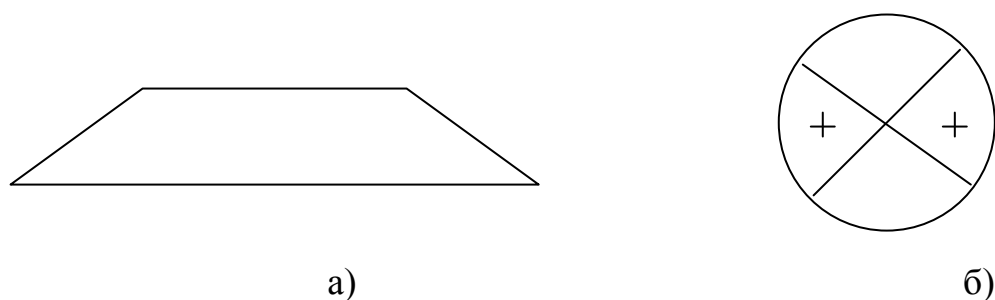


Рис. 2. Квартування первинної проби:
а) вид збоку; б) вид зверху.

Дві протилежні частини конуса відкидають, а ті, що залишилися, збирають разом. Операції подрібнювання і квартування повторюють доти, поки проба не скоротиться до 1–2 кг. Для скорочення проб застосовують також ділильні апарати (зменшувачі проб). Отриману пробу з розміром частинок 1–2 мм поміщують у дві скляні чи пластмасові посудини, одну відправляють у лабораторію (лабораторна проба), іншу зберігають визначений термін на випадок перевірки (для арбітражних (контрольних) аналізів). Проби забезпечують етикеткою, на якій повинні бути зазначені: назва матеріалу, який аналізують, час відбору проби, сорт, марка, завод-виробник, звідки взята проба, підпис особи, що відбирала пробу. Проби повинні бути герметично закриті і зберігатися в темряві.

З лабораторної проби по мірі необхідності формують *аналітичні проби* для визначення того чи іншого компонента. Спочатку лабораторну пробу подрібнюють до аналітичного порошку розміром $0,1 \div 0,2$ мм і потім беруть наважки. Для аналізу відважують приблизно 1 г, при дуже малому

вмісті елементів, що визначаються, наважку збільшують до 5–10, а іноді і до 100 г.

2. Попередні дослідження

Попередні дослідження звичайно проводять у тих випадках, коли досліджуваний об'єкт невідомого походження і складу (геохімічні об'єкти, об'єкти агрохімії, деякі аналізи в криміналістиці). У тих випадках, коли склад досліджуваних об'єктів приблизно постійний, наприклад, при аналітичному контролі сировини і продукції різних виробництв, попередні дослідження звичайно не проводять, а визначають тільки вміст деяких компонентів, що характеризують якість сировини і продуктів.

Попередні випробування бажано починати ще до подрібнювання досліджуваного об'єкта. При цьому можна встановити неоднорідність зразка і число його складових компонентів. Треба звертати увагу на колір, форму і розмір частинок. Так, при наявності в зразку синіх кристалів можна припускати присутність солей Купруму, при наявності рожевих кристалів – солей Кобальту чи Мангану. *Ніяких кінцевих висновків на підставі таких спостережень робити не можна.*

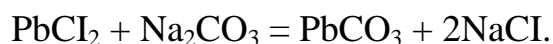
З подрібненим досліджуваним об'єктом рекомендується проробити такі попередні випробування:

- 1) прожарювання із содою на вугіллі;
- 2) забарвлення перла динатрій тетраборату;
- 3) забарвлення полум'я;
- 4) прожарювання речовини в трубці чи пробірці;
- 5) дія кислот на суху речовину.

2.1. Попередні дослідження шляхом прожарювання із содою на вугіллі

При прожарюванні суміші досліджуваного об'єкта із содою відбуваються наступні явища.

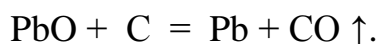
В результаті обмінної взаємодії солей металів із содою утворюються карбонати металів:



Більшість карбонатів при прожарюванні розкладаються з утворенням оксидів металів:



Оксиди металів відновлюються розжареними частинками вугілля до металу:



В заглибині у вугіллі, де містилася речовина, з'являється блискучий «корольок» (сплавлений метал). Якщо метал, що утворюється, тугоплавкий, то утвориться неплавка губчата маса. Якщо метал, який утворюється, легкий, то частина його перетворюється в пару, що при виході з полум'я окиснюється киснем повітря. Тому на холодних частинах вугілля з'являються по-різному забарвлені нальоти оксидів. У присутності Плюмбуму з'являється жовтий наліт PbO, Цинк дає білий наліт ZnO. Найбільш легкі метали (цинк, кадмій і арсен) «королька» не дають зовсім, тому що метал повністю випаровується, утворюючи відповідний наліт (As₂O₃ – білий, CdO – буро-червоний).

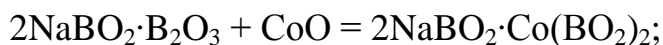
2.2. Забарвлення перла динатрій тетраборату

Забарвлення перлів, отриманих в окисному і відновному полум'ї, часто відрізняється. У кожному випадку забарвлення розглядають після охолодження перла.

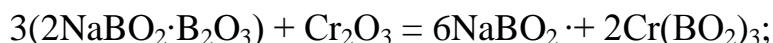
Хімізм процесів, що відбуваються, полягає в тому, що розплавлена бура при охолодженні утворює переохоложені розчини – прозорі кульки, які названі перлами:



З оксидами різних металів перли утворюють забарвлені подвійні метаборати. Для кожного металу характерний свій колір, що і використовується в якісному аналізі для відкриття *d*-елементів:



синій колір



смарагдово-зелений колір

2.3. Забарвлення полум'я

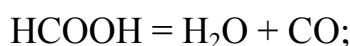
Ідентифікацію деяких атомів, йонів (встановлення тотожності невідомої сполуки з іншою, відомою) можна проводити за забарвленням полум'я. Внесення в полум'я платинового чи ніхромового дроту з речовиною, що містить солі Натрію, викликає жовте світіння полум'я. Солі Калію надають полум'ю фіолетового забарвлення, солі Барію – жовто-зеленого, Стронцію – карміново-червоного, Кальцію – цегляно-червоного.

2.4. Прожарювання речовини в трубці чи пробірці

При прожарюванні речовини в трубці чи пробірці можна спостерігати ряд явищ:

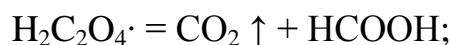
а) появу на стінках трубки крапельок води, що вказує на те, що досліджуваний об'єкт містить кристалізаційну воду ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) чи виділяє воду при термічному розкладі.

Оксалатна кислота й інші органічні речовини, гідроксиди, основні чи кислі солі розкладаються таким чином:

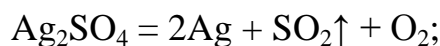


б) Деякі речовини при нагріванні виділяють леткі продукти, що можуть бути виявлені за кольором, запахом і характерними реакціями. Так можуть виділятися такі гази:

CO₂ (із органічних речовин і карбонатів, крім карбонатів лужних металів, що плавляться без розкладання):



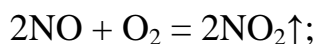
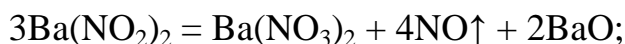
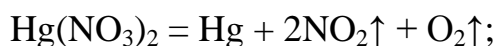
SO₂ (із сульфідів, сульфатів і тіосульфатів важких металів):



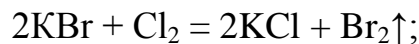
SO₃ (із сульфатів):



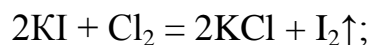
NO₂ (з нітратів і нітритів):



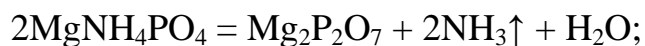
бурі пари Br₂ (із бромідів у присутності окисників):



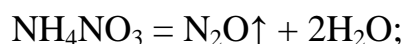
фіолетові пари I₂ (з йодидів у присутності окисників):



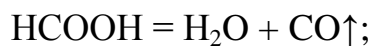
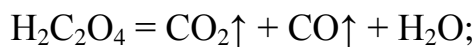
NH₃ (при розкладі амонійних солей при нагріванні):



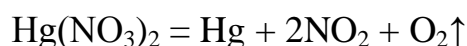
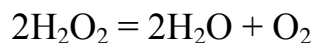
N₂O (при нагріванні амоній нітрату):



CO при розкладі оксалатів і органічних сполук:



O₂ (диоксиген) (при розкладі пероксидів, нітратів, хлоратів, йодатів)



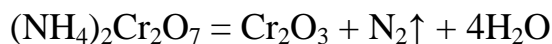
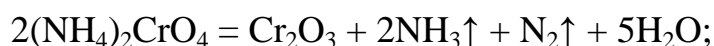
в) Поява білого нальоту вказує на можливу присутність солей амонію:



Поява жовтого нальоту сірки може бути викликана наявністю Сульфуру (наприклад, при розкладі тіосульфатів металів):



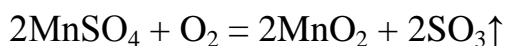
г) Зміна кольору речовини при нагріванні може бути пов'язана з тим, що з підвищенням температури змінюється здатність речовини поглинати світло. Так при нагріванні хромати стають червоними, цинк оксид з білого стає жовтим. Зміна кольору може бути пов'язана також з розкладом солей важких металів до оксидів (CuO, CdO, Fe₂O₃, PbO, NiO та ін.). Жовтий амоній хромат і жовтогарячий амоній дихромат при нагріванні можуть розкладатися з утворенням зеленого хром(III) оксиду:



Сполуки Молібдену і Вольфраму, реагуючи з відновниками, дають продукти реакцій, які забарвлені у синій колір:



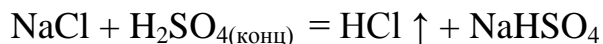
Солі Мангану при нагріванні в суміші з нітратами, нітритами і хлоратами лужних металів окиснюються до Mn(IV):



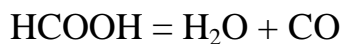
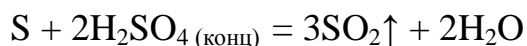
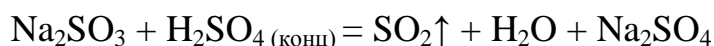
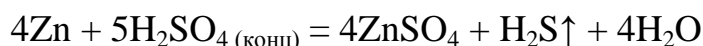
2.5. Дія кислот на суху речовину

При дії на суху речовину концентрованої H_2SO_4 можуть виділятися забарвлені і безбарвні гази.

