

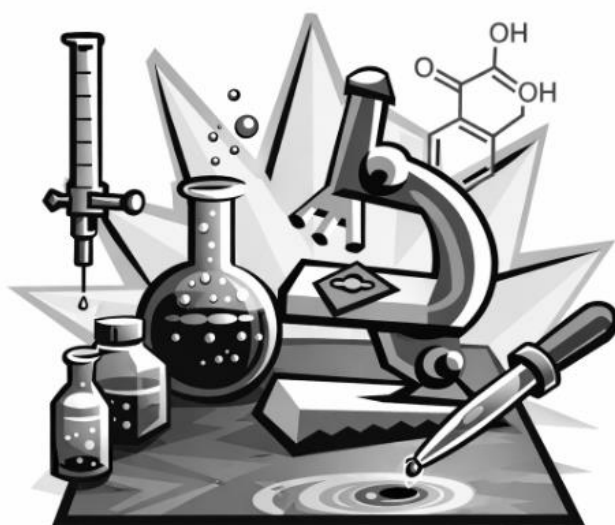
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

Шафорост Ю. А., Мінаєва В. О.

Загальні теоретичні основи аналітичної хімії

(курс лекцій та матеріали для
самостійного опрацювання)

Навчальний посібник



Черкаси – 2025

УДК 543 (073)

Рецензенти:

Ящук Людмила Борисівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології Черкаського державного технологічного університету;

Жабковська Олена Артурівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Загальні теоретичні основи аналітичної хімії (курс лекцій та матеріали для самостійного опрацювання) : навч. посібник / укладачі : Ю. А. Шафорост, В. О. Мінаєва. – Черкаси, 2025. – 216 с. : табл.

ISBN 978-617-8324-65-0

Посібник включає лекційний матеріал з загальних теоретичних основ аналітичній хімії і якісного аналізу, ключові слова і терміни, матеріали для самостійної роботи. 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)

*Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького
(протокол № 4 від 23.10.2025 р.)*

© ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2025

© Ю. А. Шафорост

© В. О. Мінаєва

ISBN 978-617-8324-65-0

© Видавець Цибульська

ЗМІСТ

Передмова	4
Лекція 1. Аналітична хімія як наукова дисципліна. Методи і об'єкти хімічного аналізу	5
Лекція 2. Якісний хімічний аналіз	21
Лекція 3. Загальні теоретичні основи аналітичної хімії	37
Лекція 4. Застосування закону дії мас до процесу йонізації слабких електролітів	50
Лекція 5. Вплив однойменних йонів на зміщення йонних рівноваг. Буферні розчини та їх значення в хімічному аналізі	60
Лекція 6. Рівновага в гетерогенній системі осад – насичений розчин	67
Лекція 7. Гідроліз солей. Амфотерність гідроксидів	83
Лекція 8. Окисно-відновні реакції в аналізі	97
Лекція 9. Комплексні сполуки в аналізі	112
Додаток 1. Матеріали для самостійного опрацювання	124
Тема 1. Теорії кислот і основ	124
Тема 2. Найважливіші окисники та відновники, які використовують в аналізі	138
Тема 3. Основні етапи аналітичного дослідження	169
Тема 4. Сплави. Якісний аналіз сплавів.	188
Додаток 2. Наближені значення коефіцієнтів активності при різній йонній силі розчину	202
Додаток 3. Константи йонізації найважливіших кислот і основ	202
Додаток 4. Добутки розчинності (ДР) деяких малорозчинних у воді сполук (за температури 25 °С)	203
Додаток 5. Значення загальних констант нестійкості комплексних йонів	210
Додаток 6. Таблиця стандартних окисно-відновних потенціалів	212

Передмова

Дане видання є навчальним посібником, який пропонується студентам II курсу вищих навчальних закладів за спеціальністю ЕЗ Хімія 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) представлені детальніше, ніж у підручниках, що, на думку авторів, повинно сприяти кращому засвоєнню навчального матеріалу.

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

При написанні посібника автори дотримувалися правил сучасної хімічної номенклатури та термінології у відповідності з Державним стандартом України (ДСТУ 2439:2018. Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи).

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.

Автори висловлюють глибоку подяку співробітнику кафедри хімії та наноматеріалознавства Р. Л. Галагану, який прочитав весь рукопис і висловив критичні зауваження. Автори вдячні також старшому лаборанту Л. Г. Костелецькій за допомогу в оформленні роботи.

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

ЛЕКЦІЯ 1

Тема «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, про 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.

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, напівмікроаналіз, 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).

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.

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.

Аналітична хімія 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.

За термінологією 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 йони, які входять до складу зразка, називають *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*. У 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.

У електрохімічних методах аналізу вид енергії впливу на хімічні частинки речовини – енергія електрохімічних реакцій у 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*.

У рентгенівських методах аналізу властивості, які визначають, – довжина хвилі і інтенсивність спектральних ліній. Відгук хімічних частинок речовини виникає за рахунок електромагнітних рентгенівських опроміненнь 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 йонів, 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 у 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) У залежності від того, руйнується чи ні об'єкт, що визначають, розрізняють *деструктивний і недеструктивний аналіз*.

5) У 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).

6) У 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 з приблизно 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) У 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 у розчинах (метод «микрої» 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 у 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

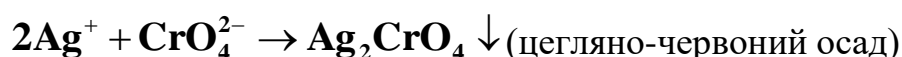
Метод хімічного аналізу – коротке визначення принципів, які покладені в основу аналізу речовини, в тому числі визначення виду і природи енергії, викликаного збуренням хімічних частинок речовини.

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

У 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, виявлення Ag^+ -іонів:



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 і виявлення класифікують по-різному. У 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 та 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 у 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* йон, що визначають, екстрагують у вигляді забарвленого комплексу, наприклад жовто-коричневого комплексу Cu^{2+} з натрій диетилдитіокарбаматом (NaДДТК), 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.

2. 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 у своїй книзі «Хімік – скептик» (1661 р.). Хімічні методи аналізу, створені на науковій основі, в значній мірі сформувався в XVIII – XIX сторіччі. До того часу належать роботи з якісного аналізу Т. У. Бергмана (*шведськ.*), Л. Ж. Тенара (*французьк.*) та інших вчених. 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 органічний 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 йонів і теорію кислот і основ; І. М. Бренстеда (*датський хімік*) і Томаса Мартіна Лаурі (Лоурі) (*англ.*) – авторів протолітичної теорії. В області теорії окисно-відновних реакцій важливу роль зіграв Л. В. Писаржевський.

М. О. Меншуткін у 1871 р. написав першу книгу з аналітичної хімії, яка витримала 16 видань.

Для минулих 150 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 (чехословацький фізико-хімік) отримав Нобелівську премію); хроматографія. За розподільну хроматографію Арчер Джон Пóртер Мартін 1952 з Р. Л. М. Сінгом у 1952 р. удостоєні Нобелівської премії. Створені мікрометоди аналізу – Ф. Прегль (австр.), який 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 йонізації).

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 межі 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, йони, функціональні групи і т.д.) у 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-спектральний метод) – метод аналізу речовини шляхом визначення відношення маси до заряду йона і визначення відносної кількості йонів, отриманих при йонізації 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 0,1 мкм.

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 багатоконпонентного аналізу тощо.

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. У 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, У 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.

У 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 неточним, 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. У Німеччині замість аналітичної хімії часто пишуть „аналітика”, маючи на увазі не сленгову форму, а нову назву, співзвучну, наприклад з такими, як кібернетика, біоніка. Термін „аналітика” уже ввійшов навіть в офіційні 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 змінюється від регіону до регіону і від країни до країни. Наприклад, у 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

У медицині часто буває необхідним аналіз крові, окремих тканин на сліди миш'яку, свинцю, ртуті, ціанідних сполук та інших.

У 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 зросла роль аналітичної хімії в контролі за забрудненнями природнього 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 природнього

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

7. Література з аналітичної хімії

- 1) Навчальна.
- 2) Наукова.
- 3) Монографії.
- 4) Довідники та словники.
- 5) Держстандарти.

7.1. Рекомендована навчальна література з аналітичної хімії

Основна

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч.-метод. посіб. Київ : ЦУЛ, 2002. 524 с.

2. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. Київ : Фітосоціоцентр, 2006. 544 с.

3. Шафорост Ю. А., Мінаєва В. О. Курс лекцій із загальних теоретичних основ аналітичної хімії та матеріали для самостійного опрацювання : навч. посіб. для студ. вищих навч. закл. Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2025. 216 с.

4. Мінаєва В. О., Шафорост Ю. А. Розв'язування задач з аналітичної хімії (Загальні теоретичні основи) : навч.-метод. посіб. для студ. вищих навч. закл. Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2025. 321 с.

5. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Кількісний аналіз. Київ : Фітосоціоцентр, 2005. 491 с.

6. Мінаєва В. О., Шафорост Ю. А., Нінова Т. С. Аналітична хімія. Кількісний хімічний аналіз : Методи гравіметричного і титриметричного аналізу : навч. посіб. для студ. вищих навч. закл. Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2025. 514 с.

7. Мінаєва В. О., Шафорост Ю. А. Тестові завдання з аналітичної хімії : навч.-метод. посіб. для студ. вищих навч. закл. Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2025. 223 с.

8. Сегеда А. С., Галаган Р. Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. Київ : ЦУЛ. Фітосоціоцентр, 2002. 429 с.

9. Шафорост Ю. А., Мінаєва В. О. Робочий зошит з аналітичної хімії. Якісний аналіз : навч.-метод. посіб. для студ. вищих навч. закл. Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2025. 150 с.

10. Шафорост Ю. А., Мінаєва В. О. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз : навч.-метод. посіб. для студ. вищих навч. закл. Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2025. 156 с.

11. Fundamentals of analytical chemistry / D. Skoog, D. West, F. Holler, S. Crouch. 9th ed. Boston : Cengage Learning, 2013. 1072 p.

Допоміжна

12. Аналітична хімія : підручник для вищих навч. закл. / А. С. Алемасова та ін. ; за ред. В. М. Зайцева. Донецьк : ДонНУ, 2009. 415 с.

13. Аналітична хімія. Загальні положення. Рівноваги. Якісний та кількісний аналіз : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / О. І. Юрченко та ін. ; за ред. О. І. Юрченко. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2012. 418 с.

14. Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії : навч. посіб. / О. А. Бугаєвський та ін. ; за заг. ред. О. А. Бугаєвського. Харків : ХНУ, 2003.

15. Аналітична хімія : якісний та кількісний аналіз : навч. конспект лекцій / В. В. Болотов та ін. ; за ред. В. В. Болотова. Вінниця : Нова Книга, 2011. 424 с.

16. Жаровський Ф. Г., Пилипенко А. Т., П'ятницький І. В. Аналітична хімія. 2-ге вид., перероб. і доп. Київ : Вища школа, Головне вид-во, 1982. 544 с.

17. Мінаєва В. О., Бочарнікова В. М., Григоренко Т. А. Математична обробка даних хімічного експерименту : навч. посіб. Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2003. 208 с.

18. Бабко А. К. Кількісний аналіз. Київ : Вища шк., 1974. 351 с.

19. Корнілов М. Ю., Білодід О. І., Голуб О. А. Термінологічний посібник з хімії : для викладачів і вчителів хімії та учнів середніх навчальних закладів. Київ : ІЗМН, 1996. 254 с.

20. Більченко М. М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз : навч. посіб. Суми : Університетська книга, стереотип. вид., 2025. 142 с.

21. Аналітична хімія. Якісний аналіз : практикум для студентів ф-ту хімії та фармації першого (бакалаврського) рівня освіти / Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Гузенко О. М., Хома Р. Є. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. 118 с.

22. Аналітична хімія : навч. посіб. / О. М. Гайдукевич та ін. Харків : Основа, Вид-во НФаУ, 2000. 432 с.

23. Harris D. C. Quantitative chemical analysis. 7th ed. New York : W. H. Freeman and Co, 2007. 828 p.

24. Запорожець О. А., Кеда Т. Є., Смик Н. І. Основи аналітичної хімії. Якісний аналіз катіонів і аніонів. Завдання для самоконтролю : навч. посіб. (для студ. хім. фак.) Київ : 2017. 64 с.

25. Christian G. D., Dasgupta P. K., Schug K. A. Analytical chemistry : 7th ed. New York : John Wiley & Sons, 2014. 850 p.

26. Analytical Chemistry : 1st ed. / Robert Kellner, Matthias Otto, H. Michael Widmer (eds.). Weinheim : Wiley-VCH, 1998. 942 p.

27. Аналітична хімія : навч.-довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов та ін. Харків : НФаУ ; Оригінал, 2012. 320 с.

28. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс аналітичної хімії. Ч. 1. Луцьк : ред. вид. відд. «Вежа» Волин. держ. ун-т ім. Лесі Українки, 2004. 260 с.

29. Бохан Ю. В. Хімічні методи аналізу : теорія та практика : навч. посіб. / Ю. В. Бохан та ін. ; з грифом МОН. Кіровоград : Вид-во ДНУ, 2013. 312 с.

30. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія. Львів : Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2001. 298 с.

31. Зінчук В. К., Гута О. М. Хімічні методи якісного аналізу. Львів : Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2006. 151 с.

32. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу : навч. посіб. / Л. П. Циганок, Т. О. Бубель, А. Б. Вишнікін, О. Ю. Вашкевич; за ред. проф. Л. П. Циганок. Дніпропетровськ : ДНУ ім. О. Гончара, 2014. 252 с. URL: http://library.dnu.dp.ua/Methodichki/analit_chimija.pdf

33. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз : навч. консп. лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік та ін. ; за ред. проф. В. В. Болотова. Вінниця : Нова Книга, 2011. 424 с.

34. Семенишин Д. І., Ларук М. М. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу : навч. посіб. Львів : Вид. Львівської політехніки, 2015. 148 с.

7.2. Держстандарти

1. ДСТУ 2439:2018. Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи. [Чинний від 2019-10-01]. Вид. офіц. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2019. 12 с.

2. ДСТУ 8302:2015. Інформація та документація. Бібліографічне посилання. [Чинний від 1 липня 2016 р.]. Розробник : Державна наукова установа “Книжкова палата України імені Івана Федорова”. 37 с.

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

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 у якісному хімічному аналізі.

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.
 - 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.

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.

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, йонів, 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 поділити на 4 групи:

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

За застосуванням аналітичні реакції класифікують на:

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

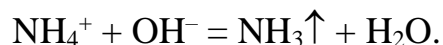
Для виявлення в хімічних методах аналізу застосовують такі аналітичні реакції, які супроводжуються дуже помітними аналітичними ознаками (зміна забарвлення; утворення осаду, що має характерний колір або форму кристалів; виділення газу, що має характерний колір або запах), та інше. Такі аналітичні реакції 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 йонів, речовин (2–5). І відповідно селективні реагенти (вибіркові) – аналітичні реагенти, які за певних умов дають аналітичні реакції тільки з деякими речовинами.* Наприклад, взаємодія диметилгліоксиму (реагент Чугаєва) проходить з йонами Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} .

У аналітичній практиці йон, який визначають, зазвичай потрібно відкривати в присутності інших йонів. *Аналітичні реакції і реактиви, які дають можливість при певних умовах відкривати даний йон (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:

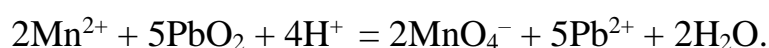


(виділення газу і його запах)

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 йони амонію в присутності всіх інших йонів.

Специфічність – це гранична селективність.

Приклад 2. Виявлення Mn^{2+} -іона:



(червоно-фіолетовий колір розчину)

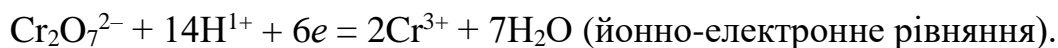
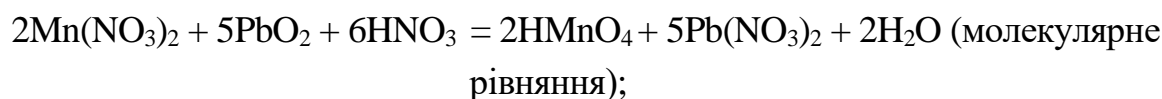
Для кількісного визначення використовують аналітичні реакції, вихідні речовини або продукти яких мають вимірювальні властивості, пропорціональні вмісту аналітичного компонента (рН, E , $[M]$).

Реакції розділення повинні майже практично 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 йонно-молекулярні, йонно-електронні, молекулярні рівняння. В йонно-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 у 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.

У 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 йонів, які знаходяться в даному розчині, утворюють осаді або газоподібні продукти або, навпаки, багатокомпонентні осаді розчиняються. Реактиви, які викликають такі реакції, називаються загальноаналітичними.

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

Окремими аналітичними реакціями називаються характерні реакції на даний йон.

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 йони відкриваються за допомогою специфічних реакцій. Вплив заважаючих йонів усувають маскуванням.

Маскування – зв'язування заважаючих йонів 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 йонів послідовно видаляються з розчину. Відкриття окремих йонів проводять потім у межах цих груп в певних умовах за схемою за допомогою спеціально підібраних специфічних і вибіркового реактивів.

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

- 1) для визначення присутності групи йонів;
- 2) відділення однієї аналітичної групи йонів від інших в систематичному ході аналізу;
- 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.

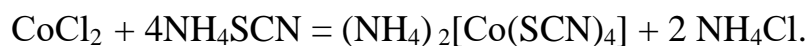
Застосування групових реактивів в багатьох випадках пов'язано з тривалими і копіткими операціями осаджування, фільтрування, промивання осаду, повторного розчинення, які займають багато часу.

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 – М. О. 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 у 1898 р. 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 йона. Так для відкриття кобальту 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.

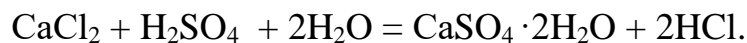
Пірохімічний аналіз проводять шляхом нагрівання речовини до високої температури. Відомо декілька прийомів пірохімічного аналізу. Ми назвемо лише три: *отримання забарвлених перлів, реакції забарвлення полум'я, реакції розкладу.*

У 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 йон кальцію

мікрокристалоскопічним методом проводять реакцію з сульфатною кислотою:



голкоподібні кристали,
що утворюють зіркоподібні скупчення

Засновником мікрокристалоскопічного аналізу є М. В. Ломоносов.

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

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

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

Крапельний аналіз був розроблений вченим М. О. Тананаєвим у 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 маскуванню заважаючих йонів 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 йонів і дозволяє передбачати можливість проведення реакцій для групи елементів-аналогів і специфічних реакцій для виявлення окремих йонів. 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 йона. Застосування періодичного закону дозволяє розглядати хіміко-аналітичні властивості елементів у їх взаємозв'язку і встановлювати загальні правила розділення, виділення та визначення окремих йонів.

У систематичному якісному аналізі використовується принцип розділення складної суміші речовин на певні групи (йонів) 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 сірководнем 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 діамоній карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 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 діамоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в амоніачному буферному розчині);
- IV. Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , V , Sb^{3+} , V , Sn^{2+} , IV (груповий реагент сірководень H_2S у присутності HCl);

V. Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ та інші (груповий реагент хлоридна кислота HCl).

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

Безсірководневі методи якісного аналізу катіонів також засновані на реакціях осадження, окиснення-відновлення, комплексоутворення і т. д. Серед безсірководневих методів найбільш відомий *кислотно-основний (кисотно-лужний)* – заснований на різній розчинності хлоридів, сульфатів та гідроксидів, а також на утворенні амоніачних комплексних сполук ряду катіонів. Кислотно-основну класифікацію запропонував професор С. Д. Бесков. За даною класифікацією катіони діляться на 6 груп по відношенню 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 хлоридна кислота HCl).

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

IV. Група катіонів амфотерних гідроксидів: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $\text{As}^{3+, \text{V}}$, $\text{Sn}^{2+, \text{IV}}$. (Груповий реагент – надлишок NaOH (KOH) + H_2O_2 .) Гідроксиди розчиняються в надлишку лугу.

V. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $\text{Sb}^{3+, \text{V}}$ (Груповий реагент – розчин натрій гідроксиду NaOH .) Гідроксиди не розчиняються в надлишку лугу і в надлишку розчину амоніаку.

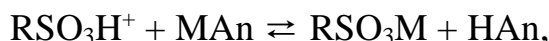
VI. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (груповий реагент – надлишок NH_4OH .) Гідроксиди не розчиняються в надлишку лугу, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку.

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.

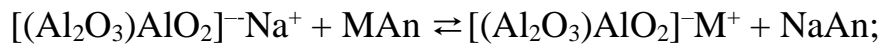
До безсірководневих методів належать також:

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 $[(Al_2O_3)AlO_2]^-Na^+$, 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^- , $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

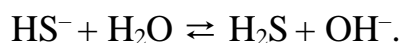
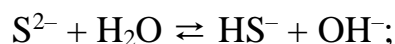
Переважно, аніони є складовими частинами кислот та відповідних солей. Один і той же елемент може утворювати декілька аніонів, які суттєво відрізняються за своїми властивостями. Наприклад, сульфур утворює аніони: S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ та інші. У залежності від сполуки, до складу 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 у 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 розведених 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, H₂SO₄);

– реактиви, що осаджують аніони з розчинів як малорозчинні солі:

а) BaCl₂ в нейтральному середовищі осаджує SO₄²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, B₄O₇²⁻, SiO₃²⁻, AsO₄³⁻, AsO₂⁻, CrO₄²⁻, F⁻, C₂O₄²⁻ і т. д.;

б) AgNO₃ в 2 н. розчині HNO₃ осаджує Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻, SCN⁻, CN⁻, ClO⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻ і т. д.;

– реактиви-відновники (KI);

– реактиви-окисники (KMnO₄, розчин I₂ в KI, конц. HNO₃).

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 розчином BaCl₂ при рН ~ 7 (SO₄²⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻, PO₄³⁻);

– II група осаджується розчином AgNO₃ в 2 н. розчині HNO₃ (Cl⁻, Br⁻, I⁻);

– III група (NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻, MnO₄⁻, ClO₃⁻ 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 М. О. Тананаєвим. У цій класифікації аніони поділяють на три групи: аніони-окисники, аніони-відновники та аніони, що не проявляють окисно-відновних властивостей в слабо кислому середовищі (табл.2.1).

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

Таблиця 2.1

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 ₂ SO ₄	MnO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻	Аніони-окисники 1. Аніони окиснюють йодид-іони в кислому середовищі до вільного йоду; 2. Аніони забарвлюють дифеніламін у синьо-фіолетовий колір
II	0,01 н. розчин KMnO ₄ в сульфатно-кислому середовищі	S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	Аніони-відновники Аніони знебарвлюють розчин KMnO ₄ (Cl ⁻ -іони знебарвлюють тільки при нагріванні)
III	–	CH ₃ COO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Індиферентні аніони , тобто аніони не проявляють окисно-відновних властивостей у 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.

У 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 розчин + KI + H₂SO₄ ~→ I₂);
- визначення відновників (досліджуваний розчин + KMnO₄ + H₂SO₄ → Mn²⁺, знебарвлення розчину).

Систематичний аналіз на катіони починають з виявлення в окремих порціях досліджуваного розчину йонів 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 за кислотно-основною класифікацією, то до проведення *якісних реакцій на аніони* ці катіони необхідно видалити, оскільки вони будуть заважати відкриттю аніонів. Для цього порцію досліджуваного розчину кип'ятять з розчином соди Na₂CO₃. 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 проходить як можна краще. Наприклад, осаді, 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, осади сполук алію і натрію).

Третьою умовою проходження реакції найкращим чином є *достатня концентрація досліджуваного йона в розчині*. При дуже малих концентраціях досліджуваного йона при проведенні реакції не спостерігається видимого ефекту; кажуть, що реакція вже не чутлива.

Під *чутливістю реакції* розуміють ту найменшу масу йона (або речовини), яку можна виявити 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 ($V_{\text{гран}}$, см³/г) і мінімальним об'ємом гранично розведеного розчину ($V_{\text{мін}}$, см³).

Відкритий мінімум – найменша маса йона, яка дозволяє в певних умовах виявити речовину або йон дією даного реагенту. Відкритий мінімум вимірюється в мікрограмах (мкг). Наприклад, відкритий мінімум мікрокристалоскопічної реакції на Ca²⁺-іон дією сульфатної кислоти дорівнює 0,04 мкг Ca²⁺ у краплі розчину. Чим менший відкритий мінімум, тим більшою є чутливість реакції. (1 мкг = 10⁻³ мг = 10⁻⁶ г).

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

Гранична концентрація ($C_{\text{гран}}$) – відношення одиниці маси йона, 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 йона, 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 йонів Ni^{2+} , якщо граничне розведення йонів 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 йонів, що виявляються.

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

Шляхом додавання органічного розчинника можна збільшити чутливість і за іншою причиною. У багатьох випадках органічний розчинник, який змішується з водою (наприклад ацетон), зменшує дисоціацію забарвленого комплексного йона.

Добавляючи органічні розчинники, можна збільшити чутливість реакції, яка супроводжується виділенням осаду, оскільки зменшується добуток розчинності, наприклад, додавання етилового спирту або ацетону у розчин при осадженні йона Ca^{2+} у вигляді кальцій сульфату.

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

Застосування реакцій з високою чутливістю дає можливість знаходження дуже малих кількостей відповідного йона, однак можливо «сліди» йона через забруднення реагентів прийняти за присутність йона. Щоб не було подібних помилок, проводять ”холостий дослід”, тобто дослід проводять з даним реагентом у 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 важливою задачею є підвищення чутливості, специфічності та повноти проходження 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 виявляти інші.

ЛЕКЦІЯ 3

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 закону дії мас в аналітичній хімії;
- в) розвивальна:* розвивати уявлення про стан сильних і слабких електролітів у розчинах.

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 (СРС).

Ключові слова і терміни: електроліт, електролітична дисоціація, ступінь дисоціації, сильні електроліти, слабкі електроліти, оборотний процес, необоротний процес, істинний ступінь дисоціації, позірний ступінь дисоціації, міжіонні сили, електростатична взаємодія, активна концентрація йона (активність), коефіцієнт активності, йонна сила, закон йонної сили, закон дії мас, константа хімічної рівноваги, концентраційна константа хімічної рівноваги, термодинамічна константа хімічної рівноваги, принцип (умова) електронейтральності, умова матеріального балансу.

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.

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. Електроліти¹ (молекули солей, кислот і основ) при розчиненні їх у воді дисоціюють на йони, тобто розкладаються на позитивно і негативно заряджені частинки, які в розчині поводять себе як самостійні одиниці .

2. Кількість + і – зарядів йонів рівні, тому розчин у цілому електронейтральний.

3. Процес дисоціації є оборотним, а це значить, що в розчині наряду з йонами 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 йонну 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: формиатна HCOOH, ацетатна CH₃COOH, бензойна C₆H₅COOH та інші, неорганічні кислоти: ціанідна HCN, борна H₃BO₃, сульфідна H₂S, основа амоній гідроксид NH₄OH і солі, які мають ковалентні зв'язки: меркурій(II)

¹ *Електроліти* — речовини, розчини або розплави яких внаслідок дисоціації на йони проводять електричний струм.

ціанід $\text{Hg}(\text{CN})_2$, ртутній(II) хлорид HgCl_2 , кадмій хлорид CdCl_2 , кадмій йодид CdI_2 та інші.

До електролітів середньої сили віднесені кислоти: фосфатна H_3PO_4 , арсенатна(V) H_3AsO_4 , хроматна(VI) H_2CrO_4 , сульфатна(IV) H_2SO_3 і ряд інших сполук.