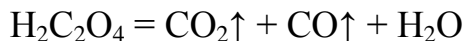
Наведемо приклади утворення безбарвних газів (HCl , SO_2 , CO_2 , CO , H_2S) при дії концентрованої H_2SO_4 на суху речовину:



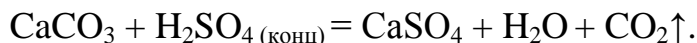
(Окиснення NaCl і KCl до **Хлору** під дією концентрованої H_2SO_4 **не йде**, тому що $E^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-)$ має велике значення (1,36 В)).



(в присутності конц. H_2SO_4)

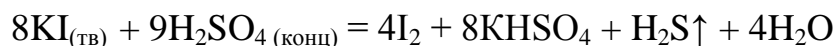


(в присутності конц. H_2SO_4)

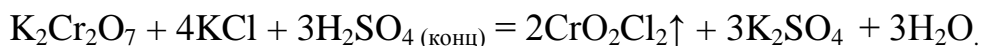
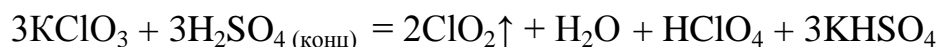


Забарвленими газами (парами) є Br_2 , I_2 , Cl_2 (газ жовтого кольору), CrO_2Cl_2 (червоно-бурі пари).

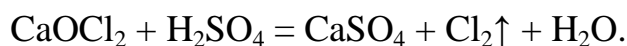
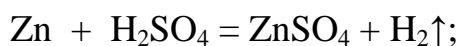
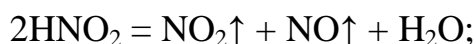
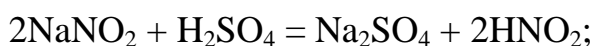
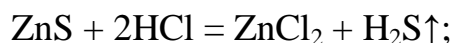
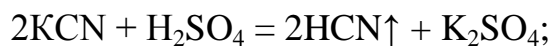
Наведемо приклади утворення забарвлених газів при дії H_2SO_4 (концентрованої) на суху речовину:



Γ найсильніший відновник серед Cl^- , Br^- , Γ^- -іонів, тому продуктом відновлення H_2SO_4 (концентрованої) при реакції з $\text{KI}_{(\text{ТВ})}$ є H_2S .



При дії **2н. HCl** чи **H₂SO₄** на суху речовину можуть виділятися такі гази: HCN, H₂S (із сульфідів), NO₂, NO (із нітритів), SO₂ (із сульфідів і тіосульфатів), при розкладі тіосульфатів разом з SO₂ виділяється S, CO₂ (з карбонатів), H₂, Cl₂ (з хлоратів(I)).



На підставі попередніх випробувань можна зробити деякі висновки про присутність у досліджуваному об'єкті тих чи інших компонентів. Варто мати на увазі, що при аналізі сумішей речовин одні реакції можуть маскувати інші. Тому при обговоренні результатів попередніх випробувань потрібно бути дуже обережним; кожен висновок необхідно підтвердити іншими реакціями відповідних йонів.

3. Вибір відповідних методів якісного і кількісного аналізу

Якщо необхідно провести якісний аналіз складних за сполукою об'єктів (порід, руд, спеціальних сплавів), то доцільно застосовувати якісний спектральний аналіз. Його переваги: швидкість визначення, велике число досліджуваних елементів, невелика кількість речовини, яку використовують для аналізу. Однак спектральний аналіз не може дати відомостей про присутність елементів неметалів, таких як Нітроген,

Оксиген, Сульфур та ін., за допомогою методів спектрального аналізу не можна визначити форму сполуки елемента, у якому він присутній у пробі.

Якщо необхідні відомості про присутність у досліджуваному об'єкті іонів, молекул, то можна використовувати хімічні методи якісного аналізу. При цьому якщо потрібно провести якісний аналіз на присутність одного двох компонентів, то проводять дробний аналіз, а якщо необхідно визначити присутність великого числа іонів у складних об'єктах, то проводять систематичний аналіз.

При виборі методу якісного аналізу необхідно враховувати ряд факторів:

- а) кількість проби, взятої на аналіз;
- б) приблизний кількісний зміст у пробі досліджуваних компонентів;
- в) присутність у пробі інших компонентів;
- г) необхідну точність визначення;
- в) вимоги у відношенні точності проведення аналізу;
- е) вартість аналізу, особливо коли мова йде про масові аналізи;
- ж) присутність у лабораторії необхідної для аналізу апаратури.

Усі вимоги при виборі методу важко задовольнити одночасно. Тому в кожному конкретному випадку аналітик повинен знати вимоги до результатів визначення, а у відношенні інших вимог приймати компромісні рішення.

4. Обробка проби з врахуванням перетворення її в придатну для визначення форми

У більшості методів дослідження хімічного складу речовин для аналізу використовують розчини, що містять компоненти, які визначають, тому необхідно вміти переводити досліджувану пробу в розчин.

Підбір розчинника починають з випробування розчинності проби у воді. Якщо проба не розчиняється у воді або розчиняється частково, то

досліджують розчинність проби в кислотах. Мінеральні кислоти, що використовують для цього, поділяють на дві основні групи:

а) кислоти без окиснювальної здатності (HCl, розб. H₂SO₄, розб. HClO₄, H₃PO₄);

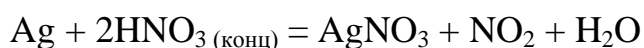
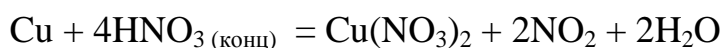
б) кислоти, які діють як окисники (конц. H₂SO₄, HNO₃ розб. і конц., гаряча конц. HClO₄).

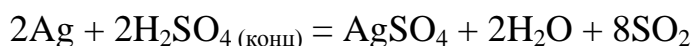
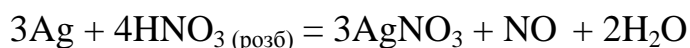
Хлоридна кислота розчиняє метали, які стоять у ряді напруг до водню, тобто окиснює їх H⁺-іоном. Однак розчинення деяких металів проходить повільно (Ni, Co, Cd). Хлоридну кислоту використовують для розчинення солей слабких кислот (наприклад, карбонатів), а також для розчинення багатьох мінералів у формі оксидів. Якщо проба на холоді не розчиняється, то рідину нагрівають. Якщо повного розчинення не відбувається, розведену кислоту замінюють концентрованою (табл. 1). Слід зазначити, що в хлоридній кислоті не розчиняються такі метали, як мідь, ртуть, срібло, арсен і бісмут.

Розведена сульфатна і хлорна кислоти діють аналогічно хлоридній кислоті (табл. 2). Крім того, в розведеній H₂SO₄ не розчиняється і свинець, незважаючи на те, що пара Pb²⁺/Pb має негативний електродний потенціал. Причина в тому, що свинець покривається шаром нерозчинного PbSO₄, що перешкоджає його наступному розчиненню.

Фторидна (флуоридна) кислота ефективна для розчинення природних і штучних силікатних матеріалів (силікатні мінерали, скло, кераміка). Здатність HF до розчинення зумовлена зв'язуванням Силіцію в легкий SiF₄. Силікати можна також перевести в розчин сплавленням з Na₂CO₃ чи сумішшю Na₂CO₃ і K₂CO₃ з наступним розчиненням у воді.

Кислоти, що мають окисну дію, розчиняють більшість металів:





Таблиця 1

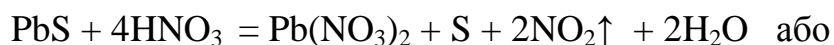
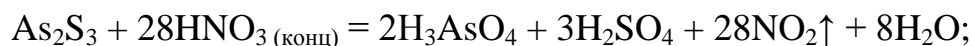
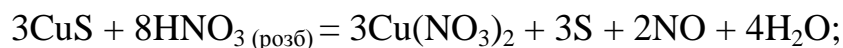
Розклад мінералів і руд хлоридною кислотою

Розкладаються					
Повністю при звичайних умовах	Повністю при підвищеній температурі	Повністю при застосуванні відновників	Повністю при застосуванні окисників	Частково	Не розкладаються
Карбонатні породи: кальцит CaCO_3 , вितерит BaCO_3 , стронціаніт SrCO_3 , малахіт $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азуріт $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, церусіт PbCO_3 , смітсоніт ZnCO_3 , гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	Карбонатні породи: доломіт $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, магнезит MgCO_3 , анкерит $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, сидерит FeCO_3 , галеніт PbS . Ванадати. Вольфрамові руди: шєєліт CaWO_4 гюбнерит MnWO_4 .	Оксиди Феруму: гематит Fe_2O_3 , гетит $\text{FeO}(\text{OH})$, лімоніт $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, магнетит Fe_3O_4 . Оксиди Мангану: піролюзит MnO_2 , гаусманніт Mn_3O_4 , манганіт $\text{MnO}(\text{OH})$.	Сульфіді: Халькопірит CuFeS_2 , сфалерит ZnS , пірит FeS_2 , Сульфіді Арсену і Стібію, молібденіт MoS_2 , кіновар HgS . Арсеніді і сульфо-арсеніді Ніколу і Феруму.	Барит BaSO_4 . Монацит $(\text{Ge}, \text{La})\text{PO}_4$. Вольфраміт $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Антимоніт Sb_2S_3 . Флюорит CaF_2 .	Боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, корунд Al_2O_3 . Складні силікати типу шпінелі.
Приклади реакцій:					
$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaWO}_4 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + 10\text{HCl} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \uparrow$	$\text{ZnS} + 4\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$		

Золото не окиснюється розведеною і концентрованою HNO_3 , а також концентрованою H_2SO_4 ні при кімнатній, ні при високій температурі. Залізо, алюміній і хром пасивуються в концентрованій HNO_3 . Олово під дією концентрованої HNO_3 покривається білим осадом H_2SnO_3 (β -олов'яна кислота):



Нітратна кислота розчиняє багато сульфідів, окиснюючи їх до сірки чи сульфат-іона (таблиця 3):

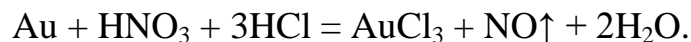


Робота з гарячою концентрованою HClO_4 вимагає більшої уваги, тому що в присутності органічних речовин процес окиснення може відбуватися з вибухом. Тому гарячу концентровану HClO_4 використовують тільки після того, як попередньо перевірена дія HNO_3 на процес розчинення, причому спочатку перевіряють дію холодної HNO_3 , а потім HNO_3 при нагріванні.