У 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 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 не враховувала взаємодії між йонами (електростатичні взаємодії). Згодом І. А. Каблуков, В. А. Кістяківський, Г. Льюїс, П. Дебай і Е. Хюккель ввели поправки в теорію дисоціації, що враховують фактори міжйонної взаємодії. Погляди Менделєєва і Арреніуса були потім об'єднані у протонній теорії кислот і основ.

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

2. Стан сильних електролітів у розчинах

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

Так як молекули в розчинах сильних електролітів відсутні (є тільки йони), 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, зниження 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 йони не нейтральні, а представляють собою заряджені частинки, які згідно закону Кулона можуть взаємодіяти. Дія міжйонних сил зменшує рухливість йонів, що, в свою чергу, спотворює результати вимірювання електропровідності (електропровідність занижена) і створює ефект неповної дисоціації електроліту. Міжйонні сили не тільки знижують електропровідність розчинів, але і впливають на осмотичний тиск, на температуру замерзання і кипіння розчинів, за величиною яких визначають ступінь дисоціації.

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

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

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

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

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

Співвідношення між активною концентрацією і істинною:

$$a = f \cdot c,$$

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

Якщо вміст йонів виражений молярністю (у фізичній 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 йонами наближаються до 0, $f \rightarrow 1$.

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

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

де c_1, c_2, \dots, c_n – молярні концентрації окремих йонів у розчині. Для розведених розчинів і розрахунків, що не потребують більшої точності, молярну концентрацію можна вважати рівною молярній, тобто «с» виражати в моль/дм³. Молярну концентрацію «с» для сильних електролітів вираховують виходячи із допущення про повну йонізацію електролітів.

Скорочено формулу для обчислення йонної сили можна виразити наступним чином:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i z_i^2.$$

Цей вираз читається наступним чином: *йонна сила розчину рівна півсумі добутку концентрацій йонів на квадрати їх зарядів.*

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

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

Обчислення активності

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

У 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 йонів однієї і тієї ж величини заряду однакові для всіх розбавлених розчинів, які мають однакову йонну силу* – це і є закон йонної сили, сформульований Льюїсом і Рендалом.

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

$$\frac{I_1 - I_2}{f_1 - f_2} = \frac{I - I_x}{f_1 - f_x}$$

Однак закон йонної сили виконується лише для дуже розведених водних розчинів з $I \text{ не } > 0,2$.

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

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

Цей вираз справедливий при концентраціях в інтервалі $0,05\text{--}0,5$ моль/дм³.

Для більш розведених розчинів залежність між f і I має спрощений вигляд:

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

де z – заряд досліджуваного йона.

Існує можливість обчислення коефіцієнтів активності і при більш високих концентраціях. Однак у зв'язку з ускладненням характеру міжйонної взаємодії, а також взаємодії йонів 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 проходять з певною швидкістю. Деякі реакції проходять 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 формулу відповідної речовини поміщати у квадратні дужки.

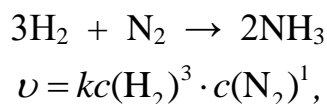
Залежність між швидкістю хімічної реакції v і концентрацією c взаємодіючих речовин виражається законом дії мас (закон Гульдберга і Вааге), який формулюється наступним чином: **швидкість хімічної реакції прямо пропорційна молярним концентраціям реагуючих речовин (діючим масам).**

Для реакції:



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

Наприклад, для реакції



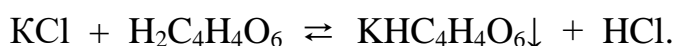
тобто, концентрації беруться з показниками ступеня, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

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

4. Оборотні і необоротні хімічні реакції. Константа рівноваги

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

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



У 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 призводить 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 йонів барію з калій дихроматом:



Таким чином, 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) рівновага порушується, швидкість прямої і зворотної реакцій стають різними. Однак через деякий час знову встановлюється хімічна рівновага.

Застосуємо до оборотної реакції (2) ЗДМ:

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

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

В умовах рівноваги маємо

$$v_1 = v_2,$$

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

Розділимо обидві частини рівняння (3) на $k_2[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n$. Отримаємо:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^l \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}.$$

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*.

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

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 (йонів), що беруть участь у хімічній реакції, то її називають *концентраційною константою рівноваги* і позначають K^c .

Якщо константа рівноваги виражається через активності речовин (йонів), 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 активностей продуктів, що утворилися в результаті реакції, на добуток активностей вихідних речовин є величина постійна для даної температури і називається термодинамічною константою рівноваги.

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

Зв'язок між концентраційною і термодинамічною константами рівноваги такий:

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

Концентраційна константа залишається сталою, якщо, крім температури і тиску, стала йонна сила розчину, тобто концентраційна константа залежить від температури, тиску і йонної сили μ .

У аналітичній практиці концентраційні константи використовують частіше.

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

ЗДМ має величезне значення в аналітичній хімії. ЗДМ – теоретична основа аналітичної хімії. Курс загальних теоретичних основ аналітичної хімії базується на послідовному застосуванні ЗДМ до оборотних процесів йонізації слабких електролітів, 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:

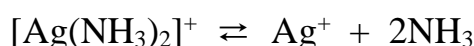
1. Для йонізації слабких електролітів



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

вона носить назву **константа йонізації слабого електроліту**.

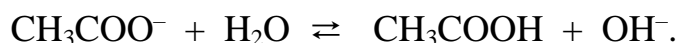
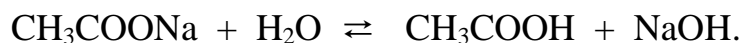
2. Для сумарного процесу дисоціації комплексного йона, наприклад діамінаргентум(I)-іона



вона носить назву **загальна константа дисоціації комплексного іону (загальна константа розпаду або загальна константа нестійкості комплексного іону)**:

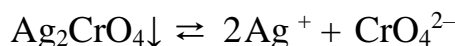
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

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



$$K_{\text{Г}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad K_{\text{Г}} = K_{\text{р\iвн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

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)**.



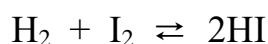
$$DР(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}].$$

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'язування.

З рівняння реакції



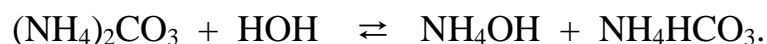
слідуює, що на утворення 0,03 моль/дм³ HI витрачається 0,015 моль водню і стільки ж йоду. Отже, рівноважна концентрація водню дорівнює $0,02 - 0,015 = 0,005$ (моль/дм³); рівноважна концентрація йоду також дорівнює $0,02 - 0,015 = 0,005$ (моль/дм³). Тоді константа рівноваги K дорівнює

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{0,03^2}{0,005 \cdot 0,005} = 36.$$

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

Збільшення концентрації вихідних речовин призводить до збільшення виходу продукту реакції. $K_{\text{рівн.}}$ 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 призводить до зменшення цього впливу.**

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



$$K_{r1} = \frac{[NH_4OH] \cdot [NH_4HCO_3]}{[(NH_4)_2CO_3]} = 15,3$$

Значення K_r за першою стадією свідчить про те, що значна частина амоній карбонату перетвориться в продукт гідролізу амоній

гідрогенкарбонат NH_4HCO_3 . Якщо збільшити концентрацію одного з продуктів реакції у 10 разів, можна змістити рівновагу процесу гідролізу вліво, тобто при незмінній K_T 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, який містить різні йони, завжди має залишатися електронейтральним. При цьому повинен бути врахований кожний йон 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 негативних зарядів. У 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'язування:

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:

$$[\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

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'язування:

У результаті дисоціації оксалатної кислоти у розчині існують йони 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

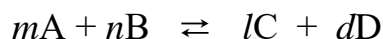
кислоти складається із суми рівноважних концентрацій всіх частинок (йонів, молекул), що містять атоми карбону і кисню. Тому рівняння матеріального балансу записується наступним чином:

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

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:



$$K = \frac{[\text{C}]^l \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}.$$

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

ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКОНУ ДІЇ МАС ДО ПРОЦЕСУ ЙОНІЗАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Мета навчального заняття:

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

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

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

План

1. Застосування ЗДМ до процесу йонізації слабких електролітів. Константа йонізації.

2. Взаємозв'язок між ступенем і константою йонізації слабких електролітів. Закон розведення Оствальда.

3. Застосування ЗДМ до процесу йонізації води. Йонний добуток води. pH і pOH .

4. Шкала pH .

5. Способи визначення pH розчинів (СРС).

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

Ключові слова і терміни: константа йонізації слабого електроліту, ступінь йонізації, закон розведення Оствальда, йонізація води, константа рівноваги йонізації води, йонний добуток води, pH , pOH , шкала pH для водних розчинів, кислотно-основні індикатори, бінарний електроліт, розрахунок pH розчинів.

ВСТУП

Розпад молекул на йони під дією розчинника називається *електролітичною дисоціацією*. Речовини, здатні розпадатися на йони під дією розчинника, називаються *електролітами*. Кількісною характеристикою здатності електролітів розпадатися на йони є *ступінь електролітичної дисоціації*.

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

1. Застосування ЗДМ до процесу йонізації 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 йонізації 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 йонізація слабких електролітів є оборотним процесом, який приводить до хімічної рівноваги.

Застосовуючи закон ДМ до оборотного процесу йонізації слабких електролітів, ми отримуємо рівняння константи йонізації слабого електроліту:

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

Константою йонізації називається відношення добутку рівноважних концентрацій йонів, на які розпадаються молекули електроліту, до рівноважної концентрації неіонізованих молекул електроліту.

Так, наприклад, для процесу йонізації ацетатної кислоти



константа йонізації запишеться наступним чином:

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

При порівняно високих концентраціях слабого електроліту, коли істинний ступінь дисоціації (йонізації) починає спотворюватись дією

міжйонних сил, константа йонізації, виражена через концентрації, уже перестає приймати своє постійне значення, тобто перестає бути константою. У цьому випадку рівняння константи йонізації потрібно виражати через активності йонів електроліту. Наприклад, для йонізації ацетатної кислоти константу йонізації потрібно записувати таким чином:

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

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 йонізації слабких електролітів. Закон розведення Оствальда

Ступінь і константа йонізації слабого електроліту характеризує собою один і той же процес розпаду молекул на йони.

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

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

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

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

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



Рівновага цієї реакції характеризується константою йонізації слабого електроліту

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

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

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

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

У тих випадках, коли ступінь йонізації $\leq 0,1$, 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

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

встановлюють взаємозв'язок між ступенем і константою йонізації з однієї сторони, а з іншої сторони показують залежність між ступенем йонізації слабого електроліту і його концентрацією. ***Із цих рівнянь видно, що ступінь йонізації має зростати із зменшенням концентрації слабого електроліту, тобто зі збільшенням розведення розчину.***

Отримані рівняння відомі під назвою закон розведення Оствальда.

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

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

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

3. Застосування ЗДМ до процесу йонізації води.

Йонний 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 йону гідроксонію H_3O^+ . Однак в цілях спрощення запису замість H_3O^+ пишуть H^+ , так як на результати обрахунків це не впливає.

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

Йонізація води – оборотний процес. Застосовуючи до оборотного процесу ЗДМ, виведемо рівняння для константи йонізації води (концентраційна константа йонізації):

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

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

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

Коефіцієнт активності неіонізованих молекул приймають рівним 1. Експериментально знайдено, що при 25 °С $K^a(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Підставляючи значення $K^a(\text{H}_2\text{O})$ та $[\text{H}_2\text{O}]$ для температури 25 °C у вираз для константи йонізації, отримаємо:

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

Дана закономірність зберігається і при розчиненні у воді електролітів.

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

Вираз

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

називається *правилом йонного 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 постійною величиною і називається йонним добутком води.

Оскільки в х.ч. воді і дуже розведених водних розчинах електролітів концентрації йонів малі, а, відповідно, мала і йонна сила розчину, то коефіцієнти активності дуже близькі до 1, тому без значних погрешностей активності йонів можна прирівняти до концентрацій. Тоді:

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

Для розчинів електролітів досить великих концентрацій (у слабких електролітів 2–3 моль/дм³, у сильних $> 10^{-3}$ моль/дм³) необхідно користуватись активними концентраціями гідроген- та гідроксид-іонів.

Якби не змінювались активності йонів H^+ та OH^- у розчинах електролітів, їх добуток у будь-якому водному розчині мав би зберігати постійне значення при постійній температурі.

Із сказаного можна зробити ряд висновків.

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

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

так як при дисоціації 1 молекули води отримуємо 1 йон H^+ і 1 йон 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 йонів гідрогену стає менше 10^{-7} моль/дм³.

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

тобто активності йонів 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 йони H^+ , так і OH^- .*

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

pH і pOH. Характеризувати кислотність та основність розчинів числами з негативними значеннями ступеня виявилось незручно. С. Серенсен запропонував концентрацію гідроген-іонів у водних розчинах 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 йонного добутку води отримаємо

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

$$pH + pOH = 14$$

Дане співвідношення називається йонним добутком води в логарифмічному вигляді і діє у будь-якому водному розчині

4. Шкала pH

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



Значення $pH = 0$ і $pH = 14$ відповідають приблизно концентраціям гідроген-іонів в 1 M розчині HCl ($pH = 0$) і в 1 M розчині NaOH ($pOH=0$, $pH = 14-0=14$). Звичайно можуть бути і більш кислі розчини $pH < 0$ і більш

лужні розчини $pH > 14$, але кислотність і лужність цих розчинів прийнято виражати в молях кислоти (лугу) в 1 дм^3 розчину.

5. Способи визначення рН розчинів

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

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

Таблиця 4.1

Деякі кислотно-основні індикатори

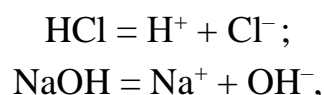
Найменування індикатору	Інтервал переходу, од. рН	Забарвлення кислотної форми	Забарвлення лужної форми
Метиловий оранжевий	3.1 – 4.4	рожеве	жовте
Лакмус	5.0 – 8.0	червоне	синє
Фенолфталеїн	8.0 – 10.0	безбарвне	малинове

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

У розчині кислоти, наприклад HCl або HNO_3 :

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

У розчині лугу ($NaOH$ або KOH):

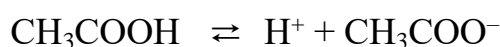
$$[OH^-] = c_{\text{осн.}}; \text{pOH} = -\lg c_{\text{осн.}}; \text{pH} = 14 - (-\lg c_{\text{осн.}}) = 14 + \lg c_{\text{осн.}}$$

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

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 pH і pOH необхідно враховувати їх **неповну** йонізацію. Для розрахунку концентрації гідроген-іонів, а, відповідно, і pH , концентрації OH^- -іонів (і pOH) використовують константу рівноваги йонізації слабких електролітів. Наприклад, для процесу йонізації ацетатної кислоти



константа йонізації запишеться наступним чином:

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

Враховуючи, що:

1) із рівняння йонізації бінарного слабого електроліту

$$[H^+] = [CH_3COO^-];$$

2) концентрація неіонізованих молекул значно перевищує концентрацію йонізованих молекул, тобто $[CH_3COOH]_{\text{неіон.}} \approx c_{\text{заг.}}$;

3) концентрацією H^+ , що утворюються при йонізації води, можна знехтувати, отримуємо:

$$K(CH_3COOH) = \frac{[H^+]^2}{c_{\text{кисл.}}}$$

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

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

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

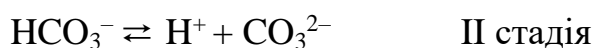
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{осн.}}} ; \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}} ;$$

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

Багатоосновні кислоти йонізують у декілька стадій, наприклад, йонізація 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 йонізації набагато більша за другу, концентрація йонів гідрогену буде визначатися в основному йонізацією карбонатної кислоти за першою стадією і може бути обчислена за формулою:

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

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

ВИСНОВКИ

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

Формули для розрахунку pH середовища у водних розчинах розрізняються залежно від сили кислот і основ. У розчинах сильних кислот

і основ відбувається повна дисоціація кислоти (основи). У розчинах слабких кислот (основ) необхідно враховувати, що не всі молекули розпадаються на йони і процес йонізації оборотний.

ЛЕКЦІЯ 5

ВПЛИВ ОДНОЙМЕННИХ ЙОНІВ НА ЗМІЩЕННЯ ЙОННИХ 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 йонних рівноваг у буферних розчинах.
- в) розвивальна:* розвивати уявлення про значення буферних розчинів у хімічному аналізі.

План

1. Вплив однойменних йонів на зміщення рівноваги процесу йонізації слабого електроліту.
2. Буферні розчини.
 - 2.1. Сутність буферної дії.
 - 2.2. Розрахунок рН буферних розчинів.
 - 2.3. Буферна ємність.
 - 2.4. Значення буферних розчинів в аналізі.

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

1. Вплив однойменних йонів на зміщення рівноваги процесу йонізації слабого електроліту

Рівновага оборотного процесу йонізації може бути зміщена шляхом додавання до розчину речовини, що містить однойменні йони. Розглянемо, як буде впливати додавання натрій ацетату CH_3COONa до розчину ацетатної кислоти, у якому проходить йонізація слабкої кислоти за рівнянням:



Згідно ЗДМ, рівновага у розчині слабкої кислоти описується рівнянням:

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

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



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



Згідно принципу Ле Шательє, рівновагу буде зрушено в той бік, який протидіє збільшенню концентрації ацетат-іонів, тобто у бік 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 йонізації кислоти повинен зменшитися (константа йонізації кислоти залишається постійною). При цьому рівноважна концентрація гідроген-іонів $[\text{H}^+]$ в розчині ацетатної кислоти значно зменшується, в результаті чого слабка кислота в присутності солі з однойменним йоном поводить себе як більш слабка кислота. Наприклад, якщо ацетатна кислота повільно реагує з цинком, то у присутності натрій ацетату виділення водню зовсім не спостерігається. Внаслідок слабкої йонізації ацетатної кислоти та додаткового пригнічення її, концентрація ацетат-аніонів CH_3COO^- буде визначатися концентрацією солі CH_3COONa , а рівноважна концентрація неіонізованих молекул ацетатної кислоти $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ буде приблизно рівною її вихідній концентрації – $c(\text{CH}_3\text{COOH})$.

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

Так само легко пригнітити йонізацію слабкої основи NH_4OH шляхом додавання солі амонію.

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

Рівновага йонізації слабого електроліту може бути зміщена у правий бік шляхом видалення продукту йонізації. Наприклад:



Якщо зв'яжемо гідроксид-іони в молекули води шляхом додавання кислоти, то рівновага буде зміщена у правий бік, що призведе до підвищення ступеня йонізації 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 концентрації йонів металу.

Більшість хімічних процесів (в тому числі і аналітичні реакції) можуть проходити повністю тільки при визначеній кислотності середовища. Якщо при проходженні реакції відбувається накопичення йонів H^+ або OH^- , то для збереження оптимальних умов проходження процесу необхідно підтримувати постійну величину рН у розчині. Для цього застосовують буферні суміші. У розчини вводять буферні суміші і отримують *буферні розчини, рН яких майже не змінюється при додаванні води або від додавання невеликих кількостей сильних кислот або лугів.*

Кислотно-основними буферними сумішами зазвичай є 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.

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

3) середніх і кислих солей:

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

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

4) двох кислих солей:

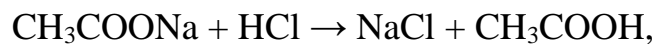
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{pH} = 6,21\text{--}8,21$.

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?

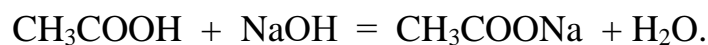
При додаванні невеликих кількостей сильної кислоти гідроген-іони сильної кислоти зв'язуються з ацетат-іонами солі в ацетатну кислоту.



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

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

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



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

3) Розведення буферної суміші водою не призводить до помітних змін рН розчину. Це пояснюється тим, що при розведенні одночасно відбуваються два протилежних процеси. З одного боку, розведення призводить до зменшення концентрації кислоти (основи) і, відповідно, до зменшення активності гідроген-іонів. З іншої сторони, розведення призводить до підвищення ступеня йонізації слабкої кислоти (основи), тобто концентрація йонів H^+ (OH^-) збільшується. У результаті, як показують розрахунки, зменшення та збільшення активності гідроген-іонів при

розведенні 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 йонізації ацетатної кислоти

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

знаходимо концентрацію гідроген-іонів.

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

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

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

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

Прологарифмуємо цей вираз і змінимо знаки. Отримуємо вираз для обчислення рН буферного розчину:

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

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

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

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

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 $K_{\text{йон}}(\text{NH}_4\text{OH})$ знайдемо $[\text{OH}^-]$:

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

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

Прологарифмуємо цей вираз, змінимо знаки і отримуємо 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: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$.

У даній буферній системі кислотою є йон H_2PO_4^- , який отримуємо в результаті дисоціації солі натрій дигідрогенфосфату NaH_2PO_4 .

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

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

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

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

$$\pi = dc/d\text{рН},$$

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

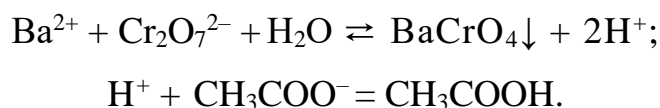
Ємність буферного розчину знаходиться в прямій залежності від концентрації компонентів. Найбільшу буферну ємність має розчин, у якому концентрації обох його компонентів рівні між собою. Переважно, співвідношення концентрацій компонентів буферного розчину можуть знаходитися в межах від 10 : 1 до 1 : 10. 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.

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

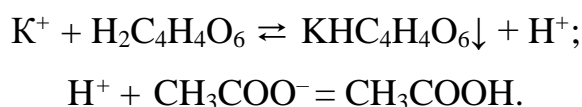
При додаванні до буферного розчину кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН зменшується. Застосовуючи буферну суміш в аналізі, необхідно подбати, щоб буферна ємність її була достатньо великою, тільки тоді збережеться практична сталість рН розчину.

2.4. Значення буферних розчинів в аналізі

Буферні розчини застосовують у якісному аналізі при розділенні гідроксидів, карбонатів, сульфідів (схема якісного систематичного аналізу катіонів за сульфідною класифікацією). Осадження барій хромату дією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ проводиться у присутності ацетатної буферної суміші



Осадження калій гідрогентартрату дією тартратної кислоти $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ проводиться також у присутності ацетатної буферної суміші:



Буферні розчини використовують у титриметричному аналізі (наприклад при комплексонометричному визначенні загальної твердості води) та гравіметричному аналізі, а також у багатьох методиках аналізу.

ВИСНОВКИ

Багато реакцій у розчинах проходять у 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 великою, тільки тоді збережеться практична сталість рН розчину.

ЛЕКЦІЯ 6

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.

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 йонів на розчинність малорозчинного електроліту. Ефект однойменного йону. 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 йону, 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 слугувати 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 розподілу, 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 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.

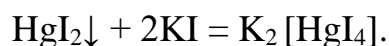
1) У якісному аналізі для розділення катіонів при систематичному ході аналізу застосовуються схеми аналізу, засновані на утворенні осадів при дії різних реагентів. Так, наприклад, кислотно-лужна (кисотно-основна) схема аналізу заснована на отриманні осадів сульфатів, хлоридів, гідроксидів катіонів металів, 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 осади, які мають різний колір, структуру, розчинність в кислотах, лугах і інших реагентах. Різниця в хімічних і фізико-хімічних властивостях отриманих осадів використовується для виявлення йонів.

Приклади:



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



3) У 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 ґратку.

Йони Ba^{2+} і SO_4^{2-} , із яких побудовані кристали цієї солі, будуть притягуватися до дипольних молекул води, поступово відриватися від поверхні кристалів і у вигляді гідратованих іонів переходити в розчин. Але поряд з цим процесом буде відбуватися протилежний процес. Гідратовані йони по мірі їх накопичення у розчині будуть зіштовхуватися з поверхнею осаду, дегідратувати і добудовувати кристалічну ґратку осаду BaSO_4 .

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

$$v_1 = \kappa_1 P.$$

Швидкість зворотного процесу залежить від числа йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} . Якщо б в розчині не було міжйонної взаємодії, то записували б

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

З урахуванням йонної сили

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

Проходження протилежних процесів приводить до стану динамічної рівноваги



при якому $v_1 = v_2$.

При встановленні динамічної рівноваги концентрація гідратованих йонів у розчині перестає збільшуватися, а площа поверхні осаду перестає зменшуватися.

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

При рівновазі

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

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

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

Постійна величина $a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$ є добутком двох величин, які характеризують здатність електроліту розчинятися. Тому і названа ця величина добутком розчинності (позначається як ДР°). Величину ДР° називають *термодинамічним добутком розчинності*, або *добутком активностей*. А сам запис (правило добутку розчинності)

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

або у загальному вигляді



$$\text{ДР}^\circ(\text{M}_p\text{X}_q) = a(\text{M}^{q+})^p a(\text{X}^{p-})^q.$$

читається наступним чином:

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

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

$$\text{ДР}^\circ(\text{M}_p\text{X}_q) = [\text{M}^{q+}]^p [\text{X}^{p-}]^q f^p f^q = \text{ДР}(\text{M}_p\text{X}_q) f^p f^q,$$

де $\text{ДР}(\text{M}_p\text{X}_q)$ – концентраційний добуток розчинності.

Для проведення наближених розрахунків прирівнюють $\text{ДР}(\text{M}_p\text{X}_q)$ до $\text{ДР}^\circ(\text{M}_p\text{X}_q)$ і в розрахунках використовують табличні значення ДР° .

Не можна проводити заміну активностей йонів концентраціями для малорозчинного електроліту, якщо в розчині присутні сильні електроліти, так як вони сильно підвищують йонну 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.

$$\text{ДР} (\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,7 \cdot 10^{-7}.$$

$$\text{ДР} (\text{BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}.$$

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

Найменш розчинною сіллю є барій сульфат.

Значення ДР залежить *від температури*, що часто використовується в аналізі. Наприклад, при багаторазовому промиванні осаду, який містить AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , гарячою водою плюмбум хлорид PbCl_2 добре розчиняється, так як при 80°C $\text{ДР}(\text{PbCl}_2)$ збільшиться в 1000 разів.

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

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

Значення ДР залежить *від природи розчинника*. Наприклад, у воді $\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$, в етиловому спирті – $1 \cdot 10^{-10}$. 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 Додатку). Для знаходження ДР малорозчинних електролітів визначають їх розчинність за даною температурою, а потім розраховують величину ДР.

Приклад. Розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ рівна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Знайти значення ДР ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Розв'язування:

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

1) Яка молярна концентрація йонів Mg^{2+} і OH^- ?

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

1 моль 1 моль 2 моль

$1,7 \cdot 10^{-4}$ $1,7 \cdot 10^{-4}$ $3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

2) Яке значення ДР $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$?

$$\text{ДР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

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

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

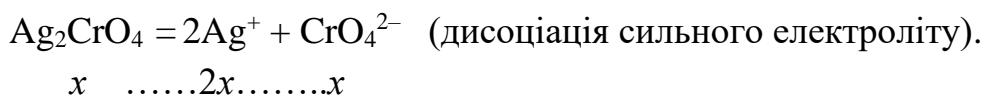
Приклад. Знайти молярну розчинність Ag_2CrO_4 у воді, якщо $\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Розв'язування:

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ (рівновага в насиченому розчині малорозчинної речовини)

1) Записуємо вираз для ДР $(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, позначивши молярну розчинність солі за x .

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}];$$



$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3.$$

2) Яка молярна розчинність солі 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?