Для розчинення золота використовують ще більш сильні окисники, ніж концентрована HNO_3 і концентрована H_2SO_4 , наприклад «царську горілку», що являє собою суміш трьох частин концентрованої HCl й однієї частини концентрованої HNO_3 . Розчинення золота відбувається за рахунок окиснення золота атомарним хлором:



Хлор в момент виділення складається з атомів, які і забезпечують високу окисну здатність «царської горілки»:



AuCl_3 в надлишку HCl дає комплексну сполуку $\text{H}[\text{AuCl}_4]$:



Золото також можна розчинити в розчині HCl , насиченим хлором:



Розчинення золота йде також за рахунок окиснення його атомарним хлором.

Розклад мінералів сульфатною кислотою

H_2SO_4 (конц., t ⁰)	H_2SO_4 (конц.)	$H_2SO_4 + Na_2SO_4$	$H_2SO_4 + KMnO_4$	$H_2SO_4 + NaNO_2$	$H_2SO_4 + HCl$	$H_2SO_4 + H_2C_2O_4$	$H_2SO_4 + S$
Природні сульфати (барит $BaSO_4$). Вольфрамати (шеєліт $CaWO_4$). Молібдати (повеліт $CaMoO_4$). Силікати і титанати рідкоземельних металів. Фосфати (монацит $(Ce, La)PO_4$). Мінерали, що містять Селен і Телур.	Мінерали групи шпинелів, що містять Хром, Ферум, Магній.	Сульфіди, нітриди. Мінерали, що містять Титан, Ніобій, Тантал і рідкоземельні елементи.	Кіновар, металева ртуть	Ртутні мінерали	Оксидні сполуки Мангану: манганіт $MnO(OH)$, піролюзит MnO_2 . Основні фосфати Алюмінію, Феруму і Мангану	Руди Мангану	Арсеніди Ніколу та Кобальту. Сульфіди Арсену, Стибію та Стануму.

Розклад мінералів нітратною кислотою

HNO_3 (розб.)	HNO_3 (конц., t^0)	«Царська горілка» (HNO_3 : HCl = = 1 : 3)	«Лефортова горілка» (HNO_3 : HCl = = 3 : 1)	«Лефорто- ва горілка» + KClO_3 або KClO_4	HNO_3 + + H_2SO_4	HNO_3 + + KClO_3	HNO_3 + + Br_2	HNO_3 + + H_2O_2	HNO_3 + + KCl + + KI
Сульфідні руди: галеніт PbS , бісмутіт Bi_2S_3 , молібденіт MoS_2 . Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ (OH , F , Cl) Карбонати, фосфати, ванадати, сульфати.	Сульфідні Стануму, Стибію. Вольфрамові мінерали (шеєліт CaWO_4).	Поліметалеві руди (Купруму, Цинку, Плюмбуму). Полісульфіди Арсену, Бісмуту. Теллуриди. Арсеніди. Мінерали групи простих оксидів і гідратів. Фосфорити. Фосфати Феруму, Мангану. Оксидні сполуки Молібдену, Вольфраму.	Складні сульфіди.	Руди Мангану, Феруму, полімета- леві.	Мінерали: сульфідні, фосфатні, рідких елементів.	Полімета- леві руди (Купруму, Плюмбуму, Цинку), цинковий концентрат.	Сульфідні кольоро- вих металів.	Руди Феруму, Мангану.	Сульфідні, селеніди

Сульфід ртуті(II) можна розчинити в «царській горілці»:



чи в суміші концентрованих HCl і KI:



Суміші кислот часто застосовують для розчинення деяких металевих сплавів. Так при розчиненні легуваних феросплавів звичайно використовують суміш сульфатної, хлорної і фосфатної кислот при нагріванні.

Суміш цих трьох кислот кипить при високій температурі, що сприяє розчиненню. Крім того, фосфатна кислота зв'язує Fe^{3+} -іони у стійкі фосфатні комплекси, що сприяє розчиненню.

При розчиненні досліджуваної проби в кислотах можливі втрати деяких компонентів у формі летких сполук: карбонатів у вигляді CO_2 , сульфідів у вигляді H_2S , Силіцію і Бору у вигляді SiF_4 та HBF_4 , Арсену у вигляді AsCl_3 , Германію у вигляді GeCl_4 , тобто леткість продуктів реакції може стати джерелом помилок в аналізі.

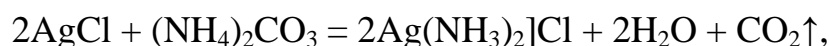
До речовин, нерозчинних у кислотах, відносяться галогеніди Аргентуму (AgCl , AgBr , AgI), малорозчинні сульфати (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4), деякі природні оксиди, що утворилися при прожарюванні осадів, – Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , хромистий залізняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, плавиковий шпат CaF_2 , сірка, вуглець і деякі інші речовини.

Аргентум хлорид (AgCl) можна розчинити:

5) в NH_4OH з утворенням комплексної солі:



6) в розчині амоній карбонату:



7) в KCN:



8) в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



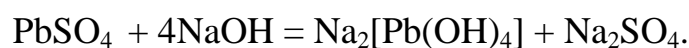
AgI і AgBr можна розкласти, діючи на них шматочком металевого цинку і H_2SO_4 , при нагріванні:



AgBr також частково розчиняється в розчині амоніаку, в KCN і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, але не розчиняється в амоній карбонаті.

AgI не розчиняється в амоніаку і амоній карбонаті, розчиняється в KCN і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

З малорозчинних сульфатів PbSO_4 розчиняється в 30% амоній ацетаті, а також в надлишку їдких лугів.



Сульфати Барію, Стронцію і Кальцію переводять у карбонати багаторазовим кип'ятінням з концентрованим розчином Na_2CO_3 , а потім розчиняють карбонати в ацетатній кислоті. Можна також сульфати перетворити в карбонати сплавленням із сумішшю Na_2CO_3 і K_2CO_3 .

Сплавлення і спікання

Якщо не можливо знайти для проби відповідний розчинник, то нерозчинний залишок чи повністю всю пробу сплавають із придатними речовинами (флюси, плавні) при високій температурі. Потім сплав охолоджують і розчиняють у розчиннику, який найбільше підходить.

Найбільш часто використовують *лужні плавні*, наприклад Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, NaOH та інші. Звичайно з їх допомогою розкладають проби, у яких переважають кислотні оксиди типу SiO_2 чи амфотерні оксиди типу Al_2O_3 . Так алюміній силікат при сплавленні з безводним Na_2CO_3 перетворюється в розчинні у воді солі Натрію:



Поряд з натрій карбонатом, для розкладу силікатів використовують суміш $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, яка плавиться при більш низькій температурі.

В таблиці 4 наведені плавні, які найбільш часто використовують в аналізі.

Таблиця 4

Плавні, які найбільш часто використовують в аналізі

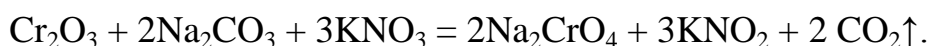
Склад плавня	Властивості плавня	Природні сполуки, що розкладаються, і сплави	Кількість плавня відповідно до кількості матеріалу, що сплавляється, по масі	Матеріал тиглів
Na_2CO_3	Лужний	Силікати, фосфати, сульфати, окиснені мінерали Вольфраму і Молібдену	6–8 кратне	Платина, залізо, нікель
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ 1:10	Лужно-окисний	Хромові руди	8–10 кратне	Платина, залізо, нікель
NaOH (KOH)	Лужний	Корунд, кварц, боксити, хроміти, берил, циркон, вольфрамат, титанати, фториди, сульфати, силіциди, карбіди металів	5-20 кратне	Залізо, нікель, срібло.
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ (чи NaNO_3)	Лужно-окисний	Поліметалеві руди, сульфідні мінерали	8-10 кратне	Залізо, нікель, срібло.
Na_2O_2	Лужно-окисний	Полісульфіди, сульфідні (пірит, галеніт, молібденіт), титанові мінерали і руди, феросплави, мінерали Молібдену, Урану, Вольфраму.	10 кратне	Залізо, Нікель.
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Лужний	Хроміт, рутил, баделейт, турмаліни, слюди.	10-12 кратне	Платина, кварц, порцеляна.
LiBO_2	Лужний	Силікати	1–2 кратне	Платина, кварц, порцеляна.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KCN}$	Лужно-відновний	Оксиди важких металів (Pb, Cu, Sb, Bi). Метали платинової групи, Ag, Au	3–4 кратне	Кварц, порцеляна.
$\text{KOH} + \text{Al}$	Лужно-відновний	Силікати (турмалін)	3-4 кратне	Залізо, нікель, кварц
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 5:1	Лужний	Залізні руди	8–10 кратне	Платина, порцеляна
KHSO_4	Кислий	Корунд, діаспор, окиснені залізні руди, різні модифікації оксиду титана, оксидні сполуки Ніобію і Танталу, шпінелі, кріоліт, флюорит. Силікати Алюмінію, апатит, фосфорити, сульфід.	12–14 кратне, іноді 1–20 - кратне	Платина, кварц
KHF_2	Плавець, що не окиснює	Ніобати, танталати, цирконати.	8–10 кратне	Платина
V_2O_3	Плавець, що не окиснює	Силікати (кремнезем)	5–8 кратне	Платина
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$ 1:2	Лужно-окисний (пек)	Хромистий залізняк, ферросплави, шеєліт, полісульфіди, сульфід.	4–10 кратне	Платина, залізо, нікель, порцеляна, срібло
Na_2O_2	Лужно-окисний (пек)	Гіпс, магнетит, барит, вольфраміт, шеєліт, хроміт, кварц. Різні силікати і шлаки.	4–6 кратне	Залізо, нікель
Na_2CO_3 чи Na_2CO_3 і NaNO_3	Лужний (пек), лужно-окисний (пек)	Руди Феруму, Мангану, силікати.	2-кратне	Порцеляна

Сплавлення з лужними карбонатами проводять в платинових тиглях, що не реагують з розплавом.

Як більш агресивний розплав при обробці силікатів, які важко розкладаються, застосовують NaOH. У цьому випадку сплавлення проводять не в платинових тиглях, що реагують з розплавом NaOH, а в залізних чи нікелевих. У платинових тиглях також не можна сплавляти сполуки важких металів, які легко можуть відновитися до металу. Платина легко сплавляється з металами (Pb, Sn, Cd, Bi, Cu, Sb, Fe, Ag) і стає пухкою і крихкою. У платиновому посуді не можна сплавляти сполуки Фосфору і Арсену в присутності відновників. Фосфор і Арсен легко з'єднуються з платиною при високій температурі, що приводить до руйнування посуду.

Деякі мінерали, які містять Хром, Ванадій, Молібден, можна розкласти сплавленням з лужними окиснювальними розплавами (суміш $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, чи ще більш агресивно діючим Na_2O_2), в цих умовах утворюються відповідні хромати, ванадати, молібдати:



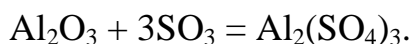
Станум діоксид, а також гідроген триоксостибат (HSbO_3) можна перевести в розчин сплавленням із сумішшю натрій карбонату і сірки, утворюються розчинні у воді тіосоли:



Кислі розплави ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KHSO_4) використовують для розкладу нерозчинних у кислотах оксидів металів основного чи амфотерного характеру, наприклад, оксидів Титану, Хрому, Кобальту, Ніколу, Феруму, Алюмінію та ін. Дія калій дисульфату зумовлена тим, що при плавленні він розкладається з виділенням SO_3 :



який реагує при високій температурі з оксидом металу і перетворює його в розчинний сульфат:

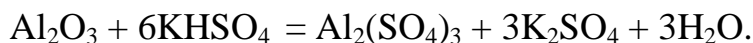


Калій гідрогенсульфат KHSO_4 при прожарюванні перетворюється в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



а потім його дія аналогічна дії калій дисульфату.

Сумарну реакцію, що відбувається при сплавленні Al_2O_3 з KHSO_4 , можна записати таким чином:



Прожарювання проби з твердим реагентом не завжди приводить до одержання розплаву, особливо якщо цей реагент має дуже високу температуру плавлення. Так, при розкладі силікатів з метою визначення в них лужних металів по методу Лоуренса-Сміта ретельно розтерту пробу змішують із CaCl_2 і CaCO_3 і прожарюють при $t = 900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. У цих умовах суміш тільки *спікається*, але не розплавляється. У результаті реакцій, що відбуваються в твердій фазі при спіканні, лужні метали переходять у хлориди, а кремнієва кислота – в кальцій силікат. Спікання проводять у високих платинових тиглях із кришкою. Нагрівають тільки нижню частину тигля, у якій знаходиться проба, а верхню частину захищають від прямого нагрівання за допомогою азбестової ізоляції. Таким шляхом уникають втрати хлоридів лужних металів внаслідок значної леткості при високих температурах. Після завершення процесу спікання спечену масу обробляють гарячою водою, після чого хлориди лужних металів і кальцію переходять у розчин, а всі інші компоненти залишаються в осаді.

Тема 4: «СПЛАВИ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ»

План

1. Способи одержання сплавів. Класифікація сплавів за характером (структурою і властивостями) продукту сплавлення.
 - 1.1. Тверді розчини.
 - 1.2. Механічні суміші.
 - 1.3. Інтерметалічні сполуки.
2. Класифікація сплавів за основним компонентом. Хімічний склад і деякі назви основних сплавів.
 - 2.1. Сплави на основі заліза.
 - 2.2. Сплави на основі алюмінію і магнію.
 - 2.3. Сплави на основі міді.
 - 2.4. Сплави на основі свинцю.
3. Відношення сплавів до дії розчинників.
4. Визначення типу сплаву безстружковим методом аналізу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. – М.: Химия, 1973. – 584 с.
2. Посыпайко В. И. Аналитическая химия и технический анализ / В. И. Посыпайко, Н. А. Васина. – М.: Высш. школа, 1979. – 384 с.
3. Годовская К. И., Технический анализ / К. И. Годовская, Л. В. Рябина, Г. Ю. Новик, М. М. Гернер. – М.: Высшая школа, 1979. – 464 с.
4. Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка. – М.: Химия, 1985. – 730 с.
5. Перельман В. И. Краткий справочник химика / В. И. Перельман. – М. – Л.: Химия, 1958. – 620 с.
6. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

ВСТУП

Поряд з цінними якостями: високою електропровідністю (Ag, Cu, Al), пластичністю (Au, Cu, Al) метали володіють деякими небажаними властивостями. Так, наприклад, мідь і алюміній – м'які, легко деформуються і, таким чином, є малоприсадибними для виготовлення з них різних предметів. Тому метали в чистому вигляді використовують рідше ніж сплави.

Сплавами називають системи, які складаються з двох і більше металів, а також металів і неметалів, що мають кристалічний стан і металевий зв'язок. Оскільки хімічний зв'язок у сплавах в основному металевий, вони мають загальні властивості металів: блиск, електропровідність, теплопровідність та ін. Якщо в результаті сплавлення виникають іонні та ковалентні зв'язки і цілком відсутні нелокалізовані електрони, то утворюються неорганічні сполуки, які не є сплавами. До складу деяких сплавів входять неметали, так, наприклад, чавуни і сталі містять Карбон, Силіцій, Сульфур, Фосфор.

Властивості сплавів найрізноманітніші і відрізняються від властивостей вихідних компонентів. Часто навіть незначне введення іншого компонента приводить до різкої зміни властивостей вихідного металу (твердості, електропровідності, пластичності). Сплав золота із сріблом характеризується великою твердістю, у той час як самі ці метали м'які.

Для вивчення природи і властивостей сплавів застосовують три основні методи: фізико-хімічний аналіз; металографію – мікроскопічне вивчення травлених полірованих поверхонь; рентгенівський аналіз.

1. Способи одержання сплавів. Класифікація сплавів за характером (структурою і властивостями) продукту сплавлення

Сплави одержують переважно змішуванням металів у розплавленому стані. При охолодженні вони тверднуть. При цьому можливе утворення таких типів сплавів: тверді розчини, механічні суміші, інтерметалічні сполуки.

1.1. Тверді розчини

Кристали твердих розчинів однорідні, вони містять атоми обох металів. Тверді розчини утворюють метали, що мають близькі хімічні властивості, які кристалізуються в однотипних решітках і мають близькі металеві радіуси. Наприклад, Ag-Cu, Cu-Ni, Ag-Au та інші. Тверді розчини характеризуються більш високою міцністю, у порівнянні з чистими металами, твердістю і хімічною стійкістю. Вони пластичні і добре проводять електричний струм.

1.2. Механічні суміші

Розплавлені метали, що утворюють механічні суміші, змішуються між собою в будь-яких співвідношеннях, однак при охолодженні утворюється маса, що складається із дрібних кристаликів кожного з металів. Це характерно для сплавів Pb-Sb, Bi-Cd, Ag-Pb та ін.

1.3. Інтерметалічні сполуки

Метали, що сплаваються, можуть взаємодіяти один з одним, утворюючи хімічні сполуки – інтерметалічні сполуки (інтерметаліди), наприклад, латуні (CuZn , CuZn_3 , CuZn_2), бронзи. Правила стехіометричної валентності не поширюються на інтерметаліди. Вони мають складну щільнозапаковану структуру, відмінну від структур вихідних компонентів. Більшість інтерметалічних сполук мають змінний склад. Інтерметаліди мають гіршу електро- і теплопровідність ніж чисті

метали, але є більш твердими і мають вищі температури плавлення. Інтерметаліди розглядають як сполуки зі змішаним хімічним зв'язком: металевим, ковалентним, іонним. Частка того чи іншого типу зв'язку в різних інтерметалідах змінюється в широких межах, але металічний зв'язок переважає. Більшість інтерметалідів відрізняються хімічною стійкістю, мають своєрідні механічні властивості. При звичайних умовах вони тверді і крихкі, а при температурах, близьких до температури плавлення, набувають пластичності через зростання частки металевого зв'язку. При звичайних умовах інтерметаліди можуть бути провідниками чи напівпровідниками.

Крім методу одержання сплавів шляхом змішування розплавів металів з наступним охолодженням, є ще спосіб одержання сплавів методом порошкової металургії. Суміш металів у вигляді порошоків пресується при високому тиску і спікається при високій температурі у відновному середовищі. Таким шляхом одержують надтверді сплави.

2. Класифікація сплавів за основним компонентом.

Хімічний склад і деякі назви основних сплавів

Здебільшого в сплавах розрізняють основу, тобто метал, що переважає в даному сплаві, і домішки (технічні, легуючі). Легуючі «домішки» – спеціальні компоненти, які вводяться в сплав для поліпшення його властивостей.

В залежності від основи сплави поділяють на:

- а) сплави заліза (чорні сплави);
- б) сплави міді (кольорові сплави);
- в) сплави алюмінію і магнію (легкі кольорові сплави);
- г) сплави свинцю (важкі кольорові сплави);
- д) сплави благородних металів. (До благородних металів відносять срібло, золото і платинові метали: рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платину).

У кожній групі* сплави близькі по елементному складу, але відрізняються кількісним співвідношенням компонентів.

2.1. Сплави на основі заліза

До сплавів на основі заліза** відносяться чавуни, сталі і феросплави.

Чавуни і сталі являють собою сплави заліза з вуглецем і деякими іншими домішками (Mn, P, S, Si, Cr та інші). Чавуни і сталі відрізняються за вмістом вуглецю. Сталь не може містити понад 1,7% вуглецю, чавун здебільшого містить від 1,7 до 4% вуглецю. Чавун твердий, але крихкий і не піддається ковці чи прокатці. Для поліпшення властивостей чавуну його легують Хромом, Манганом, Молібденом, Вольфрамом та іншими елементами.

Леговані сталі відрізняються від простих наявністю спеціальних домішок (Титан, Вольфрам, Молібден), що вводяться в сталь у визначених концентраціях з метою зміни властивостей сталі. Так введення в сталь Cr, Mn, Ni дає можливість одержати нержавіючу сталь. Ніобій вводиться в нержавіючу сталь для попередження міжкристалічної корозії, Вольфрам збільшує твердість сталі, Молібден додає пластичності і в'язкості.

В залежності від кількісного вмісту леуючих елементів розрізняють сталі низьколеговані (до 2,5% леуючих домішок), середньолеговані (2,5–10% леуючих домішок) і високолеговані (із вмістом леуючих елементів понад 10%) (табл. 1).

* В техніці прийнято до кольорових металів відносити всі метали, крім заліза і благородних металів. Аналогічно класифікують і сплави.

** Густина сплавів на основі заліза складає 8 г/см^3

Таблиця 1

Хімічний склад деяких сталей

Марка сталі	Склад, %										
	C	Si	Mn	Ar	Ni	Cu	P	S	Ti	Mo, V	W
25Л Гр.1	0,22– 0,30	0,20– 0,42	0,35– 0,75	0,30	0,30	0,30	0,035	0,035	–	–	–
30Л Гр.1	0,27– 0,35	0,20– 0,42	0,40– 0,90	0,30	0,30	0,30	0,035	0,035	–	–	–
40X	0,36– 0,44	0,12– 0,37	0,50– 0,80	0,80– 1,10	0,25	0,20	0,035	0,035	–	–	–
45X	0,41– 0,49	0,17– 0,37	0,60– 0,80	0,80– 1,10	0,25	0,20	0,035	0,035	–	–	–
35XM	0,32– 0,40	0,17– 0,37	0,40– 0,70	0,80– 1,10	0,25	0,20	0,035	0,035	–	0,15–0,25	–
XI2M	1,45– 1,65	0,15– 0,35	0,15– 0,40	11,0– 12,5	0,35	0,30	0,030	0,030	–	0,40–0,60	0,15– 0,30
0X2IH5T	0,08	0,08	0,08	20–22	4,8–5,8	–	0,035	0,025	0,30–0,60	–	–
X17H13M2T	0,10	0,80	1,0–2,0	16–18	12–14	–	0,035	0,020	0,30–0,60	1,80– 2,50	–

Крім легуючих компонентів у чавуни і сталі входять технічні домішки (S, P, Si, O₂, H₂, N₂ та інші), що потрапляють у сплави із шихтових* матеріалів.