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = x = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

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

Відповідь: $[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$; $[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

6. Вплив однойменних йонів на розчинність малорозчинного електроліту. Ефект однойменного йону. Сольовий ефект

Якщо до насиченого розчину електроліту (наприклад AgCl) долити розчин іншого електроліту, який містить однойменний (спільний) йон, то йонний добуток перевищить добуток розчинності (розчин стане пересиченим). Пересичені розчини нестійкі і при довгому зберіганні виділяють частину розчиненої речовини у вигляді осаду до тих пір, поки не встановиться нова рівновага.

Таким чином, у присутності однойменного йону сильного електроліту розчинність малорозчинних електролітів зменшується.

Проілюструємо сказане кількісними обрахунками.

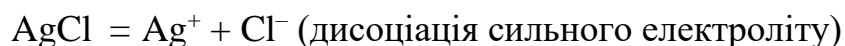
Приклад. Знайти молярну розчинність аргентум хлориду $S(\text{AgCl})$ в чистій воді і в розчині KCl с молярною концентрацією $0,01$ моль/дм³ без урахування коефіцієнтів активності. $\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язування:

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

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

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



$$x \quad x \quad x$$

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = x \cdot x = x^2.$$

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 у 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 (у присутності KCl) за y моль/дм³. Тоді в розчині будуть знаходитися y моль/дм³ йонів Ag^+ і y моль/дм³ йонів Cl^- .



$$y \quad y \quad y$$

Але в розчині буде ще знаходитися $0,01$ моль/дм³ йонів 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.

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

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

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

Відповідь: молярна розчинність AgCl у чистій воді $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; у розчині KCl – $1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³. У присутності $0,01 \text{ M}$ 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 йоном, але і електроліти, які не мають однойменного йону. При цьому розчинність малорозчинного електроліту *підвищується внаслідок збільшення йонної сили.*

Явище підвищення розчинності малорозчинного електроліту в присутності сильного електроліту, який не має спільного йону, 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 доданої солі.

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

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

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 йонів.

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

Йонний добуток $\text{ЙД} > \text{ДР}$ – умова утворення осаду.

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

Розв'язування:

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

Після змішування концентрації йонів будуть складати:

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

2. Яке значення йонного добутку?

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

Так як $\text{ЙД}(\text{BaSO}_4) > \text{ДР}(\text{BaSO}_4)$, 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 ЙД, поступово зменшуючись, стане рівним ДР 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, ДР ніколи не дорівнює нулю. Звідси випливає, що будь-яке осадження не може бути цілком повним. Завжди частина йонів, які осаджують, залишається в розчині. Іноді ця частина настільки мала, що ніяким подальшим діям не заважає. У цьому випадку осадження називається **практично повним**.

Осадження вважається практично повним, якщо концентрація йона, 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 йони при аналізі і замаскувати йон, 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.

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

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

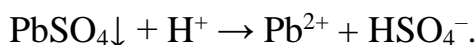
	PbCl_2	PbSO_4	PbS
ДР	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
S , моль/дм ³	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-14}$

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

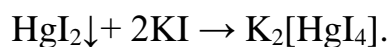
Щоб зробити висновки про повноту осадження малорозчинного електроліту, необхідно орієнтуватися на його молярну розчинність S . **Робити висновки про повноту осадження, дивлячись на ДР, можна тільки для ряду однотипних сполук.**

2. Кількість доданого реагенту-осаджувача. Із закону дії мас випливає, що введення надлишку осаджувача сприяє більш повному осадженню. У зв'язку з цим, якщо для відокремлення йона 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 сульфатної кислоти H_2SO_4 призводить до підвищення розчинності осаду PbSO_4 у зв'язку з утворенням слабого електроліту – гідроген сульфат-їонів HSO_4^- з константою йонізації $K(\text{HSO}_4^-) = 1,2 \cdot 10^{-2}$:



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



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



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

3. 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 йони HSO_4^- . Тому із *сильно кислих розчинів малорозчинні сульфати осаджуються менш повно, чим із нейтральних і лужних розчинів.*

8. Дробне осадження

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

Розглянемо, наприклад, осадження солей барію і стронцію сульфатною кислотою. Нехай у 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 .

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

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{SrSO}_4} > \frac{\text{ДР}(\text{SrSO}_4)}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{10^{-1}} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

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

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

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

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

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

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

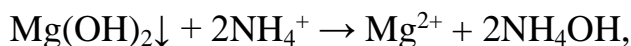
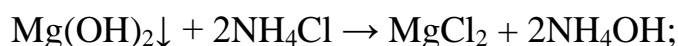
$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ДР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} < \frac{\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} \cdot [\text{Sr}^{2+}]}{\text{ДР}_{\text{SrSO}_4}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}}{3,2 \cdot 10^{-7}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

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

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

9. Розчинення осадів

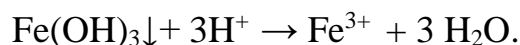
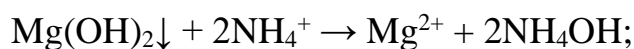
Якщо в насиченому розчині малорозчинного електроліту зменшити концентрацію одного із йонів (наприклад, зв'язати його з яким-небудь іншим йоном):



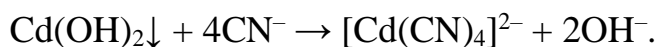
то йонний добуток ЙД стане меншим добутку розчинності ДР, розчин стане ненасиченим і рівновага зміститься в бік розчинення осаду. Таким чином, **умова розчинення осаду малорозчинного електроліту: $\text{ЙД} < \text{ДР}$.**

*Розчинення сполуки, тобто перехід речовини з твердої фази в розчин, буде відбуватися до тих пір, поки йонний добуток (добуток молярних концентрацій йонів у розчині у відповідному степені) не стане рівним добутку розчинності. Якщо у 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.*

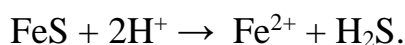
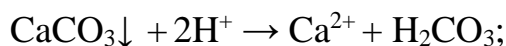
Малорозчинні гідроксиди можна розчинити в кислотах і в солях амонію:



Зменшення рівноважних концентрацій йонів у 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* іноді залишається єдиним способом розчинення малорозчинної сполуки. Наприклад, CuS навіть в концентрованій хлоридній кислоті практично нерозчинний (розчинність при $[\text{H}^+] = 10$ моль/дм³ складає всього $1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³). Однак, в розведеній HNO₃ купрум сульфід легко розчиняється внаслідок проходження реакції:



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



що пов'язано з відновними властивостями HCl.

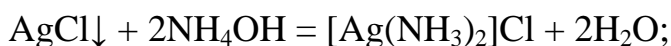
Часто застосовують комбінований спосіб розчинення, де дія реактивів взаємопов'язана. Наприклад, HNO₃ діє як *сильна кислота* і *сильний окисник*. Суміш HNO₃ і HCl («царська горілка») діє як сильна кислота і сильний окисник та ще й йон Cl⁻ дає комплексну сполуку з Hg²⁺:



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) у розчині амоній карбонату:



3) в KCN:



4) в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



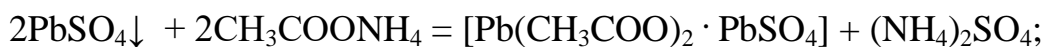
AgI і AgBr можна розкласти, діючи на них шматочком металевого цинку і H_2SO_4 , при нагріванні:



AgBr також частково розчиняється у 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

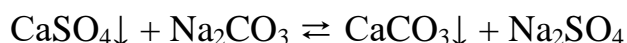
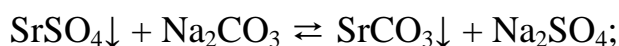
З малорозчинних сульфатів PbSO_4 розчиняється в 30 % розчині амоній ацетату, а також в надлишку їдких лугів.



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 .

Проходження реакцій



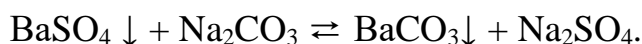
зумовлено меншим добутком розчинності карбонатів барію і стронцію, ніж сульфатів:

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

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

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

Переведення барій сульфату в барій карбонат самочинно не проходить, тому що $\text{ДР}(\text{BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10} > 1,1 \cdot 10^{-10} = \text{ДР}(\text{BaSO}_4)$. 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 $\text{ЙД}_{\text{BaCO}_3} > \text{ДР}_{\text{BaCO}_3}$;

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

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

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

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

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

Отже, щоб відбувалося перетворення BaSO_4 в BaCO_3 , необхідно щоб концентрація карбонат-іонів у розчині приблизно у 50 разів перевищувала концентрацію сульфат-іонів. 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 (йони Ba^{2+} зв'язуються у BaCO_3 , і йони 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 додають 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

У аналітичній хімії гетерогенні системи осад – насичений розчин мають велике значення. Вивчення рівноваги в насичених розчинах малорозчинних сильних електролітів 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 ДР.

ЛЕКЦІЯ 7

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.

План

1. Гідроліз солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою.
2. Гідроліз солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою.
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.*

ВСТУП

Гідроліз (від *грецьк. hydro* – вода, *lysis* – розкладаю) – реакція обмінного розкладу водою, тобто реакція проходить 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 йонами води, яка супроводжується порушенням рівноваги електrolітичної дисоціації води і, як правило, зміною рН розчину.

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

У 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);

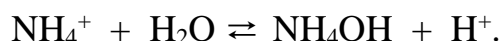
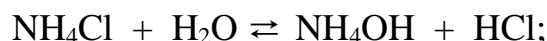
2) гідроліз солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою (CH_3COONa , Na_2CO_3 , KCN);

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 електролітичної дисоціації води.

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 сутність гідролізу солі на прикладі бінарної солі NH_4Cl .

При розчиненні у воді даної солі проходить зв'язування йонів NH_4^+ з гідроксид-іонами у слабкий електроліт NH_4OH . Втрата гідроксид-іонів поповнюється подальшою йонізацією 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*.

Врешті встановлюється динамічна рівновага. Але при встановленні рівноваги реакція середовища буде кислою ($\text{pH} < 7$). Ступінь гідролізу таких солей, а також солей II типу низький, так як реакція гідролізу у цьому випадку в значній мірі оборотна.

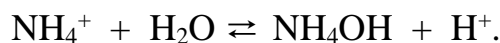
Гідроліз солей I типу називається гідролізом за катіоном, так як проходить зв'язування гідроксид-іонів *катіоном* солі.

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 йонно-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 рівноваги процесу гідролізу K_r .

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

або в загальному вигляді:

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

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

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

$$h = \frac{N_{\text{гідр.}}}{N_{\text{заг.}}} \quad \text{або} \quad h = \frac{c_{\text{гідр.}}}{c_{\text{заг.}}}$$

Виведемо робочу формулу для визначення числового значення K_r .

Концентрацію молекул слабкої основи, що утворюється при гідролізі, можна визначити, знаючи $K_{\text{йон.}}$ 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_r ,

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

Отримуємо:

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

Як бачимо, константу гідролізу солі, яка утворена слабкою основою і сильною кислотою, можна виразити через вже відомі нам константи: йонний добуток води K_w та константу йонізації основи $K_{\text{йон.}}$.

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

Константа гідролізу

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

дозволяє обчислити і ступінь гідролізу.

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:

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

Із цієї формули видно, що:

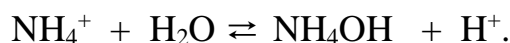
1) з двох солей, які порівнюють, за однакової концентрації і однакової температури, ступінь гідролізу буде більший у солі, яка дає слабку основу з меншою $K_{\text{йон.}}$

2) ступінь гідролізу підвищується з розведенням розчину і з підвищенням температури, так як з підвищенням температури сильно підвищується йонний 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 також на прикладі гідролізу солі амоній хлориду.

Запишемо йонно-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 $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$.

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

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

Концентрацію негідролізованої частини солі приймаємо рівною загальній концентрації солі.

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

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

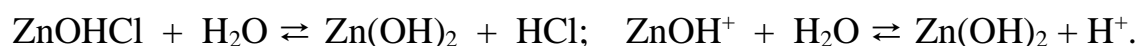
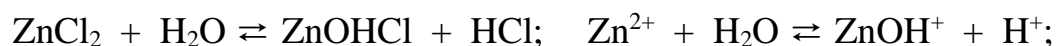
$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_w - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2}\lg c_{\text{соли}} \text{ або}$$

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

Середовище кисле, рН < 7.

Гідроліз солей I типу, утворених багатовалентними катіонами (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , MgCl_2 та інших), відбувається 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 йонізації слабкої основи береться за останнім ступенем йонізації.

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

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, рН розчину можна розрахувати за формулою:

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

Цю формулу виводять з врахуванням рівнянь йонізації слабкої основи:



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



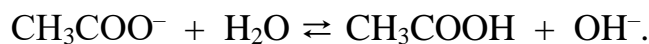
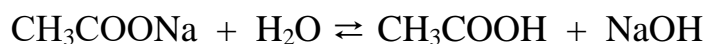
$$K_{\text{іоніз.2}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Zn(OH)}^+]}$$

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



З рівняння гідролізу солі (в йонно-молекулярній формі) слідує, що гідроліз солей II типу проходить *за аніоном*, так як відбувається зв'язування гідроген-іонів *аніоном* солі. **Середовище лужне (pH>7).**

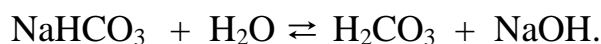
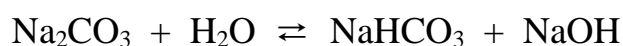
Тим же шляхом, як і в попередньому випадку (пункт 1), знайдемо рівняння для розрахунку константи гідролізу, ступеня гідролізу і pH у розчинах солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою.

Отримуємо:

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

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

Гідроліз солей багатоосновних кислот проходить 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 йонізації різко відрізняються за величиною між собою, тому в першому наближенні можна знехтувати подальшими стадіями гідролізу і розраховувати константу гідролізу, ступінь гідролізу і pH в розчинах подібних солей, виходячи з першої стадії гідролізу. Наприклад, для гідролізу солі, що утворена двоосновною слабкою кислотою і сильною основою, константу гідролізу, ступінь гідролізу і pH можна розраховувати, виходячи з першої стадії гідролізу, відповідно до рівнянь:

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

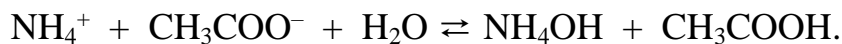
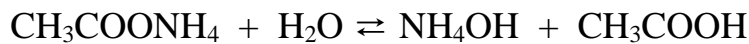
$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл. 2}} \cdot c_{\text{солі}}}};$$

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

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 амоній ацетату $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.



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

Якщо слабка кислота і слабка основа, що утворюються при гідролізі, мають однакові константи йонізації, то середовище буде нейтральним. Якщо $K_{\text{осн.}} > K_{\text{кисл.}}$, то середовище лужне, якщо $K_{\text{кисл.}} > K_{\text{осн.}}$, то середовище кисле ($\text{pH} < 7$).

Молекули ацетатної кислоти і амоній гідроксиду, що утворюються при гідролізі, все ж незначною мірою йонізуються, тому і в цьому випадку процес гідролізу буде оборотним, але рівновага буде помітно зміщена у правий бік, тобто ступінь гідролізу h буде значно більшим. 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%).

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



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

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

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

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

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

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

Отримуємо:

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

Виведемо робочу формулу для обчислення ступеня гідролізу h .

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

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

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 обчислення рН

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

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

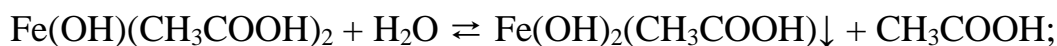
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл.}}^2}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}}}$$

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

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

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 слабша основи, то середовище лужне. Якщо $\text{p}K_{\text{осн.}} > \text{p}K_{\text{кисл.}}$, то середовище кисле.

Гідроліз солей багатокислотних слабких основ чи багатоосновних слабких кислот відбувається поетапно і сильніше за першою стадією.



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:

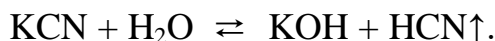
$$\text{I тип} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{солі}}}};$$

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

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

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 .

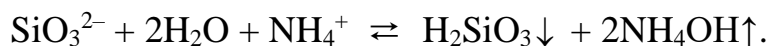


Кип'ятіння розчину буде сприяти також леткості HCN.

- 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):



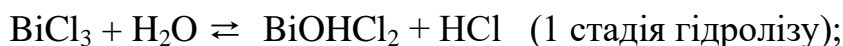
Видалення обох продуктів реакції і кип'ятіння посилює гідроліз.

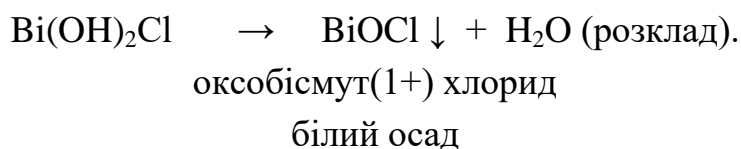
Гідроліз часто заважає у лабораторній практиці, тому в деяких випадках намагаються **пригнітити гідроліз**. Пригнічення гідролізу (зменшення ступеня гідролізу) можна провести через підвищення концентрації солі і зниження температури. Найбільш ефективним прийомом пригнічення гідролізу є зміщення рівноваги процесу гідролізу додаванням 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 склянки з розчином додають продукт гідролізу амоній гідроксид NH_4OH . Розчини таких солей зберігають у холодильниках.

5. Значення гідролізу в аналізі

1. Реакції гідролізу широко використовуються в якісному аналізі як характерні *реакції виявлення* катіонів і аніонів.

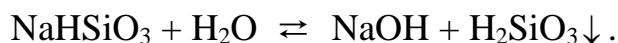
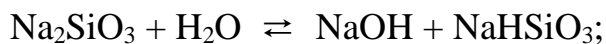
Приклад. *Виявлення катіонів Sb^{3+} і Bi^{3+} .* Хлориди BiCl_3 і SbCl_3 утворюють при поетапному гідролізі погано розчинні оксидосоли білого кольору.



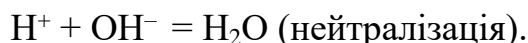


Аналогічно відбувається гідроліз SbCl_3 . Утворюється білий осад SbOCl – оксостибій(1+) хлорид.

Гідролізом відкривають силікат-іон (SiO_3^{2-}):



Нагрівання і розведення розчину, а також додавання NH_4Cl посилюють гідроліз силікат-іону. Додавання NH_4Cl посилює гідроліз внаслідок нейтралізації гідроксид-іонів, що утворюються при гідролізі силікат-іонів, гідроген-іонами, які утворюються при гідролізі амоній-іона.



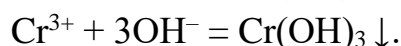
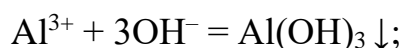
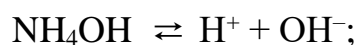
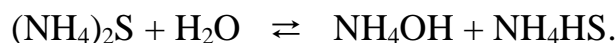
Гідроксид-іони також зв'язуються йонами амонію у слабкий електроліт NH_4OH :



2. Реакції гідролізу широко використовуються для розділення йонів. Так, наприклад, розглянемо розділення йонів Al^{3+} і Cr^{3+} із сильно лужного розчину. При нагріванні і розведенні розчину суміші, яка містить у сильно лужному розчині аніони $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ і $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ утворюється 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:

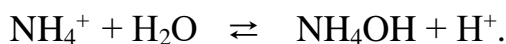


3. При виконанні багатьох аналітичних реакцій доводиться враховувати дію гідролізу солей, які застосовуються як реагенти, так як іноді в реакцію вступають не йони самої солі, а продукти гідролізу. Так, наприклад, при дії $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на катіони Al^{3+} і Cr^{3+} утворення осадів гідроксидів 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 $\text{ДР}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,9 \cdot 10^{-31}$.

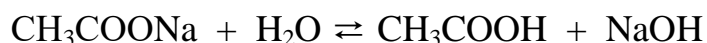
4. Реакції гідролізу використовуються як регулятори кислотності і лужності розчинів, що аналізують. Для підвищення кислотності застосовують NH_4Cl (при визначенні катіону Al^{3+} із лужних розчинів), який гідролізується з утворенням гідроген-іону:



Гідроген-іони зв'язують гідроксид-іони луку:



Для зменшення кислотності при виявленні 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 – йон 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.

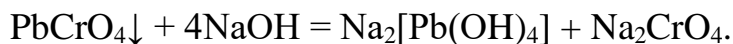
У якісному аналізі амфотерність гідроксидів застосовують:

- 1) для проведення реакцій перевірки;
- 2) для розділення катіонів.

Використання амфотерності для проведення реакцій перевірки

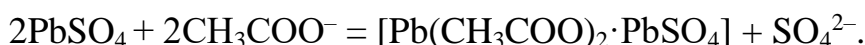
При аналізі катіонів I–III групи (кислотно-лужна класифікація) в результаті помітної розчинності плюмбум хлориду, PbCl_2 осаджується не повністю з II групою катіонів, частина іонів Pb^{2+} осаджується з III групою у вигляді PbSO_4 . При аналізі катіонів III групи Ba^{2+} -іони виявляють дією

K_2CrO_4 або $K_2Cr_2O_7$. При цьому йони 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^V , 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 утворюють осад гідроксидів, 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 процесу 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), 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

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ В АНАЛІЗІ

Мета навчального 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.

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.

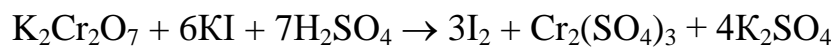
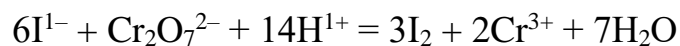
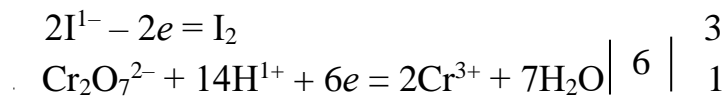
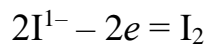
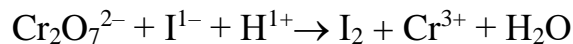
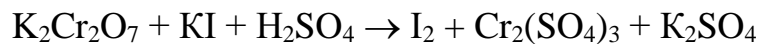
1. Загальні положення теорії окисно-відновних реакцій

Окисно-відновними реакціями (ОВР) називаються всі реакції, при перебігу яких відбувається перехід електронів від атомів або йонів одних сполук (відновників) до атомів або йонів інших сполук (окисників).

Процес віддачі електронів в цих реакціях називають *окисненням*, а процес приєднання (прийняття) електронів – *відновленням*. Тож при окисненні відбувається збільшення ступеня окиснення атома (йону), що зазнає окиснення, а при відновленні – зменшення ступеня окиснення.

Ті атоми або йони, які в процесі окисно-відновної реакції приймають електрони, тобто відновлюються – є *окисниками*. Ті атоми або йони, 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.

У практиці хімічного аналізу окисниками і відновниками називають, як правило, не атоми і йони, заряди яких змінюються в процесі ОВР, а ті сполуки, до складу яких входять ці атоми або йони. 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.

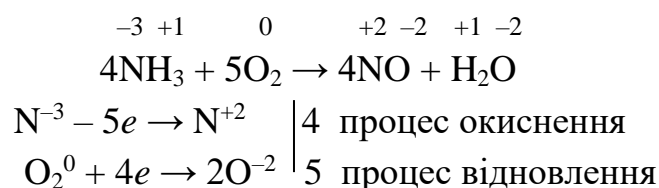
При використанні методу електронного балансу для складання рівнянь ОВР дотримуються таких правил:

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 йонних рівнянь, тобто:

- сильні електроліти записують у вигляді йонів, а неелектроліти і слабкі електроліти, а також осадки – у вигляді молекул;
- в йонні 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 йонів) кожного елемента в лівій і правій частинах рівняння має бути однаковим.

2. Якщо сполука, що утворилась, містить у своєму складі менше атомів кисню, ніж вихідна речовина, тоді зайвий атом кисню в кислому середовищі зв'язують за рахунок H^+ -іонів в молекулу води, в нейтральному середовищі зайвий атом кисню 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 йонно-молекулярне рівняння реакції.

За йонно-молекулярним рівнянням реакції складаємо молекулярне рівняння.



Переваги йонно-електронного методу в порівнянні з методом електронного балансу

1) У електронно-іонному методі розглядаються реально існуючі частинки, а не гіпотетично існуючі. Адже в справжньому розчині немає йонів 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 проходить на відповідному електроді, тому напівреакції називають також електродними процесами.

У 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:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де E^0 – стандартний електродний потенціал даного процесу; R – універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)); T – абсолютна температура (25 °С або 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^0 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 набуває вигляду: $E = E^0$.

Концентрації (активності), рівні 1 моль/дм³, 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^0 враховує вплив на його величину природи речовин, а другий доданок:

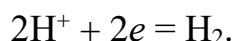
$$\frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

враховує вплив їхніх концентрацій.

Крім того, обидва члени змінюються з температурою. Для звичайної при електрохімічних вимірах стандартної температури (25 °C або 298 K), при підстановці значень сталих величин ($R = 8,314$ Дж/(моль·K); $F = 96500$ Кл/моль) рівняння Нернста набуває вигляду:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{z \cdot 96500} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

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 (платина каталізує цей розпад). На поверхні зіткнення платини з розчином кислоти може відбуватися окиснення атомів гідрогену або відновлення йонів гідрогену. Платина при цьому практично не бере участі в електродних реакціях і грає як би роль губки, просоченої атомами гдрогену.

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 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:

$$\Delta E^0 = E_{\text{порівн.}} - E_x,$$

де ΔE^0 – 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^0 . 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:

$$E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В},$$

$$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0,536 \text{ В}.$$

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:

$$E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В},$$

$$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В},$$

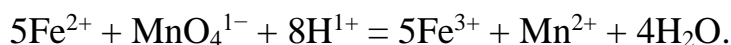
$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

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 за значенням ΔE^0 судити про напрям окисно-відновного процесу.

Якщо $\Delta E^0 = (E_{ок.} - E_{відн..}) > 0$, то ОВР в стандартних умовах проходить.

Приклад 1:

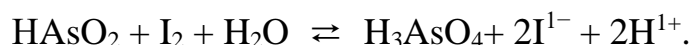


$$E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В},$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

$$\Delta E^0 = (E_{ок.}^0 - E_{відн..}^0) = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ (В)} > 0. \quad \text{ОВР в стандартних умовах проходить.}$$

Приклад 2:



$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,560 \text{ В},$$

$$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0,536 \text{ В}.$$

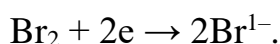
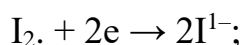
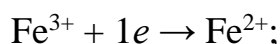
$$\Delta E^0 = (E_{ок.}^0 - E_{відн..}^0) = E^0(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) - E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,536 - 0,560 = -0,024 \text{ В} < 0. \quad \text{ОВР в стандартних умовах не проходить.}$$

5. Найважливіші окисники та відновники

У Періодичній таблиці, 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.