Деякі з них погіршують якість сплаву. Так Фосфор знижує в'язкість, Сульфур погіршує механічні властивості. Тому вміст таких домішок у сплавах строго лімітується. Хімічний склад деяких видів сталей наведений у таблиці 1.

Із чорних сплавів в окрему групу виділяють феросплави - сплави заліза з іншими елементами (Si, Cr, Mo, W). Феросплави відрізняються підвищеним вмістом легуючих елементів (феро-хром, феросиліцій, феромолібден) (табл. 2).

Таблиця 2

Хімічний склад деяких феросплавів

Назва сплаву	Склад, %							
	Si	C	Mn	Cr	P	S	Mo	Cu
Феро-сіліцій	43-95	0,1-0,7	0,5-0,8	0,2-0,5	0,04-0,05	0,04	-	-
Феро-хром	1-5	0,02- 3,0		60-65	0,02-0,1	0,03-0,04	-	-
Феро-молібден	1-2	0,1- 0,2			0,1-0,2	0,1-0,2	55	0,8-2,5

* Шихта – суміш матеріалів, що підлягає переробці в металургічних, хімічних та інших агрегатах. Наприклад, при плавленні чавуну шихтою виступає суміш руди з флюсами і коксом, яку поміщують в доменну піч.

2.2. Сплави на основі алюмінію і магнію

Сплави на основі алюмінію і магнію відносяться до легких сплавів, густина яких складає 1,8–2,7 г/см³. Легуючими елементами в них є Цинк, Купрум, Манган, Нікель, Станум, Силіцій та інші. Легуючі домішки в основному поліпшують механічні властивості. Із сплавів на основі алюмінію найбільш відомі:

дуралюмін (містить 93% Al, 4–5% Cu, 0,5–1% Mg, 1% Si, 0,5–1% Mn).

За твердістю схожий до сталі;

силумін (85–90% Al та 10–15% Si). Для силуміну характерний високий вміст Силіцію. Сплав міцний, хімічно стійкий;

купроалюмін (92–98% Al та 8–12% Cu). Для купроалюміна характерний високий вміст Купруму, використовується для виробництва монет;

магналій (містить до 10% Mg, 88% Al, 0,5% Mn).

Сплави на основі магнію найбільш легкі з усіх сплавів, які використовуються у техніці. Вони містять алюміній (до 11%), цинк (до 4%), манган (до 2,5%). Як легуючі елементи можуть бути також використані Li, Be, Ca, Ce, Ti та інші. Із сплавів на основі магнію найбільш відомий сплав **електрон**, він містить: Mg >80%, Al 10–2%, Zn 6–1 %, Mn 0,2–0,05%.

Сплави на основі алюмінію і магнію широко використовуються в авіаційній техніці, автомобіле- і суднобудуванні.

2.3. Сплави на основі міді

До сплавів на основі міді відносять латуні і бронзи.

Латунь являє собою сплав міді з цинком, вміст цинку до 35–40%. Латунь застосовується для виготовлення деталей машин, предметів домашнього побуту.

Бронзи – сплави на основі міді, у яких основним легуючим елементом є будь-який метал, крім цинку. В залежності від основного легуючого елемента бронзи поділяються на:

Бронзи	Основні легуючі елементи
олов'яно-свинцеві	Sn, Pb
свинцеві	Pb
алюмінієві	Al
алюмінієво-залізні бронзи з домішками нікелю і мангану	Al, Fe, Ni, Mn
кремній-манганові	Si, Mn
олов'яно-фосфатні	Sn, P

Бронзи володіють цінними механічними властивостями, тому їх використовують для виготовлення відповідних деталей у машинобудуванні.

2.4. Сплави на основі свинцю

Із сплавів на основі свинцю найбільше значення мають такі:

а) антифрикційні підшипникові сплави – сплави свинцю, олова, сурьми та міді. Ці сплави призначені для зменшення тертя в підшипниках і зносу частин, що труться. Вони отримали назву баббіти – на честь винахідника Баббіта, який у 1893 році запропонував такий сплав для заливки підшипників. На сьогоднішній день існує багато різних марок баббітів;

б) кабельні сплави (Pb, Te, Cd, Sb, Sn, Cu);

в) типографські сплави (Pb, Sb, Sn, As, Cu та інші).

Сплави на основі свинцю відносять до важких сплавів, густина їх від 8,5 до 11,5 г/см³.

Назви та хімічний склад деяких сплавів наведені в таблиці 3. В таблиці наведені середні значення вмісту (в %) основних елементів, що входять до складу деяких сплавів.

Таблиця 3

Назви і хімічний склад деяких сплавів

Альдрей	Al, Mg 0,3-0,5, Si 0,4-0,7
Алюмель	Ni 95, Mn 2, Al 2, Si 1, Fe 0,5
Амальгами	Сплави Hg
Арнда сплав	Cu ~ 60, Mg 40
Бронзи	Сплави міді (Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Si)
Вуда сплав	Bi 50, Pb 25, Sn 12,5, Cd 12,5
Гартблей	Pb > 75, Sb до 25
Деварда сплав	Cu 50, Al 45, Zn 5
Дуралюмін	Al > 90, Cu 4, Mg 0,5, Mn 0,5
Інвар	Fe 64, Ni 36
Ковар	Fe 54, Ni 28, Co 18
Константан	Cu 59, Ni 40, Mn 1
Копель	Cu 55, Ni 44
Латуні	Cu > 50, Zn
Магналій	Al 88, Mg 6-8, Mn 0,5
Манганін	Cu > 85, Mn 12, Ni 2-4
Мельхіор	Cu > 80, Ni 18-20
Монда сплав	Ni 70, Cu 26, Mn 4
Монель-метал	Ni 65-70, Cu 25-30, Fe 2, Mn 1,5
Нейзильбер	Cu > 65, Ni 15, Zn 20
Нікелін	Cu 67, Ni 32, Mn 1
Ніхром	Ni > 60, Cr < 30, Fe < 25 Mn < 4
Н'ютона сплав	Bi 50, Sn 19, Pb 31
Пермалой	Ni 78, Fe
Платиніт	Ni 46, Fe
Розе сплав	Bi 50, Pb 25, Sn 25
Силікокальцій	Fe, Ca (>23), Si < 85, Al 1,5-3
Силумін (альпакс)	Al > 85, Si 11-13,5
Сталь	Сплав Fe с содерж. C < 2,0

вуглецева	Fe, C 0,005-2,0 Mn 0,1–1,0, Si 0,0-0,5 P 0,002–0,3, S 0,002–0,20
легована (див. Примітку)	Fe, C, P, S, Mn, Si, леговані (спеціально введені) елементи (Cr, Ni, Mo, V, Co, W та ін.)
Термосилід	Fe, Si 15, Mn, P, S
Типографський метал	Pb > 65, Sb до 25, Sn до 10, Cu 0 – 2
Топак	Cu > 80, Zn
Третник	Pb ¹ / ₃ , Sn ² / ₃
Ферніко	Fe, Ni 20 – 30, Co 20 – 40
Ферросиліцій	Fe, Si до 95
Фехраль	Fe > 80, Cr 12 – 15, Al 3,0 – 4,5
Хастеллой	Ni, Mo 8–30, Fe 4–28, C < 0,15 та ін.
Хромаль	Fe > 60, Cr 30, Al 5
Хромель	Ni > 80, Cr до 20
Чавун	Сплав Fe із вмістом C > 2,0
простий	Fe, C 2,5–4,5, Mn 0,2–1,5, Si 0,5–4,0 P 0,01–2,0, S 0,002–0,2
спеціальний	Fe, C, P, S, Mn, Si, різні елементи (Ni, Cr та ін.)
Електрон	Mg > 80, Al 10–2, Zn 6–1, Mn 0,2– 0,05

Примітка 1. Масова частка основних складових у сплаві позначається цифрами після хімічних знаків елементів. Десяткові знаки наводяться тільки для елементів, вміст яких у сплаві менше 1 %.

Примітка 2. В машинобудуванні широко застосовуються леговані сталі, тобто сталі, що містять крім Карбону інші спеціально введені елементи (Cr, Ni, Mo, V і ін.). Для виготовлення хімічної апаратури особливо важливе значення мають нержавіючі і кислотостійкі (хромисті, хромонікелеві, хромонікельмолібденові і ін.), а також окалиностійкі і жароміцні леговані сталі.

Під час маркування легованих сталей легуючі елементи позначають наступними буквами:

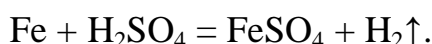
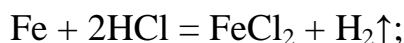
Алюміній Ю	Кремній С	Ніобій Б
Ванадій Ф	Манган Г	Титан Т
Вольфрам В	Молібден М	Хром Х
Кобальт К	Нікель Н	

Буквенні позначення елементів розташовуються в позначенні марки сталі в порядку зменшення їх вмісту у сталі.

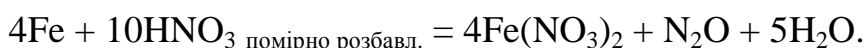
3. Відношення сплавів до дії розчинників

Відношення сплавів до дії розчинників у більшості випадків визначається властивостями основного компонента.

Сплави на основі заліза, як і саме залізо, яке розташоване в ряду напруг металів зліва від водню, як правило, розчиняються у розведених і концентрованих HCl, а також у розведених H₂SO₄ і HNO₃.



Продуктами розчинення сплавів заліза в HNO₃ можуть бути: N₂, NH₄⁺, N₂O, NO і NO₂ в залежності від концентрації HNO₃, наприклад:



Концентрована HNO₃ на холоді пасивує залізо.

Концентрована сульфатна кислота на холоді не розчиняє залізо. Для розчинення деяких сплавів заліза необхідне кип'ятіння з «царською горілкою» або іншими сумішами кислот, а іноді навіть сплавлення з відповідними плавнями, наприклад з Na₂O₂ або NaOH. Сплавлення ведуть у нікелевих тиглях.

Якщо сплав розчиняється у розбавлених HCl або H₂SO₄, але залишається осад карбідів деяких металів (Cr, W, V, Mo і ін.), то для переведення карбідів у розчин їх необхідно окислити. Окисник (HNO₃, (NH₄)₂S₂O₈) необхідно додавати тільки після того, як процес розчинення основи вже закінчений (про що можна судити по припиненню виділення водню), інакше залізо буде пасивуватися окисником і розчинення його припиняється або уповільнюється. Склад і деякі характеристики найважливіших типів сплавів наведені у таблиці 4.

Таблиця 4

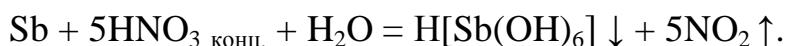
Склад і деякі характеристики найважливіших типів сплавів

Тип сплаву	Назва	Основа	Склад	Колір	Густина, г/см ³	Розчинник
Сплав заліза (чорні сплави)	Чавуни, сталі, феросплави,	Залізо	Fe, Mn, Ni, Cr, V, Co, Mo, Cu, W, Al, Ti (C, P, Si, S)	Темно-сірий (сталевий), іноді чорний	~ 8	H ₂ SO ₄ , HCl, HCl + HNO ₃ і ін.
Сплави міді (кольорові сплави)	Бронзи, латуні, мельхіор, нейзильбер	Мідь	Cu, Sn, Zn, Pb, Cd, Sb, Al, Mn, Fe, Ni, (P)	Золотистий, жовтий, сріблясто-білий	7–9	HNO ₃
Сплави алюмінію і магнію (легкі сплави)	Дюралюміній, магналій і т.д.	Алюміній, магній	Al, Mg, Ca, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn, Sn (Cd, Si)	Сріблясто-білий	1,8–2,7	NaOH, HCl, H ₂ SO ₄
Сплави свинцю (важкі сплави)	Бабіти, припої, типографський метал	Свинець, олово	Pb, Sn, Cu, Fe, Cd, Zn, Sb (Ca, Na)	Сірий, синювато- сірий, сріблясто-білий	8,5–11,5	HNO ₃

Сплави на основі міді, як і сама мідь, що стоїть в ряду напруг металів праворуч від водню, в розведених HCl і H₂SO₄ нерозчинні. Концентрована і розбавлена HNO₃ (при нагріванні) легко розчиняє сплави міді.



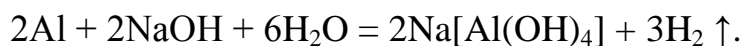
Під час розчинення у концентрованій HNO₃ олово і сурьма, що входять до складу сплавів міді, утворюють β-олов'яну і гексагідроксосурьмяну кислоти, що випадають у вигляді білого осаду.



Осад розчиняється у гарячій концентрованій HCl, що можна використовувати для виявлення у розчині іонів Стануму і Стибію. Ще краще розчиняти подібні сплави в «царській горілці», при цьому зразу утворюються розчинні хлоридні комплекси Стануму і Стибію:



Сплави на основі алюмінію і магнію добре розчинні у кислотах (HCl і H₂SO₄). Крім того, сплави алюмінію, як і сам алюміній, добре розчинні у KOH і NaOH:



У розчинах лугів також розчиняються цинк, олово і кремній. Інші компоненти сплаву, після дії лугу, залишаються в осаді у вигляді вільних металів або гідроксидів. Цей осад рекомендується розчиняти в HNO₃, так як він може містити мідь.

Сплави на основі свинцю погано розчинні у розведених HCl і H₂SO₄, так як утворюються малорозчинні солі PbCl₂ і PbSO₄. Тому для

розчинення свинцевих сплавів застосовують HNO_3 і реакцію проводять за нагрівання:



Олово і сурьма, що входять до складу сплаву, переходять в осад у вигляді H_2SnO_3 і HSbO_3 .

4. Визначення типу сплаву безстружковим методом аналізу

Для переведення сплаву у розчин зазвичай беруть стружку сплаву, що отримана шляхом свердління зразка. Але такий спосіб приготування проби для аналізу неприпустимий, коли мова йде про аналітичну характеристику якого-небудь готового виробу (інструмента, деталі виробу та ін.). Отримання проби у вигляді стружки зробить цей предмет непридатним для подальшого використання. У цьому випадку застосовують запропонований М. О. Тананаєвим метод аналізу без отримання стружки (безстружковий метод аналізу).

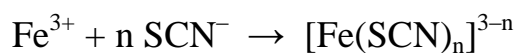
На поверхню деталі, що очищена від бруду і жиру і протерта наждачним папером, наносять кілька крапель HNO_3 (1:1), промивають водою і витирають насухо. Таким чином видаляють оксидну плівку з поверхні сплаву.

На очищену поверхню поміщають 2 краплі HNO_3 (1:1). Коли реакція (виділення пухирців газу) припиниться, розчин, що утворився на поверхні металу, розводять 2 краплями води і переносять за допомогою піпетки у пробірку. Розведення водою повторюють ще два рази, розтираючи воду по плямі кінчиком піпетки. Обидва рази рідину збирають і переносять у пробірку.

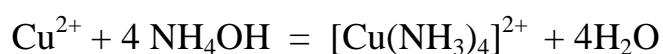
Для визначення типу сплаву спочатку визначають колір і густину сплаву (див. табл. 4). Густину сплаву визначають лише зовнішньо. Наприклад, якщо сплав покласти на долоню, можна визначити легкий він

чи важкий. Потім проводять якісну реакцію на основний компонент сплаву.

Для визначення феруму(III) використовують реакцію його з NH_4SCN або KSCN . Інтенсивне криваво-червоне забарвлення вказує на сплав заліза:



Для визначення купруму(II) використовують реакцію $\text{Cu}(\text{II})$ з надлишком концентрованого розчину NH_4OH . Інтенсивне синє забарвлення внаслідок утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ вказує на сплав міді:



Виявлення іону Al^{3+} проводять у слабкокислому середовищі дією алізарину. Для кращої коагуляції рожевого осаду розчин необхідно нагріти. Реакцію можна виконувати крапельним методом з використанням підстилки з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, з яким катіони, що заважають реакції, дають малорозчинні гексаціаноферати(II) і залишаються в центрі плями. Іони Al^{3+} , що не осаджуються $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, дифундують на периферію плями і можуть бути виявлені дією алізарину у присутності NH_4OH (пляму обробляють газоподібним амоніаком, помістивши папір над отвором склянки з концентрованим розчином амоніаку).

Іони Al^{3+} можна також виявити дією 8-оксихіноліну (5% спиртового розчину) при $\text{pH} \approx 5$ (на відміну від Mg^{2+} , який відкривають 8-оксихіноліном при $\text{pH} \approx 9$). Утворюється зеленувато-жовтий кристалічний осад алюміній оксихіноліату, який розчиняється у мінеральних кислотах.

Виявлення Pb^{2+} -іонів проводять дією 2 н. розчину H_2SO_4 . Рясний білий осад вказує на сплав свинцю. Виявлення плюмбум(II)-іонів можна також провести з KI , який дає з Pb^{2+} жовтий осад PbI_2 . Отримавши осад, добавляють у пробірку 2н. розчин CH_3COOH і нагрівають. Осад PbI_2 розчиняється. Якщо помістити пробірку у холодну воду PbI_2 знову випадає у вигляді блискучих золотистих кристалів.

Під час виконання якісних реакцій на основний компонент сплаву необхідно звертати увагу на інтенсивність забарвлення або на кількість осаду, що випадає. Наприклад, залізо присутнє не тільки у чорних, але й в інших сплавах. Проте тільки під час аналізу сплавів на основі заліза забарвлення при дії NH_4SCN стає інтенсивне, криваво-червоне; у разі інших сплавів забарвлення буде слабкіше, блідо-червоне.

Якщо на основі проведених спостережень не можна дійти до певного висновку відносно типу сплаву (що може бути, якщо досліджується сплав, що не підходить під дану класифікацію), необхідно взяти крупинку або стружку сплаву, підібрати підходящий розчинник і аналізувати отриманий розчин на катіони, застосовуючи систематичний хід аналізу.

Наближені значення коефіцієнтів активності
при різній іонній силі розчину

Іонна сила	Коефіцієнти активності іонів			
	одно-зарядних	двох-зарядних	трьох-зарядних	чотирьох-зарядних
$1 \cdot 10^{-4}$	0,990	0,950	0,900	0,830
$2 \cdot 10^{-4}$	0,980	0,940	0,870	0,770
$5 \cdot 10^{-4}$	0,975	0,900	0,800	0,670
$1 \cdot 10^{-3}$	0,960	0,860	0,730	0,560
$2 \cdot 10^{-3}$	0,950	0,810	0,645	0,455
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,945	0,805	0,640	0,450
$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,920	0,720	0,510	0,300
$1 \cdot 10^{-2}$	0,890	0,630	0,390	0,190
$2 \cdot 10^{-2}$	0,870	0,570	0,320	0,150
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,855	0,550	0,280	0,120
$5 \cdot 10^{-2}$	0,810	0,450	0,240	0,100
0,1	0,780	0,370	0,180	0,060
0,2	0,700	0,240	0,080	0,030
0,3	0,660	–	–	–
0,5	0,620	–	–	–

Константи іонізації найважливіших кислот і основ

Назва кислоти	Формула	Константи іонізації, K_a	pK_a
Ацетатна (етанова)	CH_3COOH	K $1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Етилендіамінтетраацетатна	H_4Y (EDTA)	K_1 $1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
		K_2 $2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
		K_3 $6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
		K_4 $5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Карбонатна	H_2CO_3	K_1 $4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		K_2 $4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Нітритна (нітратна(III))	HNO_2	K $5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Оксалатна (щавлева)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1 $5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		K_2 $5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Сульфатна(IV) (сульфітна)	H_2SO_3	K_1 $1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		K_2 $6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20

Сульфатна(VI)	H_2SO_4	K_2 $1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфідна	H_2S	K_1 $1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		K_2 $2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Тартратна (винна)	$H_2C_4H_4O_6$	K_1 $9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		K_2 $4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Тетраборатна	$H_2B_4O_7$	K_1 $1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2 $2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Флуоридна	HF	K $6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Форміатна (метанова)	HCOOH	K $1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Фосфатна(V)	H_3PO_4	K_1 $7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		K_2 $6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		K_3 $5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Ціанідна	HCN	K $5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Янтарна (бурштинова)	$H_2C_4H_4O_4$	K_1 $1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
		K_2 $2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63
Назва основи	Формула	Константи іонізації, K_b	pK_b
Амоній гідроксид	$NH_3 \cdot H_2O$	K $1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Аргентум(I) гідроксид	AgOH	K $5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Барій дигідроксид	$Ba(OH)_2$	K_2 $2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальцій дигідроксид	$Ca(OH)_2$	K_2 $4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40