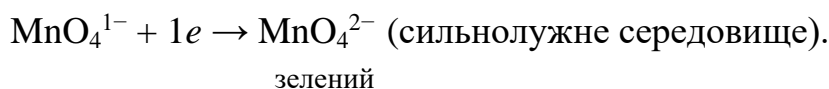
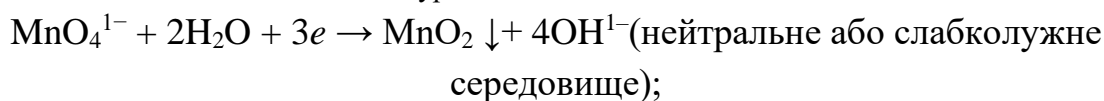
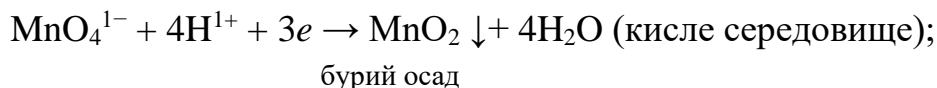
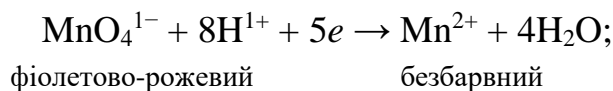
Найважливіші окисники

Простими окисниками є речовини Fe^{3+} , I_2 , Br_2 , Cl_2 , Sn^{IV} , Cu^{2+} і інші:



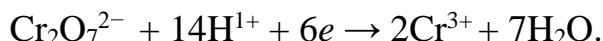
Серед складних окисників можна зазначити:

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 слабкокислому, нейтральному або ж слабколужному середовищі утворюється манган(IV) оксид MnO_2 , а в сильнолужному середовищі – манганат-іон MnO_4^{2-} .

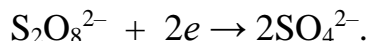


Найбільш широке застосування перманганат-іони отримали як окисники в кількісному аналізі – метод перманганатометрії.

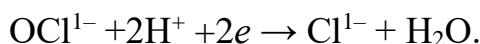
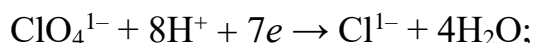
2) **дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$** :



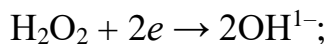
3) **дисульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та її солі** – є дуже сильними окисниками:



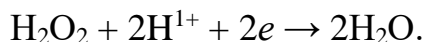
4) окисниками також є хлорат(VII)-іони ClO_4^{1-} (перхлорат-іони), хлорат(I)-іони OCl^{1-} (гіпохлорат-іони), які відновлюються до хлорид-іонів:



5) **дигідроген пероксид H_2O_2** як окисник виступає в основному у лужному середовищі:

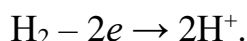


Проте відомі випадки, коли H_2O_2 як окисник виступає і в кислому середовищі:

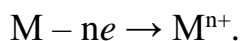


Найважливіші відновники

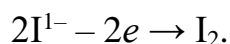
1) **Водень** є одним із найважливіших відновників:



2) **Метали** є гарними відновниками:



3) **Одноатомні аніони**, наприклад, I^{-} , S^{2-} .

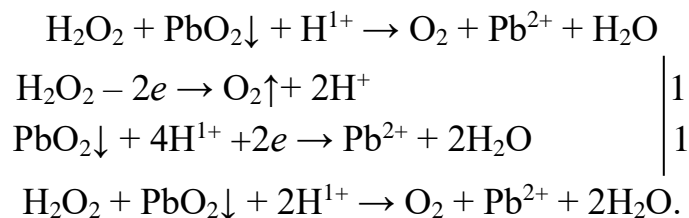


4) **Багатоатомні аніони, що містять у своєму складі елемент у проміжному ступені окиснення**, наприклад, NO_2^{-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$.

5) **Дигідроген пероксид (H_2O_2)** як відновник в аналітичній практиці 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:

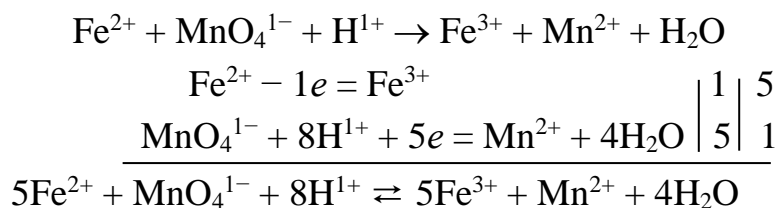


6. Константа рівноваги ОВР та її зв'язок зі стандартними електродними потенціалами окисно-відновних пар

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 проходження реакції зліва направо (прямой 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:



Застосовуючи закон ДМ до оборотного окисно-відновного процесу, отримуємо рівняння константи рівноваги окисно-відновної реакції:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{a(\text{Fe}^{3+})^5 \cdot a(\text{Mn}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})^5 \cdot a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8}$$

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:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}; = 0,77 \text{ В};$$

$$E(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8}{a(\text{Mn}^{2+})} = 1,51 \text{ В},$$

де E^0 – стандартний окисно-відновний потенціал, a – активність окисненої або відновленої форми.

По мірі проходження ОВР активність йонів Mn^{2+} збільшується, а активність йонів Fe^{2+} – зменшується. Тобто окисно-відновний потенціал $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ буде збільшуватися, а окисно-відновний потенціал $E(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+})$ пари $\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}$ буде зменшуватись.

В умовах рівноваги:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}).$$

Оскільки ліві частини наведених вище рівнянь однакові, можна прирівняти праві частини цих рівнянь:

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8}{a(\text{Mn}^{2+})}.$$

Зробимо деякі перетворення.

Перенесемо члени з логарифмами в ліву частину рівняння, а стандартні окисно-відновні потенціали – в праву частину.

$$0,059 \cdot \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} - \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8}{a(\text{Mn}^{2+})} = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}).$$

В лівій частині рівняння винесемо за дужки число $\frac{0,059}{5}$. Отримуємо:

$$\frac{0,059}{5} \left(5 \cdot \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} - \lg \frac{a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^{1+})^8}{a(\text{Mn}^{2+})} \right) = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\text{або } \frac{0,059}{5} \left(\lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{Fe}^{2+})^5} - \lg \frac{a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})} \right) = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}).$$

Різницю логарифмів у лівій частині рівняння можна представити у вигляді логарифма дроби:

$$\frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})^5 \cdot a(\text{Mn}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})^5 \cdot a(\text{MnO}_4^{1-}) \cdot a(\text{H}^+)^8} = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}).$$

У лівій частині під знаком логарифму ми маємо вираз для константи рівноваги окисно-відновної реакції.

$$\frac{0,059}{5} \lg K_{\text{рівн.}} = E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}).$$

$$\text{Звідси } \lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) \cdot 5}{0,059};$$

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 64,7.$$

$$K_{\text{рівн.}} = 10^{64,7} \approx 10^{65}.$$

Величина отриманої константи показує, що добуток активностей продуктів реакції при встановленні 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.

У загальному вигляді формула для обчислення $K_{\text{рівн.}}$ окисно-відновної реакції має вигляд:

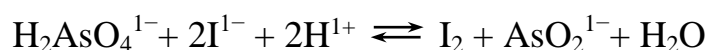
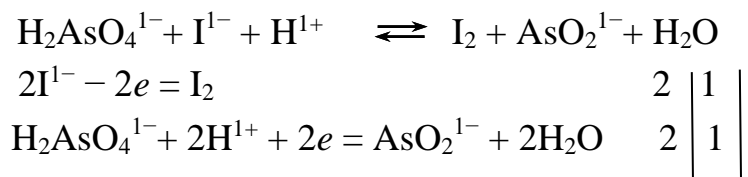
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E_{\text{ок.}}^0 - E_{\text{відн.}}^0) \cdot n}{0,059},$$

де $E_{\text{ок.}}^0$ – стандартний окисно-відновний потенціал пари, що відповідає взятому окиснику; $E_{\text{відн.}}^0$ – стандартний окисно-відновний потенціал пари, що відповідає взятому відновнику; n – збалансоване загальне число електронів, відданих відновником (або прийнятих окисником).

У випадку якщо різниця ($E_{\text{ок.}}^0 - E_{\text{відн.}}^0$) 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 ($E^0_{\text{ок.}} - E^0_{\text{відн.}}$) > 0 , то $K_{\text{рівн.}} > 1$, відповідно реакція проходить в заданому напрямі. І чим більша різниця стандартних окисно-відновних потенціалів ($E^0_{\text{ок.}} - E^0_{\text{відн.}}$), тим повніше буде проходити реакція.

Наприклад, типовим прикладом оборотних реакцій є реакція, яку застосовують у йодометрії для визначення арсену(V) та арсену(III):



$$E^0 (\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0,536 \text{ В};$$

$$E^0 (\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) = 0,560 \text{ В};$$

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E^0 (\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) - E^0 (\text{I}_2/2\text{I}^{1-})) \cdot n}{0,059} =$$

$$= \frac{(0,560 - 0,536) \cdot 2}{0,059} \approx 0,81$$

$$K_{\text{рівн.}} = 10^{0,81} = 6,46$$

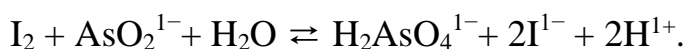
Значення константи рівноваги показує, що добуток рівноважних молярних концентрацій продуктів реакції лише в 6,5 разів більший за добуток рівноважних молярних концентрацій вихідних речовин, тобто при встановленні рівноваги продукти реакції та вихідні речовини знаходяться в розчині у співрозмірних кількостях, тому для кількісного визначення арсену(V) необхідно зміщувати рівновагу реакції вправо. Для цього реакцію проводять у сильноокислому середовищі та у 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:

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) &= \\ &= E^0 (\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}][\text{H}^{1+}]^2}{[\text{AsO}_2^{1-}][\text{H}_2\text{O}]^2}, \end{aligned}$$

збільшується, а окисно-відновний потенціал пари $\text{I}_2/2\text{I}^{1-}$ зменшується, що також впливає з рівняння Нернста:

$$E(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = E^0 (\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^{1-}]^2}$$

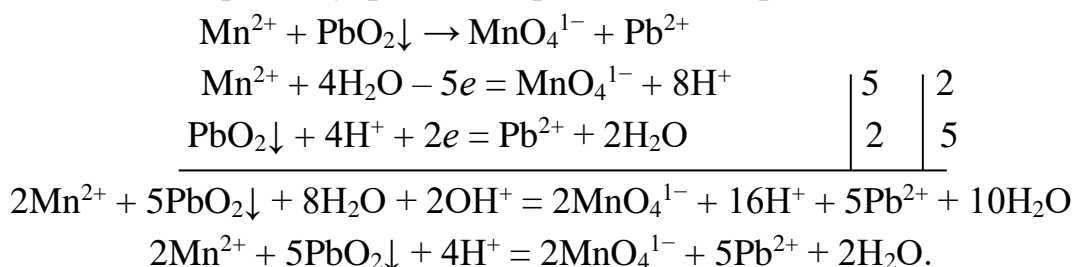
При визначенні арсену(III) рівновагу реакції зміщують зв'язуванням гідроген-іонів натрій гідрогенкарбонатом (NaHCO₃) і введенням надлишку йоду.



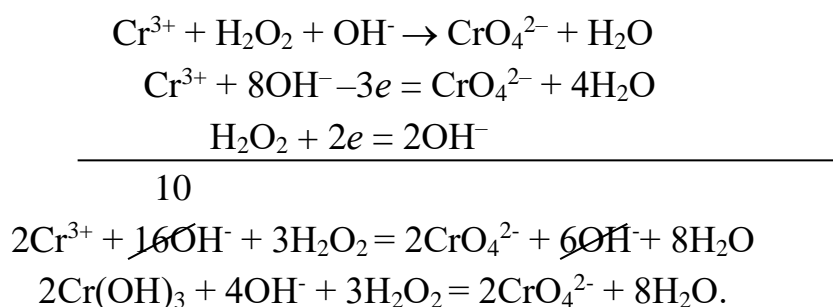
7. Значення окисно-відновних реакцій в аналізі

Окисно-відновні реакції широко використовуються в якісному аналізі як для виявлення йонів, так і для їх розділення.

1. *Для виявлення йонів.* Так, наприклад, безбарвні в розчині йони Mn²⁺ виявляють, окиснюючи їх дією PbO₂ або (NH₄)₂S₂O₈, або NaBiO₃ в йони MnO₄¹⁻, які надають розчину фіолетово-рожевого забарвлення.



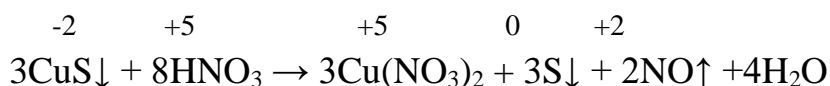
Йони Cr³⁺ виявляють дією лугу в присутності дигідроген пероксиду у вигляді хромат-іонів CrO₄²⁻, які надають розчину жовтого забарвлення. Дигідроген пероксид можна замінити на інші окисники: динатрій пероксид, бромну або хлорну воду тощо.

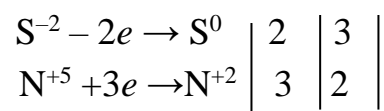


Так само виявлення Ві³⁺, Нг²⁺ і ряду інших катіонів і аніонів здійснюється за допомогою характерних для цих йонів окисно-відновних реакцій.

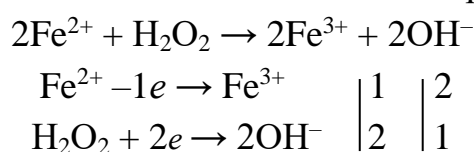
2. Окисно-відновні реакції використовують для розчинення осадів.

Наприклад:





3. Окисно-відновні реакції використовують для попереднього окиснення або відновлення йонів у тих випадках, коли вони заважають аналізу. Тобто ОВР використовують для усунення впливу йону, що заважає. Наприклад, при виявленні йонів Ni^{2+} з диметилглюксимом у амоніачному середовищі заважаючими йонами є Fe^{2+} -іони, адже з даним реактивом вони дають аналогічний аналітичний ефект (яскраво-червоний осад). Тому при виявленні Ni^{2+} необхідно попередньо усунути вплив Fe^{2+} -іонів. Для цього йони 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 методи титриметричного аналізу: перманганатометрія, дихроматометрія, йодометрія, ванадатометрія та інші. Реакції окиснення-відновлення є основою для потенціометричного титрування, електрогравіметричного методу аналізу.

ВИСНОВКИ

Отже, ми розглянули питання, що стосуються окисно-відновних реакцій. З'ясували методичні прийоми, які застосовують при складанні рівнянь ОВР. А також ми навчилися 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 йонів, для розчинення осадів тощо.

ЛЕКЦІЯ 9

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ В АНАЛІЗІ

Мета з навчального заняття:

а) освітня: формувати знання про будову комплексних сполук (КС), про їх значення в аналізі (для виявлення, розділення, маскуванню йонів 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 йонів тощо);

в) розвивальна: розвивати уявлення про комплексні сполуки та їх практичне значення в аналізі, розвивати уявлення про дисоціацію КС, внутрішньоконкомплексні сполуки та комплексоформи.

План

1. Будова комплексних сполук.
2. Праці вітчизняних та зарубіжних хіміків у галузі комплексних сполук (СРС).
3. Класифікації комплексних сполук.
4. Дисоціація комплексних сполук.
5. Комплексні сполуки і подвійні солі .
6. Значення комплексних сполук в аналізі.
7. Внутрішньоконкомплексні сполуки.

Ключові слова і терміни: комплексні сполуки, комплексоутворювач, ліганд, подвійні солі, константа нестійкості комплексного йону, загальна константа нестійкості комплексного йону, константа стійкості (утворення) комплексного йону, внутрішньоконкомплексні сполуки, органічний реагент, диметилгліоксим, α -нітрозоз- β -нафтол, δ -оксихінолін, комплексоформи.

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 зв'язки за донорно-акцепторним типом (механізмом).

Значна роль в розробці теорії комплексних сполук належить швейцарському вченому А. Вернеру, який в 1893 році запропонував координаційну теорію комплексних сполук. У подальшому в розвиток хімії комплексних сполук значний внесок зробили вчені-хіміки Л. О. Чугаєв, І. І. Черняєв, О. А. Грінберг, В. В. Лебединський, М. О. Тананаєв та інші.

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 йони, 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 йон $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 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.

Таблиця

Координаційне число та геометрія комплексу в залежності від типу гібридизації комплексоутворювача

Тип гібридизації комплексоутворювача	Геометрія комплексу	К. ч.	Йони 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	Площинно-квадратна	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 йони зазвичай складаються із центрального йона – *комплексоутворювача* і деякого числа йонів або молекул, які оточують комплексоутворювач і отримали назву *лігандів*. Заряд комплексного йону визначається алгебраїчною сумою позитивних і негативних зарядів центрального йону 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:

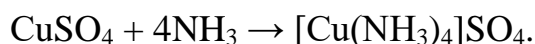
а) аквакомплекси – лігандами є молекули води, наприклад $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$;

б) амоніакати – лігандами є молекули амоніаку, наприклад $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;

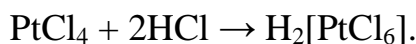
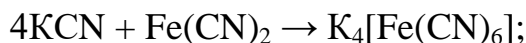
в) ацидокомплекси – лігандами є кислотні залишки, наприклад, $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$.

2. Класифікація *за способом утворення* комплексної сполуки:

а) КС, що утворені за типом проникнення молекул амоніаку або води в молекулу солі, що містить йон, який зв'язується в комплекс:

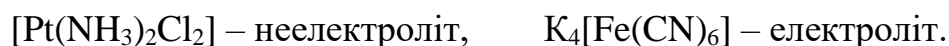


б) КС, що утворені шляхом приєднання молекул кислоти або солі до молекули солі, що містить йон, який зв'язується в комплекс:



в) внутрішньоконкомплексні сполуки (хелатні сполуки), що утворюються при взаємодії деяких органічних сполук з катіонами комплексоутворювача.

3. *За здатністю до дисоціації* комплексні сполуки можна розділити на електроліти та неелектроліти:

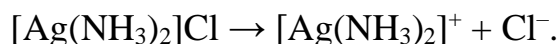


Неелектроліти не розпадаються на йони у водних розчинах. Електроліти – дисоціюють на йони.

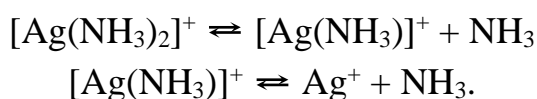
Питання дисоціації комплексних сполук-електролітів для якісного аналізу має дуже важливе значення.

4. Дисоціація комплексних сполук

Йони, що знаходяться у зовнішній сфері, дисоціюють за типом сильних електролітів, тобто повністю розпадаються на йони:



Комплексний йон дисоціює за типом слабких електролітів, тобто частково і через окремі стадії, як багатоосновні слабкі кислоти:



Застосовуючи ЗДМ до дисоціації комплексного йону, отримаємо константи дисоціації (нестійкості) комплексного йону за окремими стадіями:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}, \\ K_2 &= \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}. \end{aligned}$$

Загальна константа дисоціації даного комплексного йону є добутком констант дисоціації комплексного йону за окремими стадіями:

$$K_{\text{нест.}} = K_{\text{заг.}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,8 \cdot 10^{-3}.$$

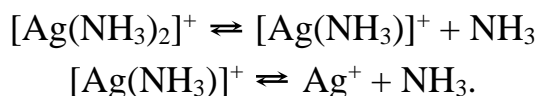
Ця константа називається загальною константою нестійкості комплексного йону або константою розпаду. За її величиною роблять висновок про міцність комплексного йону. Чим більшою є константа нестійкості, тим менш стійкий комплекс.

Величина, обернена константі нестійкості, називається константою стійкості (константою утворення) комплексного йону:

$$\frac{1}{K_{\text{нест.}}} = K_{\text{стійк.}}$$

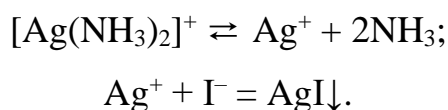
Із рівняння дисоціації комплексного йону, можна зробити такі практичні висновки:

1. Зменшити дисоціацію комплексного йону можна додаванням надлишку реагенту, що зв'язує йон-комплексоутворювач в комплексну сполуку:

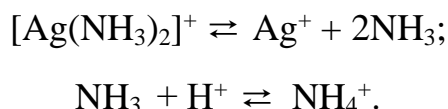


Додавання надлишку амоніаку зменшить дисоціацію комплексу.

2. Збільшення електrolітичної 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 йону. Додавання ж, наприклад, нітратної кислоти HNO_3 зв'язує молекули амоніаку в комплексні йони 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Подвійні солі є комплексними сполуками з надзвичайно малою стійкістю. У твердому стані і в концентрованих розчинах вони стійкі і мають будову, аналогічну до будови комплексних сполук, наприклад: $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$.

У неконцентрованих розчинах подвійні солі повністю розпадаються на складові йони:

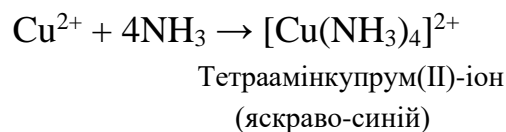
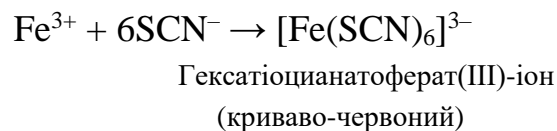
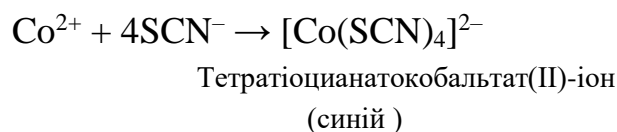
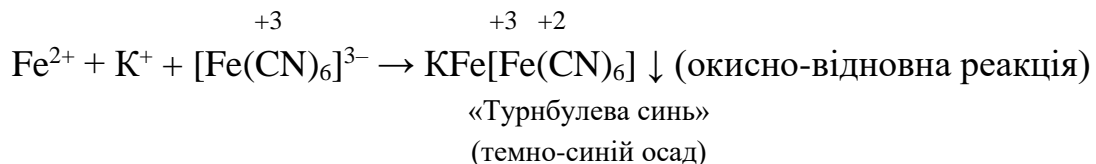
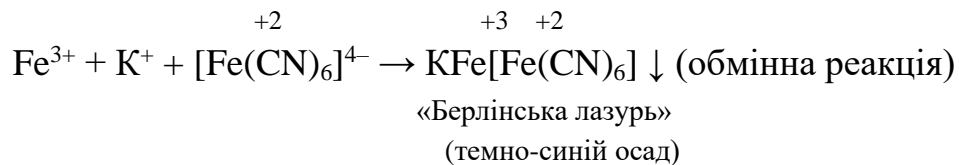
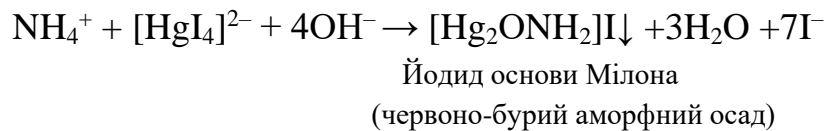
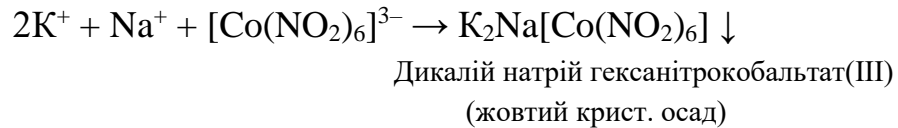


6. Значення комплексних сполук в аналізі

Комплексні сполуки мають широке і різноманітне застосування як в якісному так і в кількісному аналізі.

У практиці якісного аналізу комплексні сполуки застосовуються:

1. Для виявлення катіонів та аніонів. У даному випадку використовують як самі комплексні сполуки, так і реакції комплексоутворення. Наприклад:

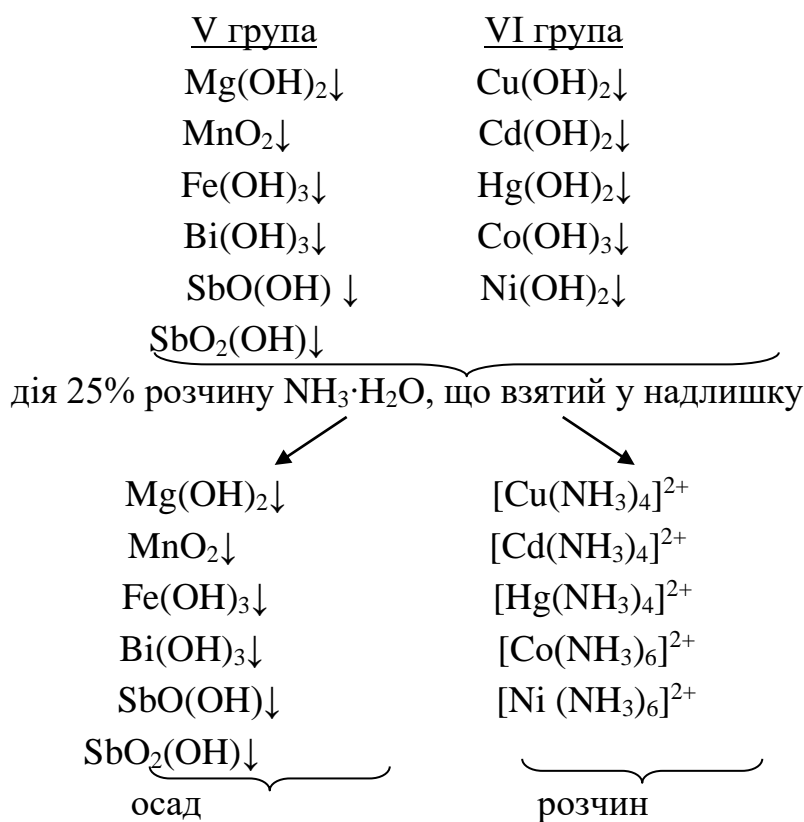


Продовжити список виявлення катіонів та аніонів за допомогою реакцій комплексоутворення!!!!.

2. Реакції утворення комплексних йонів використовуються також для зв'язування йонів, що заважають аналізу, тобто для маскування йонів, що заважають визначенню. Наприклад, йони Fe^{2+} заважають виявленню йонів Ni^{2+} з диметилглюксимом, йони Fe^{3+} заважають виявленню йонів Co^{2+} з SCN^- , так як ідентифікації синього тіоціанатного комплексу кобальту(II) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в спиртовому шарі заважає криваво-червоне забарвлення комплексу ферум(III) тіоціанату $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$. Маскування йонів Fe^{3+} можна здійснити за рахунок додавання фосфатної(V) кислоти (H_3PO_4). При цьому

відбувається зв'язування йонів Fe^{3+} в міцний безбарвний комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Маскування Fe^{3+} також можна здійснити за допомогою додавання амоній флюориду. В результаті отримують міцний комплекс гексафлюороферату(III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Для маскування Fe^{3+} можна також використовувати оксалати.

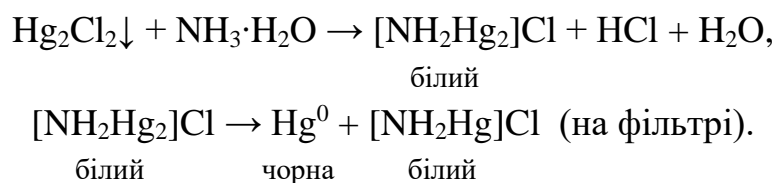
3. Утворення комплексних сполук використовується в ході аналізу для розділення йонів. Наприклад, в систематичному ході аналізу катіонів за кислотно-основною класифікацією VI група катіонів відокремлюється від V групи дією надлишку розчину амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При цьому утворюються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



Ще одним прикладом використання реакцій комплексоутворення для розділення йонів може слугувати розділення йонів Ag^+ і Hg_2^{2+} (II група катіонів згідно кислотно-основної класифікації). Для даного розділення також використовується здатність цих йонів 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 :

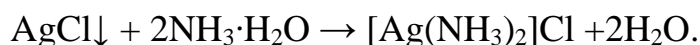


У даному випадку протікає реакція диспропорціювання:



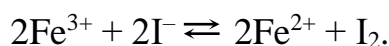
Почорніння осаду відбувається внаслідок утворення металічної ртуті.