Додаток 4

Добутки розчинності (ДР) деяких малорозчинних у воді сполук (25 °С)

Сполука	Назва сполуки	ДР
1	2	3
AgBr	Аргентум бромід	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCH ₃ COO	Аргентум ацетат (етаноат)	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ CO ₃	Аргентум карбонат	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	Діаргентум оксалат	$3,5 \cdot 10^{-11}$

AgCl	Аргентум хлорид	$1,78 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	Діаргентум хромат(VI)	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	Діаргентум дихромат(VI)	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	Аргентум йодид	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag ₃ PO ₄	Аргентум фосфат(V)	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ S	Діаргентум сульфід	$6,3 \cdot 10^{-50}$
AgSCN	Аргентум тіоціанат	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ SO ₃	Аргентум сульфат(IV)	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ SO ₄	Аргентум сульфат(VI)	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ¹⁻) (AlOH ²⁺ , 2OH ¹⁻) (H ¹⁺ , AlO ₂ ¹⁻)	Алюміній тригідроксид	$3,2 \cdot 10^{-34}$ $3,2 \cdot 10^{-25}$ $1,6 \cdot 10^{-13}$
AlPO ₄	Алюміній фосфат(V)	$5,75 \cdot 10^{-19}$
Ba(OH) ₂	Барій дигідроксид	$5,0 \cdot 10^{-3}$
BaCO ₃	Барій карбонат	$4,0 \cdot 10^{-10}$
BaC ₂ O ₄	Барій оксалат	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	Барій хромат(VI)	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Трибарій дифосфат(V)	$6,0 \cdot 10^{-39}$
BaSO ₃	Барій сульфат(IV)	$8,0 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	Барій сульфат(VI)	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BiI ₃	Бісмут(III) йодид	$8,1 \cdot 10^{-19}$
BiOCl (BiO ¹⁺ , Cl ¹⁻)	Бісмут(III) оксид хлорид	$7,0 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	Кальцій карбонат	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	Кальцій оксалат	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaCrO ₄	Кальцій хромат(VI)	$7,1 \cdot 10^{-4}$
CaF ₂	Кальцій дифлуорид	$4,0 \cdot 10^{-11}$
CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ₄ ²⁻)	Кальцій гідрогенфосфат(V)	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Ca(H ₂ PO ₄) (Ca ²⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻)	Кальцій дигідрогенфосфат(V)	$1,0 \cdot 10^{-3}$

продовження додатку 4

1	2	3
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ¹⁻) (CaOH ¹⁺ , OH ¹⁻)	Кальцій дигідроксид	6,5·10 ⁻⁶ 9,1·10 ⁻⁵
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Трикальцій дифосфат(V)	2,0·10 ⁻²⁹
CaSO ₃	Кальцій сульфат(IV)	3,2·10 ⁻⁷
CaSO ₄	Кальцій сульфат(VI)	2,5·10 ⁻⁵
Cd(OH) ₂ (Cd ²⁺ , 2OH ¹⁻) (свіжоосаджений Cd(OH) ₂) (Cd ²⁺ , 2OH ¹⁻) (після старіння Cd(OH) ₂) (H ¹⁺ , HCdO ₂ ²⁻)	Кадмій дигідроксид	2,2·10 ⁻¹⁴ 5,9·10 ⁻¹⁵ 2,0·10 ⁻¹⁹
CdS	Кадмій сульфід	1,6·10 ⁻²⁸
Co(OH) ₂ (блакитний)	Кобальт дигідроксид	6,3·10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₂ (рожевий, свіжоосаджений)		1,6·10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₃	Кобальт тригідроксид	4,0·10 ⁻⁴⁵
Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ¹⁻) (CrOH ²⁺ , 2OH ¹⁻) (H ¹⁺ , H ₂ CrO ₃ ¹⁻)	Хром тригідроксид	6,3·10 ⁻³¹ 7,9·10 ⁻²¹ 4,0·10 ⁻¹⁵
CuCO ₃	Купрум(II) карбонат	2,5·10 ⁻¹⁰
CuCrO ₄	Купрум(II) хромат(VI)	3,6·10 ⁻⁶
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	Купрум(II) гексаціаноферат(II)	1,3·10 ⁻¹⁶
CuI	Купрум(I) йодид	1,1·10 ⁻¹²
Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ¹⁻) (CuOH ⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HCuO ₂ ¹⁻)	Купрум дигідроксид	8,3·10 ⁻²⁰ 8,3·10 ⁻¹² 1,0·10 ⁻¹⁹

продовження додатку 4		
1	2	3
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (малахіт)	Дикупрум дигідроксид карбонат	$1,7 \cdot 10^{-34}$
Cu_2S	Дикупрум сульфід	$2,5 \cdot 10^{-48}$
CuSCN	Купрум(I) тіоціанат	$4,8 \cdot 10^{-15}$
CuS	Купрум(II) сульфід	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeCO_3	Ферум(II) карбонат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^{1-}$) ($\text{FeOH}^{1+}, \text{OH}^{1-}$) ($\text{H}^{1+}, \text{HFeO}_2^{1-}$)	Ферум дигідроксид	$7,2 \cdot 10^{-16}$ $2,2 \cdot 10^{-11}$ $8,0 \cdot 10^{-20}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^{1-}$) (свіжоосаджений) ($\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^{1-}$) (після старіння)	Ферум тригідроксид	$6,3 \cdot 10^{-38}$ $3,2 \cdot 10^{-40}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{Fe}(\text{OH})_2^{1-}, \text{OH}^{1-}$) ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}, 2\text{OH}^{1-}$)	Ферум тригідроксид	$6,8 \cdot 10^{-18}$ $2,0 \cdot 10^{-28}$
FePO_4	Ферум(III) фосфат	$1,3 \cdot 10^{-22}$
FeS	Ферум(II) сульфід	$5,0 \cdot 10^{-18}$
FeS_2 ($\text{Fe}^{2+}, \text{S}_2^{2-}$)	Ферум(II) дисульфід	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Hg_2Cl_2 ($\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Cl}^{1-}$)	Димеркурій дихлорид	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Hg_2CrO_4 ($\text{Hg}_2^{2+}, \text{CrO}_4^{2-}$)	Димеркурій хромат(VI)	$5,0 \cdot 10^{-9}$
Hg_2I_2 ($\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{I}^{1-}$)	Димеркурій дийодид	$4,5 \cdot 10^{-29}$
HgS (чорний) HgS (червоний)	Меркурій(II) сульфід	$1,6 \cdot 10^{-52}$ $4,0 \cdot 10^{-53}$
$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ ($\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{SCN}^{1-}$)	Димеркурій дитіоціанат	$3,0 \cdot 10^{-20}$

продовження додатку 4		
1	2	3
Hg ₂ SO ₄ (Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻)	Димеркурій сульфат(VI)	6,8·10 ⁻⁷
K ₃ [Co(NO ₂) ₆] (3K ¹⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Калій гексанітрокобальтат(III)	4,3·10 ⁻¹⁰
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] (2K ¹⁺ , Na ¹⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Дикалій натрій гексанітрокобальтат(III)	2,2·10 ⁻¹¹
MgNH ₄ PO ₄	Амоній магній фосфат(V)	2,5·10 ⁻¹³
Mg(OH) ₂ (свіжоосаджений) Mg(OH) ₂ (Mg ²⁺ , 2OH ¹⁻) (MgOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (після старіння)	Магній дигідроксид	6,0·10 ⁻¹⁰ 7,1·10 ⁻¹² 2,6·10 ⁻⁹
Mg ₃ (PO ₄) ₂	Тримагній дифосфат	1,0·10 ⁻¹³
MgCO ₃	Магній карбонат	2,1·10 ⁻⁵
MnCO ₃	Манган карбонат	1,8·10 ⁻¹¹
Mn(OH) ₂ (Mn ²⁺ , 2OH ¹⁻) (MnOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HMnO ₂ ¹⁻)	Манган дигідроксид	1,9·10 ⁻¹³ 4,9·10 ⁻¹⁰ 1,0·10 ⁻¹⁹
MnS (тілесного кольору) MnS (зелений)	Манган(II) сульфід	2,5·10 ⁻¹⁰ 2,5·10 ⁻¹³
(NH ₄) ₃ [Co(NO ₂) ₆] (3NH ₄ ⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Амоній гексанітрокобаль- тат(III)	7,6·10 ⁻⁶
Na[Sb(OH) ₆] (Na ¹⁺ , [Sb(OH) ₆] ¹⁻)	Натрій гексагідроксо- стибат(VI)	4,8·10 ⁻⁸
Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	Нікель(II) диметилглюксимат	2,3·10 ⁻²⁵
NiCO ₃	Нікель(II) карбонат	1,3·10 ⁻⁷
Ni(OH) ₂ (свіжоодрержаний) Ni(OH) ₂ (після старіння)	Нікель дигідроксид	2,0·10 ⁻¹⁵ 6,3·10 ⁻¹⁸

продовження додатку 4		
1	2	3
NiS α	Нікель(II) сульфід	$3,2 \cdot 10^{-19}$
NiS β		$1,0 \cdot 10^{-24}$
NiS γ		$2,0 \cdot 10^{-26}$
PbCO ₃	Плюмбум(II) карбонат	$7,5 \cdot 10^{-15}$
PbCl ₂	Плюмбум дихлорид	$1,6 \cdot 10^{-5}$
PbCrO ₄	Плюмбум(II) хромат(VI)	$1,8 \cdot 10^{-14}$
PbI ₂	Плюмбум дийодид	$1,1 \cdot 10^{-9}$
PbO ₂ (Pb ⁴⁺ , 4OH ¹⁻)	Плюмбум диоксид	$3,0 \cdot 10^{-66}$
Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ¹⁻) (жовтий) (Pb ²⁺ , 2OH ⁻) (червоний) (PbOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HPbO ₂ ¹⁻)	Плюмбум дигідроксид	$7,9 \cdot 10^{-16}$ $5,0 \cdot 10^{-16}$ $1,0 \cdot 10^{-9}$ $3,2 \cdot 10^{-16}$
Pb ₂ (OH) ₂ CO ₃	Диплюмбум дигідроксид Карбонат	$3,5 \cdot 10^{-46}$
Pb ₃ (PO ₄) ₂	Триплюмбум дифосфат(V)	$7,9 \cdot 10^{-43}$
PbS	Плюмбум(II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-27}$
PbSO ₄	Плюмбум(II) сульфат(VI)	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Sn(OH) ₂ (Sn ²⁺ , 2OH ¹⁻) (SnOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HSnO ₂ ¹⁻)	Станум дигідроксид	$6,3 \cdot 10^{-27}$ $2,5 \cdot 10^{-16}$ $1,3 \cdot 10^{-15}$
Sn(OH) ₄	Станум тетрагідроксид	$1,0 \cdot 10^{-57}$
SnS	Станум(II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-27}$
SrCO ₃	Стронцій карбонат	$1,1 \cdot 10^{-10}$
SrC ₂ O ₄	Стронцій оксалат	$1,6 \cdot 10^{-7}$
SrCrO ₄	Стронцій хромат(VI)	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Sr(OH) ₂	Стронцій дигідроксид	$3,2 \cdot 10^{-4}$