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 діамінаргентум(I) хлориду $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



5. Комплексоутворення дає змогу *змінювати окисно-відновні властивості системи*.

Наприклад, йони Fe^{3+} можуть окиснювати I^- до вільного йоду в звичайних умовах:



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

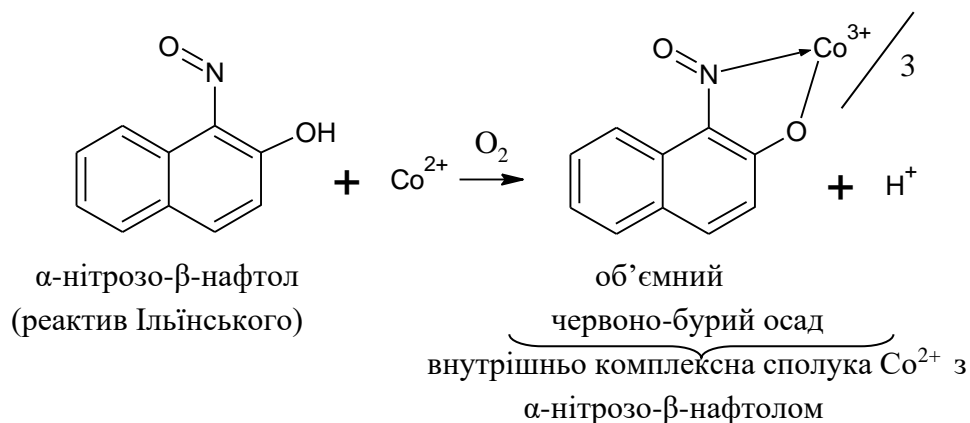
$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \cdot \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]),$$

різко зменшуються за рахунок зменшення концентрації Fe^{3+} -іонів внаслідок комплексоутворення.

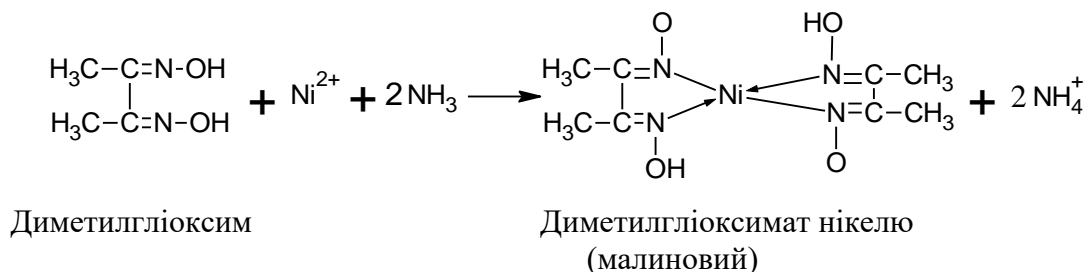
7. Внутрішньокмлексні сполуки

Комплексні сполуки, що розглянуті вище, називаються простими. Наряду з ними існують комплексні сполуки більш складної будови, що утворюються при взаємодії різних катіонів з *органічними реагентами*. В таких сполуках йон металу знаходиться всередині молекули, тому їх називають внутрішньокмлексними сполуками (ВКС).

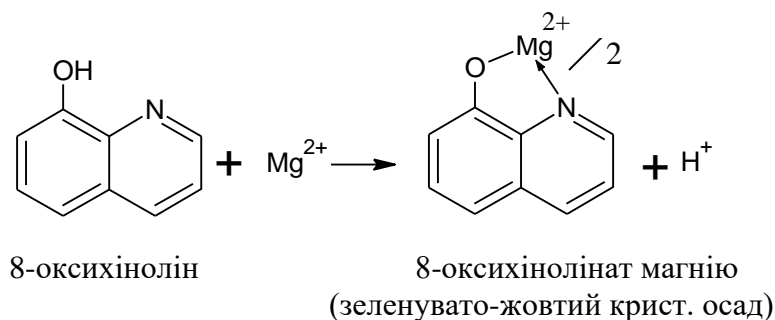
У 1884 році М. О. Ільїнський запропонував α -нітросо- β -нафтол як реагент на йон Co^{2+} для якісного і кількісного визначення. Даний реактив використовують до сьогодні.



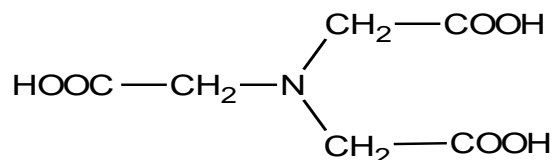
Як реагент на Ni^{2+} -іони Л. О. Чугаєвим був запропонований диметилгліоксим. Даний реагент з йонами Ni^{2+} утворює ВКС – диметилгліоксимат нікелю. Дана сполука забарвлена в малиновий колір і є малорозчинною у воді.



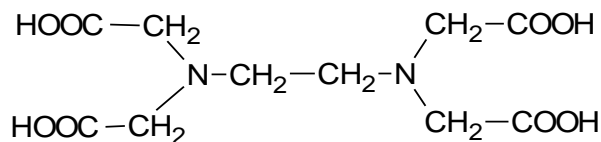
Як реагент на іони Mg^{2+} та Al^{3+} застосовується 8-оксихінолін, який дає кристалічний осад зеленувато-жовтого кольору при $\text{pH} = 9$ з Mg^{2+} і солом'яно-жовтий при $\text{pH} = 5$ з Al^{3+} .



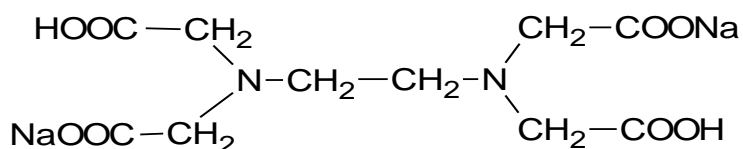
Широке застосування в аналізі отримали *комплексони* – багатоосновні органічні кислоти (або їх солі), що містять аміногрупи ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$). Ці органічні речовини здатні з багатьма йонами утворювати міцні безбарвні внутрішньоконкомплексні сполуки, що добре розчинні у воді. Наприклад, комплексон I – нітрилтриацетатна кислота (нітрилтриетанова кислота):



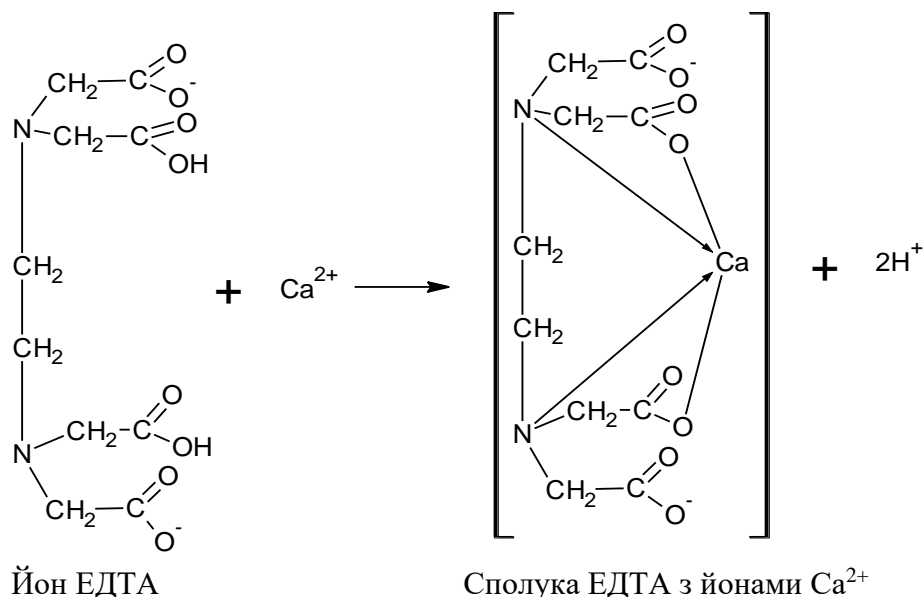
Комплексон II – етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА):

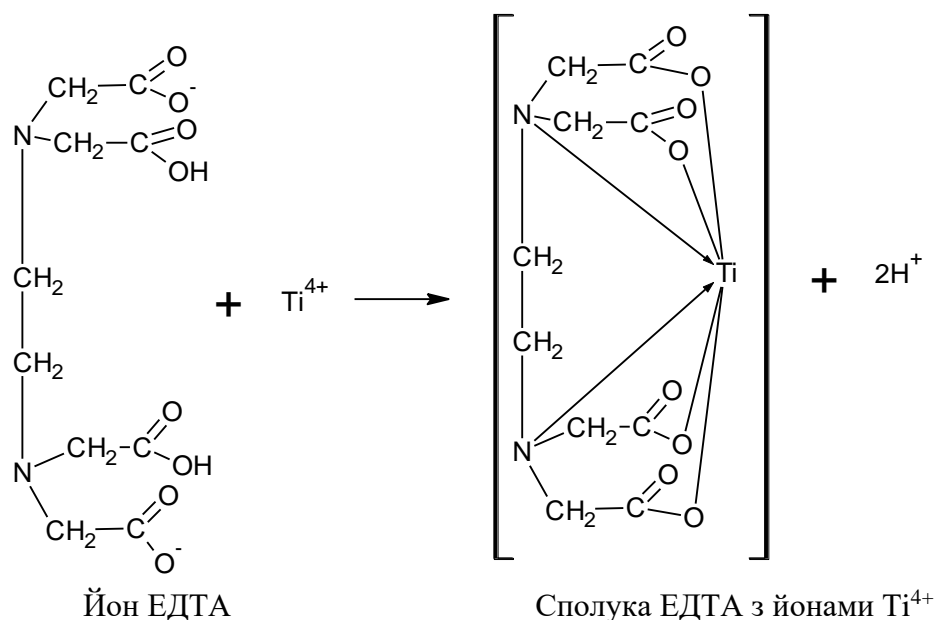
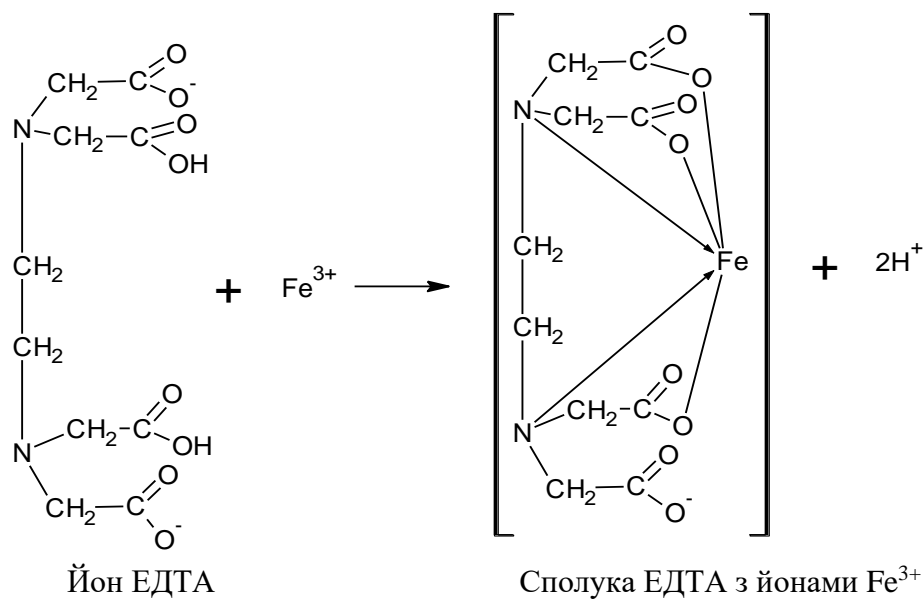


Комплексон III – двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА, трилон Б):



ЕДТА реагує з багатьма дво- та тризарядними катіонами при різних значеннях рН. Дана властивість ЕДТА може бути використана для розділення іонів і для аналітичного маскуванню.





При взаємодії ЕДТА з багатьма йонами металів будь-якого заряду завжди виділяються 2 йони 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, маскуваня йонів, розчинення осадів, кількісного визначення. А також реакції комплексоутворення можуть бути використані для того, щоб змінити окисно-відновні властивості системи.

ДОДАТКИ

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.

Основні положення протолітичної теорії.

Класифікація розчинників.

Автопротоліз амфіпротонних розчинників. Константа автопротолізу.

Шкала рН.

Кислоти і основи в амфіпротонних розчинниках. Вплив природи розчинника на силу кислоти і основи.

Здатність розчинників нівелювати та диференціювати силу кислот і основ.

Переваги протолітичної теорії у порівнянні з класичною теорією Арреніуса.

ВСТУП

Рівноваги у розчинах кислот і основ виділяють в окремий тип у зв'язку із різкою відмінністю катіона гідрогену від усіх інших йонів 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 електролітичної 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 електролітичної дисоціації стала основою теоретичної концепції кислот і основ Арреніуса. Згідно даної теорії, кислоти – це речовини, що утворюють при дисоціації у водному розчині йони H^+ , а основи – йони 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 йони та дуже рухливий, тому у водному розчині гідроген-іон H^+ гідратується і існує у вигляді йону 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.

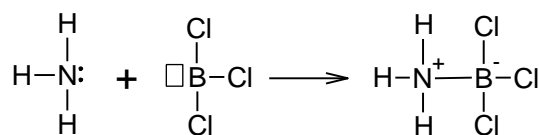
2. Теорія кислот і основ Льюїса .

Концепція жорстких і м'яких кислот Пірсона.

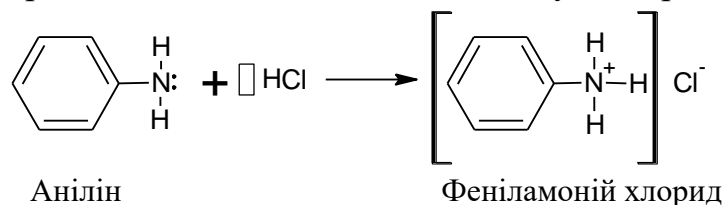
Теорія кислот і основ Усановича

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 йонні 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 протонівмісних 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 йони, здатні бути в даній реакції *донорами протонів*, а основами є молекули або йони, 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 йон 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 AlCl₃ катіонна кислота – гідратований йон алюмінію [Al(H₂O)₃]³⁺, а аніонна основа – Cl⁻-іони. У випадку амоній ацетату катіонна кислота – йон NH₄⁺, а аніонна основа CH₃COO⁻.

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:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[A]} \quad (3)$$

K_a – константа кислоти, вона оцінює силу кислоти.

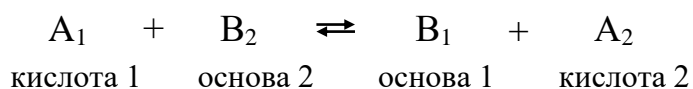
Для рівноваги типу (2) запишемо:

$$K_b = \frac{[A]}{[H^+] \cdot [B]} \quad (4)$$

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 (протолітичній 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:

$$K = \frac{[B_1] \cdot [A_2] \cdot [H^+]}{[A_1] \cdot [B_2] \cdot [H^+]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = K_{a_1} \cdot K_{b_2} \quad (6)$$

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:

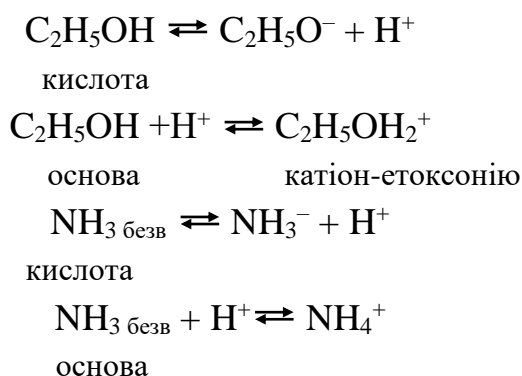
1. Апротонні;
2. Протофільні;
3. Протогенні;
4. Амфіпротонні.

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).

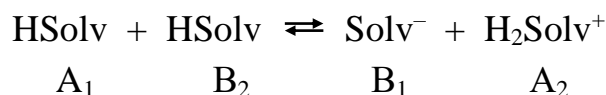
Протогенні (кислі) розчинники – це розчинники, молекули яких мало схильні до приєднання протонів, але легко їх відщеплюють. У таких розчинниках легко дисоціюють основи; кислоти дисоціюють слабо (безводні карбонові кислоти – ацетатна, форміатна та ін.)

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*. Катион H_2Solv^+ , утворений із молекули розчинника, називається *ліоній*, а аніон Solv^- – *ліат*.

Константа рівноваги реакції автопротолізу має наступний вираз:

$$k_{\text{HSolv}} = \frac{[\text{H}_2\text{Solv}^+] \cdot [\text{Solv}^-]}{[\text{HSolv}] \cdot [\text{HSolv}]}$$

Сталі величини k_{HSolv} і $[\text{HSolv}]$ об'єднуємо в одну та позначаємо K_{HSolv} :

$$K_{\text{HSolv}} = [\text{H}_2\text{Solv}^+] \cdot [\text{Solv}^-]. \quad (7)$$

Ця константа називається *константою автопротолізу* розчинника HSolv.

Якщо концентрація (активність) йонів ліонію перевищує концентрацію (активність) йонів ліату, то середовище буде кислим:

$$[\text{H}_2\text{Solv}^+] > [\text{Solv}^-], \text{ середовище кисле.}$$

Якщо $[\text{Solv}^-] > [\text{H}_2\text{Solv}^+]$, то середовище називається основним (лужним). Якщо концентрація йонів ліонію і ліату рівні, то середовище буде нейтральним.

Для розчинника води йон ліонію H_3O^+ називається йоном *гідроксонію*. Для простоти запису гідратований йон гідрогену позначають символом H^+ , а не H_3O^+ . Йон ліату OH^- називається *гідроксид-іоном*. Константа

автопротолізу води позначається K_w або K_{H_2O} і називається *йонним добутком води*:

$$K_w^0 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Запишемо вираз (7) для константи автопротолізу у логарифмічному вигляді:

$$\begin{aligned} -\lg K_{HSolv} &= -\lg [H_2Solv^+] + (-\lg [Solv^-]) \\ -\lg [H_2Solv^+] &\text{ позначають } pH \\ -\lg K_{HSolv} &= pK_{HSolv} \\ -\lg [Solv^-] &= pSolv^\circ \end{aligned}$$

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:

$$K_{HSolv} = [H_2Solv^+] \cdot [Solv^-] = [H_2Solv^+]^2$$

$$[HSolv^+] = \sqrt{K_{HSolv}};$$

$$-\lg [H_2Solv^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{HSolv}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HSolv} - \text{у нейтральному середовищі.}$$

Якщо амфіпротонним розчинником є вода, то: за температури 25 °C

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 14 = 7.$$

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.

Шкала кислотності визначається наступним чином. Початок шкали кислотності: $[H_2Solv^+] = 1$ моль/дм³; кінець шкали: $[Solv^-] = 1$ моль/дм³.

Якщо $[H_2Solv^+] = 1$ моль/дм³, то $pH = -\lg [H_2Solv^+] = 0$.

Якщо $[Solv^-] = 1$ моль/дм³, то $pSolv = 0$, а з рівняння (8) визначаємо значення pH, що відповідає кінцевому значенню шкали кислотності:

$$pH = pK_{HSolv} - pSolv = pK_{HSolv} - 0 = pK_{HSolv}.$$

Так для розчинника H₂SO₄ безв $pK(H_2SO_4 \text{ безв}) = 3,6$, тоді шкала кислотності буде від 0 до 3,6, а pH 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.

Таблиця 1

Константи автопротолізу, рН нейтрального середовища і шкала кислотності деяких амфіпротонних розчинників

Розчинник HSolv	Іон ліонію H_2Solv^+	Іон ліату Solv^-	Константа автопротолізу K_{HSolv}	pK_{HSolv}	Концентрація йонів ліонію (ліата) для нейтрального середовища	рН нейтрального середовища	Шкала кислотності
H_2O	H_3O^+	OH^-	10^{-14}	14	10^{-7}	7	0...14
H_2SO_4	H_3SO_4^+	HSO_4^-	$10^{-3,6}$	3,6	$10^{-1,8}$	1,8	0...3,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	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

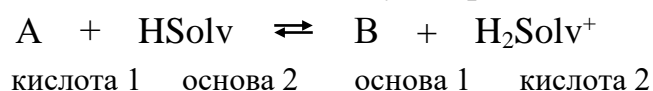
Чисельні значення констант автопротолізу залежать від температури, отже від температури залежить і ширина шкали кислотності. Так у випадку води при $100\text{ }^\circ\text{C}$ $pK_w = 12,26$; шкала кислотності буде від 0 до 12,26, а рН нейтрального середовища буде рівним 6,13. При температурі $25\text{ }^\circ\text{C}$ шкала кислотності для води 0...14, рН нейтрального середовища 7,0.

3.4. Кислоти і основи в амфіпротонних розчинниках.

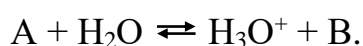
Вплив природи розчинника на силу кислоти і основи

При взаємодії із амфіпротонними розчинниками розчинені речовини також можуть проявляти як кислотні так і основні властивості.

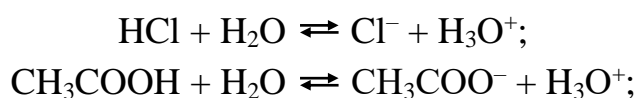
Якщо розчинений протоліт – більш сильна кислота, ніж амфіпротонний розчинник, то розчинник виступає як основа при проходженні протолітичної реакції. Встановлюється наступна рівновага:



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 константа кислоти протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv рівна:

$$K_{a, \text{HSolv}} = K_A \cdot K_b(\text{HSolv}).$$

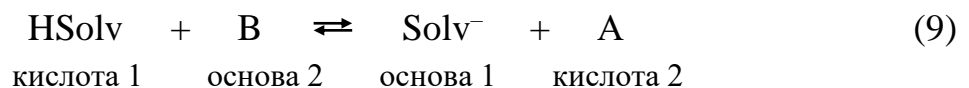
Константа кислоти протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv дорівнює добутку константи кислоти протолітичної пари А/В і константи основи протолітичної пари $\text{H}_2\text{Solv}^+/\text{HSolv}$.

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

$$K_{a, \text{HSolv}} = \frac{K_b(\text{HSolv})}{K_B}$$

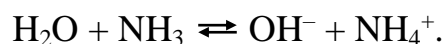
Якщо розчинений протоліт по відношенню до амфіпротонного розчинника проявляє основні властивості, то встановлюється рівновага:



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 А/В у розчиннику HSolv.

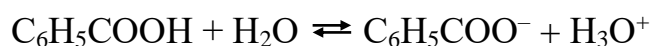
$$K_{b, \text{HSolv}} = \frac{[\text{Solv}^-] \cdot [\text{A}]}{[\text{B}] \cdot [\text{HSolv}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = K_{\text{B}} \cdot K_{\text{a}}(\text{HSolv}).$$

Константа основи протолітичної пари А/В у розчиннику HSolv ($K_{b, \text{HSolv}}$) дорівнює добутку константи основи K_{B} протолітичної пари А/В і константи кислоти протолітичної пари HSolv/Solv⁻.

Отже, значення константи основи протолітичної пари А/В 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.

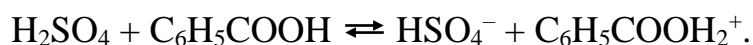
Так бензойна кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ у водному розчині є слабкою кислотою, тобто рівновага реакції



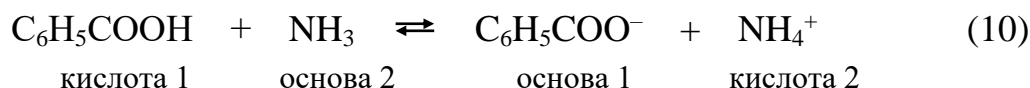
у значній мірі зміщена уліво, $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \text{H}_2\text{O})$ мала.

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 H_2SO_4 , то вона поводить себе як основа:



Розчин бензойної кислоти у рідкому амоніаку – сильна кислота, оскільки рівновага



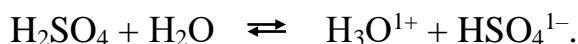
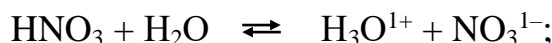
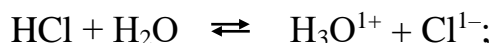
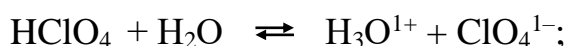
сильно зміщена вправо ($K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, \text{NH}_3)$ велика).

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

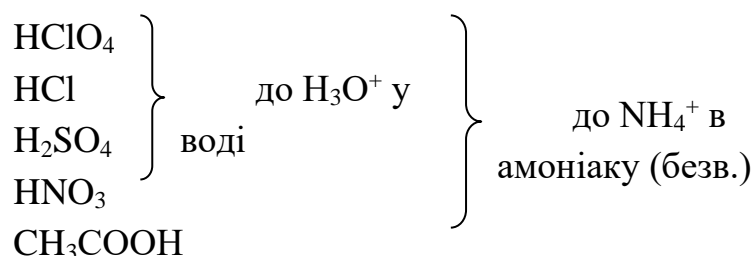
Важлива роль розчинника у кислотно-основних реакціях яскраво проявляється у нівелюючому та диференціюючому ефектах розчинника.

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 прототільним розчинником (розчинником з добре вираженими основними властивостями):

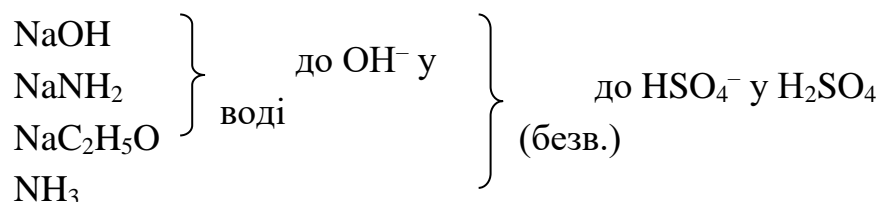


В результаті протолітичної реакції з розчинником всі сильні кислоти прирівняні (нівельовані до одного рівня) до сили новоутвореної кислоти – йона гідроксонію H_3O^{1+} .

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 $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{льод}}$.

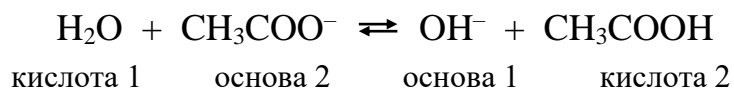
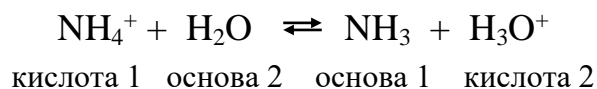
Кислота	$K_a, \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{льод}}$
HClO_4	$1,6 \cdot 10^{-6}$
H_2SO_4	$6,0 \cdot 10^{-9}$
HCl	$1,4 \cdot 10^{-9}$
HNO_3	$4,2 \cdot 10^{-10}$

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.

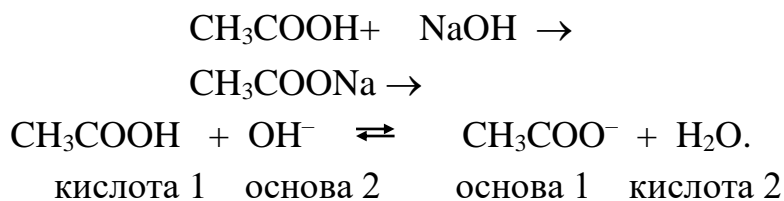
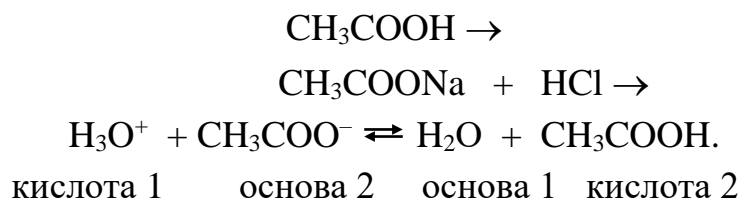
3.6. Переваги протолітичної теорії у порівнянні з класичною теорією Арреніуса

1) Головна особливість теорії Бренстеда-Лоурі – врахування ролі розчинника у кислотно-основній рівновазі. Розчинник розглядається не лише як фізичне середовище з певним значенням діелектричної проникненості 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 перманганометрії.
 - 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.

ВСТУП

Реакції окиснення-відновлення застосовують у хімічному аналізі для розчинення речовин, розділення сумішей, для виявлення йонів і кількісного визначення вмісту компонентів, для стабілізації розчинів і попередньої обробки проб у редоксметрії.

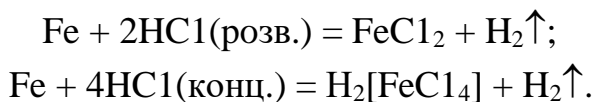
Можливість проходження окисно-відновної реакції визначають, використовуючи значення стандартних окисно-відновних потенціалів (E^0). Напрямок і повноту проходження реакцій у випадку необхідності регулюють спеціальними прийомами, описаними нижче.

1.1. Застосування окисно-відновних реакцій для розчинення металів, сплавів і речовин, які нерозчинні у воді

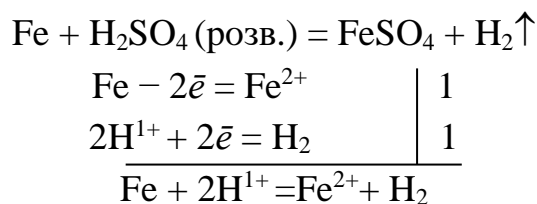
Розчинення металів, сплавів, а також речовин, нерозчинних у воді, часто проводять дією кислот.

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:

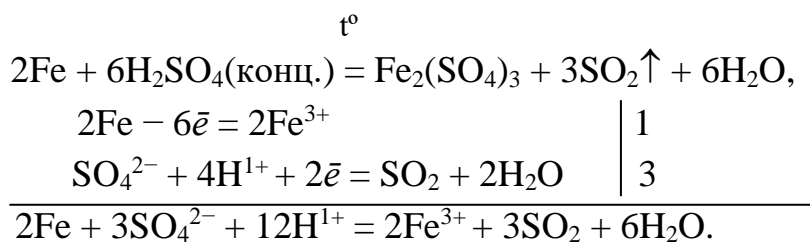


Взаємодія заліза з розведеною сульфатною кислотою на холоді йде повільно:

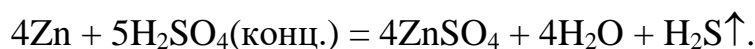


У реакціях 1.1–1.3 залізо окиснюється гідроген-іоном кислоти. При нагріванні реакція (1.3) протікає швидко.

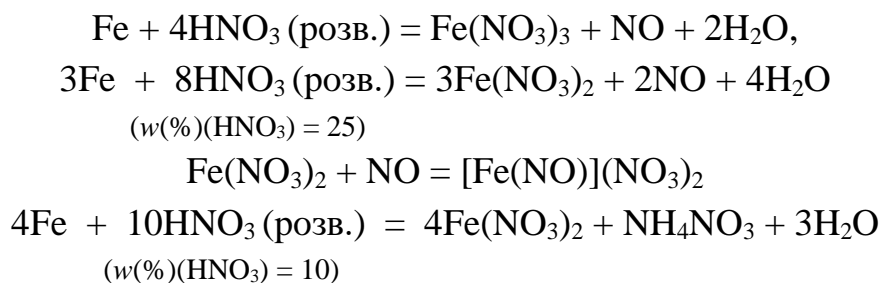
При дії *розведеної сульфатної кислоти* на залізо та інші метали, які стоять у ряду напруг перед воднем, окисником виступає *гідроген-іон*, а при дії *концентрованої сульфатної кислоти при нагріванні* окиснення здійснюється сульфат-аніонами (SO_4^{2-}). У більшості випадків відновлення кислоти йде до сульфур(IV) оксиду:



Але активні метали (цинк, магній та інші) відновлюють концентровану сульфатну кислоту до дигідроген сульфідіду:



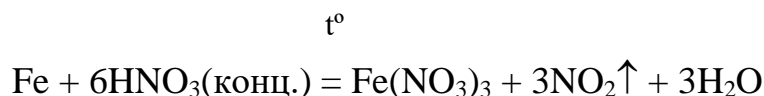
При взаємодії заліза з *розведеною нітратною кислотою* продуктами відновлення нітрат-іону можуть бути нітроген(II) оксид, нітроген(I) оксид, азот, амоніак. Чим менша концентрація нітратної кислоти, тим більш глибоко проходить процес відновлення кислоти:



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.

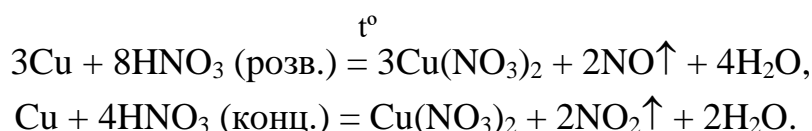
При нагріванні залізо реагує з концентрованою нітратною кислотою; при цьому кислота відновлюється до нітроген(IV) оксиду:



Треба мати на увазі, що для розчинення деяких сплавів заліза, мінералів і копалин (руд) потрібне кип'ятіння з царською горілкою (суміш,

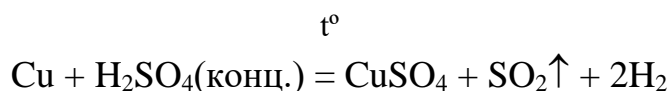
яка складається з одного об'єму нітратної (концентрованої) і трьох об'ємів концентрованої хлоридної кислот) або іншими сумішами кислот.

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:

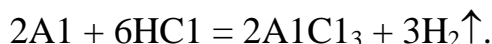


Як видно з рівняння (1.12), при дії концентрованої нітратної килоти замість нітроген(II) оксиду виділяється нітроген(IV) оксид.

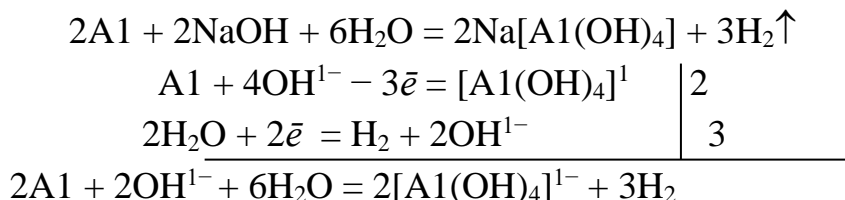
Мідь можна розчинити й в концентрованій сульфатній кислоті при нагріванні:



Сплави алюмінію та магнію добре розчинні в кислотах за рахунок окиснюючої дії гідроген-іонів:

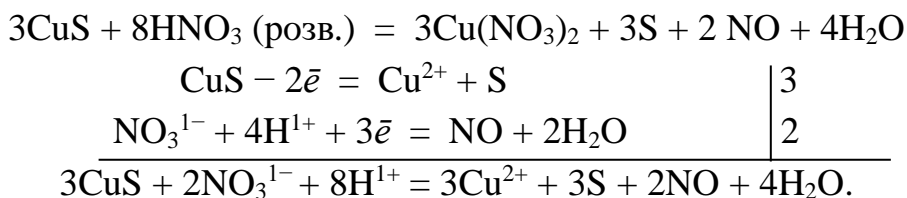


Крім того, сплави алюмінію та й сам алюміній легко розчиняються в лугах (NaOH, KOH):

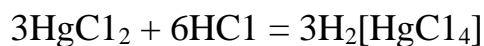


При розчиненні алюмінію в лузі окисником виступають молекули води.

Важкорозчинні сульфідні металів переводять у розчин також діючі окисниками. Наприклад:



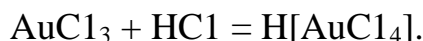
Для розчинення меркурій(II) сульфіді використовують одночасну дію сильного окисника – HNO₃ і комплексуючого агента – HCl. Суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот у співвідношенні 1:3 називається царською горілкою.



Хлоридна кислота діє не тільки як комплексуєчий агент. При взаємодії HNO_3 і HCl утворюється атомарний хлор і нітрозил хлорид NOCl :



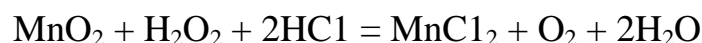
які й окиснюють та розчиняють благородні метали та деякі сульфідні:



Природні сполуки, які містять ферум оксиди, переводять у розчин хлоридною кислотою з додаванням відновників (наприклад, металічного алюмінію або станум(II)-іонів).

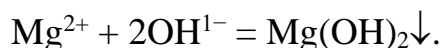


Руди мангану (піролюзит MnO_2 , гаусманіт Mn_3O_4 та інші) переводять у розчин хлоридною кислотою в присутності дигідроген пероксиду як відновника:

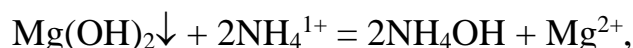


1.2. Застосування реакцій окиснення-відновлення для розділення суміші речовин

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:

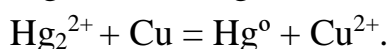
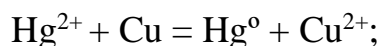


і таким чином амоній-іон буде видалений із суміші, що аналізується. Сухий залишок після прожарювання розчиняють у воді, в одержаному розчині виявляють K^{1+} -іон.

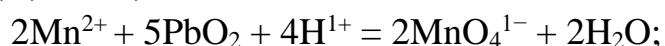
Використання реакцій окиснення-відновлення для розділення суміші хлорид-, бромід-, йодид-аніонів буде розглянуто далі.

1.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення для виявлення катіонів і аніонів

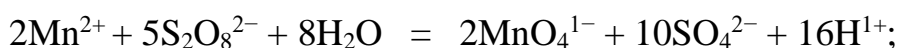
Окисно-відновні реакції застосовують для *виявлення* катіонів і аніонів, здатних окиснюватися або відновлюватися з утворенням продуктів з особливо вираженими зовнішніми ознаками (аналітичним ефектом). Наприклад, меркурій(II)-катіон (Hg^{2+}), димеркурій(I)-катіон (Hg_2^{2+}) виявляють реакцією з міддю за появою на її поверхні сріблясто-білого нальоту вільної ртуті:



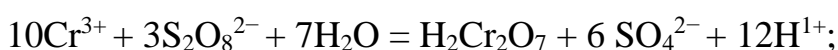
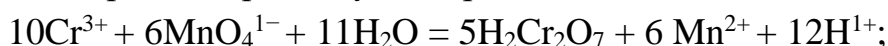
Манган(II)-катіони (Mn^{2+}) виявляють реакцією окиснення до перманганат-іонів (тетраоксоманганат(VII)-іонів MnO_4^{1-} , які в розчині мають малиновий колір) дією різних окисників (плюмбум діоксиду, діамоній дисульфату (діамоній гексаоксопероксодисульфату $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), натрій бісмутату(V) та ін.):

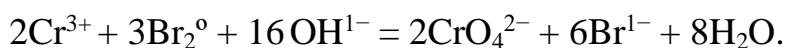


$\text{A}\circ\text{NO}_x$



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:

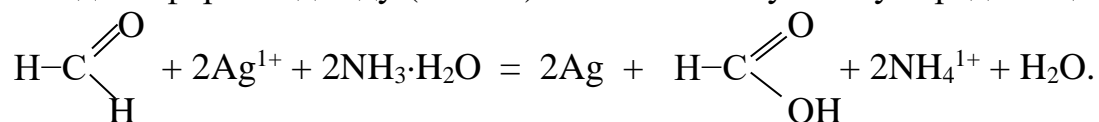




Дигідроген пероксид у кислому середовищі переводить хромат(VI) або дихромат(VI)-іони у CrO_5 (хром(VI) монооксид дипероксид) (які в розчині мають синій колір):

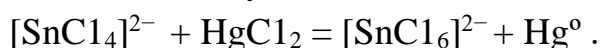


Аргентум(I)-катіони (Ag^{1+}) можна виявити відновленням до вільного срібла дією формальдегіду (HCHO) в амоніачно-лужному середовищі:

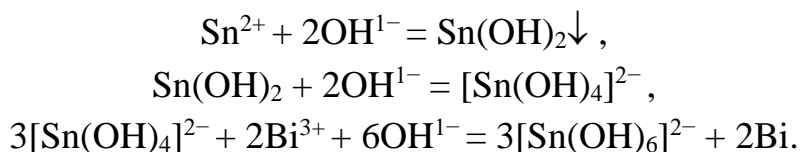


Відкриття Sn^{2+} -іонів ґрунтується на відновних властивостях станум(II)-катіонів.

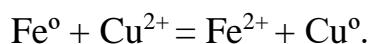
Меркурій(II)-хлорид (HgCl_2) окиснює Sn^{2+} в Sn^{IV} ; при цьому Hg^{2+} -іон відновлюється до вільного металу:



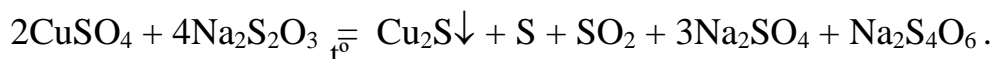
Бісмут(III)-катіон у лужному середовищі окиснює станум(II)- до станум(IV)-катіону, відновлюючись до оксаміто-чорного металічного бісмуту:



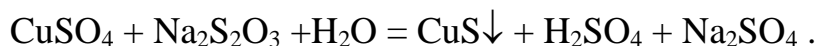
Активні метали (цинк, залізо, алюміній) відновлюють купрум(II)-катіони до вільного металу, який має вигляд червоної губчастої маси:



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 недостатці або еквівалентній кількості реактиву утворюється купрум(II) сульфід:

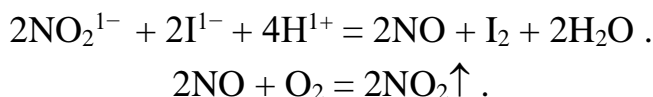


При аналізі суміші аніонів окисно-відновні реакції застосовують не тільки для виявлення аніонів, але й для визначення присутності аніонів-окисників (MnO_4^{1-} , CrO_4^{2-} , NO_2^{1-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ та інші) дією розчину калій

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.

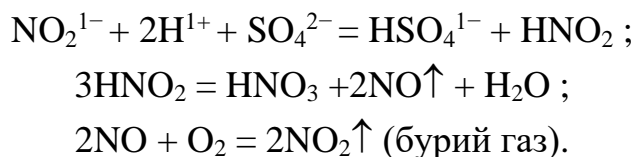
Виявлення окремих аніонів-окисників або аніонів-відновників проводять зазвичай дробним методом.

Нітрит-аніон відкривають в окремій пробі дією калій йодиду:

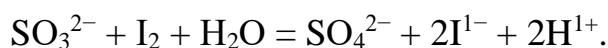


Утворення вільного йоду та бурого газу нітроген(IV) оксиду свідчить про присутність нітрит-аніону.

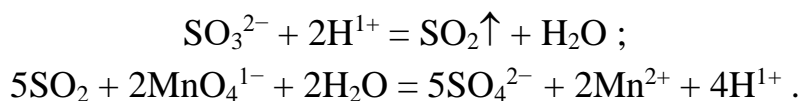
Аніон NO_2^{1-} можна відкрити також дією кислот:



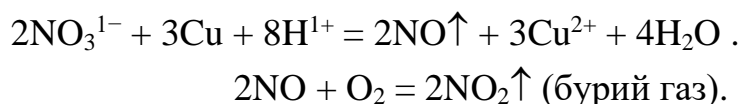
Сульфіт-аніон (сульфат(IV)-аніон) (SO_3^{2-}) виявляють дією розчину йоду або броду. Знебарвлення розчину доводить присутність сульфіт-аніону:



Сульфіт-аніон відкривають також дією сульфатної кислоти (при нагріванні). Газ, що виділяється, пропускають через розчин калій перманганату, підкислений сульфатною кислотою. Знебарвлення розчину свідчить про присутність сульфіт-аніону:

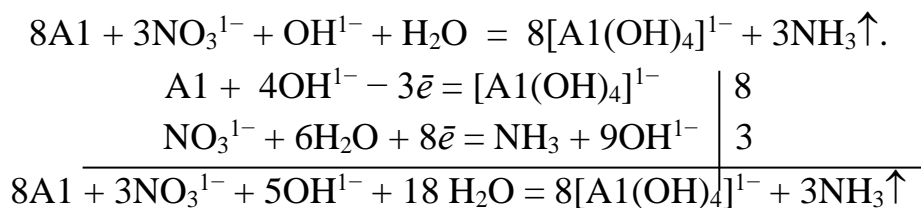


Нітрат-аніон виявляють дією концентрованої сульфатної кислоти та металічної міді. Нітрат-аніон відновлюється до нітроген(II) оксиду, який окиснюється діоксигеном повітря до нітроген(IV) оксиду:

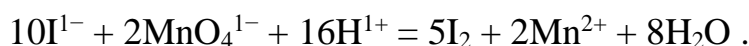


Металічний алюміній або цинк у сильно лужному розчині відновлює нітрат-аніон до амоніаку:

t

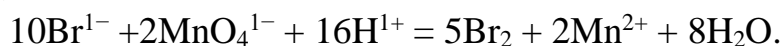


При аналізі хлорид-, бромід- та йодид-аніонів частіше застосовують методи, які засновані на відмінностях відновних властивостей цих аніонів. При рН=5–6 розчин калій перманганату окиснює йодид-аніон до вільного йоду, який екстрагують бенzenом (бензен забарвлюється у фіолетовий колір):



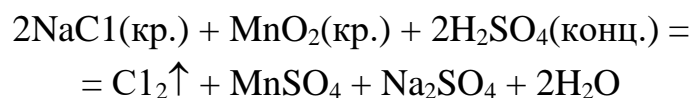
Внаслідок різниці окисно-відновних потенціалів окиснення бромід- і йодид-аніонів у даних умовах не відбувається.

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 у 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.

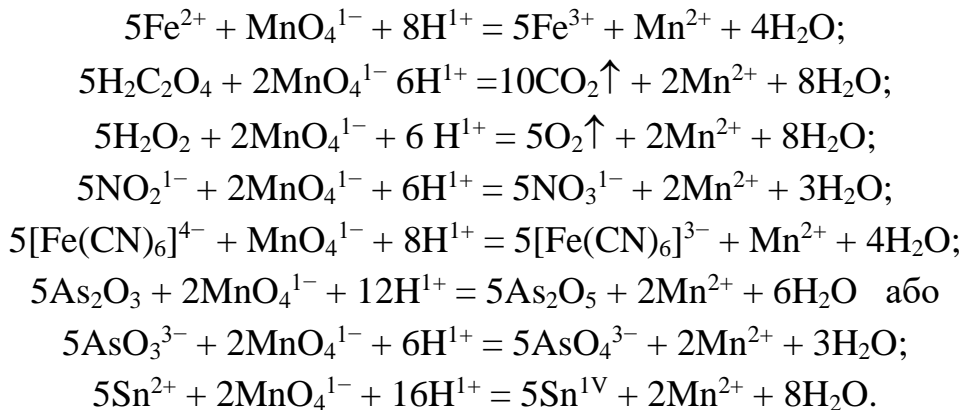
1.4. Застосування реакцій окиснення-відновлення для кількісного визначення вмісту компонентів

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 перманганометрії

У перманганометрії стандартним робочим розчином є розчин калій перманганату, який є дуже сильним окисником. Методом перманганометрії визначають відновники прямим або зворотним титруванням (ферум(II)-катіон, оксалатну кислоту і оксалати, дигідроген пероксид і пероксиди лужних та лужноземельних металів, нітратну(III) кислоту і нітрити, 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).

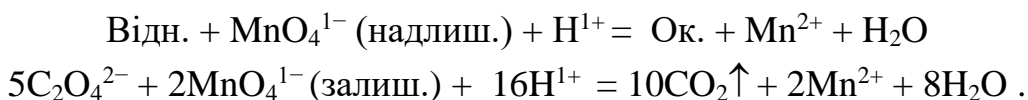
Пряме титрування відновників розчином калій перманганату проходить відповідно рівнянь реакції:



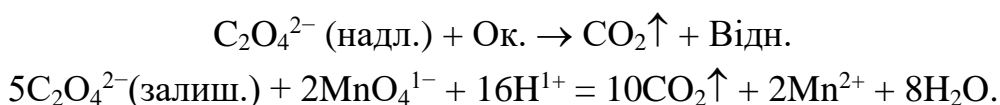
Визначення Mn^{2+} -іонів проводять у середовищі, наближеному до нейтрального:



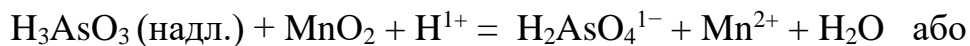
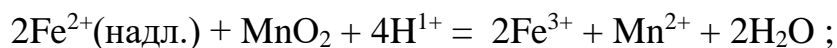
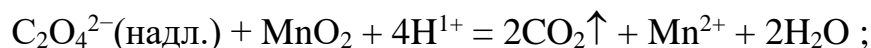
Перманганометричне визначення відновників *зворотним титруванням* проводиться у тих випадках, коли швидкість реакції між відновником, який визначається, і калій перманганатом мала. Наприклад, при визначенні окиснюваності води або ґрунту (визначення суми відновників, що містяться у воді або ґрунті). Дане визначення можна представити такою схемою:



Перманганометричне визначення *окисників зворотним титруванням* здійснюється за схемою:

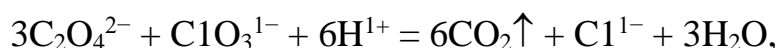
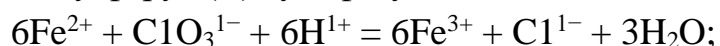


При визначенні окисників зворотним титруванням замість стандартного розчину оксалатної кислоти можна брати інший відновник (кислий розчин ферум(II) сульфату, натрій арсеніт або арсенатну(III) кислоту):



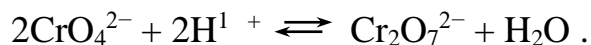
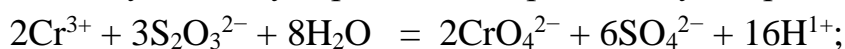
Залишок відновника потім відтитрують стандартним розчином калій перманганату.

Аналогічно визначають хлорат(V)-аніони дією надлишком стандартного розчину ферум(II) сульфату або оксалатної кислоти:

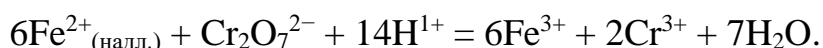


а залишок відновника також відтитрують розчином калій перманганату.

При визначенні хром(III)-катіонів їх окиснюють діамоній дисульфатом до хромат-іонів, які у кислому середовищі переходять у дихромат-іони:

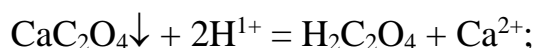
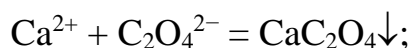


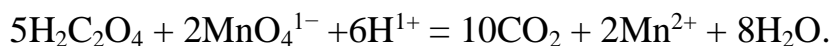
Перманганатометричне визначення дихромат-іонів, що утворюються, проводять відновлюючи їх солями феруму(II) (наприклад сіллю Мора $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):



Залишок ферум(II)-катіонів відтитрують стандартним розчином калій перманганату.

Стандартний розчин калій перманганату можна використовувати для визначення йонів, які утворюють малорозчинні оксалати (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{1+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Th^{IV}), титруванням замісника або зворотним титруванням. У першому випадку йони осаджують у вигляді малорозчинних оксалатів, осад відфільтровують, промивають і розчиняють у сульфатній кислоті. Оксалатну кислоту, яка утворюється, титрують стандартним розчином калій перманганату. Наприклад, визначення Ca^{2+} -йонів 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 CaC_2O_4 , що утворився, титрують стандартним розчином калій перманганату. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалента за зворотним титруванням записується так:

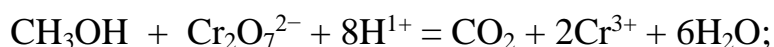
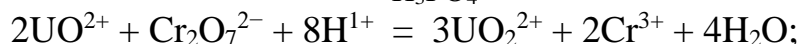
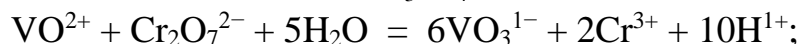
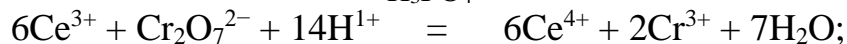
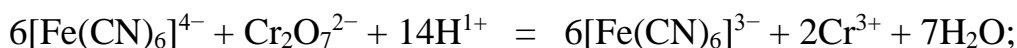
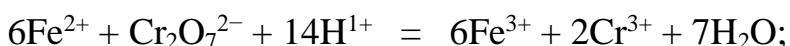
$$n(1/2\text{Ca}^{2+}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(1/5\text{KMnO}_4).$$

1.4.2. Застосування дихроматометрії

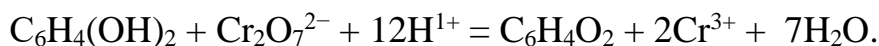
Застосування дихроматометрії ґрунтується також на реакціях окиснення-відновлення.

У дихроматометрії стандартним робочим розчином є розчин дикалій дихромату, який володіє меншою окисною здатністю, ніж калій перманганат ($E^0(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$; $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ В}$).

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

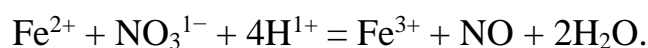


гідрохінон

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:



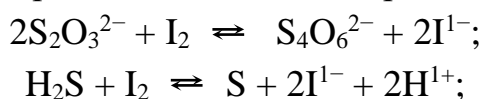
Потім надлишок Fe^{2+} -іонів відтитровують дикалій дихроматом.

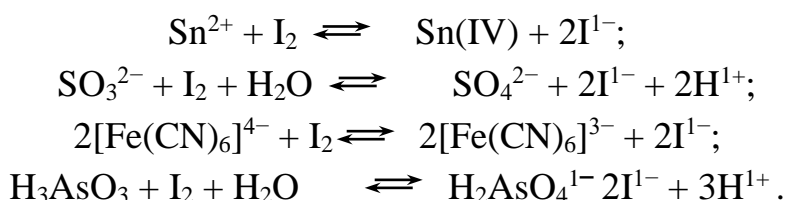
Найбільше застосування дихроматометрія знайшла при визначенні сполук феруму (після попереднього відновлення) і органічних компонентів вод або ґрунтів (окиснюваність за дикалій дихроматом). *Уповільненість деяких реакцій (наприклад з органічними сполуками) примушує часто використовувати зворотне титрування: розчин компонента, який визначається, кип'ятять з надлишком стандартного розчину дикалій дихромату, а залишок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ відтитровують 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 ($E^0(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0,535 \text{ В}$), 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:

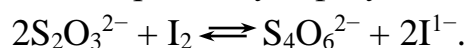




Реакція I_2 з As(III) протікає в даному напрямку лише за умови зв'язування гідроген-іонів натрій гідрогенкарбонатом (NaHCO_3), так як $E^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,560 \text{ В}$ менший $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^{1-})$. Не треба створювати рН середовища вище 10, щоб не утворювались йодат(I)-іони:



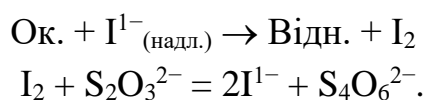
Відновники, які менш сильні, ніж сульфід- і тіосульфат-іони (Sn^{2+} , SO_3^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, H_3AsO_3), рекомендується визначати зворотним титруванням. При цьому відновник, який визначають, обробляють надлишком стандартного розчину йоду, а потім, через деякий час, якого достатньо для окиснення речовини, залишок йоду відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфату:



Застосування зворотного титрування дає більш правильні результати, так як надлишок йоду зміщує рівновагу реакцій у бік утворення продуктів реакції.