продовження додатку 4

1	2	3
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	Тристронцій дифосфат(V)	$1,0 \cdot 10^{-31}$
SrSO_4	Стронцій сульфат(VI)	$3,2 \cdot 10^{-7}$
ZnCO_3	Цинк карбонат	$1,45 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Цинк гексаціаноферат(II)	$2,1 \cdot 10^{-16}$
$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (Zn^{2+} , $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$)	Цинк тетратіоціанато-меркурят(II)	$2,2 \cdot 10^{-7}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Zn^{2+} , 2OH^{1-}) (ZnOH^{1+} , OH^{1-})	Цинк дигідроксид	$1,4 \cdot 10^{-17}$ $1,4 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	Трицинк дифосфат	$9,1 \cdot 10^{-33}$
ZnS (сфалерит) ZnS (вюрцит)	Цинк сульфід	$1,6 \cdot 10^{-24}$ $2,5 \cdot 10^{-22}$

Значення загальних констант нестійкості комплексних іонів (20–25 °С)

Комплексо- утворювачі	Іонізація комплексів	Константа нестійкості, K_H
Ag^{1+}	$[Ag(NH_3)_2]^{1+} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2NH_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
	$[AgCl_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2Cl^{1-}$	$9,12 \cdot 10^{-6}$
	$[AgI_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2I^{1-}$	$5,50 \cdot 10^{-12}$
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2S_2O_3^{2-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$
	$[Ag(S_2O_3)]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + S_2O_3^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$
	$[Ag(CN)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2CN^{1-}$	$1,41 \cdot 10^{-20}$
	$[Ag(SCN)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2SCN^{1-}$	$5,88 \cdot 10^{-9}$
	$[Ag(NO_2)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2NO_2^{1-}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Al^{3+}	$[Al(OH)_4]^{1-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 4OH^{1-}$	$1,0 \cdot 10^{-33}$
	$[Al(F_6)]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^{1-}$	$2,14 \cdot 10^{-21}$
	$[Al(SO_4)_2]^{1-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
	$[Al(C_2O_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-17}$
	$[AlEDTA]^{1-} \rightleftharpoons Al^{3+} + EDTA^{4-}$	$7,41 \cdot 10^{-1}$
Cd^{2+}	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
	$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^{1-}$	$1,76 \cdot 10^{-18}$
	$[CdI_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4I^{1-}$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
	$[Cd(S_2O_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2S_2O_3^{2-}$	$3,31 \cdot 10^{-7}$
Co^{2+} Co^{3+}	$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$7,80 \cdot 10^{-6}$
	$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$6,16 \cdot 10^{-36}$
	$[Co(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6CN^{1-}$	$8,13 \cdot 10^{-20}$
	$[Co(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6CN^{1-}$	$1,00 \cdot 10^{-64}$
	$[CoEDTA]^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + EDTA^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-17}$
	$[CoEDTA]^{1-} \rightleftharpoons Co^{3+} + EDTA^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-36}$
Cu^{1+}	$[Cu(NH_3)_2]^{1+} \rightleftharpoons Cu^{1+} + 2NH_3$	$1,36 \cdot 10^{-11}$
	$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftharpoons Cu^{1+} + 4CN^{1-}$	$5,00 \cdot 10^{-31}$

Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^{1-}$ $[\text{CuEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$9,33 \cdot 10^{-13}$ $5,00 \cdot 10^{-11}$ $2,40 \cdot 10^{-6}$ $1,58 \cdot 10^{-19}$
Fe^{2+} Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^{1-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^{1-}$ $[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^{1-}$ $[\text{FeEDTA}]^{1-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-24}$ $1,00 \cdot 10^{-31}$ $7,94 \cdot 10^{-17}$ $7,94 \cdot 10^{-26}$ $6,31 \cdot 10^{-21}$
Hg^{2+}	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3$ $[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^{1-}$ $[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^{1-}$ $[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^{1-}$ $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^{1-}$ $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^{1-}$	$5,20 \cdot 10^{-20}$ $8,50 \cdot 10^{-16}$ $1,00 \cdot 10^{-21}$ $1,48 \cdot 10^{-30}$ $3,09 \cdot 10^{-42}$ $1,70 \cdot 10^{-20}$
Ni^{2+}	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^{1-}$ $[\text{NiEDTA}]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$ $1,00 \cdot 10^{-31}$ $2,40 \cdot 10^{-19}$
Pb^{2+}	$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $[\text{PbEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$ $9,12 \cdot 10^{-19}$
Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^{1-}$ $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^{1-}$ $[\text{ZnEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$ $2,19 \cdot 10^{-15}$ $7,08 \cdot 10^{-9}$ $1,00 \cdot 10^{-10}$ $3,16 \cdot 10^{-17}$

Стандартні електродні потенціали деяких систем у водних розчинах

Рівняння процесу	E° , В
1	2
АРІЕНТУМ	
$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^{1+}$	2,00
АЛЮМІНІЙ	
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,66
АРСЕН	
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^{1-} + 4\text{OH}^{1-}$	-0,710
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
АУРУМ	
$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^{1+}$	1,410
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,500
$\text{Au}^{1+} + e = \text{Au}$	1,680
БІСМУТ	
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{BiO}^{1+} + \text{Na}^{1+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,800
БРОМ	
$2\text{BrO}^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,450
$2\text{BrO}_3^{1-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^{1-}$	0,500
$\text{CrO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^{1-} + 6\text{OH}^{1-}$	0,610
$\text{BrO}^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	0,760
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^{1-}$	1,087
$\text{BrO}_3^{1-} + 6\text{H}^{1+} + 6e = \text{Br}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
$2\text{BrO}_3^{1-} + 12\text{H}^{1+} + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,520
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,600
КАРБОН	
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{HCOOH}$	-0,200
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^{1+} + 4e = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
КАЛЬЦІЙ	
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
КАДМІЙ	
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
КОБАЛЬТ	
$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$	0,460
$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,950

продовження додатку 6	
1	2
ХЛОР	
$2\text{ClO}^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,400
$\text{ClO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^{1-} + 6\text{OH}^-$	0,630
$\text{ClO}^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^{1-} + 2\text{OH}^-$	0,880
$\text{ClO}_4^{1-} + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{ClO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	1,190
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^{1-}$	1,359
$\text{ClO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+} + 8e = \text{Cl}^{1-} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380
$\text{ClO}_3^{1-} + 6\text{H}^{1+} + 6e = \text{Cl}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
ХРОМ	
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,740
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^{1-}$	-0,130
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 3e = \text{CrO}_2^{1-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{1+} + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^{1+} + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
КУПРУМ	
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^{1+}$	0,159
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,640
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$	0,860
ФЛУОР	
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^{1-}$	2,870
ФЕРУМ	
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,473
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,058
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
ГІДРОГЕН	
$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^{1-}$	-2,250
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^{1-}$	-0,828
$2\text{H}^{1+} (10^{-7} M) + 2e = \text{H}_2$	-0,414
$2\text{H}^{1+} + 2e = \text{H}_2$	0,000
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
МЕРКУРІЙ	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,792
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,850
$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,907
ЙОД	
$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^{1-}$	0,536
$\text{I}_3^{1-} + 2e = 3\text{I}^{1-}$	0,545
$\text{IO}_3^{1-} + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,080
$2\text{IO}_3^{1-} + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,190
$2\text{IO}_3^{1-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 + 12\text{OH}^{1-}$	0,210
$\text{IO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^{1-} + 6\text{OH}^{1-}$	0,260

продовження додатку 6	
1	2
МАГНІЙ	
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,370
МАНГАН	
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mn} + 2\text{OH}^{1-}$	-1,550
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,170
$\text{MnO}_4^{1-} + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{MnO}_4^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,600
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230
$\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+} + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510
$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	1,510
$\text{MnO}_4^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257
НІТРОГЕН	
$\text{NO}_2^{1-} + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,460
$\text{NO}_3^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO} + 4\text{OH}^{1-}$	-0,140
$\text{NO}_3^{1-} + 7\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{OH}^{1-}$	-0,120
$\text{NO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	0,010
$2\text{NO}_2^{1-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{N}_2 + 8\text{OH}^{1-}$	0,410
$\text{NO}_3^{1-} + 2\text{H}^{1+} + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,800
$\text{NO}_3^{1-} + 10\text{H}^{1+} + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,870
$\text{NO}_3^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960
$\text{HNO}_2 + \text{H}^{1+} + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,980
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4e = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,290
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^{1+} + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,440
$2\text{NO} + 4\text{H}^{1+} + 4e = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,680
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,770
$\text{NO}_3^{1-} + 3\text{H}^{1+} + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
НІКЕЛЬ	
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,228
ОКСИГЕН	
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2 + 2\text{OH}^{1-}$	0,020
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^{1-}$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
$\text{O}_3 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070
ПЛЮМБУМ	
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO} + 2\text{OH}^{1-}$	0,280
$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}$	0,770
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	1,694

продовження додатку 6	
1	2
СУЛЬФУР	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,930
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^{1-}$	-0,760
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S} + 6\text{OH}^{1-}$	-0,660
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^{1-}$	-0,580
$\text{S} + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$	-0,480
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,090
$\text{S} + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	0,171
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^{1+} + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,310
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{1+} + 6\text{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,360
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,450
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^{1+} + 4\text{e} = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
СТИБІЙ	
$\text{Sb} + 3\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{SbH}_3$	-0,510
$\text{SbO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SbO}_2^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,430
$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e} = \text{Sb}$	0,200
$\text{SbO}_2^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
СТАНУМ	
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^{1-} + 3\text{OH}^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,930
$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Sn} + 4\text{Cl}^{1-}$	-0,190
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,140
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e} = \text{Sn}$	0,010
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,150
ЦИНК	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,764

Валентина Олександрівна Мінаєва
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ: КУРС ЛЕКЦІЙ
(Частина 1)

Навчальний посібник

Підписано до друку 29.08.2013. Формат 60×84/8.

Ум. друк. арк. 10,1. Тираж 300 пр.

Видавець

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м.Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн.117.

Тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,

e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>

Свідоцтво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.

Друк: ФОП Белінська О. Б.

Україна, м. Черкаси, вул. Університетська, 33, оф. 6

Тел/факс: (0472) 33-03-46