У йодометрії використовують не тільки окисні властивості йоду, але й відновні властивості йодид-іонів. Йодид-іони відновлюють системи з більшим стандартним окисно-відновним потенціалом, ніж $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^{1-})$. 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:

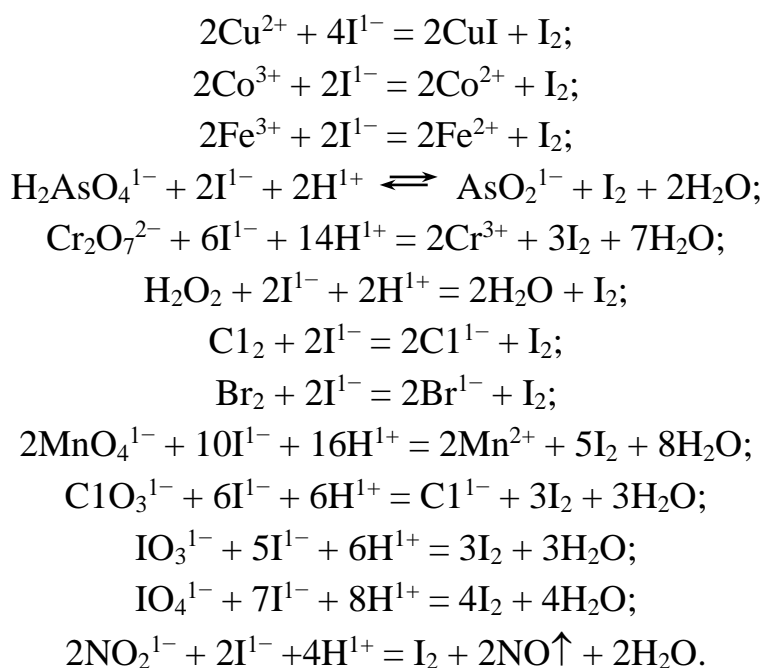


Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів при йодометричному визначенні окисників титруванням замісників записується так:

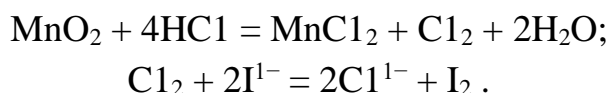
$$n(f_{\text{екв.}}(\text{Ох})\text{Ох}) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

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 ($\text{CaCl}(\text{OCl})$), нітрити, Pb^{2+} та інші. Наведемо рівняння реакцій, на яких ґрунтуються ці визначення:

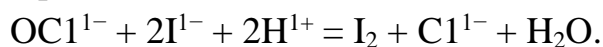


Методика визначення вищих оксидів, які відновлюються легко, (наприклад, манган(IV) оксид MnO_2 (за Бунзенем)) ґрунтується на окисненні вищим оксидом концентрованої хлоридної кислоти до хлору, який, взаємодіючи з калій йодидом, утворює еквівалентну кількість йоду:



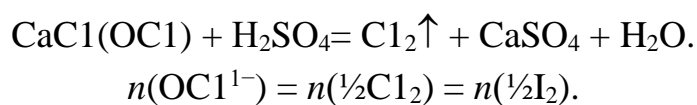
Аналогічно й для плюмбум(IV) оксиду (PbO_2).

Аналіз білильного (хлорного) вапна на вміст активного хлору заснований на такій реакції:



Білильне вапно розглядають як змішану сіль $\text{CaCl}(\text{OCl})$ – кальцій оксохлорат(I) хлорид.

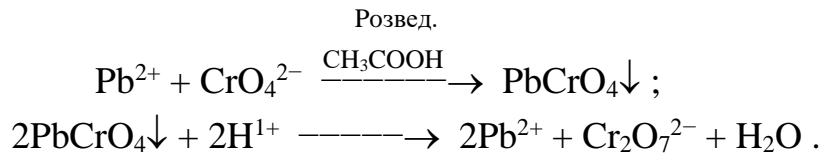
Кількість йоду, що виділяється, еквівалентна кількості активного хлору у білильному вапні, тобто того хлору, який виділяється при підкисленні розчину білильного вапна, оскільки він може окиснювати відновники, які є в розчині.



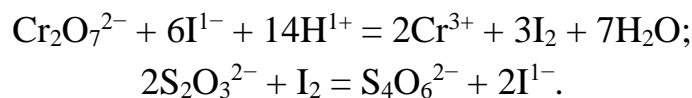
У всіх випадках йод, що виділяється, титрують стандартним розчином динатрій тіосульфату:

$$n(1/2I_2) = n(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O).$$

Pb²⁺-іон визначають непрямим ферометричним або йодометричним методом, попередньо осадивши їх у вигляді плюмбум(II) хромату (PbCrO₄) із ацетатного розчину. Осад відфільтровують, розчиняють у розведений 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:

$$2\text{Pb}^{2+} \equiv 2\text{CrO}_4^{2-} \equiv \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \equiv 3\text{I}_2 \equiv 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \equiv 6\bar{e}^* .$$

*Позначення \equiv означає еквівалентність.

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 ($f_{\text{екв.}}(\text{Pb}^{2+}) = 1/3$).

Йодометричний метод застосовують також для визначення кислот (титруванням замісника) за рівнянням:



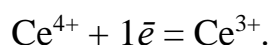
При реакції витрачаються гідроген-іони та виділяється еквівалентна кількість йоду. Виділений йод відтитрують динатрій тіосульфатом за реакцією. Повна стехіометрія загального визначення кислоти має вигляд:

$$6\text{H}^{1+} \equiv 3\text{I}_2 \equiv 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \equiv 6\bar{e} .$$

Фактор еквівалентності одноосновної кислоти у цьому визначенні дорівнює одиниці ($f_{\text{екв.}}(\text{H}^{1+}) = 1$).

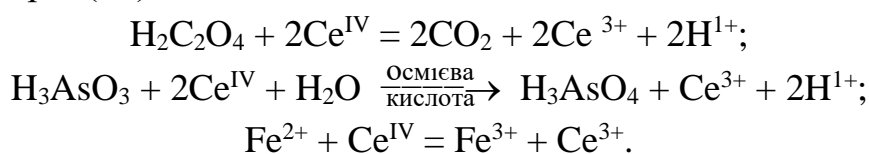
1.4.4. Застосування цериметрії

Цериметрією називають метод титриметричного аналізу, який заснований на використанні як окисника сполук церію(IV):



Формальний окисно-відновний потенціал системи Ce^{IV}/Ce³⁺ 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 добавляють 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 ($\text{Fe}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$; $\text{V}(\text{V})$ і $\text{V}(\text{IV})$; 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 степінь 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 степінь 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 йонів 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.

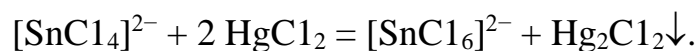
Дигідроген сульфід і сульфур діоксид відносяться до легких відновників. Їх широко використовують для відновлення феруму(III) до феруму(II), ванадію(V) до ванадію(IV), калій перманганату, церію(IV), дикалій дихромату. З титаном(IV) і хромом(III) вони не взаємодіють.

Недоліками цих відновників є те, що вони токсичні, відновлення сульфур діоксидом протікає повільно, а при використанні дигідроген сульфіду 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):

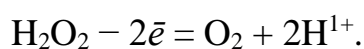


Надлишок реагенту окиснюють розчином меркурій(II) хлориду; при цьому утворюється білий шовковистий осад димеркурій дихлориду (каломель):



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 .

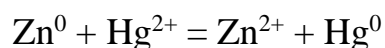
4. *Дигідроген пероксид*. H_2O_2 використовують у деяких випадках як відновник, при цьому він окиснюється до діоксигену:



Надлишок H_2O_2 руйнується при кип'ятінні розчину.

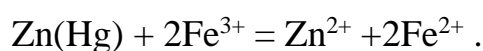
Найбільш універсальним методом відновлення компонентів, які визначаються, до певної степені окиснення є обробка проби розчину металом. Як металічні відновники використовують цинк, алюміній, кадмій, срібло, ртуть, мідь, нікель, бісмут, свинець і залізо. Метал у вигляді шматочків дроту або крупнозернистого порошку поміщають безпосередньо у розчин. Залишок відновника потім відфільтровують.

Для збільшення швидкості відновлення використовують редуکتори. 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. У результаті реакції

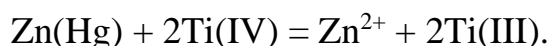


кожна частинка металу покривається тонким шаром ртуті.

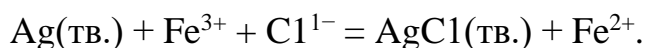
Для відновлення компоненту, який визначається, розчин повільно пропускають крізь колонку (редуктор), яку потім промивають кількома порціями розведеної кислоти. Ферум(III) кількісно відновлюється до феруму(II):



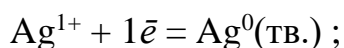
Титан(IV) в розчині сульфатної кислоти повністю відновлюється до титану(III) фіолетового кольору:



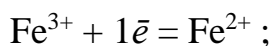
Застосовують також редуктори, які заповнені амальгамами бісмуту (бісмутувий редуктор) та кадмію (кадмієвий редуктор). Колонка, яка заповнена гранулами срібла, відома як *редуктор Уолдена*. Відновлення зазвичай проводять у присутності хлоридної кислоти. При цьому Ag^{1+} -іони які одержані внаслідок окиснення срібла, осаджуються в колонці і не переходять в розчин:



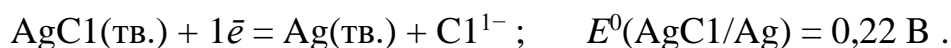
Рівновага цієї реакції значно зміщена вправо із-за зв'язування Ag^{1+} -іону в малорозчинний продукт ($\Delta E^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}^0) = 0,55 \text{ (В)}$)



$$E^0(\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}^0) = 0,80 \text{ В}$$



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$$



При відсутності хлорид-іонів Fe^{3+} -іони не відновлюються до Fe^{2+} -іонів, так як різниця стандартних потенціалів (ΔE^0) має від'ємне значення ($\Delta E^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}) = 0,77 - 0,80 = -0,03 \text{ (В)}$).

Срібло в присутності хлоридної кислоти є не таким ефективним відновником, як цинк ($E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22 \text{ В}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В}$), тому в редукторі Уолдена можна провести селективне відновлення із суміші.

Відомості про відновлення йонів деяких металів у цинкових і срібних редукторах наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

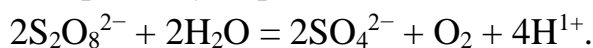
Дія цинкових і срібних редукторів на йони металів

Йон металу	Продукти відновлення	
	У редукторі Джонса Zn(Hg)	У 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(IV)	U(IV)
V(V)	V(II)	V(IV)

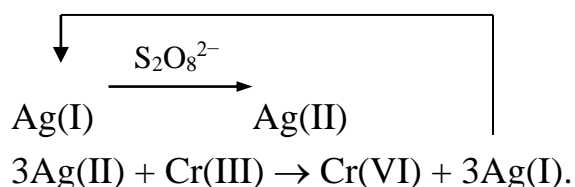
1.5.2. Попереднє окиснення речовини, яка титрується

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) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в йодометрії і феруму(II) в ферометрії.

Для окиснення перед титруванням компоненту, який визначається, можна використовувати дикалій дисульфат $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Він окиснює Cr^{3+} -іон до дихромат-іону. Після того, як окиснення закінчено, надлишок $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ руйнується кип'ятінням розчину впродвж кількох хвилин:

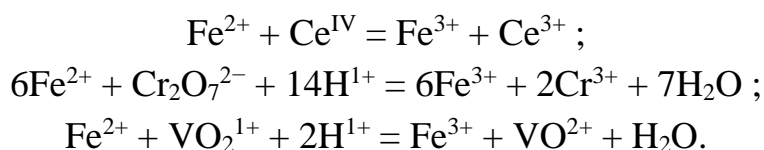


Окиснення дикалій дисульфатом проводять у гарячому кислому розчині, як правило в присутності каталізатора – аргентум(I)-іонів. Дикалій дисульфат окиснює аргентум(I) до аргентуму(II) і навіть частково до аргентуму(III). Аргентум(II) окиснює хром(III) до хрому(VI); аргентум(I), який утворюється, знову окиснюється дикалій дисульфатом і цикл повторюється. Процес можна представити таким чином:

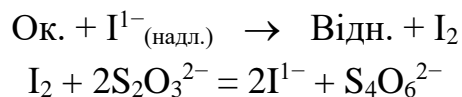


За допомогою калій дисульфату можна кількісно окиснити церій(III) до церію(IV) і ванадій(IV) до ванадію(V). Манган(II) окиснюється до калій перманганату, однак при кип'ятінні, яке проводять для видалення надлишку дикалій дисульфату, частина калій перманганату відновлюється.

Після попереднього окиснення дикалій дисульфатом 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 дисульфатом (або діамоній дисульфатом) для попереднього окиснення компоненту, який визначається методами редоксметрії, застосовують також гарячу концентровану хлоратну(VII) кислоту (HClO_4). Її використовують при окисненні сполук церію до церію(IV) і сполук хрому до дихромат-іонів. Розведена 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.

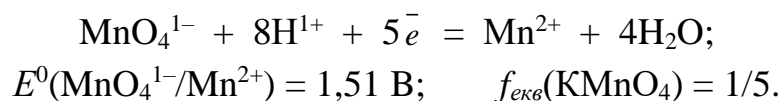
У даному розділі розглянемо коротко основні властивості окисників і відновників, які найчастіше використовуються в аналізі, а також розглянемо їх переваги та недоліки.

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 дисульфат, йод, калій бромат та інші.

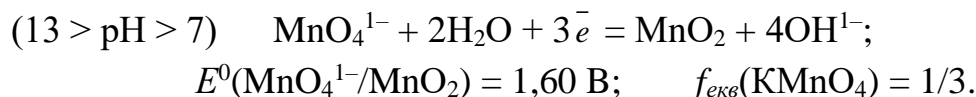
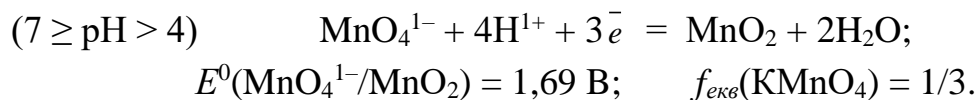
2.1.1. Калій манганат(VII)

Калій манганат(VII) (калій перманганат) KMnO_4 – один із найбільш важливих окисників. Механізм реакції відновлення калій манганату(VII) в значній мірі залежить від рН розчину. У сильноокислому середовищі ($\text{pH} < 4$) MnO_4^{1-} -іони відновлюються до Mn^{2+} -іонів.

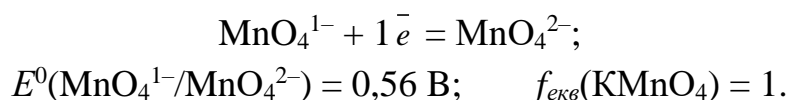


У слабо кислих ($\text{pH} > 4$), нейтральних або слабколужних розчинах відновлення калій манганату(VII) звичайно протікає за участю трьох

електронів і в результаті утворюється коричневий осад манган діоксиду (MnO_2):



У розчинах натрій гідроксиду з концентрацією більшою, ніж 1 моль/дм³, калій манганат(VII) відновлюється за участю одного електрона, утворюючи манганат(VI)-іон:



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. У 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.

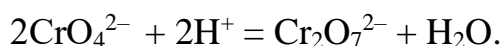
Реагент калій манганат(VII) доступний і має помірну ціну. Червоно-фіолетове забарвлення розчину калій манганату(VII) настільки інтенсивне, що для кількісних визначень індикатор не потрібен.

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, тому його розчини готують на деякий час.

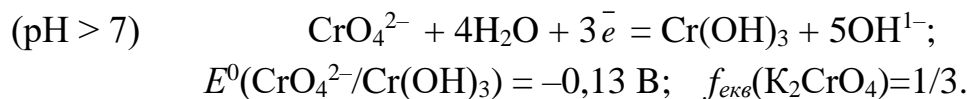
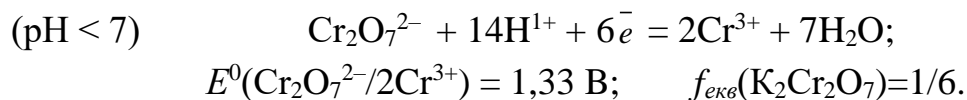
2.1.2. Дикалій дихромат і дикалій хромат

У 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.

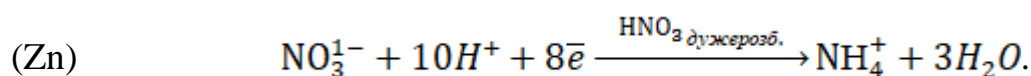
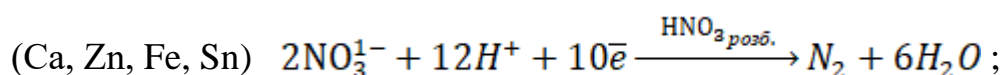
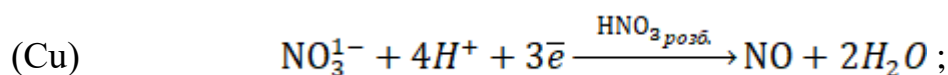
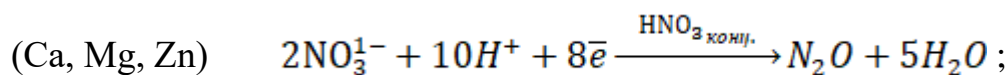
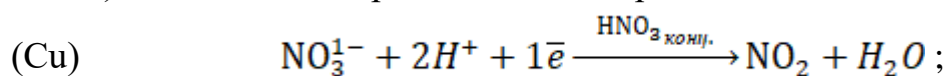
Із зростанням кислотності розчину окисні властивості дихромат-іонів зростають, тому реакції окиснення за допомогою дихромат-іонів звичайно проводять у кислому середовищі (створюється сульфатною кислотою).

Для кількісного визначення дикалій дихромат застосовують рідше, ніж калій манганат(VII) із-за меншої окисної здатності та повільного проходження деяких реакцій за 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:

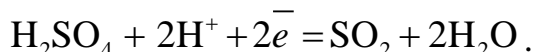


Нітратна(V) кислота використовується в аналізі для розчинення металів, сплавів, важкорозчинних солей типу сульфідів. Благородні метали

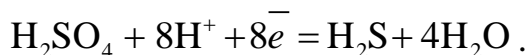
(золото, платина) нітратною кислотою не окиснюються і не розчиняються в ній. Для їх розчинення використовують «царську горілку» (розділ 1.1).

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:

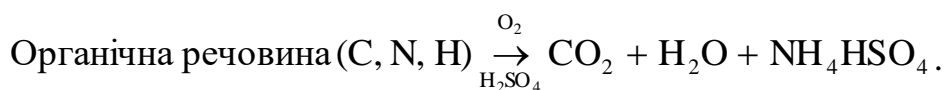


Проте, з активними металами (Zn, Mg) концентрована сульфатна(VI) кислота відновлюється навіть до дигідроген сульфіду:

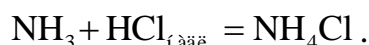


Концентрована сульфатна(VI) кислота широко використовується для переведення в розчин сплавів миш'яку, сурми, олова і свинцю, а також різних металургійних продуктів. При цьому в розчин переходять As^{III} , Sb^{III} і Sn^{IV} , а Pb^{2+} -іони осаджуються у вигляді плумбум сульфату(VI). Гаряча концентрована кислота відновлюється при цьому до сульфур(IV) оксиду, але може відновлюватись до сірки або дигідроген сульфіду.

На практиці широко використовують розклад органічних речовин шляхом окиснення концентрованою сульфатною(VI) кислотою. Добре відомий метод К'ельдаля, за яким органічні біологічні речовини розкладаються кип'ятінням з концентрованою сульфатною(VI) кислотою для переведення нітрогену в амоній гідрогенсульфат(VI).



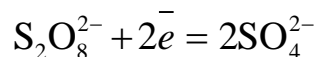
Потім розчин обробляють надлишком сильної основи і відганяють амоніак, який виділяється, в стандартний розчин кислоти:



Залишок кислоти відтитрують стандартним розчином натрій гідроксиду в присутності метилового оранжевого.

2.1.5. Дикалій дисульфат

У кислих розчинах *дикалій дисульфат* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (або *діамоній дисульфат* $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) є дуже сильним окисником:



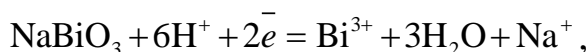
$$E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ В.}$$

У якісному аналізі дикалій дисульфат (або діамоній дисульфат) використовують як реагент для виявлення Mn^{2+} - або Cr^{3+} -іонів, окиснюючи їх у манганат- і дихромат-іони. Окиснення каталізується йонами аргентуму.

Дикалій дисульфат і діамоній дисульфат використовують також для попереднього окиснення сполук церію, ванадію, хрому, мангану перед кількісним визначенням (розділ 1.5).

2.1.6. Натрій бісмутат(V)

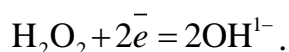
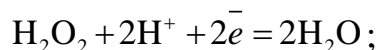
Натрій бісмутат(V) – дуже сильний окисник. Він існує у вигляді малорозчинної твердої сполуки невизначеного складу; його формулу записують у вигляді NaBiO_3 . При взаємодії з відновником Bi(V) перетворюється в Bi^{3+} -іони:



Натрій бісмутат використовують в якісному аналізі при виявленні Mn^{2+} -іонів, 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.

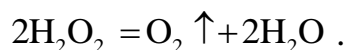
2.1.7. Дигідроген пероксид

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:

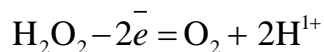


Дигідроген пероксид або тверду натрієву сіль натрій пероксид (Na_2O_2) використовують в якісному аналізі для окиснення Cr^{3+} -іонів у лужному середовищі при їх виявленні, для окиснення хромат(VI)- або дихромат(VI)-іонів у хром(V) монооксид дипероксид (CrO_5), для розділення Mn^{2+} - і Mg^{2+} -іонів з одночасним визначенням Mn^{2+} -іонів, для попереднього окиснення

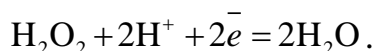
проб у редоксметрії. Надлишок дигідроген пероксиду легко розкладається при недовготривалому кип'ятінні:



Дана реакція є реакцією диспропорціювання. Рівняння даної реакції підсумовує реакцію окиснення:

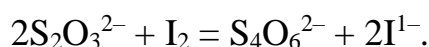
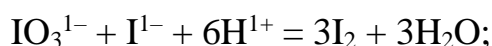


та реакцію відновлення дигідроген пероксиду:

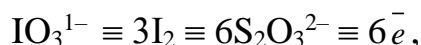


2.1.8. Калій йодат(V)

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 динарій 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. Бромна вода використовується для виявлення йону Cr^{3+} , 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^{1-} -іону. Розведена хлоратна(VII) кислота при кімнатній температурі не проявляє окисних властивостей.

2.1.11. Йони металів

Йони металів у вищій ступені окиснення – меркурій(II), бісмут(III), ферум(III), церій(IV) та інші, використовують для вибіркового окиснення окремих відновників. Розчини сполук церію(IV) використовують як стандартні робочі розчини в цериметрії для кількісних визначень (розділ 1.4.4).

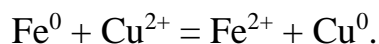
2.2. Найважливіші відновники

Із відновників велике значення в аналітичній хімії мають метали, йони металів з нижчим ступенем окиснення (Sn^{2+} , Fe^{2+}) та йони 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, дигідрогенсульфід, 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 йонів 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 ($E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76$ В, алюміній ($E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66$ В), залізо ($E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44$ В) використовують в якісному аналізі для відновлення купрум(II)-

катіонів до вільного металу ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,337 \text{ В}$), який має вигляд червоної губчастої маси:



Мідь використовують для відновлення меркурій(II)- і меркурій(I)-катіонів до вільної ртуті.

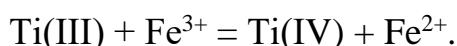
Для проведення попереднього відновлення в кількісному аналізі застосовують цинк, алюміній, свинець, бісмут, нікель, мідь, срібло (розділ 1.5). У розділі 1.5 описано також застосування заліза та ртуті для стабілізації розчинів Fe^{2+} і Hg_2^{2+} відповідно.

2.2.2. Йони металів

Йони металів з проміжним ступенем окиснення (Fe^{2+} , Sn^{2+}) застосовують для вибіркового відновлення деяких речовин. Наприклад, Sn^{2+} -іони відновлюють Hg^{2+} - та Bi^{3+} -іони до вільних металів, що використовується для виявлення Sn^{2+} -іонів.

Розчин станум дихлориду в хлоридній кислоті використовується для відновлення Fe(III) до Fe(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^{-} , Br^{-}

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.*

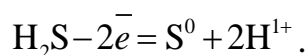
Бромід-іон входить до складу бромат-бромідної суміші в броматометрії для одержання відомої кількості брому при аналізі органічних сполук (фенол, аналін та інші). Органічні сполуки реагують з бромом, утворюючи при цьому або продукти заміщення, або продукти приєднання. Після

закінчення реакції бромовання надлишок броду 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:

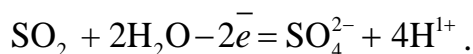


або, навіть, до сульфат-іону, в залежності від сили, концентрації окисника, від температури.

Основним недоліком дигідроген сульфиду 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:



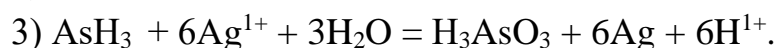
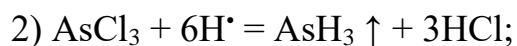
Оскільки сульфур діоксид, як і дигідроген сульфід, токсичний, то перевагу надають іншим відновникам.

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 ($E^0(\text{H}^{1+}/\text{H}^0) = -2,25 \text{ В}$), тому його застосовують в якісному аналізі для відновлення йонів 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).

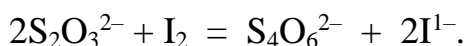
2.2.7. Аніони оксигеновмісних кислот

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, для стандартизації розчину йоду в йодометрії.

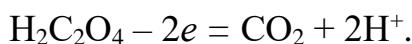
Динатрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ легко віддає електрони; при взаємодії з таким слабким окисником, як йод, динатрій тіосульфат окиснюється до динатрій тетратіонату:



Ця реакція має важливе значення в кількісному аналізі (в йодометрії).

Динатрій тіосульфат використовують також як аналітичний реагент при виявленні Cu^{2+} -іонів.

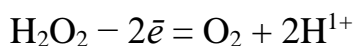
Оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *динатрій оксалат* $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і *діамоній оксалат* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ окиснюються до карбон діоксиду:



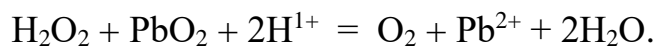
Оксалатна кислота та її солі застосовуються як первинні стандартні речовини для стандартизації калій перманганату, як стандартний робочий розчин в перманганатометрії (при визначенні відновників і окисників зворотним титруванням), а також при перманганатометричному визначенні речовин, які не володіють окисно-відновними властивостями.

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 плумбум 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.

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 схемі 1.

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.

Співставлення понять «метод аналізу», «методика аналізу» і «етапи аналізу хімічного складу досліджуваного об'єкта»

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 форми	Вимірювання	Обробка результатів вимірювань
			Метод аналізу			
Методика 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 приводяться 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. 1.

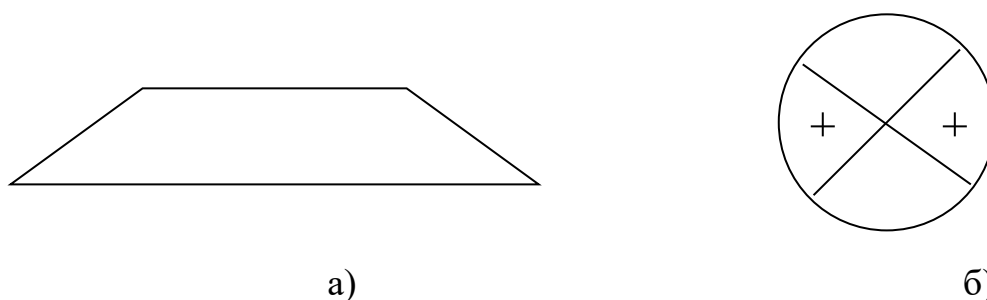


Рис. 1. Квартування первинної проби:
а) вид збоку; б) вид зверху.

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 компоненту. 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.*

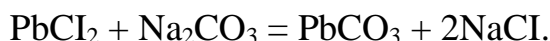
З подрібненим досліджуваним об'єктом рекомендується проробити такі попередні випробування:

- 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.

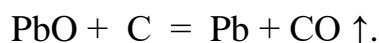
У результаті обмінної взаємодії солей металів із содою утворюються карбонати металів:



Більшість карбонатів при прожарюванні розкладаються з утворенням оксидів металів:



Оксиди металів відновлюються розжареними частинками вугілля до металу:



У 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).

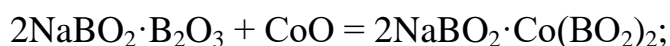
2.2. Забарвлення перла динатрій тетраборату

Забарвлення перлів, отриманих в окисному і відновному полум'ї, часто відрізняється. У кожному випадку забарвлення розглядають після охолодження перла.

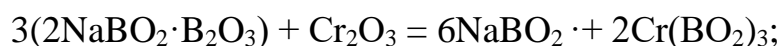
Хімізм процесів, що відбуваються, полягає в тому, що розплавлена бура при охолодженні утворює переохоложені розчини – прозорі кульки, які названі перлами:



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

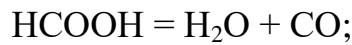
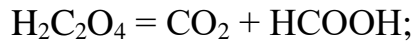
Ідентифікацію деяких атомів, йонів (встановлення тотожності невідомої сполуки з іншою, відомою) можна проводити за забарвленням полум'я. Внесення в полум'я платиного чи ніхромового дроту з речовиною, що містить солі натрію, викликає жовте світіння полум'я. Солі калію надають полум'ю фіолетового забарвлення, 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:

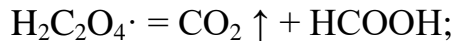
а) появу на стінках трубки крапельок води, що вказує на те, що досліджуваний об'єкт містить кристалізаційну воду ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) чи виділяє воду при термічному розкладі.

Оксалатна кислота й інші органічні речовини, гідроксиди, основні чи кислі солі розкладаються таким чином:

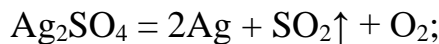


б) Деякі речовини при нагріванні виділяють леткі продукти, що можуть бути виявлені за кольором, запахом і характерними реакціями. Так можуть виділятися такі гази:

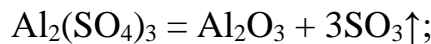
CO_2 (із органічних речовин і карбонатів, крім карбонатів лужних металів, що плавляться без розкладання):



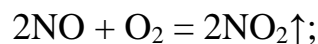
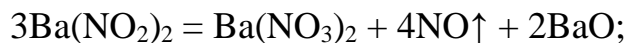
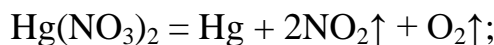
SO_2 (із сульфідів, сульфатів і тиосульфатів важких металів):



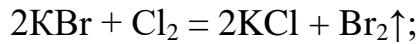
SO_3 (із сульфатів):



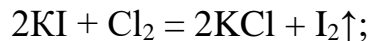
NO_2 (з нітратів і нітритів):



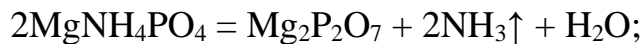
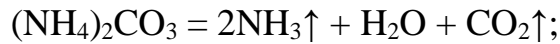
бурі пари Br_2 (із бромідів у присутності окисників):



фіолетові пари I_2 (з йодидів у присутності окисників):



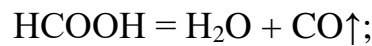
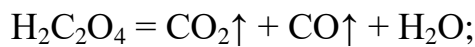
NH_3 (при розкладі амонійних солей при нагріванні):



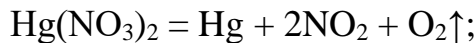
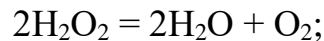
N_2O (при нагріванні амоній нітрату):



CO при розкладі оксалатів і органічних сполук:



O_2 (диоксиген) (при розкладі пероксидів, нітратів, хлоратів, йодатів)



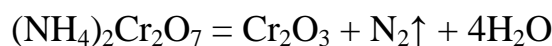
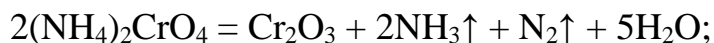
в) Поява білого нальоту вказує на можливу присутність солей амонію:



Поява жовтого нальоту сірки може бути викликана наявністю сульфуру (наприклад, при розкладі тіосульфатів металів):



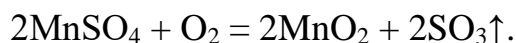
г) Зміна кольору речовини при нагріванні може бути пов'язана з тим, що з підвищенням температури змінюється здатність речовини поглинати світло. Так при нагріванні хромати стають червоними, цинк оксид з білого стає жовтим. Зміна кольору може бути пов'язана також з розкладом солей важких металів до оксидів (CuO , CdO , Fe_2O_3 , 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:



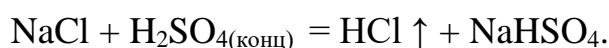
Солі мангану при нагріванні в суміші з нітратами, нітритами і хлоратами лужних металів окиснюються до Mn(IV):



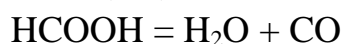
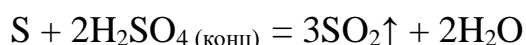
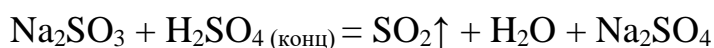
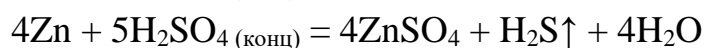
2.5. Дія кислот на суху речовину

При дії на суху речовину концентрованої H_2SO_4 можуть виділятися забарвлені і безбарвні гази.

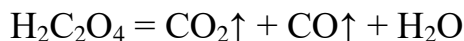
Наведемо приклади утворення безбарвних газів (HCl , SO_2 , CO_2 , CO , H_2S) при дії концентрованої H_2SO_4 на суху речовину:



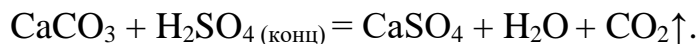
(Окиснення NaCl і KCl до **хлору** під дією концентрованої H_2SO_4 **не йде**, тому що $E^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-)$ має велике значення (1,36 В)).



(у присутності конц. H_2SO_4)

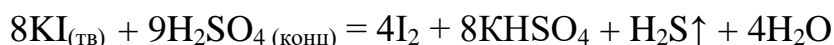


(у присутності конц. H_2SO_4)

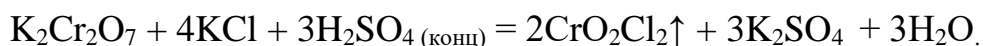
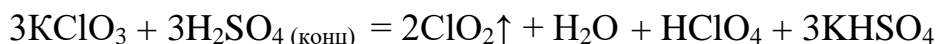


Забарвленими газами (парами) є Br_2 , I_2 , Cl_2 (газ жовтого кольору), CrO_2Cl_2 (червоно-бурі пари).

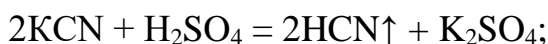
Наведемо приклади утворення забарвлених газів при дії H_2SO_4 (концентрованої) на суху речовину:

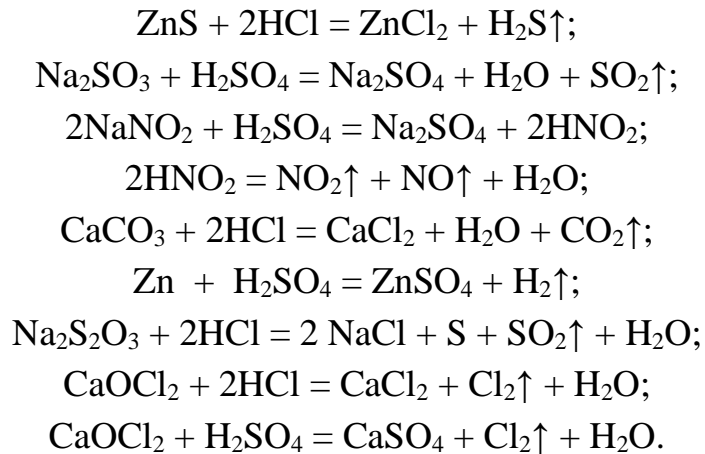


I^- найсильніший відновник серед Cl^- , Br^- , I^- -іонів, тому продуктом відновлення H_2SO_4 (концентрованої) при реакції з $\text{KI}_{(\text{тв})}$ є H_2S .



При дії **2н. HCl** чи **H_2SO_4** на суху речовину можуть виділятися такі гази: HCN , H_2S (із сульфідів), NO_2 , NO (із нітритів), SO_2 (із сульфитів і тіосульфатів), при розкладі тіосульфатів разом з SO_2 виділяється S , CO_2 (з карбонатів), H_2 , Cl_2 (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, кисень, 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 йонів, 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 йонів 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 форму

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:

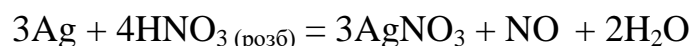
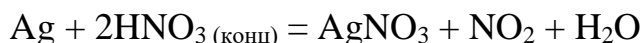
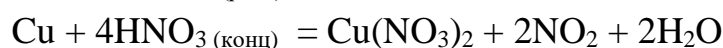
- а) кислоти без окиснювальної здатності (HCl, розб. H₂SO₄, розб. HClO₄, H₃PO₄);
- б) кислоти, які діють як окисники (конц. H₂SO₄, HNO₃ розб. і конц., гаряча конц. HClO₄).

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, миш'як 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.

Флюоридна кислота ефективна для розчинення природних і штучних силікатних матеріалів (силікатні мінерали, скло, кераміка). Здатність HF до розчинення зумовлена зв'язуванням силіцію в леткий 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

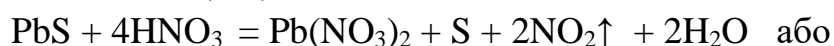
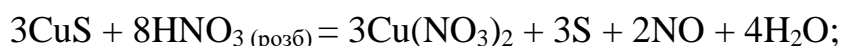
Розклад мінералів і руд хлоридною кислотою

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 , витерит BaCO ₃ , стронціаніт SrCO ₃ , малахіт CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ , азурит 2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ , церусит PbCO ₃ , смітсоніт ZnCO ₃ , гіпс CaSO ₄ ·2H ₂ O.	Карбонатні породи: доломіт CaMg(CO ₃) ₂ , магнезит MgCO ₃ , анкерит Ca(Fe, Mg)(CO ₃) ₂ , сидерит FeCO ₃ , галеніт PbS. Ванадати. Вольфрамові руди: шеєліт CaWO ₄ гюбнерит MnWO ₄ .	Оксиди феруму: гематит Fe ₂ O ₃ , гетит FeO(OH), лімоніт Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O, магнетит Fe ₃ O ₄ . Оксиди мангану: піролюзит MnO ₂ , гаусманніт Mn ₃ O ₄ , манганіт MnO(OH).	Сульфіди: халькопирит CuFeS ₂ , сфалерит ZnS, пірит FeS ₂ , Сульфіди арсену і стибію, молібденіт MoS ₂ , кіновар HgS. Арсеніди і сульфоарсеніди нікелю і феруму.	Барит BaSO ₄ . Монацит (Ge, La)PO ₄ . Вольфраміт (Fe, Mn)WO ₄ . Антимоніт Sb ₂ S ₃ . Флюорит CaF ₂ .	Боксит Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O, корунд Al ₂ O ₃ . Складні силікати типу шпінелі.
Приклади реакцій:					
CaCO ₃ + 2HCl = CaCl ₂ + CO ₂ ↑ + H ₂ O	CaWO ₄ + 2HCl = CaCl ₂ + WO ₃ + H ₂ O	Fe ₂ O ₃ + 2Al + 10HCl = 2FeCl ₂ + 2AlCl ₃ + 3H ₂ O + 2H ₂ ↑	ZnS + 4NaClO ₂ + 4HCl = ZnSO ₄ + 2Cl ₂ O + 4NaCl + 2H ₂ 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):

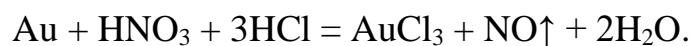


Робота з гарячою концентрованою HClO_4 вимагає більшої уваги, тому що в присутності органічних речовин процес окиснення може відбуватися з вибухом. Тому гарячу концентровану HClO_4 використовують тільки після того, як попередньо перевірена дія HNO_3 на процес розчинення, причому спочатку перевіряють 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.	Сульфідні, 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 нікелю та кобальту. Сульфідні 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 марганцю, заліза, полімета- леві.	Мінерали: сульфідні, фосфатні, рідких елементів.	Полімета- леві руди (міді, свинцю, цинку), цинковий концентрат.	Сульфідні кольоро- вих металів.	Руди марган- цю, заліза	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.

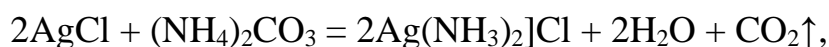
До речовин, нерозчинних у кислотах, відносяться галогеніди аргентуму (AgCl , AgBr , AgI), малорозчинні сульфати (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4), деякі природні оксиди, що утворилися при прожарюванні осадів, – Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , хромистий залізняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, плавиковий шпат CaF_2 , сірка, вуглець і деякі інші речовини.

Аргентум хлорид (AgCl) можна розчинити:

5) в NH_4OH з утворенням комплексної солі:



6) у розчині амоній карбонату:



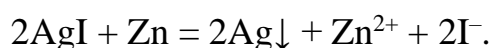
7) в KCN:



8) в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



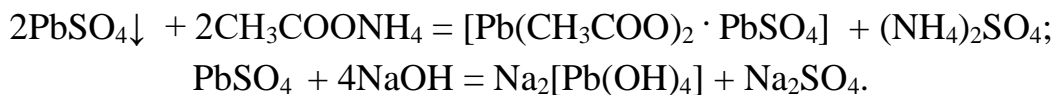
AgI і AgBr можна розкласти, діючи на них шматочком металевого цинку і H_2SO_4 , при нагріванні:



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 Na₂S₂O₃.

З малорозчинних сульфатів PbSO₄ розчиняється в 30% амоній ацетаті, а також у надлишку їдких лугів.



Сульфати барію, стронцію і кальцію переводять у карбонати багаторазовим кип'ятінням з концентрованим розчином Na₂CO₃, а потім розчиняють карбонати в ацетатній кислоті. Можна також сульфати перетворити в карбонати сплавленням із сумішшю Na₂CO₃ і K₂CO₃.

Сплавлення і спікання

Якщо не можливо знайти для проби відповідний розчинник, то нерозчинний залишок чи повністю всю пробу сплавляють із придатними речовинами (флюси, плавні) при високій температурі. Потім сплав охолоджують і розчиняють у розчиннику, який найбільше підходить.

Найбільш часто використовують *лужні плавні*, наприклад Na₂CO₃, Na₂CO₃ + K₂CO₃, NaOH та інші. Звичайно з їх допомогою розкладають проби, у яких переважають кислотні оксиди типу SiO₂ чи амфотерні оксиди типу Al₂O₃. Так алюміній силікат при сплавленні з безводним Na₂CO₃ перетворюється в розчинні у воді солі натрію:



Поряд з натрій карбонатом, для розкладу силікатів використовують суміш Na₂CO₃ + K₂CO₃, яка плавиться при більш низькій температурі.

У таблиці 4 наведені плавні, які найбільш часто використовують в аналізі.

Сплавлення з лужними карбонатами проводять в платинових тиглях, що не реагують з розплавом.

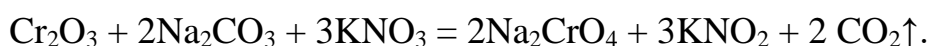
Як більш агресивний розплав при обробці силікатів, які важко розкладаються, застосовують NaOH. У цьому випадку сплавлення проводять не в платинових тиглях, що реагують з розплавом NaOH, а в залізних чи нікелевих. У платинових тиглях також не можна сплавити сполуки важких металів, які легко можуть відновитися 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 сплавити сполуки фосфору і арсену в присутності відновників. Фосфор і арсен легко з'єднуються з платиною при високій температурі, що приводить до руйнування посуду.

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, за масою	Матеріал тигля
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.

KOH + Al	Лужно-відновний	Силікати (турмалін)	3-4 кратне	Залізо, нікель, кварц
Na ₂ CO ₃ + K ₂ 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	Плавень, що не окиснює	Ніобати, танталати, цирконати.	8–10 кратне	Платина
B ₂ O ₃	Плавень, що не окиснює	Силікати (кремнезем)	5–8 кратне	Платина
Na ₂ CO ₃ + MgO 1:2	Лужно-окисний (пек)	Хромистий залізняк, ферросплави, шесліт, полісульфіди, сульфід.	4–10 кратне	Платина, залізо, нікель, порцеляна, срібло
Na ₂ O ₂	Лужно-окисний (пек)	Гіпс, магнетит, барит, вольфраміт, шесліт, хроміт, кварц. Різні силікати і шлаки.	4–6 кратне	Залізо, нікель
Na ₂ CO ₃ чи Na ₂ CO ₃ і NaNO ₃	Лужний (пек), лужно-окисний (пек)	Руди феруму, мангану, силікати.	2-кратне	Порцеляна

Деякі мінерали, які містять хром, ванадій, молібден, можна розкласти сплавленням з лужними окиснювальними розплавами (суміш Na₂CO₃ + KNO₃, чи ще більш агресивно діючим Na₂O₂), у цих умовах утворюються відповідні хромати, ванадати, молібдати:



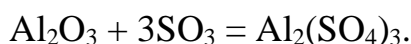
Станум диоксид, а також гідроген триоксостибат (HSbO_3) можна перевести в розчин сплавленням із сумішшю натрій карбонату і сірки, утворюються розчинні у воді тіосоли:



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, нікелю, 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:

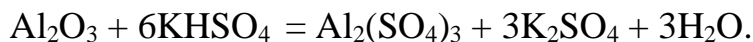


Калій гідрогенсульфат KHSO_4 при прожарюванні перетворюється в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



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 за методом 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.

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 малопридатними 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 йонні 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, CuZn₃, CuZn₂), 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.

У 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 техніці прийнято до кольорових металів відносити всі метали, крім заліза і благородних металів. Аналогічно класифікують і сплави.

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. Густина сплавів на основі заліза складає приблизно 8 г/см³.

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 легуючих елементів розрізняють сталі низьколеговані (до 2,5% легуючих домішок), середньолеговані (2,5–10% легуючих домішок) і високолеговані (із вмістом легуючих елементів понад 10%) (табл. 1).

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 (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.).

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 (ферофосфор, феросиліцій, феромолібден) (табл. 2).

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
0X2H5T	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	–

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

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 компонентами в них є цинк, мідь, марганець, нікель, олово, кремній 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 кремнію. Сплав міцний, хімічно стійкий;

купроалюмін (92–98% Al та 8–12% Cu). Для купроалюміна характерний високий вміст міді, 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%), марганець (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. У залежності від основного легуючого елементу 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-марганцеві	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. У таблиці наведені середні значення вмісту (в %) основних елементів, що входять до складу деяких сплавів.

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'ютонна 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 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
Фернико	Fe, Ni 20 – 30, Co 20 – 40
Феросиліцій	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 вуглецю 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:

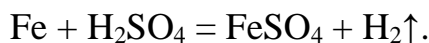
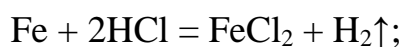
Алюміній Ю	Кремній С	Ніобій Б
Ванадій Ф	Манган Г	Титан Т
Вольфрам В	Молібден М	Хром Х
Кобальт К	Нікель Н	

Буквенні позначення елементів розташовуються в позначенні марки сталі в порядку зменшення їх вмісту у сталі.

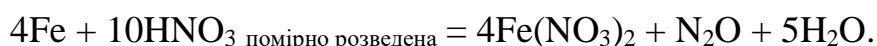
3. Відношення сплавів до дії розчинників

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.

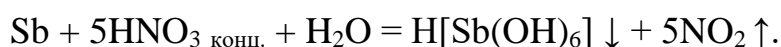
Концентрована сульфатна кислота на холоді не розчиняє залізо. Для розчинення деяких сплавів заліза необхідне кип'ятіння з «царською горілкою» або іншими сумішами кислот, а іноді навіть сплавлення з відповідними плавнями, наприклад з Na₂O₂ або NaOH. Сплавлення ведуть у нікелевих тиглях.

Якщо сплав розчиняється у розведених HCl або H₂SO₄, але залишається осад карбідів деяких металів (Cr, W, V, Mo і ін.), то для переведення карбідів у розчин їх необхідно окиснити. 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.

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 концентрованих HNO₃ олово і сурьма, що входять до складу сплавів міді, утворюють β-олов'яну і гексагідроксосурьмяну кислоти, що випадають у вигляді білого осаду.

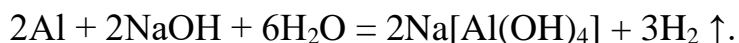


Осад розчиняється у гарячій концентрованих HCl, що можна використовувати для виявлення у розчині іонів Стануму і Стибію. Ще

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 луку, 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 HNO₃ і реакцію проводять за нагрівання:



Олово і сурьма, що входять до складу сплаву, переходять в осад у вигляді H₂SnO₃ і HSbO₃.

Склад, розчинники і деякі характеристики найважливіших типів сплавів наведені у таблиці 4.

Таблиця 4

Склад, розчинники 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

4. Визначення типу сплаву безстружковим методом аналізу

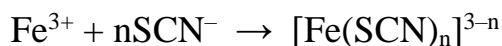
Для переведення сплаву у розчин зазвичай беруть стружку сплаву, що отримана шляхом свердління зразка. Але такий спосіб приготування проби для аналізу неприпустимий, коли мова йде про аналітичну характеристику якого-небудь готового виробу (інструмента, деталі виробу та ін.). Отримання проби у вигляді 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 йону 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. Йони

Al^{3+} , що не осаджуються $K_4[Fe(CN)_6]$, 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).

Йони Al^{3+} можна також виявити дією 8-оксихіноліну (5% спиртового розчину) при $pH \approx 5$ (на відміну від Mg^{2+} , який відкривають 8-оксихіноліном при $pH \approx 9$). 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.

Додаток 2

Наближені значення коефіцієнтів активності при різній йонній силі розчину

Йонна сила	Коефіцієнти активності йонів			
	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	—	—	—

Додаток 3

Константи йонізації найважливіших кислот і основ

Назва кислоти	Формула	Константи йонізації, K_a	pK_a
Ацетатна (етанова)	CH_3COOH	K $1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Етилендіамінтетрацетатна	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)	$H_2C_2O_4$	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)	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	K_1 $9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		K_2 $4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Тетраборатна	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	K_1 $1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2 $2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Флюоридна	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)	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	K_1 $1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
		K_2 $2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63
Назва основи	Формула	Константи йонізації, K_b	$\text{p}K_b$
Амоній гідроксид	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	K $1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Аргентум(I) гідроксид	AgOH	K $5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Барій дигідроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	K_2 $2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальцій дигідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	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_3COO	Аргентум ацетат (етаноат)	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ag_2CO_3	Аргентум карбонат	$1,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	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)	Кобальт дигідроксид	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	$1,6 \cdot 10^{-24}$ $2,5 \cdot 10^{-22}$

Додаток 5

Значення загальних констант нестійкості комплексних йонів (20–25 °С)

Комплексоутворювачі	Йонізація комплексів	Константа нестійкості, K_H
Ag^{1+}	$[Ag(NH_3)_2]^{1+} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2NH_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
	$[AgCl_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2Cl^{1-}$	$9,12 \cdot 10^{-6}$
	$[AgI_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2I^{1-}$	$5,50 \cdot 10^{-12}$
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2S_2O_3^{2-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$
	$[Ag(S_2O_3)]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + S_2O_3^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$
	$[Ag(CN)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2CN^{1-}$	$1,41 \cdot 10^{-20}$
	$[Ag(SCN)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2SCN^{1-}$	$5,88 \cdot 10^{-9}$
	$[Ag(NO_2)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2NO_2^{1-}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
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⁺	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
	$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^{1-}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{CuEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,58 \cdot 10^{-19}$
Fe ²⁺ Fe ³⁺	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^{1-}$	$1,00 \cdot 10^{-24}$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^{1-}$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
	$[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^{1-}$	$7,94 \cdot 10^{-17}$
	$[\text{FeEDTA}]^{1-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{-26}$
	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-21}$
Hg ²⁺	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$5,20 \cdot 10^{-20}$
	$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^{1-}$	$8,50 \cdot 10^{-16}$
	$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^{1-}$	$1,00 \cdot 10^{-21}$
	$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^{1-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^{1-}$	$3,09 \cdot 10^{-42}$
	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^{1-}$	$1,70 \cdot 10^{-20}$
Ni ²⁺	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^{1-}$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
	$[\text{NiEDTA}]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$2,40 \cdot 10^{-19}$
Pb ²⁺	$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{PbEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$9,12 \cdot 10^{-19}$
Zn ²⁺	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^{1-}$	$2,19 \cdot 10^{-15}$
	$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$7,08 \cdot 10^{-9}$
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^{1-}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$
	$[\text{ZnEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$3,16 \cdot 10^{-17}$

Стандартні електродні потенціали деяких систем у водних розчинах

Рівняння процесу	E^0 , В
1	2
АРГЕНТУМ	
$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^{1+}$	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
ФЛЮОР	
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^{1-}$	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

Електронне видання

**Юлія Анатоліївна Шафорост
Валентина Олександрівна Мінаєва**

Загальні теоретичні основи аналітичної хімії
(курс лекцій та матеріали для самостійного опрацювання)

Навчальний посібник

Формат 60×84/8. Ум. друк. арк. 8,5.

Підписано у світ 22.12.2025
ФОП Цибульська В.О.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК №6562 від 03.01.2019

ISBN 978-617-8324-65-0

